

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

EFEITO DO TAMANHO E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO INICIAL DAS  
PARTÍCULAS DA HEMATITA, NA CINÉTICA DE SINTERIZAÇÃO ASSISTIDA  
POR MICRO-ONDAS

Marina Magro Togashi

São Carlos-SP  
2021



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

EFEITO DO TAMANHO E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO INICIAL DAS  
PARTÍCULAS DA HEMATITA, NA CINÉTICA DE SINTERIZAÇÃO ASSISTIDA  
POR MICRO-ONDAS

Marina Magro Togashi

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

Orientadora: Dr<sup>a</sup>. Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami

Coorientadora: Dr<sup>a</sup>. Claudia Patrícia Fernandez Perdomo

Agência Financiadora: CAPES - Processos: nº 88882.332729/2019-01 (PROEX)  
e nº 88887.370181/2019-00 (CAPES-PRINT)

São Carlos-SP

2021



## VITAE

Mestra em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2017). Engenheira de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2015).





# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

## Folha de Aprovação

---

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Marina Magro Togashi, realizada em 26/11/2021.

### Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami (UFSCar)

Prof. Dr. Marco Aurelio Liuthevicene Cordeiro (UFSCar)

Prof. Dr. Rodolfo Foster Klein Gunnewiek (UFSCar)

Profa. Dra. Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone (USP)

Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes (UFCG)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.





## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida.

Agradeço à minha família, meus pais, Margarida e Márcio, minha irmã Marília e seu esposo Guilherme, por estarem sempre por perto e pela torcida. Agradeço também ao meu namorado, André, pela parceria. Agradeço a paciência de vocês ao me ouvirem falar sobre micro-ondas e cerâmicas boa parte do tempo.

Agradeço imensamente à Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ruth Kiminami e à Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Claudia Perdomo pela orientação e supervisão desse trabalho. Mas, além do lado profissional, agradeço pelos conselhos valiosos e pela convivência ao longo de mais de seis anos. Também agradeço ao Dr. Guido Link por me receber no Instituto de Tecnologia de Karlsruhe (IHM/KIT), na Alemanha, e pelo suporte, especialmente, no início da pandemia de Covid-19.

Agradeço aos meus amigos, por terem feito desses anos em São Carlos os mais inesquecíveis. Agradeço à Mariângela e à Marina Aoki por compartilharem comigo não apenas a casa, mas também boas memórias e amizade.

Aos meus colegas do Laboratório de Desenvolvimento e Processamento de Materiais em Micro-ondas (LaDProMM), Laís, Gislayne e André, e tantos outros que já passaram pelo laboratório, por tornarem o ambiente de trabalho mais leve e agradável. Agradeço especialmente à Laís e ao Prof. Dr. Rodolfo Gunnewiek, pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Ao Leonardo J. Dalla Costa e ao Prof. Dr. Adilson J. A. de Oliveira, do Grupo de Supercondutividade e Magnetismo, do Departamento de Física (GSM/DF), pelas medidas magnéticas dos pós e das amostras sinterizadas deste trabalho.

Aos colegas do Instituto de Potência Pulsada e Micro-ondas do Instituto de Tecnologia de Karlsruhe (IHM/KIT), da Alemanha, que me ajudaram e me acolheram a tantos quilômetros de distância. Especialmente, agradeço à Annette Heinzl por toda a paciência e solicitude em me ensinar a operar os equipamentos do laboratório de caracterização; ao Sergey Soldatov pelas

medidas de caracterização dielétrica e ao Thomas Seitz por ter me ajudado com o dilatômetro por micro-ondas a 30 GHz.

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE/UFSCar) pelas facilidades gerais, em especial, ao senhor Manoel, pelo treinamento de operação do difratômetro de raios X.

Agradeço também ao Marcelo, Geraldo e Valéria, da secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) que sempre foram muito prontos para me atender.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo nº 88882.332729/2019-01. À CAPES/PrInt - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior/Programa Institucional de Internacionalização pelo apoio financeiro para realização do estágio no exterior, processo nº 88887.370181/2019-00. Também agradeço, de forma especial, ao Prof. Dr. José Carlos Paliari pelo auxílio nos trâmites da implementação da bolsa do PrInt.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## RESUMO

Esta tese teve como objetivo principal o estudo do efeito do tamanho e distribuição de tamanho das partículas da hematita, na cinética de sinterização assistida por micro-ondas. Dois métodos de síntese foram utilizados: sol-gel e crescimento mediado por sementes. Por sol-gel, o tamanho médio das partículas variou de 30 a 1500 nm e apresentou distribuição larga, e, por crescimento mediado por sementes, de 70 a 200 nm e distribuição estreita de partículas. A retração das amostras foi analisada usando ensaios de dilatométrica: convencional, híbrida assistida por micro-ondas a 2,45 GHz (nos nanopós de 30 nm) e assistida por micro-ondas a 30 GHz, nas taxas de aquecimento de 5 a 20 °C/min. Nas amostras a 30 GHz, a resistência elétrica *in situ* foi medida pelo método de quatro pontas. Para o estudo cinético, os métodos clássicos não isotérmicos foram empregados, de Woolfrey-Bannister e Dorn para o estágio inicial e o de Wang-Raj para o estágio intermediário da sinterização. Foi avaliado o efeito do tamanho médio inicial das partículas, assim como, sua distribuição, na cinética de sinterização por micro-ondas a 30 GHz, comparada à sinterização convencional. Quanto menor o tamanho médio das partículas, maior a taxa de densificação acelerando, a sinterização da hematita. Menores valores de energias de ativação foram necessários para densificação em ambos estágios, além disso, as temperaturas de início da retração, as faixas de estágios inicial e intermediário e as energias de ativação foram inferiores quando comparadas com o aquecimento convencional, bem como para os nanopós de 30 nm, sinterizados a 2,45 GHz. Distribuições mais estreitas de partículas promoveram menor taxa de densificação. Com o aumento da taxa de aquecimento, menores valores de tamanho de grãos e densidade relativa foram obtidos com o uso da energia de micro-ondas a 30 GHz. As amostras sinterizadas apresentaram comportamento ferromagnético fraco.

**Palavras-chave:** Cinética de sinterização; Micro-ondas; Dilatometria; Sol-gel; Crescimento mediado por sementes; Hematita.



## ABSTRACT

### EFFECT OF THE INITIAL PARTICLE SIZE AND ITS DISTRIBUTION OF THE HEMATITE ON MICROWAVE ASSISTED SINTERING KINETICS

This thesis aimed to study the effect of the initial particle size and its distribution of hematite on microwave-assisted sintering kinetics. Two synthesis methods were used: sol-gel and seeded-mediated growth. By sol-gel the average particle size ranged from 30 to 1500 nm, and possessed large distribution, and, by seeded growth, from 70 to 200 nm and had a narrower distribution of particles. Thus, the shrinkage of the samples was analyzed using conventional, hybrid microwave at 2.45 GHz (to 30 nm nanopowders) and microwave assisted at 30 GHz dilatometry trials with heating rates of 5 to 20 °C/min. For the samples at 30 GHz, the *in situ* electrical resistance was measured using the four-wire method. For kinetics study, the non-isothermal methods were adopted, from Woolfrey-Bannister and from Dorn to the initial stage and from Wang-Raj to the intermediate stage of sintering. The effect of the initial particle size was observed, as well its distribution, showing striking differences in the microwave at 30 GHz sintering kinetics, compared with the conventional sintering. The smaller the average particle size, the higher the densification rate, accelerating the sintering of hematite. Lower activation energy values are needed for both stages, besides the temperatures of onset of shrinkage, ranges of initial and intermediate stages and activation energies were lower, when compared to conventional heating as well as with the 30 nm nanopowders, sintered at 2.45 GHz. A narrower distribution promoted a lower densification rate. As the heating rate increased, smaller grain size and relative density values were obtained using microwave energy at 30 GHz. The sintered samples exhibited weak ferromagnetic behavior.

**Keywords:** Sintering kinetics; Microwave; Dilatometry; Sol-gel; Seed mediated growth; Hematite.



## PUBLICAÇÕES

### Periódicos

- TOGASHI, M. M., PERDOMO, C. P. F., KIMINAMI, R. H. G. A. Densification kinetics of nano-hematite using microwave assisted dilatometry. CERAMICS INTERNATIONAL, v. 46, I. 18 A, p. 28546-28560, 2020 (<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.012>).

- SUAREZ, A. V., TOGASHI, M. M., PERDOMO, C. F., GUNNEWIEK, R. F. K., KIMINAMI, R. H. G. A. Síntese pelo método do precursor polimérico modificado da ferrita de bismuto. THE JOURNAL OF ENGINEERING AND EXACT SCIENCES, v. 3, p. 1131-1135, 2017 (<https://doi.org/10.18540/jcecvl3iss8pp1131-1135>).

### Congresso Internacional (resumo)

- TOGASHI, M. M., PERDOMO, C. P. F., LINK, G., KIMINAMI, R. H. G. A. Effect of initial particle size of the hematite on microwave sintering kinetics at 30 GHz. In: 18<sup>th</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE ON MICROWAVE AND HIGH FREQUENCY HEATING. Gothenburg - Suécia, setembro, 2021.

- TOGASHI, M. M., PERDOMO, C. P. F., KIMINAMI, R. H. G. A. Initial and intermediate stages of microwave sintering of nano-ZnO by non-isothermal methods. In: 17<sup>th</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE ON MICROWAVE AND HIGH FREQUENCY HEATING. Valência – Espanha, setembro, 2019.

- TOGASHI, M. M., PERDOMO, C. P. F., KIMINAMI, R. H. G. A. Microwave assisted sintering kinetics of nanometric hematite. In: 7<sup>th</sup> INTERNATIONAL CONGRESS ON CERAMICS & 62<sup>o</sup> CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. Foz do Iguaçu – PR, junho, 2018

- CASEIRO, A. L., TOGASHI, M. M., PERDOMO, C. F., KIMINAMI, R. H. G. A. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles using the modified sol-

gel method. In: 7<sup>TH</sup> INTERNATIONAL CONGRESS ON CERAMICS & 62<sup>º</sup> CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. Foz do Iguaçu – PR, junho, 2018.

- SUAREZ, A. V., TOGASHI, M. M., PERDOMO, C. F., GUNNEWIEK, R. F. K., KIMINAMI, R. H. G. A. Ba-doped BiFeO<sub>3</sub> nanocrystalline powder obtained by a modified Pechini method using the microwave energy. In: 7<sup>TH</sup> INTERNATIONAL CONGRESS ON CERAMICS & 62<sup>º</sup> CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. Foz do Iguaçu – PR, junho, 2018

#### **Congresso Continental (resumo expandido)**

- CASEIRO, A. L. S., TOGASHI, M. M., PERDOMO, C. P. F., KIMINAMI, R. H. G. A. Síntese e caracterização de nanopartículas de magnetita pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas. In: XX CONGRESSO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DO MERCOSUL. São Carlos – SP, julho, 2018.

#### **Congresso Nacional (trabalho completo)**

- KIMINAMI, R. H. G. A., CASEIRO, A. L. S., TOGASHI, M. M., PERDOMO, C. P. F., OLIVEIRA, A. J. Síntese hidrotermal por micro-ondas de nanopartículas de magnetita em baixas temperaturas. In: Anais 63<sup>º</sup> CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. Bonito – MS, agosto, 2019.

#### **Simpósio (resumo)**

- TOGASHI, M. M., PERDOMO, C. P. F., KIMINAMI, R. H. G. A. Iron concentration solution effect in nanoparticle growth of hematite. In: I SIMPÓSIO DE PESQUISA E INOVAÇÃO EM MATERIAIS FUNCIONAIS. São Carlos – SP, maio, 2019.



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xxi
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxxiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Hematita.....	5
2.2 Síntese.....	7
2.2.1 Sol-gel.....	9
2.2.2 Crescimento mediado por sementes - <i>seeded growth</i> .....	12
2.2.2.1 Nucleação e crescimento.....	13
2.3 Conformação dos pós.....	17
2.4 Mecanismos de sinterização.....	19
2.4.1 Estágios da sinterização.....	21
2.4.2 Efeito do tamanho inicial de partículas na sinterização.....	24
2.4.3 Efeito da distribuição do tamanho de partículas na sinterização....	25
2.5 Sinterização assistida por micro-ondas.....	25
2.5.1 Sinterização híbrida assistida por micro-ondas a 2,45 GHz.....	28
2.5.2 Sinterização por micro-ondas a 30 GHz.....	31
2.5.3 Efeitos não térmicos.....	32
2.6 Cinética de sinterização.....	35
2.6.1 Cinética de crescimento de grãos - modelos isotérmicos.....	36
2.6.2 Cinética de densificação.....	37
2.6.3 Modelos não isotérmicos.....	38
2.6.4 Dilatometria assistida por micro-ondas.....	41

3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1	Materiais.....	46
3.2	Métodos.....	46
3.2.1	Síntese dos pós cerâmicos.....	46
3.2.1.1	Sol-gel.....	46
3.2.1.2	Crescimento mediado por sementes ( <i>seeded growth</i> ).....	48
3.2.2	Etapa de homogeneização.....	49
3.2.3	Caracterização inicial dos pós.....	50
3.2.3.1	Difração de raios X (DRX).....	50
3.2.3.2	Microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão.....	51
3.2.3.3	Caracterização magnética.....	52
3.2.4	Conformação.....	52
3.2.5	Caracterização dielétrica.....	53
3.2.6	Dilatometria assistida por micro-ondas a 30 GHz.....	56
3.2.7	Medidas da resistividade elétrica <i>in situ</i> .....	58
3.2.8	Dilatometria convencional.....	59
3.2.9	Dilatometria assistida por micro-ondas a 2,45 GHz.....	60
3.2.10	Caracterização das amostras sinterizadas.....	61
3.2.10.1	Densidade aparente.....	61
3.2.10.2	Microscopia eletrônica de varredura.....	61
3.2.10.3	Caracterização magnética.....	64
3.2.10.4	Difração de raios X.....	64
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	67
4.1	Síntese e caracterização dos pós.....	67
4.1.1	Síntese sol-gel.....	68
4.1.1.1	Estudos preliminares.....	68
4.1.1.2	Aumento da temperatura de tratamento térmico.....	70
4.1.2	Crescimento mediado por sementes.....	78
4.1.2.1	Estudos preliminares.....	78
4.1.2.1.1	Quantidade de sementes.....	79
4.1.2.1.2	Concentração do reagente de ferro.....	81
4.1.2.1.3	Tempo de tratamento térmico.....	84

4.1.2.1.4 Temperatura de tratamento térmico.....	85
4.1.3 Análise da distribuição do tamanho inicial médio de partículas.....	91
4.2 Cinética de sinterização dos nanopós de hematita.....	95
4.2.1 Efeito da frequência do micro-ondas.....	95
4.2.1.1 Conclusões parciais.....	110
4.2.2 Efeito do tamanho inicial das partículas na cinética de sinterização.....	111
4.2.2.1 Hematita sintetizada por sol-gel (30 a 1500 nm).....	111
4.2.2.2 Conclusões parciais.....	132
4.2.3 Efeito da distribuição do tamanho inicial de partículas na cinética de sinterização .....	133
4.2.3.1 Conclusões parciais.....	152
4.3 Resistividade elétrica <i>in situ</i> .....	153
4.3.1 Hematita sintetizada por sol-gel.....	153
4.3.2 Hematita sintetizada por crescimento mediado por sementes.....	163
4.4 Caracterização microestrutural.....	169
4.4.1 Hematita sintetizada por sol-gel (30 nm a 1500 nm).....	169
4.4.2 Hematita sintetizada por crescimento mediado por sementes (70 nm a 200 m).....	182
4.5 Propriedades magnéticas.....	190
5 CONCLUSÕES.....	195
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	197
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	199
APÊNDICE A.....	217
APÊNDICE B.....	221



## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 – Condições de medidas e valores de constante e tangente de perdas para a hematita.....	7
Tabela 3.1 – Reagentes utilizados na síntese da hematita ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	46
Tabela 3.2 – Temperatura final dos ensaios de dilatométrica em função do tamanho inicial de partículas.....	58
Tabela 4.1 – Tamanho médio de partículas em função da temperatura de tratamento térmico do xerogel durante a síntese sol-gel da hematita.....	75
Tabela 4.2 – Propriedades magnéticas do pó de hematita com tamanho médio de partículas de 30 e 1500 nm.....	78
Tabela 4.3 – Tamanho médio das partículas em função do aumento da quantidade em massa das sementes durante síntese por crescimento mediado por sementes.....	80
Tabela 4.4 – Tamanho médio das partículas em função do aumento da concentração do reagente de ferro durante síntese por crescimento mediado por sementes.....	83
Tabela 4.5 – Tamanho médio das partículas em função do aumento do tempo de patamar de tratamento térmico.....	85
Tabela 4.6 – Tamanho médio de partículas em função da temperatura de calcinação durante o crescimento mediado por sementes da hematita.....	88
Tabela 4.7 – Parâmetros da dilatométrica convencional dos pós nanométricos de hematita.....	96
Tabela 4.8 – Parâmetros da dilatométrica assistida por micro-ondas a 2,45 GHz dos nanopós de hematita .....	97
Tabela 4.9 – Parâmetros da dilatométrica assistida por micro-ondas a 30 GHz dos nanopós de hematita.....	99
Tabela 4.10 – Energia de ativação para densificação no estágio inicial (Q <sub>INIC</sub> ) nas sinterizações assistidas por micro-ondas a 30 GHz, 2,45 GHz e aquecimento convencional em função da taxa de aquecimento....	108

Tabela 4.11 – Densidade a verde (%) em função do tamanho inicial de partícula dos pós da hematita.....	113
Tabela 4.12 – Temperatura de início de retração em função do tamanho inicial de partículas durante a dilatométrica assistida por micro-ondas a 30 GHz.....	117
Tabela 4.13 – Temperatura de início de retração em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante a dilatométrica convencional.....	117
Tabela 4.14 – Faixa de temperaturas do estágio inicial em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante a dilatométrica assistida por micro-ondas a 30 GHz.....	119
Tabela 4.15 – Faixa do estágio inicial em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante a dilatométrica convencional....	120
Tabela 4.16 – Faixa de temperaturas do estágio intermediário em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante a dilatométrica assistida por micro-ondas a 30 GHz.....	122
Tabela 4.17 – Faixa do estágio intermediário em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante a dilatométrica convencional.....	122
Tabela 4.18 – Temperatura de máxima retração linear em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante a dilatométrica assistida por micro-ondas a 30 GHz.....	124
Tabela 4.19 – Temperatura de máxima de retração linear em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante a dilatométrica convencional.....	124
Tabela 4.20 – Energia de ativação para densificação no estágio inicial da sinterização por micro-ondas a 30 GHz em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante a dilatométrica assistida por micro-ondas a 30 GHz.....	125
Tabela 4.21 – Energia de ativação do estágio inicial em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante a dilatométrica convencional.....	125

Tabela 4.22 - Energia de ativação para densificação no estágio intermediário da sinterização ( $Q_{TAC}$ ) assistida por micro-ondas a 30 GHz em função do tamanho inicial de partículas (30 nm - 1500 nm).....	130
Tabela 4.23 – Densidade a verde (%) dos compactos cerâmicos usando os pós sintetizados por crescimento mediado por sementes.....	134
Tabela 4.24 – Temperatura de início de retração em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante dilatométrica por micro-ondas a 30 GHz.....	137
Tabela 4.25 – Temperatura de início de retração em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante a dilatométrica convencional.....	138
Tabela 4.26 - Faixa do estágio inicial em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante dilatométrica assistida por micro-ondas a 30 GHz.....	140
Tabela 4.27 – Faixa do estágio inicial em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante dilatométrica convencional.....	141
Tabela 4.28 - Faixa do estágio intermediário em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante dilatométrica assistida por micro-ondas a 30 GHz.....	142
Tabela 4.29 - Faixa do estágio intermediário em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante dilatométrica convencional.....	143
Tabela 4.30 – Temperatura de máxima taxa de retração linear em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante dilatométrica assistida por micro-ondas a 30 GHz.....	145
Tabela 4.31 - Temperatura de máxima taxa de retração linear em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante dilatométrica convencional.....	145
Tabela 4.32 - Energia de ativação do estágio inicial em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante dilatométrica assistida por micro-ondas a 30 GHz.....	147

Tabela 4.33 - Energia de ativação do estágio inicial em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante dilatométrica convencional.....	148
Tabela 4.34 – Comparação da energia de ativação para densificação durante estágio inicial da sinterização por micro-ondas a 30 GHz.....	148
Tabela 4.35 – Comparação da energia de ativação para densificação durante estágio inicial da sinterização convencional.....	149
Tabela 4.36 - Energia de ativação para densificação no estágio intermediário da sinterização ( $Q_{TAC}$ ) assistida por micro-ondas a 30 GHz em função do tamanho inicial de partículas (faixa de 70 nm a 200 nm).....	151
Tabela 4.37 – Valores de resistividade elétrica em função do tamanho inicial de partículas durante o 1º e 2º ciclos.....	161
Tabela 4.38 – Valores de resistividade elétrica em função do tamanho inicial de partículas durante o 1º e 2º ciclos.....	167
Tabela 4.39 – Densidade relativa e tamanho de grãos das amostras submetidas aos ensaios magnéticos.....	190
Tabela 4.40 – Parâmetros magnéticos da hematita após dilatométrica por micro-ondas a 30 GHz.....	192
Tabela A.1 – Tamanho médio de grão da hematita com tamanho inicial de partículas de 30 nm após dilatométricas por micro-ondas a 30 GHz e convencional.....	217
Tabela A.2 – Tamanho médio de grão da hematita com tamanho inicial de partículas de 70 nm após dilatométricas por micro-ondas a 30 GHz e convencional.....	217
Tabela A.3 – Tamanho médio de grão da hematita com tamanho inicial de partículas de 200 nm após dilatométricas por micro-ondas a 30 GHz e convencional.....	218
Tabela A.4 – Tamanho médio de grão da hematita com tamanho inicial de partículas de 500 nm após dilatométricas por micro-ondas a 30 GHz e convencional.....	218



Tabela A.5 – Tamanho médio de grão da hematita com tamanho inicial de partículas de 1500 nm após dilatométrias por micro-ondas a 30 GHz e convencional.....	219
Tabela A.6 – Tamanho médio de grão da hematita com tamanho inicial de partículas de 70 nm após dilatométrias por micro-ondas a 30 GHz e convencional.....	219
Tabela A.7 – Tamanho médio de grão da hematita com tamanho inicial de partículas de 100 nm após dilatométrias por micro-ondas a 30 GHz e convencional.....	220
Tabela A.8 – Tamanho médio de grão da hematita com tamanho inicial de partículas de 200 nm após dilatométrias por micro-ondas a 30 GHz e convencional.....	220



## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 – Estrutura cristalina da hematita ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) criada com o uso do software VESTA. Fonte: Elaborado pela autora.....	5
Figura 2.2 – Esquema de quelatação com o uso do ácido poliacrílico. Adaptado de [41] e [42]).....	10
Figura 2.3 - Representação esquemática da síntese sol-gel. Adaptado de [33].....	11
Figura 2.4 - A dependência da energia livre com o raio pela teoria clássica de nucleação. Adaptado de [39].....	15
Figura 2.5 - Representação da teoria de LaMer de nucleação e crescimento de nanopartículas. Adaptado de [39].....	17
Figura 2.6 – Representação esquemática dos mecanismos de sinterização para um sistema de duas partículas. Adaptado de [12].....	20
Figura 2.7 - Parâmetros geométricos do modelo geométrico de duas esferas para o estágio inicial de sinterização de partículas cristalinas, a) sem retração linear e b) com retração linear. Adaptado de [36].....	22
Figura 2.8 - Modelo geométrico de Coble para o a) estágio intermediário e b) final de sinterização. Adaptado de [36].....	23
Figura 2.9 - Interação das micro-ondas com os materiais. Adaptado de [17].....	27
Figura 2.10 - Representação esquemática da sinterização híbrida a) com material susceptor e b) mecanismos de aquecimento antes e depois da temperatura crítica. Adaptado de [16] e [93].....	30
Figura 2.11 – Gradientes térmicos gerados por um aquecimento rápido convencional, aquecimento rápido por micro-ondas e aquecimento híbrido. Adaptado de [16].....	30
Figura 3.1 – Esquema do ciclo térmico das cinco calcinações realizadas nas sínteses da hematita. Fonte: Elaborado pela autora.....	47
Figura 3.2 – Esquema do crescimento mediado por sementes da hematita. Fonte: Elaborado pela autora.....	49

Figura 3.3 – Esquema representativo do sistema de medida da permissividade dielétrica em 2,45 GHz. Adaptado de [127].....	54
Figura 3.4 – Fluxograma do procedimento experimental da síntese da hematita por sol-gel.....	55
Figura 3.5 - Fluxograma do procedimento experimental da síntese da hematita por crescimento mediado por sementes.....	56
Figura 3.6 – Representação esquemática do sistema de dilatométrica assistido por micro-ondas de 30 GHz. Adaptado de [5] e [6]).....	57
Figura 3.7 – Representações esquemáticas dos sistemas de medida de temperatura nos ensaios dilatométricos, a) utilizado o termopar tipo-S; e b) nos ensaios de resistividade elétrica <i>in situ</i> , onde além do termopar tipo-S, utiliza-se os eletrodos de prata. Adaptado de [6].....	59
Figura 3.8 – a) Desenho esquemático do dilatômetro assistido por micro-ondas a 2,45 GHz; e b) a posição do pirômetro ótico e disposição dos magnetrons na cavidade do micro-ondas. Adaptado de [129].....	60
Figura 3.9 – Face fraturada (indicada pela seta), polida, lixada e tratada termicamente que foi observada pelo MEV. Fonte: Elaborado pela autora.....	62
Figura 3.10 – Representação esquemática da curva de distribuição do diâmetro médio em função do número de partículas ou grãos, ajustada por uma função do tipo <i>LogNormal</i> (equação (3.5)), a partir dos dados coletados pelo Image J. Fonte: Elaborado pela autora.....	63
Figura 3.11 – Fluxograma dos ensaios sistemáticos de dilatométrica, como processamento da hematita e suas caracterizações finais.....	65
Figura 4.1 – DSC/TG do xerogel da hematita [46].....	68
Figura 4.2 – Difratoimetrias de raios X dos pós de hematita sintetizados por sol-gel e tratados termicamente a 400 °C em diferentes tempos de patamar.....	69
Figura 4.3 – Micrografias eletrônicas de varredura para a hematita sintetizada por sol-gel e tratadas termicamente em 400 °C durante a) 1 hora e b) 24 horas. (Histogramas <i>in set</i> ).....	70

Figura 4.4 – Fotografia dos pós sintetizados por sol-gel e calcinados por 1 hora em a) 400 °C, b) 600 °C, c) 800 °C, d) 1000 °C e e) 1200 °C.....	71
Figura 4.5 – Difratoimetrias de raios X dos pós de hematita sintetizados a partir do xerogel tratados termicamente em diferentes temperaturas, na faixa de 400 °C a 1200 °C.....	72
Figura 4.6 – Microscopia eletrônica de varredura dos pós de hematita obtidos a partir do xerogel tratado termicamente em diferentes temperaturas: a) 400 °C, b) 600 °C, c) 800 °C, d) 1000 °C e e) 1200 °C durante 1 hora de patamar.....	73
Figura 4.7 – Histogramas de distribuição de tamanho médio de partículas dos pós de hematita obtidos a partir do xerogel tratado termicamente a diferentes temperaturas: a) 400 °C, b) 600 °C, c) 800 °C, d) 1000 °C e e) 1200 °C durante 1 hora de patamar.....	75
Figura 4.8 – Micrografia eletrônica de transmissão da hematita sintetizada por sol-gel em 400 °C (30 nm) com histograma e padrão de difração ( <i>in set</i> ).....	76
Figura 4.9 – Gráfico de M x H da hematita com tamanho médio de partícula de 30 nm e 1500 nm.....	77
Figura 4.10 – Micrografias MEV dos pós obtidos durante a síntese mediada por sementes com diferentes concentrações em massa de sementes: a) 0,25 g; b) 0,50 g e c) 1,00 g (histogramas <i>in set</i> ), após tratamento térmico a 400 °C por 1 hora.....	79
Figura 4.11 – Crescimento do tamanho médio inicial de partículas com o aumento de sementes.....	80
Figura 4.12 – Micrografias de MEV dos pós obtidos durante a síntese mediada por sementes com aumento das concentrações do reagente de ferro entre a) 1 mmol, b) 5 mmol, c) 10 mmol, d) 20 mmol e e) 40 mmol; após tratamento térmico a 400 °C por 1 hora.....	82
Figura 4.13 – Crescimento do tamanho inicial de partículas com o aumento da concentração de reagente de ferro.....	83
Figura 4.14 – Micrografias eletrônicas de varredura dos pós obtidos durante a síntese mediada por sementes com aumento no tempo de	

tratamento térmico, realizado a 400 °C por a) 1 hora, b) 6 horas, c) 12 horas e d) 24 horas.....	84
Figura 4.15 – Crescimento do tamanho inicial de partículas com o aumento do tempo de patamar em 400 °C.....	85
Figura 4.16 – Fotografia dos pós sintetizados por crescimento mediado por sementes e tratados termicamente por 1 hora em a) 400 °C, b) 600 °C, c) 800 °C, d) 1000 °C e e) 1200 °C.....	86
Figura 4.17 – Micrografias da hematita crescida por aumento de temperatura de tratamento térmico durante a síntese por crescimento mediado por sementes, em a) 400 °C, b) 600 °C, c) 800 °C, d) 1000 °C e e) 1200 °C durante 1 hora.....	87
Figura 4.18 – Histogramas de distribuição de tamanho de partícula da hematita crescida por aumento de temperatura de tratamento térmico durante a síntese sol-gel, em a) 400 °C, b) 600 °C, c) 800 °C, d) 1000 °C e e) 1200 °C por 1 hora.....	89
Figura 4.19 – Difratométricas por raios X da hematita sintetizada por crescimento mediado por sementes e crescida nas temperaturas de calcinação a 400, 600 e 800 °C por 1 hora de patamar.....	90
Figura 4.20 – Gráfico do tamanho médio de partícula em função da temperatura de tratamento térmico.....	91
Figura 4.21 – Comparativo da distribuição de tamanho de partícula da hematita de 70 nm, sintetizadas por sol-gel e crescimento mediado por sementes.....	92
Figura 4.22 – Comparativo da distribuição de tamanho de partículas da hematita de 200 nm sintetizadas por sol-gel e crescimento mediado por sementes.....	93
Figura 4.23 – Comparativo da distribuição de tamanho de partículas da hematita de 500 nm sintetizadas por sol-gel e crescimento mediado por sementes.....	93
Figura 4.24 – Comparativo das curvas <i>LogNormal</i> referente à distribuição de tamanho médio de partícula da hematita obtidos por sol-gel e por crescimento mediado por sementes.....	94

Figura 4.25 – Curvas de dilatométrica convencional dos pós nanométricos de hematita, em taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min.....	95
Figura 4.26 – Curvas de dilatométrica assistida por micro-ondas a 2,45 GHz dos nanopós de hematita, em taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min.....	97
Figura 4.27 – Curvas de dilatométrica assistida por micro-ondas a 30 GHz dos nanopós de hematita, em taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min.....	98
Figura 4.28 – Curvas de dilatométricas assistidas por micro-ondas a 30 GHz, 2,45 GHz e aquecimento convencional dos nanopós de hematita (30 nm), em taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min.....	100
Figura 4.29 – Curvas de permissividades real e imaginária e profundidade de penetração da radiação (em metros) em função da temperatura dos nanopós de hematita.....	102
Figura 4.30 – $\tan\delta$ em função da temperatura dos nanopós hematita.....	103
Figura 4.31 – Extrapolação da curva de profundidade de penetração da radiação em função da temperatura dos nanopós de hematita para a frequência de 30 GHz.....	104
Figura 4.32 – Gráficos do modelo de Johnson para auxílio na determinação do estágio inicial a) $\ln(dY/dt)$ em função de $Y$ e b) $T^2dY/dt$ em função de $ Y $ nas diferentes taxas de aquecimento para as dilatométricas por aquecimento convencional, assistidas por micro-ondas a 2,45 GHz e micro-ondas a 30 GHz.....	106
Figura 4.33 – Curva de Arrhenius de $\ln(Tdp/dT)$ vs $10^4/T$ para a hematita de tamanho inicial de partículas de 30 nm submetida à dilatométrica por micro-ondas a 30 GHz.....	109
Figura 4.34 – Permissividade real, imaginária e profundidade de penetração da radiação em função da temperatura da hematita com tamanho inicial de partículas de 30 nm e 70 nm.....	112
Figura 4.35 – Curvas de dilatométrica assistidas por micro-ondas a 30 GHz e aquecimento convencional dos pós de hematita sintetizados por	

sol-gel com diferentes taxas de aquecimento e tamanhos médios iniciais de partículas: a) 30 nm, b) 70 nm, c) 200 nm, d) 500 nm e e) 1500 nm.....	115
Figura 4.36 – Temperatura de início de retração em função da granulometria do pó de partida, nas diferentes taxas de aquecimento por dilatometrias em micro-ondas a 30 GHz e convencional dos pós de hematita sintetizados por sol-gel e crescidos com o aumento de temperatura de calcinação (30 nm – 1500 nm).....	116
Figura 4.37 – Faixa de temperatura de estágio inicial da sinterização em função da granulometria do pó de partida, nas diferentes taxas de aquecimento durante dilatometrias por micro-ondas a 30 GHz e convencional dos pós de hematita sintetizados por sol-gel (30 nm – 1500 nm).....	119
Figura 4.38 – Comparativo da faixa de temperatura de estágio intermediário da sinterização em função da granulometria do pó de partida, nas diferentes taxas de aquecimento durante dilatometrias por micro-ondas a 30 GHz e convencional dos pós de hematita sintetizados por sol-gel e crescidos com o aumento de temperatura de calcinação (30 nm – 1500 nm).....	121
Figura 4.39 – Comparativo da temperatura de máxima taxa de retração linear em função da granulometria do pó de partida, nas diferentes taxas de aquecimento durante dilatometrias por micro-ondas a 30 GHz e convencional dos pós de hematita sintetizados por sol-gel (30 nm – 1500 nm).....	123
Figura 4.40 – Energia de ativação para densificação no estágio inicial de sinterização ( $Q_{NIC}$ ) assistida por micro-ondas a 30 GHz e convencional em função do tamanho inicial de partículas dos pós de hematita.....	126
Figura 4.41 – Gráficos de $\ln(Tdp/dT)$ vs $10^4/T$ dos pós de hematita sintetizados por sol-gel e com diferentes tamanhos iniciais de partículas: a) 30 nm, b) 70 nm, c) 200 nm, d) 500 nm e e) 1500 nm submetidos a dilatometria assistida por micro-ondas a 30 GHz e por aquecimento convencional.....	129



Figura 4.42 – Comparativos dos valores de energia de ativação para densificação no estágio inicial da sinterização por micro-ondas a 30 GHz e convencional.....	130
Figura 4.43 – Curvas de dilatométrica assistidas por micro-ondas a 30 GHz e aquecimento convencional dos pós de hematita sintetizados por crescimento mediado por sementes em diferentes taxas de aquecimento e tamanhos iniciais de partículas de a) 70 nm, b) 100 nm e c) 200 nm.....	136
Figura 4.44 – Comparativo da temperatura de início de retração em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante dilatométricas por micro-ondas a 30 GHz e convencional dos pós de hematita sintetizados por crescimento mediado por sementes e com diferentes temperaturas de calcinações (70 nm – 200 nm).....	137
Figura 4.45 – Comparativo da faixa de estágio inicial da sinterização em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante dilatométricas por micro-ondas a 30 GHz e convencional dos pós de hematita sintetizados por crescimento mediado por sementes e com diferentes tamanhos iniciais de partículas (70 nm – 200 nm).....	140
Figura 4.46 – Comparativo da faixa de temperatura do estágio intermediário da sinterização em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante dilatométricas por micro-ondas a 30 GHz e convencional dos pós de hematita sintetizados por crescimento mediado por sementes e com diferentes tamanhos iniciais de partículas (70 nm – 200 nm).....	142
Figura 4.47 – Comparativo da temperatura de máxima taxa de retração linear em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante dilatométricas por micro-ondas a 30 GHz e convencional dos pós de hematita sintetizados por crescimento mediado por sementes e com diferentes tamanhos iniciais de partículas (70 nm – 200 nm).....	144
Figura 4.48 – Energia de ativação para densificação no estágio inicial de sinterização ( $Q_{INIC}$ ) em função do tamanho inicial de partículas durante aquecimento assistido por micro-ondas a 30 GHz e convencional dos pós de hematita sintetizados por crescimento mediado por sementes.....	147

Figura 4.49 – Gráficos de $\ln(Tdp/dT)$ vs $10^4/T$ dos pós de hematita sintetizados por crescimento mediado por sementes, com tamanhos iniciais de partículas: a) 70 nm, b) 100 nm e c) 200 nm submetidos a dilatométrica assistida por micro-ondas a 30 GHz e aquecimento convencional.....	150
Figura 4.50 – Comparativos dos valores de energia de ativação para densificação no estágio inicial da sinterização por micro-ondas a 30 GHz e convencional.....	152
Figura 4.51 – Resistividade elétrica <i>in situ</i> da hematita (30 nm) concomitante à dilatométrica assistida por micro-ondas a 30 GHz a 20 °C/min a) 1º ciclo e b) 2º ciclo de aquecimento.....	155
Figura 4.52 – Resistividade elétrica <i>in situ</i> da hematita (70 nm) concomitante à dilatométrica por micro-ondas a 30 GHz a 20 °C/min a) 1º ciclo e b) 2º ciclo de aquecimento.....	157
Figura 4.53 – Resistividade elétrica <i>in situ</i> da hematita (200 nm) concomitante à dilatométrica por micro-ondas a 30 GHz a 20 °C/min a) 1º ciclo e b) 2º ciclo de aquecimento.....	158
Figura 4.54 – Resistividade elétrica <i>in situ</i> da hematita (500 nm) concomitante à dilatométrica por micro-ondas a 30 GHz a 20 °C/min a) 1º ciclo e b) 2º ciclo de aquecimento.....	159
Figura 4.55 – Resistividade elétrica <i>in situ</i> da hematita (1500 nm) concomitante à dilatométrica por micro-ondas a 30 GHz a 20 °C/min a) 1º ciclo e b) 2º ciclo de aquecimento.....	160
Figura 4.56 – Curvas de Arrhenius de $\text{Log } T\sigma$ vs. $10^4/T$ durante o aquecimento e resfriamento para o a) 1º ciclo e para o b) 2º ciclo.....	162
Figura 4.57 – Resistividade elétrica <i>in situ</i> da hematita (70 nm) concomitante à dilatométrica por micro-ondas a 30 GHz a 20 °C/min a) 1º ciclo e b) 2º ciclo de aquecimento.....	164
Figura 4.58 – Resistividade elétrica <i>in situ</i> da hematita (100 nm) concomitante à dilatométrica por micro-ondas a 30 GHz a 20 °C/min a) 1º ciclo e b) 2º ciclo de aquecimento.....	165

Figura 4.59 – Resistividade elétrica <i>in situ</i> da hematita (200 nm) concomitante à dilatométrica por micro-ondas a 30 GHz a 20 °C/min a) 1º ciclo e b) 2º ciclo de aquecimento.....	166
Figura 4.60 – Curvas de Arrhenius de Log T $\sigma$ vs. 10 <sup>4</sup> /T durante o aquecimento e resfriamento no a) 1º ciclo e no b) 2º ciclo.....	168
Figura 4.61 – Microestrutura da hematita (tamanho inicial de 30 nm) após dilatométrica por micro-ondas a 30 GHz, com temperatura final de 1200 °C, 1 minuto de patamar e taxa de aquecimento de a) 5 °C/min, b) 10 °C/min, c) 15 °C/min e d) 20 °C/min.....	170
Figura 4.62 – Microestrutura da hematita (tamanho inicial de 30 nm) após dilatométrica convencional, com temperatura final de 1200 °C, 30 minutos de patamar e taxa de aquecimento de a) 5 °C/min, b) 10 °C/min, c) 15 °C/min e d) 20 °C/min.....	171
Figura 4.63 – Microestrutura da hematita (tamanho inicial de 70 nm) após dilatométrica por micro-ondas a 30 GHz, com temperatura final de 1200 °C, 1 minuto de patamar e taxa de aquecimento de a) 5 °C/min, b) 10 °C/min, c) 15 °C/min e d) 20 °C/min.....	173
Figura 4.64 – Microestrutura da hematita (tamanho inicial de 70 nm) após dilatométrica convencional, com temperatura final de 1200 °C, 30 minutos de patamar e taxa de aquecimento de a) 5 °C/min, b) 10 °C/min, c) 15 °C/min e d) 20 °C/min.....	174
Figura 4.65 – Microestrutura da hematita (tamanho inicial de 200 nm) após dilatométrica por micro-ondas a 30 GHz, com temperatura final de 1200 °C, 1 minuto de patamar e taxa de aquecimento de a) 5 °C/min, b) 10 °C/min, c) 15 °C/min e d) 20 °C/min.....	175
Figura 4.66 – Microestrutura da hematita (tamanho inicial de 200 nm) após dilatométrica convencional, com temperatura final de 1200 °C, 30 minutos de patamar e taxa de aquecimento de a) 5 °C/min, b) 10 °C/min, c) 15 °C/min e d) 20 °C/min.....	176
Figura 4.67 – Microestrutura da hematita (tamanho inicial de 500 nm) após dilatométrica por micro-ondas a 30 GHz, com temperatura final de	

1350 °C, 1 minuto de patamar e taxa de aquecimento de a) 5 °C/min, b) 10 °C/min, c) 15 °C/min e d) 20 °C/min.....	177
Figura 4.68 – Microestrutura da hematita (tamanho inicial de 500 nm) após dilatometria convencional, com temperatura final de 1350 °C, 30 minutos de patamar e taxa de aquecimento de a) 5 °C/min, b) 10 °C/min, c) 15 °C/min e d) 20 °C/min.....	178
Figura 4.69 – Microestrutura da hematita (tamanho inicial de 1500 nm) após dilatometria por micro-ondas a 30 GHz, com temperatura final de 1400 °C, 1 minuto de patamar e taxa de aquecimento de a) 5 °C/min, b) 10 °C/min, c) 15 °C/min e d) 20 °C/min.....	179
Figura 4.70 – Microestrutura da hematita (tamanho inicial de 1500 nm) após dilatometria convencional, com temperatura final de 1400 °C, 30 minutos de patamar e taxa de aquecimento de a) 5 °C/min, b) 10 °C/min, c) 15 °C/min e d) 20 °C/min.....	180
Figura 4.71 – Densidade relativa em função do tamanho médio de grãos da hematita com tamanho inicial de partículas de a) 30 nm, b) 70 nm, c) 200 nm, d) 500 nm e e) 1500 nm e sinterizadas por micro-ondas a 30 GHz e convencional em taxas de aquecimento de 5 a 20 °C/min.....	181
Figura 4.72 – Microestrutura da hematita (tamanho inicial de 70 nm) após dilatometria por micro-ondas a 30 GHz, com temperatura final de 1200 °C, 1 minuto de patamar e taxa de aquecimento de a) 5 °C/min, b) 10 °C/min, c) 15 °C/min e d) 20 °C/min.....	183
Figura 4.73 – Microestrutura da hematita (tamanho inicial de 70 nm) após dilatometria convencional, com temperatura final de 1200 °C, 30 minutos de patamar e taxa de aquecimento de a) 5 °C/min, b) 10 °C/min, c) 15 °C/min e d) 20 °C/min.....	184
Figura 4.74 – Microestrutura da hematita (tamanho inicial de 100 nm) após dilatometria por micro-ondas a 30 GHz, com temperatura final de 1200 °C, 1 minuto de patamar e taxa de aquecimento de a) 5 °C/min, b) 10 °C/min, c) 15 °C/min e d) 20 °C/min.....	185
Figura 4.75 – Microestrutura da hematita (tamanho inicial de 100 nm) após dilatometria convencional, com temperatura final de 1200 °C, 30	

minutos de patamar e taxa de aquecimento de a) 5 °C/min, b) 10 °C/min, c) 15 °C/min e d) 20 °C/min.....	186
Figura 4.76 – Microestrutura da hematita (tamanho inicial de 200 nm) após dilatometria por micro-ondas a 30 GHz, com temperatura final de 1350 °C, 1 minuto de patamar e taxa de aquecimento de a) 5 °C/min, b) 10 °C/min, c) 15 °C/min e d) 20 °C/min.....	187
Figura 4.77 – Microestrutura da hematita (tamanho inicial de 200 nm) após dilatometria convencional, com temperatura final de 1350 °C, 30 minutos de patamar e taxa de aquecimento de a) 5 °C/min, b) 10 °C/min, c) 15 °C/min e d) 20 °C/min.....	188
Figura 4.78 – Densidade relativa em função do tamanho médio de grãos da hematita com tamanho inicial de partículas de a) 70 nm, b) 100 nm e c) 200 nm e sinterizada por micro-ondas a 30 GHz e convencional com taxas de aquecimento de 5 a 20 °C/min.....	189
Figura 4.79 – Gráficos de MxH das amostras de hematita sinterizada por micro-ondas a 30 GHz, e sintetizada por a) sol-gel e b) crescimento mediado por sementes.....	191
Figura 4.80 – Difrátogramas de raios X da hematita previamente sintetizada por sol-gel (a-b) e por crescimento mediado por sementes (c-d) após as dilatometrias por micro-ondas a 30 GHz (MWS 30) e convencional (CS).....	193
Figura B.1 - Gráficos de $\ln(Tdp/dT)$ vs $10^4/T$ dos pós de hematita sintetizados por sol-gel e com tamanho inicial de partículas de 70 nm e submetidos às dilatometrias a) assistida por micro-ondas a 30 GHz e b) convencional.....	221
Figura B.2 - Gráficos de $\ln(Tdp/dT)$ vs $10^4/T$ dos pós de hematita sintetizados por sol-gel e com tamanho inicial de partículas de 200 nm e submetidos às dilatometrias a) assistida por micro-ondas a 30 GHz e b) convencional.....	221
Figura B.3 - Gráficos de $\ln(Tdp/dT)$ vs $10^4/T$ dos pós de hematita sintetizados por sol-gel e com tamanho inicial de partículas de 500 nm e	

submetidos às dilatométricas a) assistida por micro-ondas a 30 GHz e b) convencional.....	222
Figura B.4 - Gráficos de $\ln(Tdp/dT)$ vs $10^4/T$ dos pós de hematita sintetizados por sol-gel e com tamanho inicial de partículas de 1500 nm e submetidos às dilatométricas a) assistida por micro-ondas a 30 GHz e b) convencional.....	222
Figura B.5 - Gráficos de $\ln(Tdp/dT)$ vs $10^4/T$ dos pós de hematita sintetizados por crescimento mediado por sementes e com tamanho inicial de partículas de 100 nm e submetidos às dilatométricas a) assistida por micro-ondas a 30 GHz e b) convencional.....	223
Figura B.6 - Gráficos de $\ln(Tdp/dT)$ vs $10^4/T$ dos pós de hematita sintetizados por crescimento mediado por sementes e com tamanho inicial de partículas de 200 nm e submetidos às dilatométricas a) assistida por micro-ondas a 30 GHz e b) convencional.....	223

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- CS** Sinterização convencional (*Conventional sintering*)
- DA** Densidade aparente
- DRX** Difração por raios X
- Ea** Energia de ativação pela curva de Arrhenius para os ensaios de resistividade elétrica *in situ*
- MEV** Microscopia eletrônica de varredura
- MET** Microscopia eletrônica de transmissão
- MWS** Sinterização por micro-ondas (*Microwave sintering*)
- PAA** Ácido poliacrílico
- Q<sub>INIC</sub>** Energia de ativação para densificação no estágio inicial da sinterização (método de Dorn)
- Q<sub>TAC</sub>** Energia de ativação para densificação no estágio intermediário da sinterização (método de taxa de aquecimento constante)
- ε<sub>0</sub>** Permissividade elétrica no vácuo
- ε'** Permissividade elétrica real
- ε''** Permissividade elétrica imaginária
- ρ** Resistividade elétrica
- σ** Condutividade elétrica





## 1 INTRODUÇÃO

A cinética de sinterização em dilatômetros aquecidos convencionalmente é estudada há aproximadamente 60 anos para avaliar os mecanismos envolvidos durante a densificação do material em função do tempo ou da temperatura. Um dos grandes desafios da comunidade científica que estuda a sinterização de materiais com o uso da radiação eletromagnética na faixa de micro-ondas é o entendimento desses efeitos térmicos durante o aquecimento, bem como os efeitos não térmicos. Estudos sobre a cinética de sinterização por micro-ondas ainda são escassos na literatura, devido principalmente ao fato do reduzido número de equipamentos de análise dilatométrica assistidos por micro-ondas no mundo. Esses equipamentos não são facilmente encontrados de forma comercial, sendo necessário o seu desenvolvimento. O cenário mundial atual mostra evidências de dilatômetros assistidos por micro-ondas operando na frequência de 30 GHz no Japão, Rússia e Alemanha [1–6], e na frequência de 2,45 GHz na França, Estados Unidos, Itália e Brasil [7–11].

Em 2015, no laboratório coordenado pela Professora Dr<sup>a</sup> Ruth H. G. A. Kiminami foi desenvolvido o primeiro, e até agora, único, dilatômetro por micro-ondas da América Latina [11]. Os resultados até o momento obtidos têm demonstrado a sua precisão e confiabilidade, motivando o seu uso no estudo da cinética de sinterização nessa tese. Entretanto, uma das dificuldades encontradas é que ainda não existem na literatura modelos cinéticos específicos para esses estudos utilizando o aquecimento por micro-ondas. Dessa forma, os modelos cinéticos clássicos e bem estabelecidos na literatura, utilizados para os estudos termocinéticos de sinterização por aquecimento convencional, estão sendo adaptados pela comunidade científica para a sua aplicação em materiais aquecidos por micro-ondas. Esses estudos têm demonstrado excelentes resultados decorrentes da avaliação dos mecanismos cinéticos durante a sinterização assistida por micro-ondas [12–14].

Vários são os benefícios do uso da energia de micro-ondas, como redução nos tempos de processos e economia de energia. Todavia, dificuldades podem surgir, caso o material a ser processado não absorva adequadamente as micro-ondas em baixas temperaturas, como é o caso da maioria das cerâmicas,

quando processadas nas frequências comercialmente disponíveis. Para transpor essas dificuldades, dois caminhos podem ser adotados: pode-se utilizar um susceptor ou alterar a frequência de radiação. O susceptor permite um aquecimento indireto no material até uma determinada temperatura, a partir da qual, o material irá interagir eficientemente com as micro-ondas e aquecer, normalmente utilizado em frequência de 2,45 GHz (sinterização híbrida). A outra forma, com alteração da frequência para 30 GHz, em que devido à alta frequência, o material aquece rapidamente, sem a necessidade do aquecimento indireto do susceptor [15–18].

O material cerâmico estudado nessa tese foi a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) por ser considerado um bom absorvedor às micro-ondas [19–21], e para avaliar o efeito do tamanho e distribuição do tamanho das partículas desse material na cinética de sinterização assistida por micro-ondas e convencional foi necessário a sua síntese. Nessa tese foram utilizados os métodos sol-gel e crescimento mediado por sementes, garantindo assim, a pureza e o controle do tamanho e distribuição de tamanho de partículas, não encontrados com essa qualidade comercialmente.

Assim, observa-se que, aliada à falta de estudos abordando a cinética de sinterização sob aquecimento por micro-ondas, há uma grande necessidade do entendimento científico tanto no estágio inicial como intermediário da sinterização, para o controle da sinterização por micro-ondas. Assim, diante do que foi exposto, esta pesquisa tem por objetivo o estudo do efeito do tamanho e distribuição do tamanho inicial de partículas na cinética de sinterização por micro-ondas nos estágios inicial e intermediário da hematita, utilizando dois sistemas dilatométricos de aquecimento por micro-ondas um a 2,45 GHz e o outro a 30 GHz, visando o seu entendimento científico, incipiente a nível mundial e de fundamental importância para o êxito da aplicação em larga escala dessa nova tecnologia.

Para esse estudo foram utilizadas duas rotas de síntese: sol-gel e crescimento mediado por sementes, resultando em duas faixas de tamanhos iniciais de partículas. No método sol-gel, as partículas apresentaram tamanhos médios entre 30 nm e 1500 nm e distribuição larga de partículas. Já no método

de crescimento mediado por sementes as partículas apresentaram tamanhos entre 70 nm e 200 nm e distribuição estreita de partículas. Com todos esses pós foi realizado o estudo da cinética de sinterização utilizando a sinterização por micro-ondas em frequências de 30 GHz e comparadas ao aquecimento convencional e, com os pós de hematita de 30 nm foi feito o estudo da cinética de sinterização utilizando a sinterização por micro-ondas em frequências de 2,45 GHz e 30 GHz e comparadas ao aquecimento convencional. Além disso, ensaios simultâneos *in situ* de resistência elétrica a 30 GHz foram realizados para avaliar o comportamento elétrico do material em função da temperatura e em função da retração durante a sinterização.



## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Hematita

A hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) é a fase polimórfica mais estável do óxido de ferro e é conhecida por ser um semicondutor do tipo n, com *band gap* reportado na literatura na ordem de 1,9 a 2,2 eV [22]. É um material de grande interesse científico e tecnológico, devido às suas propriedades que o habilitam em aplicações de diversas áreas como em células fotoquímicas, catálise, sensores de gases, spintrônica, biomédicas, entre outras [23].

A estrutura cristalina da hematita pertence ao sistema romboédrico, a qual consiste em lâminas de octaedros compartilhando arestas, com dois terços dos sítios ocupados pelo cátion  $\text{Fe}^{3+}$  e o restante arranjado regularmente, formando anéis hexagonais de octaedros [24], como esquematizado na figura 2.1, com o auxílio do software VESTA 3 [25].

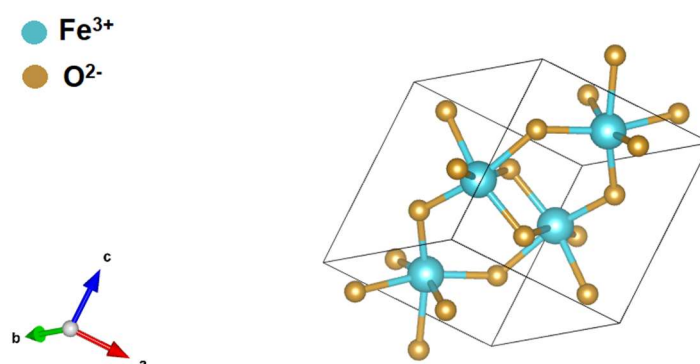


Figura 2.1 - Estrutura cristalina da hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) criada com o uso do software VESTA. Fonte: Elaborado pela autora.

A hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) apresenta um interessante comportamento magnético, especialmente na forma de *bulk*. De forma habitual, a hematita, após a sinterização, apresenta propriedades ferromagnéticas fracas. No entanto, em diferentes condições, outras propriedades podem ser observadas, por exemplo: em baixas temperaturas, na chamada temperatura de transição de Morin (263 K  $\approx -10$  °C), ela pode apresentar propriedades antiferromagnéticas. Além disso, no caso de partículas esféricas e pequenas, usualmente abaixo de 25 nm, ela pode

apresentar propriedades superparamagnéticas [26]. Tadic *et al.* estudaram o comportamento magnético das partículas de hematita tanto na escala submicrométrica [27] quanto nanométrica [28]. Na escala submicrométrica, os autores observaram que a morfologia das partículas e a anisotropia podem influenciar no comportamento magnético. Na escala nanométrica, por sua vez, o tamanho médio de partículas estudado foi na ordem de 8 nm e as partículas apresentaram um comportamento superparamagnético, o qual abre novas aplicações em áreas como spintrônica e biomédicas.

A hematita possui também relativa alta interação com a energia de micro-ondas, sendo considerada uma boa absorvedora da radiação devido aos valores consideravelmente altos de tangente de perdas dielétricas, conforme reportado na literatura por alguns autores e apresentado na tabela 2.1. A habilidade do material em interagir com o campo eletromagnético está relacionado à permissividade complexa do material, ou seja, às suas propriedades dielétricas, que, por sua vez, dependem da temperatura e frequência de operação. Como a tangente de perdas dielétricas é diretamente proporcional à permissividade complexa, materiais com altos valores de tangente de perdas podem ser facilmente aquecidos por micro-ondas. A constante dielétrica pode ser relacionada com a capacidade de armazenamento de energia do campo elétrico externo, enquanto a tangente de perdas pode ser relacionada aos mecanismos de dissipação de energia [29].

Ramya *et al.* [20] reportaram valores de constante dielétrica e tangente de perdas para a hematita sintetizada pelo método solvotermal e calcinada em 400 °C, 500 °C, 600 °C e 700 °C, com partículas esféricas e de tamanho médio na faixa de 19 e 33 nm. Os valores de tangente de perdas reportados no trabalho dos autores estão na faixa de 1,463 a 0,704 em ensaios em frequência de 1 kHz e 40 °C. À título de comparação, em condições similares, as tangentes de perda do óxido de titânio estão na faixa de 0,06 a 0,22 [30] e do óxido de zinco, na faixa de 0,11 a 0,94 [31]. A Tabela 2.1 apresenta os valores reportados na literatura a respeito das propriedades dielétricas da hematita em diferentes condições de ensaios. Não são reportados na literatura valores de permissividade da hematita em frequências de 2,45 GHz ou 30 GHz.

Tabela 2.1 - Condições de medidas e valores de constante e tangente de perdas para a hematita.

Condições	Constante dielétrica	Tangente de perdas	Referência
Medidas a 1 kHz e 40 °C (Tamanhos de partículas de 19 a 33 nm)	27,0 – 56,3	0,704 - 1,463	Ramya <i>et al.</i> [20]
Medidas a 20 Hz e temperatura ambiente (Tamanhos de partículas de 39 nm)	2,0	1,2	
Medidas a 100 Hz e temperatura ambiente (Tamanhos de partículas de 39 nm)	1,5	0,2	
Medidas a 1 kHz temperatura ambiente (Tamanhos de partículas de 39 nm)	1,4	0,1	Shinde <i>et al.</i> [21]
Medidas a 1 MHz temperatura ambiente (Tamanhos de partículas de 39 nm)	1,3	≈0,0	

Os fatores motivadores da escolha da hematita nesse trabalho de tese aliaram a boa interação do material com a radiação eletromagnética com os escassos estudos da sua cinética de sinterização por micro-ondas de alta frequência (30 GHz). Além disso, sabe-se que o tamanho de partícula do material, sua distribuição e sua morfologia são parâmetros importantes para a correlação entre propriedades e aplicações. Sendo assim, a escolha do método de síntese é de extrema importância.

## 2.2 Síntese

A síntese e conformação dos pós são etapas cruciais no processamento de materiais cerâmicos, uma vez que eles antecedem o processo de sinterização, que se constitui em uma etapa irreversível. Eventuais defeitos indesejados e impurezas resultantes da síntese e conformação serão realçados após a etapa de sinterização, e pode afetar de forma deletéria as propriedades microestruturais e físicas do material processado.

Materiais cerâmicos tecnológicos, como a hematita, requerem um alto controle de composição química e microestrutura final da peça, uma vez que se deseja alta densidade final, quando utilizada em aplicações avançadas como em células solares, baterias e sensores de gases [32].

Pode-se afirmar que a obtenção de uma boa densificação relativa de qualquer material cerâmico depende diretamente do nível de empacotamento das partículas durante a etapa de conformação. Esta, por sua vez, depende de parâmetros como: tamanho de partícula, distribuição de tamanho de partícula, morfologia, nível de aglomeração, presença de agregados e composição química. Sendo assim, é muito importante escolher adequadamente o método de síntese do material cerâmico avançado de partida, assim como o uso de protocolos sistemáticos para a implementação desses métodos [33–35].

O emprego da síntese química durante a obtenção de materiais cerâmicos avançados gera vantagens consideráveis, tais como:

I) Garantia de alto grau de pureza química e ausência de fases secundárias, que podem ser deletérias para a performance do produto final;

II) Possibilidade de controlar a morfologia das partículas. Os processos de beneficiamento podem gerar partículas mais esféricas, aumentando assim a fluidez do pó. Além disso, partículas irregulares podem diminuir as propriedades de compactação e causar trincas durante a sinterização;

III) Controle do tamanho e distribuição de tamanho das partículas, no qual um menor tamanho de partículas diminui o tempo de densificação e a presença de partículas maiores pode levar à densificação não uniforme [36];

IV) Reprodutibilidade, uma vez que rotas químicas utilizam materiais de partida de alta pureza. Assim, os pós produzidos são mais homogêneos e com menor presença de agregação ou aglomerados fortes [36,37].

Dois tipos de sínteses químicas, classificadas como *bottom-up* foram estudados: sol-gel e crescimento mediado por sementes. Técnicas *bottom-up* podem ser definidas como rotas de síntese que partem de precursores moleculares ou iônicos, e, mediante reações químicas são obtidas as nanopartículas. Isso garante alto grau de controle do tamanho e morfologia das partículas [38,39].



### 2.2.1 Sol-gel

A síntese química sol-gel é um método de obtenção de partículas finas, com alta pureza, uniformes, de forma relativamente simples, confiável e reprodutível [40]. A síntese sol-gel consiste na transição do “sol”, uma suspensão coloidal de partículas, para um “gel”, que é uma estrutura de rede tridimensional que se espalha de forma uniforme no meio líquido [33,40,41].

A síntese sol-gel pode ser dividida em três rotas de obtenção do gel: sol-gel coloidal, gel polimérico inorgânico derivado de compostos organometálicos e rotas que envolvem a formação de polímeros orgânicos. Essa última constitui na formação de uma rede orgânica de polímero envolve ainda outras duas subdivisões. A primeira delas seria a polimerização de monômeros orgânicos, realizada na presença de íons metálicos, cujo processo é chamado de complexo polimerizado. A segunda subdivisão é a do precursor polimérico, na qual ocorre a formação de uma solução viscosa com íons metálicos, polímeros e um solvente adequado. Em seguida, essa solução é convertida em um gel termoplástico [41].

O método de síntese utilizando o ácido poliacrílico como agente quelante se enquadra na síntese sol-gel com precursor polimérico. Assim, primeiramente ocorre o preparo de uma solução precursora com sais metálicos e, posteriormente, a mistura com um polímero solúvel em água. Exemplos de tipos de polímeros solúveis comumente utilizados na literatura seriam o ácido poliacrílico (PAA), o polivinil álcool (PVA) e a polieterimida (PEI) [41].

A Figura 2.2 esquematiza a unidade de repetição do ácido poliacrílico  $((C_2H_3COOH)_n)$ , que com a adição de hidróxido de amônio forma o poliacrilato de amônio. A quelatação ocorre a partir da troca de cátions, do cátion  $NH_4^+$  com o cátion  $Fe^{3+}$ .



sob condições normais, causa a retração do gel, fenômeno que provém da pressão de capilaridade [33,48].

O gel formado, que passou pela etapa de secagem e que também pode ser chamado de xerogel, é amorfo. Isto quer dizer que ainda necessita de uma etapa de tratamento térmico, como a calcinação, para adquirir a estrutura cristalina almejada [48]. No tratamento térmico ocorrem reações de decomposição dos sólidos ou reação química entre os sólidos a fim de cristalizar a fase por processos de difusão sólida, eliminando as fases orgânicas e água remanescente do processo de secagem [33]. A figura 2.3 apresenta uma representação da síntese sol-gel.

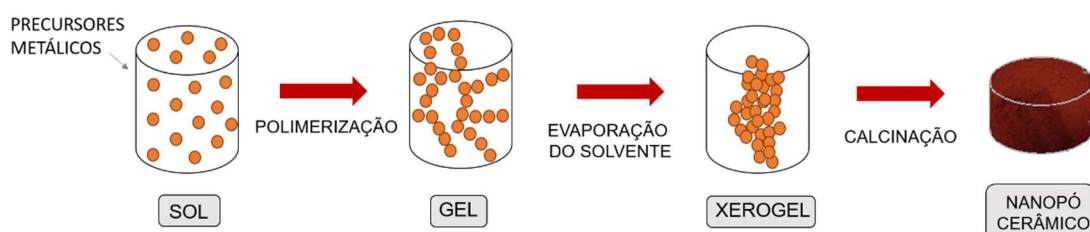


Figura 2.3 - Representação esquemática da síntese sol-gel. Adaptado de [33].

A fase hematita tem sido amplamente estudada e sintetizada pelo método sol-gel. Rasheed *et al.* [49] obtiveram a hematita na faixa de 11 nm a 80 nm, variando a temperatura de tratamento térmico entre 200 °C a 500 °C por intermédio de rota sol-gel, utilizando o nitrato de ferro como fonte de cátions, o etanol, sendo o solvente e, também, bicarbonato de sódio como precursor.

Além do método de síntese por sol-gel, a hematita na forma nanométrica tem sido também sintetizada por outras rotas químicas como o método hidrotermal [28,50], solvotermal [51], co-precipitação [52], diversas rotas de precipitação [53–55], incluindo rotas assistidas por sonoquímica [56], combustão [57,58], transformação da fase maghemita [59] ou, ainda, rotas alternativas, chamadas rotas verdes [60], que são caracterizadas por serem de baixo custo e não tóxicas [60,61]. As vantagens de se utilizar a rota sol-gel para síntese de nanopartículas de hematita é a sua relativa simplicidade, confiabilidade e reprodutibilidade [48].

### 2.2.2 Crescimento mediado por sementes - *seeded growth*

O crescimento mediado por sementes é usualmente encontrado na literatura pela expressão em inglês: *seeded growth*. Embora esta síntese seja conhecida desde o início do século XIX, os estudos amplos e detalhados começaram somente na década de 1990. Esses estudos foram realizados inicialmente para o crescimento de nanopartículas de ouro [38,39]. O crescimento mediado por sementes envolve duas etapas essenciais: a síntese de nanopartículas, que atuarão como as sementes; e o crescimento das partículas. Durante o processo, utilizam-se soluções que contenham metais precursores, agentes redutores, ou ainda precursores que modifiquem e direcionem a morfologia das partículas [62].

Dessa maneira, as sementes podem ser definidas como uma substância particular que, ao ser adicionada a um sistema, possui propósitos de nucleação. Possibilita-se, assim, transformações em materiais cerâmicos como reações no estado sólido, transformações de fase e reações de decomposição. Destaca-se que as características das sementes estão relacionadas com a habilidade de induzirem um crescimento orientado, ou seja, a epitaxia, no sistema reacional como consequência de uma combinação cristalográfica. Portanto, a adição de sementes diminui a energia livre do sistema, favorecendo, assim, a nucleação heterogênea [63]. Os diferentes tipos de nucleação serão explicitados no tópico 2.2.2.1 deste texto. Além disso, a adição inicial de sementes, que atuam como centros de nucleação, apresenta duas vantagens: aumento da taxa global da reação; e aumento da taxa de crescimento. Dessa forma, o tamanho das partículas pode ser controlado [64,65].

Estudos de crescimento mediado por sementes são reportados na literatura para controle do crescimento e da morfologia das partículas, como o de Liu *et al.* [66] em que esferas de sílica foram recobertas com prata. Os sítios de nucleação foram a sílica, e houve então a deposição de prata. Os autores ressaltam que três fatores ajudaram a controlar a nucleação e crescimento: o uso de polivinilpirrolidona (PVP), o aumento da temperatura e o pH dos coloides. Nanopartículas de óxido de ferro foram sintetizadas por método hidrotermal e tiveram seu crescimento observado por microscopia eletrônica de transmissão

por Schwaminger *et al.* [67]. Os autores obtiveram o material com tamanho de partículas na faixa de 3 a 42 nm. A hidrólise do cloreto de ferro formou as sementes de oxihidróxido férrico hidratado, as quais passaram por processo de agregação e de transformação para a fase hematita e crescimento orientado.

Jia e Gao [68] estudaram a modificação do formato de partículas de hematita submicrométrica, via hidrotermal, partindo de nanobastões para uma estrutura cúbica. Os autores inferem que a modificação no formato das partículas ocorreu pelos processos de agregação orientada e *Ostwald ripening*. Messing e McArdle [63,69] introduziram nitrato de ferro com um gel aluminato e observaram a nucleação de cristalitos de hematita. Os resultados mostraram que tanto o crescimento mediado por sementes de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  quanto de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  foram alcançados pelo método proposto pelos autores.

### 2.2.2.1 Nucleação e crescimento

Para o entendimento da síntese mediada por sementes é necessário compreender os processos de nucleação e crescimento das partículas. A teoria clássica de nucleação foi proposta por Becker e Döring na década de 1930 [70]. Porém, essa teoria não era adequada para prever o crescimento de nanopartículas, visto que previa apenas a nucleação com o crescimento sendo explicado por difusão, agregação ou *Ostwald ripening*. Ostwald [71] observou que, em soluções sólidas ou sóis líquidos, as partículas maiores cresciam em detrimento das menores. As partículas menores passavam por um processo de dissolução e consequente deposição sobre as maiores, sendo que tal processo ocorria de forma espontânea, uma vez que as partículas maiores são mais estáveis que as menores.

Existem poucos estudos na literatura que descrevem os mecanismos de formação de partículas ou que predigam, de forma satisfatória, os parâmetros de crescimento delas, como evolução do tamanho ou distribuição do tamanho [39,72]. Evidencia-se a postulação de Polte [39] em que a falta de informações como tamanho de partículas e concentração durante o processo de crescimento das partículas é um grande entrave no entendimento do processo.

Dessa maneira, na década de 1950, LaMer *et al.* [73,74] propuseram a teoria de nucleação e crescimento de nanopartículas. Os autores descreveram o processo de nucleação seguido do crescimento de um núcleo estável. Todavia, dados experimentais mostram que nos processos reais, os dois eventos podem ocorrer de forma concomitante.

De uma forma geral, o processo de nucleação que se inicia com a necessidade de superar a barreira energética a fim de criar um núcleo ou uma nova fase em que os elementos adicionais são depositados com o intuito de crescer uma fase cristalina [75]. Considera-se que reações desse tipo envolvem realocação de átomos, moléculas ou íons, com uma consequente mudança nas energias de interação [76]. Assim, é descrito o aparecimento de uma nova fase, denominada núcleo, sendo uma fase primária metaestável. Dessa forma, o pré-requisito do processo de nucleação é que o sistema esteja em um estado temporário de instabilidade [39,70]. Então, o núcleo formado atua como modelo de crescimento de cristais e partículas [74].

A nucleação pode ser de dois tipos: homogênea e heterogênea. A nucleação homogênea ocorre de forma espontânea e aleatória, porém, necessita de um estado supercrítico, como supersaturação da solução [39]. Neste caso, o núcleo é formado uniformemente por todo o volume da fase [74].

O processo de formação do núcleo pela nucleação homogênea pode ser entendido ao considerar-se a termodinâmica envolvida. Ressalta-se que a energia livre de Gibbs resulta da soma de um termo negativo e outro positivo. O termo negativo representa a energia favorável de ligação entre duas espécies livres, ou entre a espécie livre e o cluster, levando à diminuição da energia livre de Gibbs e o termo positivo descreve quão desfavorável é essa ligação [39,74].

A energia livre ( $\Delta G$ ) é dada pela equação 2.1.

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 |\Delta G_v| + 4\pi^2 \gamma \quad (2.1)$$

Em que  $r$  é o raio,  $|\Delta G_v|$  é a diferença da energia livre de Gibbs por unidade de volume e  $\gamma$  é a energia superficial por unidade de área. Logo, a curva do raio *versus* energia livre é esquematizada na figura 2.4. Existe um valor crítico (conforme observado pela linha vermelha tracejada), que correlaciona o raio crítico ( $r_c$ ) e a energia livre crítica ( $\Delta G_c$ ). Esses valores simbolizam o tamanho mínimo do raio da partícula para a existência de um núcleo viável. O valor de  $r_c$  é calculado segundo a equação 2.2 e o de  $\Delta G_c$ , de acordo com a equação 2.3.

$$r_c = \frac{2\gamma}{|\Delta G_v|} \quad (2.2)$$

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\gamma^3}{|\Delta G_v|^2} \quad (2.3)$$

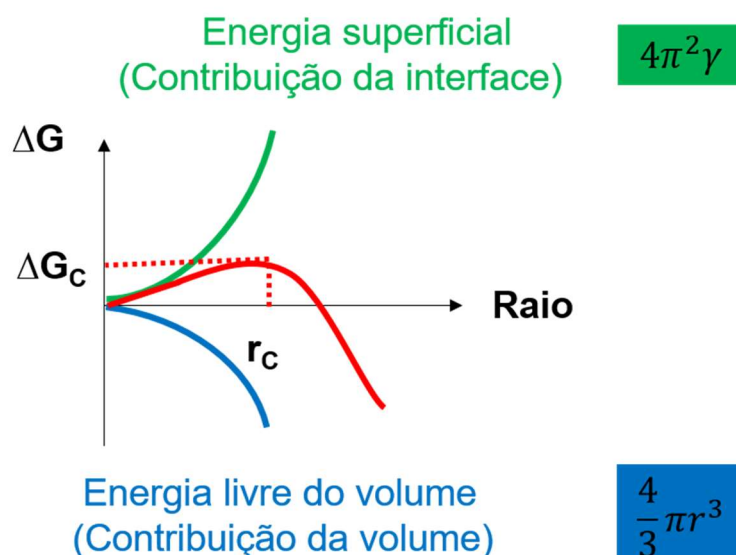


Figura 2.4 - A dependência da energia livre com o raio pela teoria clássica de nucleação. Adaptado de [39].

A energia livre crítica corresponde à barreira energética e também pode ser denominada energia de ativação. Abaixo do valor do raio crítico ( $r_c$ ) o crescimento das partículas não é favorável e, de modo mais provável, acontece a dissolução. Acima do valor do raio crítico, o crescimento é favorecido [39].

A respeito do outro tipo de nucleação, a heterogênea, pode-se afirmar que esta ocorre em sítios preferenciais, como interfaces, contornos de fases ou impurezas. Sendo assim, a energia efetiva da superfície é menor e, conseqüentemente, também é menor a energia de Gibbs necessária para o

processo, ao se comparar com a nucleação homogênea. Portanto, a nucleação heterogênea é termodinamicamente mais provável a ocorrer.

Em sistemas reais, ocorre concomitante ambos tipos de nucleação. No crescimento mediado por sementes, um exemplo típico de nucleação heterogênea, o crescimento das nanopartículas ocorre na superfície das partículas em solução, sendo estes os sítios de nucleação [39,74]. O ângulo de contato entre o núcleo e os centros ativos é importante nesse contexto. Uma vez que quando o ângulo for menor ou igual a  $180^\circ$  o núcleo e o sítio de nucleação possuem alta afinidade, sendo essa, uma condição otimizada. Uma vez consolidado o núcleo, o processo de crescimento é então determinado pela taxa de adição de átomos. O crescimento das nanopartículas depende da reação que ocorre na superfície e da difusão das espécies para a superfície [74].

A teoria de LaMer separa a nucleação do crescimento das nanopartículas e pode ser dividida nas seguintes etapas: I) rápido aumento na concentração de espécies livres em solução; II) ao alcançar a concentração mínima ( $C_{\min}$ ), passa-se a barreira energética e uma rápida nucleação ocorre, resultando em uma “explosão” da nucleação. Ao se atingir o chamado limite crítico de supersaturação, a concentração das espécies passa a diminuir; III) crescimento ocasionado pela difusão das espécies sobressalentes na solução [72–74].

A figura 2.5 mostra o gráfico da variação da saturação em função do tempo, ilustrando essas etapas mencionadas. Os parâmetros representados no gráfico são a concentração mínima de espécies ( $C_{\min}$ ) para acontecer a nucleação e a concentração de saturação ( $C_s$ ).



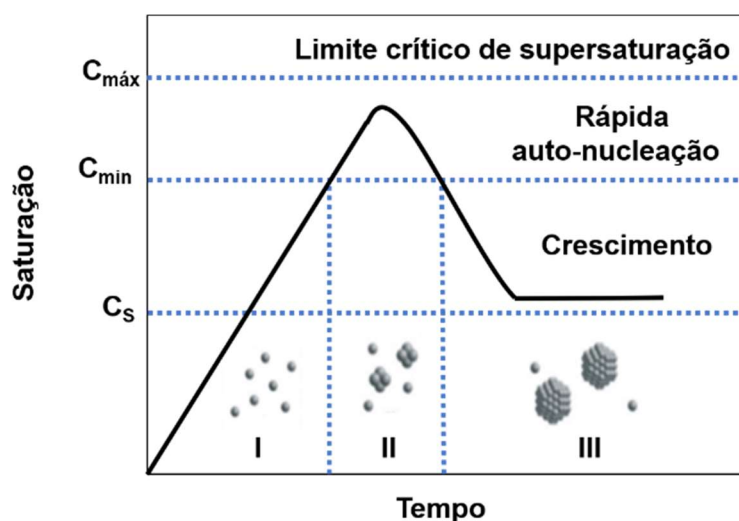


Figura 2.5 - Representação da teoria de LaMer de nucleação e crescimento de nanopartículas. Adaptado de [39].

Um mecanismo de crescimento das partículas é o *Ostwald Ripening*, o qual é causado pela diferença de solubilidade das nanopartículas e é dependente de seus tamanhos. As partículas menores apresentam maior solubilidade e energia superficial na solução. Por conseguinte, por processo de dissolução, essas partículas permitem maiores crescimentos. Uma vez que elas se dissolvem e se depositam em partículas maiores. Por isso, esse processo é comumente explicado em que as partículas maiores crescem em detrimento das menores [72,74]. Pode ocorrer também o fenômeno inverso, chamado *digestive ripening*. Neste caso, as partículas menores crescem em detrimento das maiores, contudo, a dissolução acontece nas partículas maiores. Outros mecanismos de crescimento que podem ocorrer são a coalescência e coalescência orientada. Elas diferem quanto a orientação preferencial da rede cristalina e crescimento intraparticular. Esse crescimento se baseia na difusão das espécies pela superfície do nanomaterial, capaz de mudar o formato das partículas com o tempo [72].

### 2.3 Conformação dos pós cerâmicos

Após a síntese dos pós cerâmicos, existe a etapa de conformação. A forma mais comum de conformação de pós cerâmicos, sendo a mais utilizada

em processos industriais, é a compactação mecânica por prensagem dos pós em um molde metálico. É desejável que, posteriormente à prensagem, o corpo cerâmico prensado não possua defeitos, como trincas ou laminações que possam se propagar e afetar as propriedades mecânicas e físicas da peça depois da sinterização. Assim, a peça a verde precisa ser cuidadosamente conformada. Especial atenção deve ser dada à densidade do corpo a verde, ou seja, a densidade do pó compactado em unidade de massa por volume. Atenção também à densidade de empacotamento das partículas, definida como a fração de volume total ocupada por sólidos, associada dessa forma, ao índice de vazios. Aditivos de processamento como plastificantes, ligantes e defloculantes podem ser utilizados a fim de aprimorar o processo de prensagem, aumentando, por exemplo, a fluidez e compactação do pó de partida [33].

Existem vários fatores que podem afetar o empacotamento dos pós cerâmicos, como tamanho e distribuição das partículas, morfologia, e grau de aglomeração [77]. No caso de pós cerâmicos muito finos, é difícil que a etapa de consolidação por prensagem gere compactos com alta densidade de empacotamento. Certamente, isto se deve à maior presença de aglomerados advindos da maior área superficial de sistemas nanométricos [33].

Processos de aglomeração, incluindo também os de agregação, são propensos a ocorrer aos pós nanométricos, uma vez que o menor tamanho de partículas aumenta a área superficial, aumentando a energia livre relacionada à superfície. Além de alta concentração de cargas superficiais. Com o intuito de resolver tais problemas de conformação de pós nanométricos, podem ser utilizados materiais surfactantes, cominuição em meio líquido, moagem de alta energia ou uso de técnicas de ultrassom [78].

O empacotamento das partículas depende, fortemente, da distribuição do tamanho delas, assim como de sua morfologia. Quando ocorre uma distribuição larga de tamanho de partícula, normalmente, as partículas menores ocupam os espaços entre a estrutura fixada pelas partículas maiores [12].

Zheng *et al.* [79] observaram que a eficiência de compactação está diretamente relacionada à densificação do compacto (densidade a verde), que aumenta com o próprio aumento do tamanho de partículas, devido à menor área

superficial e, portanto, maior facilidade de recobrimento das partículas com os aditivos. A morfologia das partículas também altera os valores desses parâmetros. Dessa maneira, os autores concluíram que, ao adicionar partículas maiores à distribuição inicial de partículas no sistema estudado, houve maior densidade de empacotamento.

Zheng e Reed [80] realizaram um estudo do efeito do empacotamento das partículas na sinterização no estado sólido de compactos de alumina. Uma de suas conclusões consiste na afirmação de que compactos que apresentaram maior densidade a verde possuíam menores retrações lineares nos estágios iniciais e início do estágio intermediário de sinterização. Ademais, os autores constataram que para se chegar à maior densidade final é muito importante eliminar poros com tamanho maior ao raio crítico ainda na fase de conformação, uma vez que será muito difícil eliminá-los durante o processo de sinterização. Diante disso, é possível prever que muitas variáveis podem afetar a cinética de sinterização dos materiais cerâmicos.

## 2.4 Mecanismos de sinterização

Após a etapa de síntese, obtém-se os pós desejados, os quais serão conformados e processados a fim de se alcançar o produto final. A sinterização é uma etapa fundamental no processamento de materiais cerâmicos. É um tratamento térmico, em altas temperaturas, irreversível, em que a peça conformada adquire as propriedades finais desejadas [81].

É importante ressaltar que, durante a etapa de sinterização, ocorre concomitantemente, a competição entre densificação e crescimento de grãos. Pode-se afirmar que tanto os grãos quanto os poros aumentam de tamanho durante o processo, enquanto diminuem em número. O *coarsening*, termo em inglês cuja tradução significa engrossamento da microestrutura, é um fenômeno não pretendido quando almeja-se cerâmicas de alta densidade e com aplicações avançadas. Pois durante o *coarsening* há crescimento de grãos e poros, aumentando, assim, a distância para ocorrer a difusão e transporte de massa. Consequentemente, diminuindo também, a taxa de densificação [12].

A força motriz global para a sinterização é a redução de energia livre da superfície. Dois mecanismos podem gerar essa redução: aumento da área superficial e transformação da interface sólido/gás em sólido/sólido. Conseqüentemente, para os materiais em escala nanométrica (com partículas menores que 100 nm), observa-se, geralmente, maior força motriz para o processo de sinterização. Além disso, o processo de sinterização ocorre quando há transporte de massa e por meio da difusão de átomos, moléculas ou íons por caminhos definidos, chamados mecanismos de sinterização [12,33,82].

São seis os mecanismos de sinterização, conforme encontra-se esquematizado na figura 2.6. Eles podem ser divididos em mecanismos não densificantes e densificantes. A primeira subdivisão engloba mecanismos de transporte de vapor, difusão na superfície e difusão no volume (a partir da superfície). Os mecanismos densificantes englobam a difusão no contorno de grão, a difusão na rede (a partir do contorno de grão) e o fluxo viscoso. Eles são primordiais em estudos de cinética de sinterização, pois causam a retração da peça [12].

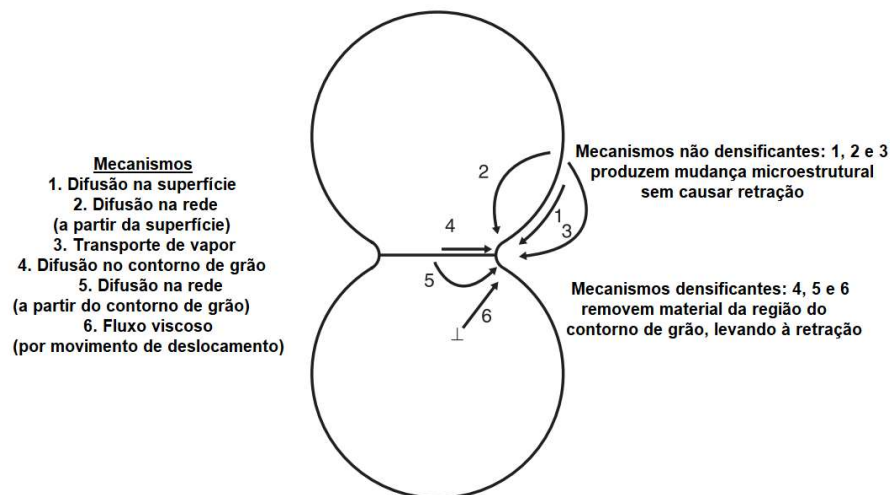


Figura 2.6 – Representação esquemática dos mecanismos de sinterização para um sistema de duas partículas. Adaptado de [12].

A fim de se obter altas densidades com controle do tamanho dos grãos, é necessário verificar a taxa de crescimento de grãos. O crescimento de grãos ocorre quando os átomos ou íons difundem de uma região para a outra dos contornos de grãos, movimentando-se de regiões com superfícies convexas

para superfícies côncavas. Logo, a força motriz para o crescimento dos grãos é o decréscimo da energia livre, com conseqüente redução da área total específica da região de contornos de grãos. Por possuírem mesma força motriz, entende-se uma forte competição entre densificação e crescimento de grãos durante a sinterização [33].

Certamente, vários parâmetros podem afetar o processo de difusão durante a sinterização de materiais cerâmicos, como tamanho de partículas, área superficial, empacotamento das partículas, temperatura, tempo de processo, densidade a verde, pressão e atmosfera circundante. Em vista disso, o controle de todas essas variáveis é necessário durante o processamento [12,82].

#### **2.4.1 Estágios da sinterização**

Na sinterização no estado sólido, a fase líquida não é formada. Dessa maneira, as interfaces sólido/vapor é substituída por apenas interfaces sólido/sólido, podendo essa substituição ocorrer em qualquer estágio da sinterização. E é esse processo que leva à densificação. Pode-se afirmar que a sinterização no estado sólido é dividida em três estágios principais: inicial, intermediário e final. Cada estágio possui mudanças geométricas importantes que o caracterizam, em que o tamanho do poro ao longo dos estágios, geralmente, vai diminuindo. Além disso, um chamado estágio 0 ou pré-inicial de sinterização pode ser considerado, uma vez que descreve o contato inicial e simultâneo entre as partículas. Neste caso, a retração linear não ultrapassa 3% e ocorre, assim, o rearranjo das partículas [33,34,83].

O estágio inicial de sinterização é caracterizado pela formação de pescoços mais estáveis e o crescimento desses pescoços entre as partículas. Além do arredondamento dos poros interconectados e pequena redução da porosidade. Em sistemas reais, as partículas possuem formatos complexos, sendo complicada a explicação do modelo, uma vez que a força motriz da sinterização é determinada pela geometria do pescoço e seu tamanho. Assim, supõe-se um modelo ideal para o estágio inicial da sinterização em que as partículas são esferas de mesmo tamanho, apenas como uma forma de

representação. Conforme representado na figura 2.7, pelo chamado modelo geométrico de duas esferas. Sendo em a) sem ocorrência de retração, com predominância de mecanismos não densificantes e b) com ocorrência de retração linear, com predominância de mecanismos densificantes. As respectivas equações cinéticas que compreendem o raio do pescoço, a área de superfície do pescoço e o volume transportado para dentro da região do pescoço. Nesse caso,  $a$  é o raio da partícula,  $x$ , o raio do pescoço,  $r$ , a curvatura do raio e  $\theta$ , o ângulo diedral, que é considerado  $180^\circ$ , sem alterar-se durante o estágio inicial [33,84].

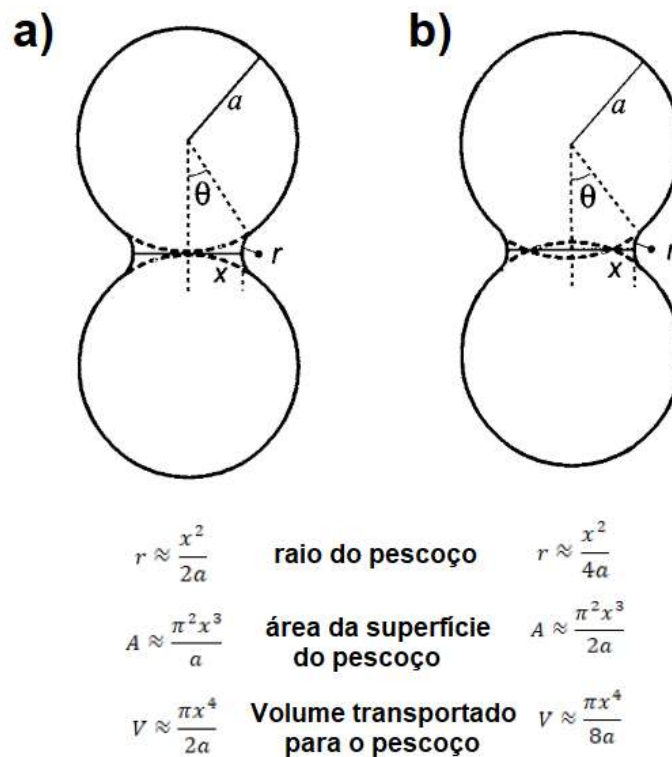


Figura 2.7 - Parâmetros geométricos do modelo geométrico de duas esferas para o estágio inicial de sinterização de partículas cristalinas, a) sem retração linear e b) com retração linear. Adaptado de [36].

Nesse sentido, pode-se afirmar que, no modelo sem retração linear, a distância entre as partículas não é alterada, mas sim é o tamanho do pescoço que aumenta conforme a sinterização ocorre. No modelo com retração linear, o pescoço também aumenta no decorrer do processo, pelo transporte de material

interparticular, que resulta na retração linear. Os mecanismos de transporte de material podem ocorrer por difusão na rede, difusão no contorno de grão, fluxo viscoso, difusão na superfície e transporte de fase vapor, conforme apresentados na figura 2.6 [84].

O estágio intermediário do processo de sinterização é caracterizado por drástica redução da porosidade, com retração dos poros interconectados. Se, eventualmente, os poros ficarem instáveis, podem surgir poros isolados. Nesse estágio ocorre também o crescimento dos grãos. A densidade teórica nesse estágio pode chegar a 90%. O estágio final de sinterização é responsável pela diminuição da porosidade residual, no qual os poros grandes podem se retrair até seu limite máximo, ou até mesmo desaparecem [33,84].

Na figura 2.8 será demonstrado o modelo de Coble, simplificando o estágio intermediário de sinterização (figura 2.8 a)). Nesse estágio, consistindo de grãos empacotados com poros em formato de cilindro, de altura  $l$ , entre as arestas dos grãos, assume-se assim, uniforme retração na direção radial. Desconsiderando o efeito das arestas, pode-se assumir a equivalência fluxo atômico com o fluxo térmico indo para a região dos poros. Como no estágio final (figura 2.8 b)), os poros já foram arredondados e retraídos, o modelo demonstra os grãos empacotados, com poros de raio  $r$  nos vértices dos grãos [84].

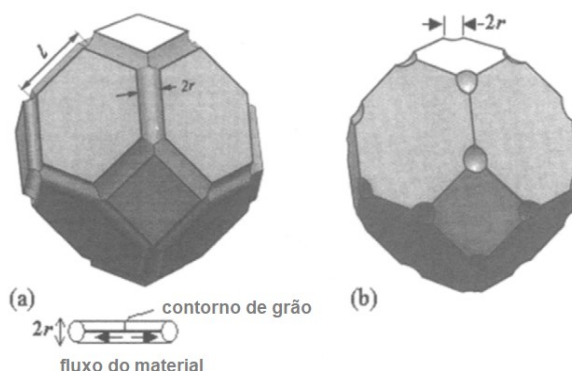


Figura 2.8 - Modelo geométrico de Coble para o a) estágio intermediário e b) final de sinterização. Adaptado de [36].

No estágio final da sinterização ocorre o crescimento dos grãos. Além disso, os poros fechados tendem a se tornar esféricos. É válido afirmar que,

neste estágio, se houverem gases aprisionados na estrutura, a eliminação de porosidade pode ser muito afetada [84].

Mediante tais diferenças significativas entre cada estágio da sinterização, é esperado que cada um possua uma cinética de densificação e crescimento de grão, apresentando diferentes características termodinâmicas como a energia de ativação para o estágio em questão, além dos mecanismos dominantes em cada etapa [83].

#### **2.4.2 Efeito do tamanho inicial de partículas na sinterização**

A redução do tamanho inicial de partículas é um parâmetro importante a ser levado em consideração nos estudos de sinterização de materiais cerâmicos, dado que a taxa de densificação é inversamente proporcional ao tamanho inicial de partículas. Assim, a diminuição do tamanho de partículas promove o aumento da taxa de densificação, o que pode acarretar também em reduções de tempo e temperatura de sinterização [12]. Além do tamanho de partículas, outros fatores podem afetar a taxa de densificação durante a sinterização de materiais cerâmicos, como a presença de fase líquida, a aplicação de pressão durante a sinterização, a presença de uma atmosfera reativa, a morfologia das partículas e a distribuição do tamanho de partículas [12,85].

A influência do tamanho inicial de partículas na cinética de sinterização convencional foi estudada para a alumina, em 1965, por Kothari [86]. O autor avaliou o efeito do tamanho de partículas e da atmosfera durante a sinterização e observou a faixa de tamanho de partículas entre 0,08-0,1; 0,2-0,3; e 0,8-1,0  $\mu\text{m}$  da alumina comercial. Concluiu, então, que a taxa de sinterização foi maior para partículas mais finas e em atmosfera de argônio, comparando-se com ar. Uma vez que o uso atmosfera de ar possui maior pressão de oxigênio que a pressão de equilíbrio para a decomposição da alumina. Kothari também observou que o coeficiente de difusão varia conforme o tamanho de partículas, visto que a força motriz é a tensão da superfície. E esse valor da tensão da superfície é inversamente proporcional ao tamanho de partículas.

Wen Yan *et al.* [87] observaram que, em cerâmicas de MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com estrutura espinélio na escala micrométrica, o tamanho inicial de partículas afetou



de forma determinante a microestrutura e a resistência mecânica. Logo, constataram que menores tamanhos de partículas geraram menores porosidades aparentes após a sinterização.

### **2.4.3 Efeito da distribuição do tamanho de partículas na sinterização**

Assim como o tamanho inicial das partículas afeta a sinterização de materiais cerâmicos, a distribuição do tamanho de partículas é outro fator importante. Alguns trabalhos reportam o efeito da distribuição do tamanho de partículas na sinterização convencional, como Ma e Lim [88]. Eles estudaram o efeito da distribuição de partículas na sinterização da alumina submicrométrica e observaram que uma distribuição de partículas mais larga gera, em um primeiro momento, maior densidade a verde dos compactos. Conseqüentemente, evidenciaram que há maior densificação das peças durante o estágio inicial da sinterização. Os autores concluíram que a distribuição mais estreita do tamanho de partículas, nesse caso, promove crescimento de grão durante o estágio intermediário, decrescendo, então, a taxa de densificação.

Ting e Lin [89] estudaram o efeito do tamanho inicial de partículas durante a sinterização da alumina. Os autores verificaram que os pós com distribuição estreita de tamanho de partículas possuem menor taxa de sinterização até o momento em que ocorre o crescimento de grãos.

## **2.5 Sinterização assistida por micro-ondas**

A energia de micro-ondas encontra-se na faixa de frequência de 0,3 GHz a 300 GHz, com comprimento de onda respectivos de 1 m a 1 mm. O uso da radiação eletromagnética na faixa de micro-ondas gera benefícios tanto para a síntese como para o processamento de materiais cerâmicos, como a possibilidade de maiores taxas de aquecimento, menores temperaturas e tempos necessários para o processo, além, da obtenção de microestruturas mais finas. Certamente, tais benefícios decorrem de uma aceleração nos mecanismos de difusão com o uso da energia de micro-ondas. Ademais, o calor é gerado de maneira mais volumétrica no material [16,19].

Os sistemas de aquecimento por micro-ondas comerciais comumente operam em frequências de 2,45 GHz e 0,915 GHz, uma vez que são as frequências de micro-ondas usualmente liberadas para o uso em aplicações industriais, científicas e médicas. Ressalta-se que a frequência de 30 GHz é liberada especialmente para fins de pesquisa científica. As principais diferenças entre as diferentes frequências se constituem no comprimento de onda, cuja maior frequência possui menor comprimento de onda (10 mm) e o tipo de válvula termiônica geradora da onda eletromagnética. Normalmente, válvulas como o mágnatron são utilizadas para operação em menores frequências, enquanto que, os girotrons, para maiores frequências [16,19].

Em altas potências, as micro-ondas são geradas pela aceleração de cargas elétricas em circuitos oscilatórios. Essas cargas criam um campo elétrico à sua volta e a corrente elétrica gera uma perturbação em forma de campo magnético. Portanto, a aceleração das cargas elétricas produz campos elétricos e magnéticos que oscilam na mesma frequência de vibração da carga [90]. Em frequências menores, como 100 MHz, os elementos geradores das ondas eletromagnéticas podem ser capacitores, tubos de vácuo, bobinas e transistores. Já em frequências maiores, o campo continua a ser gerado em capacitores, como os magnetrons e são amplificados por sistemas como cístrons e osciladores de ondas reversas, sendo usados tanto em aquecimento por micro-ondas quanto em radares de alta frequência e aplicações de comunicação por micro-ondas [91]. Um outro tubo de micro-ondas é conhecido por girotron, utilizado para amplificação e geração de energia em alta potência. Normalmente é possível obter ondas em frequências de 28 GHz a 300 GHz com esse dispositivo [92].

Durante o aquecimento convencional, os mecanismos bem conhecidos de troca de calor como a condução, convecção e radiação são os responsáveis pelo aquecimento do material. Dessa maneira, uma peça a verde submetida ao aquecimento convencional sofre altos gradientes de temperatura entre a superfície e o interior da amostra, considerando que a temperatura da vizinhança é superior à da amostra [16].

O calor gerado pelo aquecimento por micro-ondas é no nível atômico dentro do volume dos materiais. No entanto, as características de absorção da energia são determinantes na interação do material com as micro-ondas [93].

Os materiais podem interagir sob três formas principais com a energia de micro-ondas: transmitir, refletir ou absorver. Estas formas estão representadas pela figura 2.9.

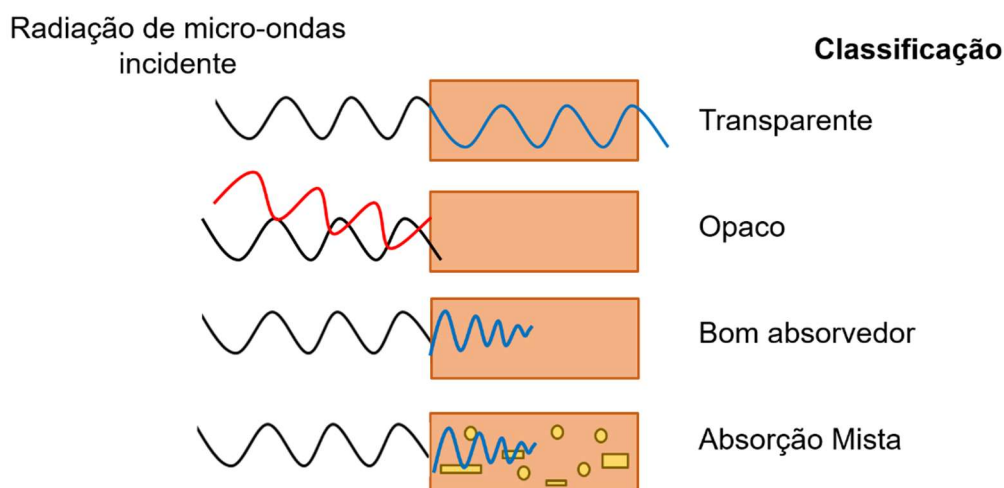


Figura 2.9 - Interação das micro-ondas com os materiais. Adaptado de [17].

No caso de materiais com baixas propriedades de absorção à radiação eletromagnética, são considerados materiais com baixos valores de perda dielétrica. A radiação incide no material e permite a total passagem da radiação sem perdas significativas de energia, sendo os materiais transparentes às micro-ondas. A maioria das cerâmicas são transparentes às micro-ondas em temperaturas ambientes. Porém, quando aquecidas acima da chamada temperatura crítica, os materiais transparentes passam a absorver a radiação de forma mais eficiente. Os materiais opacos são aqueles que refletem a radiação incidente, cujos exemplos são os metais. Já os materiais de altas perdas dielétricas são excelentes absorvedores de radiação, como o SiC, uma vez que com a incidência da radiação de micro-ondas se aquecem rapidamente. É importante evidenciar que há materiais que possuem uma absorção mista, consistindo por exemplo, de uma matriz transparente às micro-ondas (baixas perdas dielétricas) e uma fase de altas perdas dielétricas dispersa. Essa adição

de materiais absorvedores auxilia na absorção da radiação eletromagnética da matriz [94].

A tangente de perdas ou fator de perdas ( $\tan\delta$ ), pode ser definida pela equação 2.4, na qual o termo  $\varepsilon''$  é a permissividade da parte imaginária, associada à perda dielétrica efetiva do material, representando a habilidade do material aquecido a dissipar a energia de micro-ondas; e o termo  $\varepsilon'$ , a permissividade da parte real, está associada à constante dielétrica, indicando a capacidade de polarização no campo elétrico. Os valores de tangente de perdas podem variar até valores próximos a 1 [16,93,94].

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.4)$$

Os processos que levam ao aquecimento por micro-ondas envolvem a formação e rotação de dipolos elétricos ou magnéticos quando presentes. No caso de moléculas polares, elas se orientam com o campo elétrico alternado, o chamado mecanismo de polarização. Com a presença de íons ou cargas, como os elétrons, eles sofrem um movimento translacional, baseado na aplicação do campo elétrico, causando atrito e colisão das cargas presentes. Desse modo, é possível compreender que a incidência da radiação eletromagnética gera movimentos induzidos pelo campo e, justamente, essa resistência a esses movimentos gera perdas, diminuindo o campo elétrico, o que resulta no aquecimento do material [16,19,93,94]. A tangente de perdas é também mencionada como fator de dissipação ou como tempo de defasagem entre a aplicação do campo e a resposta de polarização do material [94].

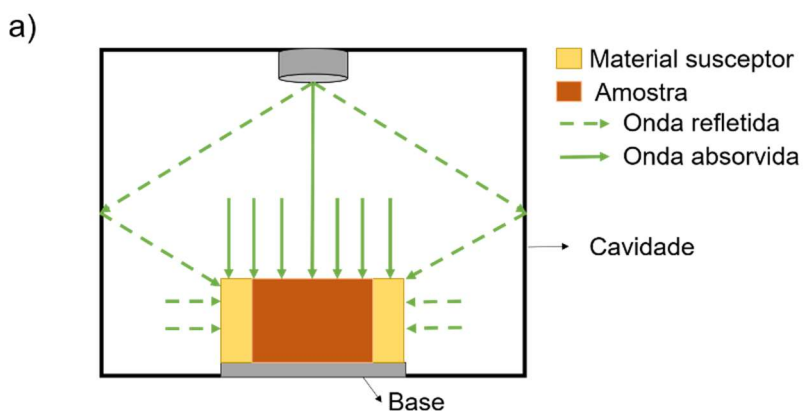
### **2.5.1 Sinterização híbrida assistida por micro-ondas a 2,45 GHz**

O aquecimento por micro-ondas pode gerar gradientes de temperatura, os quais podem ser eliminados com a utilização da técnica da sinterização híbrida. Por meio do conceito da absorção mista, na qual há uma matriz transparente às micro-ondas e uma fase dispersa de altas perdas, decorre o conceito de sinterização híbrida. Este conceito passou a ser alvo de estudos a partir dos anos 1990. Mediante o uso de um material susceptor, de altas perdas dielétricas e, desse modo, bom absorvedor da radiação, o aquecimento do material cerâmico, então transparente à radiação em temperaturas próximas à

temperatura ambiente ocorre em dois momentos. Em um primeiro, há o aquecimento do material susceptor por causa da incidência da radiação, e o aquecimento do material cerâmico de interesse, ocorre pelos mecanismos convencionais de troca de calor: condução e convecção. Quando se atinge a temperatura crítica do material cerâmico, ele passa a absorver de forma eficiente a radiação e, nesse segundo momento, ocorre o aquecimento do material de interesse pela incidência apenas da radiação eletromagnética [16,19].

Cabe evidenciar que não é somente pelo uso do material susceptor que se caracteriza o aquecimento híbrido, mas também pelo uso de outras fontes convencionais de aquecimento. Como em um forno híbrido, em que em menores temperaturas, o aquecimento ocorre de forma convencional. No instante em que se atinge a temperatura crítica do material cerâmico a ser estudado, o aquecimento ocorre pela incidência da energia de micro-ondas, dentro desse mesmo forno [95].

A figura 2.10 apresenta a representação do funcionamento da sinterização híbrida com uso de material susceptor. Na figura 2.10 a) é mostrado em detalhe o mecanismo de aquecimento e na figura 2.10 b) o aquecimento do material de interesse antes e depois da temperatura crítica.



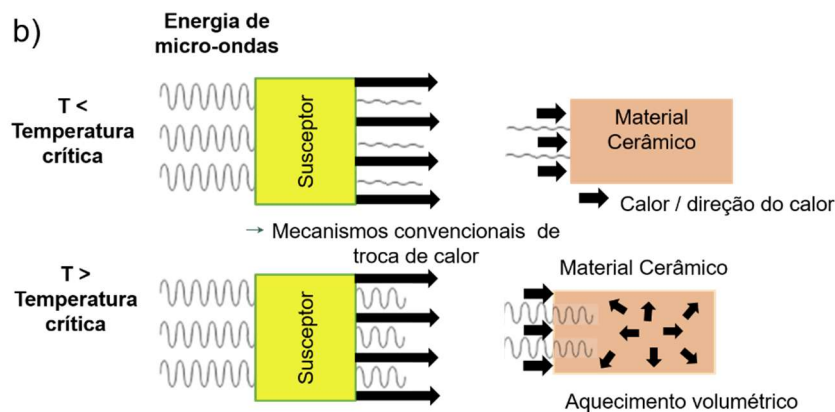


Figura 2.10 - Representação esquemática da sinterização híbrida a) com material susceptor e b) mecanismos de aquecimento antes e depois da temperatura crítica. Adaptado de [16] e [93].

A sinterização híbrida possibilita uma redução dos gradientes térmicos gerados durante o processamento de aquecimento, possibilitando a obtenção de microestruturas mais homogêneas e uniformes. Na figura 2.11 são ilustrados gráficos de gradientes térmicos quando um material é aquecido rapidamente de forma convencional, por micro-ondas e por aquecimento híbrido. Na figura,  $T_s$  é a temperatura da superfície e  $T_i$  a temperatura no interior da amostra.

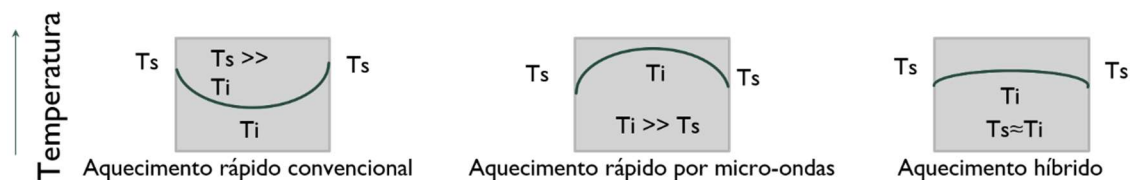


Figura 2.11 - Gradientes térmicos gerados por um aquecimento rápido convencional, aquecimento rápido por micro-ondas e aquecimento híbrido. Adaptado de [16].

É possível observar, que no caso de um rápido aquecimento convencional, a temperatura da superfície é bem superior à temperatura interna do material, resultando num gradiente térmico com curvatura positiva. Durante um rápido aquecimento por micro-ondas, a temperatura interna é superior à da superfície, gerando um gradiente térmico inverso, com curvatura negativa. Assim, o aquecimento híbrido, praticamente, habilitaria a igualação das

temperaturas no interior a na superfície do material, reduzindo os gradientes térmicos [16].

### 2.5.2 Sinterização por micro-ondas a 30 GHz

A sinterização por micro-ondas a 30 GHz, que se refere ao comprimento de onda eletromagnética de 10 mm, apresenta vantagens frente ao processamento por micro-ondas em menores frequências. Vantagens essas como menor tempo de processamento e eliminação da necessidade de aquecimento híbrido com o uso de materiais susceptores. Essa eliminação dos susceptores decorre do fato da potência absorvida pelo material ser diretamente proporcional à frequência e à tangente de perdas. Conforme a equação 2.5. Assim, materiais de baixas perdas dielétricas, até mesmo considerados transparentes à radiação, podem ser potencialmente processados por micro-ondas [16,96].

A equação 2.5 demonstra a dependência da potência absorvida ( $P_{abs}$ ) e da frequência de operação do micro-ondas [19].

$$P_{abs} = \sigma E^2 = \omega \epsilon' \tan \delta E^2 = \omega \epsilon'' \tan \delta E^2 \quad (2.5)$$

Nesta equação,  $\sigma$  é a condutividade do material,  $E$  é o campo elétrico,  $\omega$  é a frequência angular da onda,  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  representam a permissividade elétrica do material: real e imaginária, respectivamente, e  $\tan \delta$  é a tangente de perdas do material.

O uso de menor frequência altera os padrões de aquecimento das amostras cerâmicas. Assim, os chamados de pontos quentes (*hot spots*) podem levar a diferentes gradientes de temperatura e, conseqüentemente, à não uniformidade do processamento. O rápido aquecimento local pode causar trincas ou até mesmo fusão do material. O uso de menores comprimentos de onda eletromagnética, como 10 mm, reduz o problema de *hot spots*, uma vez que a distância entre os pontos de máxima intensidade da onda eletromagnética diminuem em dez vezes se comparado ao uso de frequência de 2,45 GHz (10 vezes inferior e com  $\lambda = 12$  cm). Além disso, há maior facilidade em estabelecer uma distribuição homogênea de campo eletromagnético no aplicador de ondas menores [96].

Birnboim *et al.* [97] fizeram um estudo comparativo da sinterização do ZnO, aplicando-se três diferentes frequências (2,45; 30 GHz e 83 GHz) sem o uso de outro tipo de aquecimento auxiliar ou material susceptor. Os autores monitoraram as temperaturas do interior e da superfície das amostras. Dessa maneira, observaram que em 2,45 GHz a temperatura do interior é maior do que o da superfície devido às perdas de calor para a superfície. Nas frequências de 30 e 83 GHz, a temperatura exterior é maior, especialmente em altas taxas de aquecimento, o que está associado à diminuição da profundidade de penetração da radiação eletromagnética com o aumento da frequência. Essas diferenças de gradientes térmicos entre o interior e a superfície depende de fatores como: coeficientes térmicos e dielétricos, frequência e taxa de aquecimento.

Sudiana *et al.* [98], em 2013, estudaram a densificação da alumina em fornos de micro-ondas a 30 e 300 GHz. Os autores evidenciaram o aumento de densificação na sinterização por micro-ondas a 300 GHz, comparando-se com o convencional. Nesse sentido, os autores sugeriram que a taxa de difusão em 30 GHz é maior que em 300 GHz, pois concluíram que a densificação em 30 GHz foi maior que em 300 GHz em todas as temperaturas estudadas. Ademais, constataram que os tamanhos de grão de ambos os processos foram similares nas mesmas densidades.

### **2.5.3 Efeitos não térmicos**

O grande desafio da comunidade científica que estuda o processamento dos materiais com o uso da radiação eletromagnética na faixa de micro-ondas é a compreensão da contribuição dos chamados efeitos não térmicos durante o aquecimento. É bem consolidado o entendimento dos mecanismos do aquecimento convencional advindos dos efeitos térmicos. Os efeitos não térmicos são advindos da interação do material com o campo eletromagnético.

A explicação dos efeitos ponderomotivos, que é válida para todo o espectro de frequências, foi proposta por Rybakov e Semenov [99] em 1995 e Rybakov ampliou o conceito em 2012 para os materiais cerâmicos [100]. Essa explicação é a mais aceita pela comunidade científica para a contribuição do campo elétrico durante o processamento. Rybakov e Semenov [99] observaram



que a utilização de campos eletromagnéticos de alta frequência aprimorava os processos de transporte de massa em sólidos iônicos cristalinos. De tal modo, o efeito ponderomotivo consiste na interação entre o campo elétrico aplicado com os portadores de cargas que se movimentam nos sólidos cristalinos. E não apenas a contribuição da movimentação de cargas dentro do *bulk* do material, mas também na camada próxima à superfície resulta em um transporte de massa ainda mais intenso. Vale ressaltar que, em cristais iônicos, o principal mecanismo de difusão ocorre pela presença de vacâncias. Em cristais reais, deve-se considerar especialmente a não homogeneidade da condutividade iônica, assim como o fato de que o campo elétrico aplicado induz cargas elétricas na camada superficial.

Em materiais cerâmicos, as vacâncias móveis carregam uma carga elétrica efetiva e oscilam na frequência de operação aplicada. Dessa forma, elas necessitam do processo de retificação para, assim, influenciar no processo de transporte de massa. Em materiais policristalinos, os contornos de grãos possuem fundamental importância, uma vez que funcionam como fontes de vacâncias. Além disso, eles são orientados de forma aleatória de acordo com o campo elétrico. A contribuição ponderomotiva resultante para a densificação tende a ser mais pronunciada nos estágios iniciais, decaindo com a evolução do processo. Porque no estágio inicial a superfície dos poros é mais facetada, e com a evolução do processo, ele tende a ser mais esférico. À vista disso, espera-se maior diferença da cinética de sinterização nos estágios iniciais [100].

A diminuição do tamanho de partículas também altera a intensidade dos efeitos ponderomotivos. Pode-se afirmar que, para partículas mais finas, há um maior número de regiões a sofrer empescoçamentos durante o estágio inicial da sinterização. Nesse caso, a ação dos efeitos ponderomotivos é intensificada desde o início da sinterização. Além disso, o campo elétrico que atravessa os poros e regiões entre as partículas próximas ao pescoço pode ionizar o gás circundante, aumentando a densificação, especialmente quando o tamanho inicial das partículas é menor [101,102].

Whittaker [103] estudou a interação das micro-ondas com materiais cerâmicos e quantificou os efeitos ponderomotivos. O autor concluiu que o menor

tempo de processamento com o uso das micro-ondas ocasiona consequências como mudanças na natureza da microestrutura da amostra. Além disso, pelo efeito ponderomotivo, no qual existe um aumento do transporte dos íons, há também melhora na mobilidade das vacâncias. Assim, uma força motriz adicional opera a fim de aumentar a difusão na amostra quando aquecida por micro-ondas. Com isso, há aumento de transporte das espécies carregadas, incluindo vacâncias que influenciam na cinética de reações no estado sólido.

Uma outra hipótese discutida no âmbito de contribuição não térmica é o efeito Joule local, do tipo térmico. Essa teoria foi proposta por Raj *et al.* [104] em 2011 e consiste em considerar que os contornos de grão são locais de maior perda dielétrica e maior resistência elétrica, quando comparado ao *bulk*. A incidência da radiação eletromagnética aquece preferencialmente essas regiões de contorno de grão. A maior temperatura do contorno em relação ao resto do material pode levar à retardação do crescimento de grãos e, conseqüentemente, à uma maior taxa de densificação. No entanto, esse efeito térmico, advindo da aplicação do campo eletromagnético, ainda não pode ser quantificado. Portanto, não é possível afirmar se o efeito aquecimento dos contornos é de fato considerável [105].

Em sistemas multimodais, os campos elétrico e magnético atuam conjuntamente, assim, os efeitos não térmicos advindos do emprego das micro-ondas geram uma força motriz adicional para a difusão, possuindo a componente magnética. As forças de Laplace atuam na forma de uma pressão eletromagnética [102].

As componentes elétrica e magnética da radiação eletromagnética mudam a orientação, posição e movimento dos dipolos, elétrons livres, paredes de domínios magnéticos e *spins*. Um mecanismo pode atuar sozinho ou pode ser combinado com outros. Materiais não magnéticos são afetados majoritariamente pela componente elétrica, enquanto os materiais com resposta magnética são mais afetados pela componente magnética. Os mecanismos de aquecimento de materiais magnéticos, tipicamente materiais metálicos, podem ocorrer por perdas dielétricas relacionadas à histerese, as correntes de Foucault,

à ressonância das paredes de domínios e à ressonância de *spins* eletrônicos [93].

A respeito da influência do tamanho inicial de partículas na sinterização por micro-ondas, Gamit e Chudasama [106] analisaram o efeito do tamanho do pó de partida no processamento de metais, cerâmicas e polímeros. O menor tamanho de partículas habilita maior área superficial para a absorção da radiação eletromagnética. Desse modo, a temperatura de sinterização é reduzida, melhorando propriedades como densidade e resistência mecânica.

Crane *et al.* [107] observaram que a redução de tamanho de partículas de materiais dielétricos, como a hematita, aumenta a absorção das micro-ondas pelo material, devido à maior área superficial. Entretanto, a diminuição do tamanho de partículas de materiais condutores, como o alumínio, diminui a absorção dos materiais.

Trabalhos específicos a respeito do efeito da distribuição do tamanho de partículas na sinterização assistida por micro-ondas não foram encontrados na literatura. Apesar deste efeito ser dependente das propriedades dielétricas dos materiais, espera-se que o efeito seja bem próximo ao do aquecimento convencional.

## 2.6 Cinética de sinterização

A cinética de sinterização é comumente descrita em termos da densidade do material e da retração do material em função do tempo (métodos isotérmicos) ou da temperatura (métodos não isotérmicos, como taxa de aquecimento constante) [12].

A taxa de densificação depende fortemente do tamanho de partículas. Logo, a redução desse tamanho inicial provê um método para o aumento da taxa de densificação, reduzindo tempo ou temperatura de sinterização. A equação 2.6 corrobora essa tendência, sendo  $a$  o tamanho inicial da partícula,  $T$  é a temperatura de sinterização,  $m$ , o mecanismo de sinterização,  $Q$ , a energia de ativação e  $R$  a constante universal dos gases [82].

$$m \ln \frac{a_2}{a_1} \approx \frac{Q}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.6)$$

Assim, em teoria, a redução em 10 vezes do tamanho de partículas, a temperatura de sinterização cairia na ordem de até 450 °C, considerando-se a difusão por volume ( $m=4$ ) e uma energia de ativação (Q) média de 250 kJ/mol. No entanto, em sistemas reais, percebe-se que pode haver variação nos valores de m e Q durante o processo de sinterização, o que explicaria que essa redução na temperatura não é tão drástica, conforme o esperado [12].

A energia de ativação (Q) pode ser definida como a energia mínima necessária para quebrar a barreira energética para que ocorra o início da sinterização [84,108].

Cabe ressaltar que não existem modelos específicos para o estudo da cinética de sinterização assistida por micro-ondas. Por conseguinte, a aproximação do estudo da cinética de sinterização se fundamenta nos modelos clássicos para sinterização convencional de pós cerâmicos micro e submicrométricos bem estabelecidos na literatura. É possível afirmar que, durante a sinterização, há uma forte competição entre crescimento de grãos e densificação. Logo, a cinética de sinterização pode ser dividida entre cinética de crescimento de grão e cinética de densificação.

### 2.6.1 Cinética de crescimento de grãos - modelos isotérmicos

Os modelos isotérmicos auxiliam no estudo da cinética de crescimento de grãos. Esses modelos avaliam a cinética de crescimento dos grãos em função da temperatura [33,109]. Han *et al.* [110] propuseram a equação 2.7 a ser utilizada nesse estudo isotérmico. Nesta equação, G é o tamanho médio de grão; t é o tempo;  $G_0$  o tamanho inicial do grão que, geralmente, é bem pequeno e desprezível devido ao fato de G exceder  $G_0$  em várias ordens de grandeza; n é o expoente da cinética de crescimento de grãos;  $K_0$  o fator pré-exponencial; Q equivale à energia de ativação aparente do processo; R é a constante dos gases; e, por fim, T corresponde à temperatura absoluta.

$$G^n - G_0^n = K_0 t \exp^{-\frac{Q}{RT}} \quad (2.7)$$

Cabe destacar que, em condições isotérmicas, o valor de n é estimado pela curva de  $\log(G)$  por  $\log(T)$ , e como o tamanho inicial de grão pode ser desprezado, obtém-se a equação 2.8.

$$\log\left(\frac{G^n}{t}\right) = \log(K_0) - 0,434\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (2.8)$$

A inclinação da curva, permite o cálculo da energia de ativação aparente de crescimento de grão [110,111].

Em trabalho anterior [46], foi avaliada a cinética de crescimento de grão do ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub> na sinterização assistida por micro-ondas a 2,45 GHz. Foram estudados pós nanométricos sintetizados por sol-gel e pós submicrométricos comerciais, nos quais foram calculados valores de energia de ativação e concluiu-se que pós submicrométricos necessitam de menor energia para o crescimento de grãos. Compreendeu-se que isto se deve ao fato de que a energia fornecida ao sistema nanométrico foi gasta tanto para ativar os mecanismos que favorecem a densificação quanto para o crescimento de grão. Enquanto que, nos sistemas submicrométricos, infere-se que a energia fornecida ao sistema ativou preferencialmente os mecanismos de densificação.

Han *et al.* [110] observaram a cinética de crescimento de grão do ZnO dopado com manganês em sinterização convencional. Sendo assim, avaliaram que na faixa de 1100 °C a 1300 °C foram obtidos valores de energia de ativação de crescimento de grãos na ordem de 200 kJ/mol. Para o aquecimento por micro-ondas, Gunnewiek e Kiminami [112] também estudaram o ZnO em taxas ultrarrápidas de aquecimento. Tais autores observaram a tendência de menores valores de energia de ativação para o crescimento de grãos com o aumento da taxa de aquecimento. Os valores calculados estão na faixa de 254 a 388 kJ/mol. Ademais, os autores concluíram que os efeitos não térmicos agem desde o início da sinterização.

### 2.6.2 Cinética de densificação

A cinética de densificação de um material depende diretamente dos valores de densidade instantânea e retração linear em função do tempo e temperatura [12]. A densidade instantânea ( $\rho_{ins}$ ), em g/cm<sup>3</sup>, depende das densidades a verde ( $\rho_o$ ) e teórica ( $\rho_{th}$ ) e da retração linear ( $\Delta l/l_o$ ), sabendo-se também que  $\Delta l = l - l_o$ , conforme a equação 2.9 [33].

$$\rho_{ins} = \frac{\rho_o}{\left(1 + \left(\frac{l - l_o}{l_o}\right)\right)^3 * (\rho_{th})} \quad (2.9)$$

A equação 2.9 pressupõe que a retração ocorre de forma isotrópica, ou seja, o valor porcentual de redução de todas as dimensões, teoricamente, seria igual [11,33]. Além disso, no presente trabalho, considera-se a densidade teórica da hematita  $5,265 \text{ g/cm}^3$ , de acordo com a ficha cristalográfica internacional JCPDS-ICCD, número 89-0596.

É válido evidenciar que Bykov *et al.* [4] estudaram a cinética de densificação e transformação de fase do SiC com o uso de aditivos, utilizando micro-ondas em frequência de operação de 28 GHz e 30 GHz, em sistema girotron. O método utilizado para estudo cinético foi desenvolvido pelos próprios autores, no qual leva em consideração fatores como potência absorvida pelo material, condutividade efetiva, calor específico, densidade e taxas de aquecimento e resfriamento. Bykov *et al.* concluíram que a taxa de densificação depende fortemente da taxa de transformação de fase no estágio inicial e que a radiação eletromagnética, por sua vez, não afeta a taxa da transformação. Além disso, a energia aparente do estágio inicial diminui com o aumento da frequência e, assim, maior a potência absorvida pelo material.

### 2.6.3 Modelos não isotérmicos

Os estudos de cinética de densificação são importante aliados para a compreensão do processo de sinterização. Para o estudo do estágio inicial de sinterização, o método não isotérmico de Woolfrey e Bannister [13] é amplamente utilizado em sistemas convencionais e micrométricos. O método é aplicado em condições de taxa de aquecimento constante, cuja relação entre a taxa de retração linear ( $Y=\Delta l/l_0$ ) torna possível o cálculo da energia de ativação (Q) e do mecanismo dominante (n) no estágio inicial de sinterização.

Essa relação está apresentada na equação 2.10. R é a constante dos gases, com valor de  $8,31 \text{ J/molK}$  e T é a temperatura em K. Os valores encontrados para o mecanismo dominante de sinterização no estágio inicial correspondem principalmente ao fluxo viscoso quando  $n=0$ . Quando  $n=1$  há predominância de difusão na rede e  $n=2$ , difusão no contorno de grão. Se a derivada for em função da temperatura, a equação 2.10 pode ser escrita na forma da equação 2.11, em que a é a taxa de aquecimento [13,113].

$$T^2 \frac{dY}{dt} = \frac{Q}{(n+1)R} Y \quad (2.10)$$

$$T^2 \frac{dY}{dT} = \frac{aQ}{(n+1)R} Y \quad (2.11)$$

Ao plotar o gráfico de  $T^2 dY/dT$  pela retração linear, o coeficiente angular da reta corresponde ao valor de  $aQ/(n+1)R$ .

Tebcheran *et al.* [83] preveem o estágio inicial para a região entre 6% a 10% de retração linear, correspondente à região linear do gráfico. Até 3% de retração linear, os autores estimam que sejam os primeiros instantes da sinterização, os processos de dilatação térmica e retração linear atuam juntos. Entre 3% e 6% há a região de transição, em que predomina o rearranjo estrutural.

No entanto, para a aplicação das equações 2.10 e 2.11 é preciso calcular o valor da energia de ativação e, nesse caso, a equação de Dorn é empregada. De acordo com a equação 2.12, a qual determina a energia de ativação, as taxas de retração instantâneas  $V_1$  e  $V_2$  ( $V=dY/dT$ ) são relacionadas às temperaturas  $T_1$  e  $T_2$ , as quais correspondem às temperaturas de começo e fim do estágio inicial de sinterização [13].

$$Q \approx \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (2.12)$$

Alguns autores reportaram a utilização do método não isotérmico de Woolfrey e Bannister para a determinação da energia de ativação na sinterização convencional, como Kupchak *et al.* [113]. Eles estudaram o sistema  $\text{SnO}_2:\text{ZnO}$  em taxas de 2,5, 5,0 e 10,0 °C/min e calcularam a energia de ativação no valor de 547 kJ/mol. O valor do mecanismo dominante na sinterização foi de 1,34, valor intermediário entre difusão na rede e difusão por contorno de grão. Tebcheran *et al.* [83] estudaram o  $\text{SnO}_2$  com diferentes dopagens de  $\text{MnO}_2$  com taxa de 2,5 °C/min até 1320 °C e obtiveram valores da energia de ativação na faixa de 157 a 548 kJ/mol, com mecanismo de fluxo viscoso predominante.

Costa *et al.* [114] estimaram os valores de energia de ativação pelo método não isotérmico para a ferrita Ni-Zn, com diferentes proporções de Ni e Zn. Foi utilizada taxa de aquecimento de 5 °C/min até completa densificação em 1200 °C. Por meio disso, os autores alcançaram valores de energia de ativação

do estágio inicial de sinterização na faixa de 214,61 a 242,70 kJ/mol com valor de  $n$  fora do esperado, correspondendo ao rearranjo das nanopartículas.

É importante ressaltar que ainda são reportados métodos na literatura que podem ser empregados para a análise cinética do estágio inicial, como o de Young e Cutler [115], do qual derivou o método de Woolfrey e Bannister ou ainda o modelo de Johnson [116], tornando-se um dos pioneiros a propor modelos cinéticos.

O modelo de Johnson parte do modelo de duas esferas e analisa o estágio inicial a partir da taxa de aquecimento constante. A equação 2.13 correlaciona a taxa de retração linear ( $dY/dt$ ) em função do tamanho de partícula ( $g$ ) e temperatura ( $T$ ) [113,116].  $A_0$  é uma constante que depende apenas do material e do mecanismo de sinterização,  $m$  e  $n$  são expoentes que assumem valores de  $m=1$  e  $n=0$  para fluxo viscoso,  $m=3$  e  $n=1$  para difusão por volume e de  $m=4$  e  $n=2$  para o mecanismo de difusão por contorno de grão,  $Y=dl/l_0$  é a retração linear da amostra,  $Q$  é a energia de ativação para a sinterização,  $R$  é a constante dos gases. Logo, ajustando e aplicando logaritmo para ambos os termos, se obtêm a equação 2.14.

$$\frac{dY}{dt} = A_0 \frac{1}{g^m Y^n} \frac{e^{(-\frac{Q}{RT})}}{T} \quad (2.13)$$

$$\ln\left(T \frac{dY}{dt}\right) = \frac{-Q}{R} \frac{1}{T} + \ln A_0 - m \ln g - n \ln Y \quad (2.14)$$

Os gráficos de  $\ln(TdY/dt)$  vs.  $1/T$  também fornecem informações que podem ajudar a calcular a energia de ativação.

Para o estágio intermediário da sinterização, o modelo comumente utilizado é o de taxa de aquecimento constante, isto é, o modelo de Wang e Raj [14]. O estágio intermediário é geralmente estimado na faixa de 55% a 90% de densidade relativa. As equações 2.15 e 2.16 correlacionam a taxa de densificação  $d\rho/dT$  conforme será descrita a seguir:

$$\frac{d\rho}{dT} = A \frac{e^{\frac{-Ea}{RT}}}{T} \frac{f(p)}{G^m} \left(\frac{dT}{dt}\right)^{-1} \quad (2.15)$$

$$\ln\left(T \frac{d\rho}{dT}\right) = \frac{-Ea}{RT} + \ln[f(p)] + \ln A - m \ln G - \ln\left(\frac{dT}{dt}\right) \quad (2.16)$$

Nestas equações, o  $A$  é equivalente à uma constante do processo, que independe de fatores como densidade, temperatura ou do tamanho de grão,  $R$  é



a constante dos gases,  $E_a$  é a energia de ativação do estágio intermediário de sinterização,  $f(p)$  é uma função que depende apenas da densidade relativa,  $G$  é o tamanho de grão,  $m$  é o expoente associado com o mecanismo dominante de sinterização e  $dT/dt$  é a taxa de aquecimento. Quando o  $m$  possui valor 3 significa que a difusão na rede predomina e para o valor de 4, a difusão no contorno de grão.

Wang e Raj [14] estimaram a energia de ativação da alumina pura e da alumina dopada com 5% em volume de zircônia ou titânia, entre os valores de 440 e 730 kJ/mol, no qual a alumina pura obteve a menor energia de ativação e a alumina dopada com zircônia, a maior energia de ativação. Os autores postularam que a dopagem aumenta a força de ligação na interface, dificultando a cinética de densificação. Além disso, os autores acreditam que, nesse caso, há predominância da difusão por contorno de grão. Kim *et al.* [117] estudaram o comportamento da zircônia, com pó de partida de 25 nm, durante o estágio intermediário de sinterização, considerando-o entre 60% e 85% de densidade relativa. Os autores calcularam uma energia de ativação de densificação de 698 kJ/mol e, assim, compararam com a energia de ativação de crescimento de grãos, o qual foi levemente inferior. O mecanismo previsto no estágio intermediário é a difusão no contorno de grão com deslocamento dos mesmos.

O emprego de modelos não isotérmicos para os estudos cinéticos é importante para avaliar a sinterização do material. Aliado a eles, a técnica da dilatométrica mensura as variações lineares e volumétricas dos materiais em função do tempo e temperatura. Essas variações são causadas por processos químicos ou físicos que podem ser interpretados a partir das curvas resultantes. Dessa maneira, é possível realizar esses ensaios sistemáticos para o estudo da cinética de densificação [118].

#### **2.6.4 Dilatometria assistida por micro-ondas**

O emprego da dilatométrica permite a avaliação da dilatação ou retração advindas de mudanças estruturais da amostra [118]. O advento da técnica de sinterização por micro-ondas trouxe a necessidade do desenvolvimento de dilatômetros assistidos por micro-ondas. Essa técnica é relativamente nova e

teve suas primeiras patentes de desenvolvimento publicadas em 1985 e 1992, na França e nos Estados Unidos, respectivamente [7,8]. Desse modo, esta técnica de sinterização foi desenvolvida com o objetivo de compreender melhor o comportamento da retração do sólido conformado em função do aquecimento assistido por micro-ondas, assim como dos parâmetros envolvidos nesse processo, permitindo estudos sistemáticos e reprodutíveis, além de auxiliar na análise de cinética de sinterização de materiais.

No Brasil, Ceron [11] desenvolveu o primeiro dilatômetro assistido por micro-ondas da América Latina, em 2015, no LaDProMM, coordenado pela Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ruth H. G. A. Kiminami. Na Tese do autor, um dilatômetro horizontal de contato foi acoplado a um forno micro-ondas de 2,45 GHz de frequência e potência 4,8 kW, composto por seis magnetrons.

A associação da dilatometria assistida por micro-ondas com os estudos cinéticos, utilizados para os sistemas convencionais, tem demonstrado sua eficácia na determinação dos parâmetros termodinâmicos do processamento, bem como a possibilidade de comparação dos processos convencionais e dos processos com a utilização da radiação eletromagnética.

Ceron [11] estudou o sistema de titanato de bário com ferrita de níquel-cobalto sintetizado por sol-gel, em diferentes proporções, comparando as dilatometrias convencional e assistida por micro-ondas. Observou-se que, no estudo cinético do estágio inicial da sinterização por micro-ondas a 2,45 GHz, calculada pelo método de Woolfrey e Bannister associado ao método de Dorn, foram obtidos menores valores de energia de ativação, tanto para as fases puras quanto para o compósito. Além disso, com o aumento da porcentagem da fase ferrita, a qual apresenta boa absorção da radiação, foi comprovada menores energias de ativação e diminuição da temperatura de início de retração.

Zhu *et al.* [108] estudaram a ferrita NiCuZn de tamanho inicial de 0,57  $\mu\text{m}$ , comparando os aquecimentos convencional e micro-ondas em sua cinética de densificação. Os autores utilizaram um dilatômetro de aquecimento convencional e um assistido por micro-ondas de cavidade multimodal, operando em 2,45 GHz com monitoração da retração com uma câmera com sensor de dispositivo de carga acoplada (CCD). Assim, a retração é aferida apenas pela imagem captada

pela câmera. Ademais, os autores estudaram o estágio intermediário de sinterização, considerado entre 70% a 90% de densidade relativa com o modelo de Wang e Raj. Os resultados indicaram uma diminuição em 100 a 150 kJ/mol da energia de ativação do estágio intermediário de sinterização por micro-ondas, em comparação com o aquecimento convencional.

Croquesel *et al.* [119] também realizaram um estudo sobre o estágio intermediário com o modelo de Wang e Raj, na faixa de 55% a 90% de densidade relativa para a alumina pura, em dilatômetro por aquecimento convencional e em forno micro-ondas de 2 kW de potência e cavidade monomodal operando a 2,45 GHz. Os autores, portanto, observaram que o uso da energia de micro-ondas abaixou em 120 °C o início da densificação, quando comparado ao processo convencional. Além disso, identificaram a existência de menores energias de ativação relacionadas ao estágio intermediário.

Os estudos na área da cinética de densificação, tanto no estágio inicial como no intermediário da sinterização assistida por micro-ondas, ainda são bem recentes e, por essa razão, necessitam ser ampliados, especialmente, em maiores frequências. A limitação é que, para fins científicos, apenas alguns países permitem frequências maiores. Vale destacar que, com estes fins, há um estudo feito por Link *et al.* [5] em dilatômetro assistido por micro-ondas de alta frequência (30 GHz). Os materiais analisados nesse estudo foram a zircônia nanométrica e a alumina de diferentes escalas. Os autores observaram uma diminuição em 150 °C da temperatura de densificação da zircônia submetida ao aquecimento por micro-ondas a 30 GHz comparando-se com o aquecimento convencional. Para os estudos com a alumina em escala nanométrica, houve também essa diminuição em 50 °C. A alumina submicrométrica não apresentou mudanças significativas nas temperaturas de processamento. Além disso, Link *et al.* verificaram uma diminuição de temperatura de início de retração linear com o uso da radiação por micro-ondas e, também, com o aumento da taxa de aquecimento.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização da presente tese, foram utilizados determinados materiais para a obtenção da hematita com o intuito de compor a metodologia empregada descrita a seguir. A parte experimental foi composta por duas principais etapas: I) síntese de pós de hematita com diferentes tamanhos e distribuições de partículas e II) ensaios de retração linear em função da temperatura pelo uso da técnica de dilatométrica por aquecimento convencional e assistido por micro-ondas. As caracterizações estruturais, microestruturais e físicas foram realizadas em ambas as etapas.

No primeiro momento da parte experimental, os pós cerâmicos foram sintetizados por duas rotas químicas: I) sol-gel, com o uso do ácido poliacrílico (PAA-1800) como agente quelante e II) crescimento mediado por sementes (*seeded growth*), na qual o pó de hematita, com tamanho inicial de partículas de 30 nm, previamente sintetizado por sol gel, foi usado como semente para o crescimento. Essas duas rotas foram utilizadas com o intento de avaliar, de modo mais confiável, o efeito do tamanho de partículas na cinética de sinterização durante o aquecimento convencional e assistido por micro-ondas de alta frequência (30 GHz) de pós de hematita. Adicionalmente, foi possível verificar também o efeito da distribuição do tamanho de partículas, uma vez que a rota de síntese de crescimento mediado por sementes produz uma distribuição mais estreita de partículas, quando comparada à rota química de sol-gel.

Dessa maneira, no segundo momento referente à parte experimental deste trabalho, foram realizadas as análises cinéticas de sinterização mediante o uso da técnica de dilatométrica assistida por micro-ondas de 30 GHz.

Ressalta-se que, foram realizados ensaios dilatométricos de aquecimento assistido por micro-ondas de baixa frequência (2,45 GHz) para as nanopartículas de 30 nm, com o intuito de avaliar o efeito do aquecimento híbrido e da frequência.

Para se ter um ponto de partida e de comparação, foi avaliada a técnica de dilatométrica convencional para todas as faixas de tamanho estudadas, tanto pela sinterização assistida por micro-ondas a 30 GHz quanto pela híbrida a 2,45 GHz.

### 3.1 Materiais

A tabela 3.1 apresenta os materiais utilizados na síntese sol-gel, assim como no crescimento mediado por sementes da hematita.

Tabela 3.1 - Reagentes utilizados na síntese da hematita.

Reagente	Fórmula Química	Marca	Pureza (%)
Ácido poliacrílico (PAA Mw=1800 g/mol)	(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> COOH) <sub>n</sub>	Sigma Aldrich	-
Nitrato de ferro (III) nona-hidratado	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	Merck	99
Hidróxido de amônio	NH <sub>4</sub> OH	Synth	27,0*
Ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	Synth	65,0*

\*Concentração

### 3.2 Métodos

#### 3.2.1 Síntese dos pós cerâmicos

##### 3.2.1.1 Sol-gel

A primeira rota de síntese dos pós de hematita foi realizada pelo método sol-gel, utilizando ácido poliacrílico de massa molar 1800 g/mol (PAA-1800) como agente quelante. Sabendo-se que o grau de polimerização (GP), o qual representa o número total de unidades de repetição em uma macromolécula, segue a equação 3.1. A abreviação MM, nesta equação, é a massa molar em g/mol e M<sub>Mero</sub> é a massa molar relativa a uma unidade de repetição, também em g/mol [120].

$$GP = \frac{MM}{M_{Mero}} \quad (3.1)$$

No caso do PAA-1800 o valor de M<sub>Mero</sub> é 72 g/mol, evidenciando que a unidade de repetição é C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>COOH, resultando em grau de polimerização de 25. O que indica 25 sítios ativos por macromolécula do PAA-1800, ou seja, 25 sítios onde se habilita a etapa de complexação da molécula.

Sabendo-se que o número de coordenação do raio iônico do  $\text{Fe}^{3+}$  é 6 [121], a proporção molar de agente quelante para reagente de ferro foi de 1:4. Inicialmente, o PAA-1800 foi dissolvido em água destilada. Na sequência, o nitrato de ferro ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) foi dissolvido em uma solução acidulada com 0,5 M de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) com o intuito de garantir a completa dissolução da sal de ferro. Após esta dissolução, foi adicionado hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) até pH 9,0 com o objetivo de favorecer a completa quelatação do cátion utilizado.

No momento em que se garante a estabilização do sol, ocorreu a etapa de desidratação do gel formado durante aproximadamente 48 horas a 100 °C. O xerogel obtido foi submetido a um ensaio termogravimétrico (DSC/TG) para determinar seu comportamento físico-químico em função da temperatura. Com isso foi possível estimar as condições adequadas de tratamento térmico para garantir a completa cristalização da amostra.

A fim de obter partículas em faixas de tamanhos diferenciados, foi proposto o aumento da temperatura de tratamento térmico. Assim, o xerogel foi tratado termicamente nas seguintes temperaturas: 400 °C, 600 °C, 800 °C, 1000 °C e 1200 °C durante 1 hora com taxa de aquecimento de 3 °C/min. A figura 3.1 esquematiza esse processo.

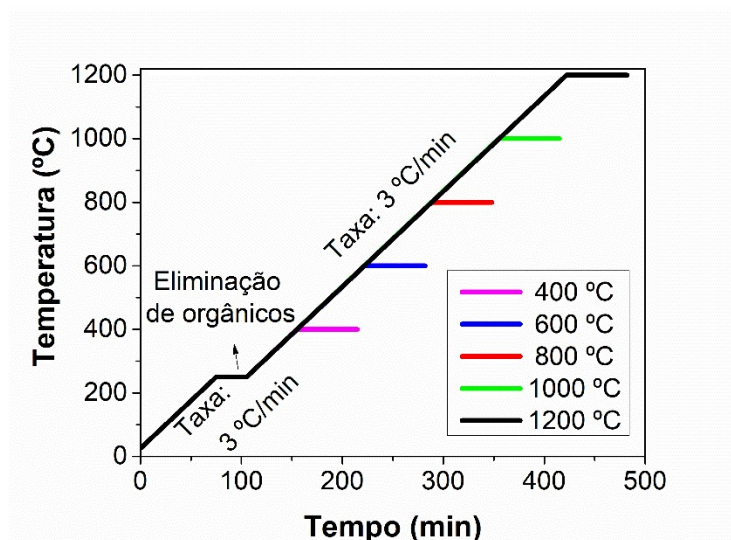


Figura 3.1 - Esquema do ciclo térmico das cinco calcinações realizadas nas sínteses da hematita. Fonte: Elaborado pela autora.

Testes preliminares com diferentes tempos de tratamento térmico em 400 °C também foram realizados, variando entre o intervalo de 1 hora e 24 horas. No entanto, esta metodologia demonstrou a obtenção apenas de pós na faixa nanométrica, mesmo com o aumento do patamar.

### **3.2.1.2 Crescimento mediado por sementes (*seeded growth*)**

Com o intuito de obter pós de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) de morfologia mais esférica e distribuição estreita do tamanho de partículas, foi utilizado o método crescimento mediado por sementes (*seeded growth*), como segunda rota de síntese.

Partículas de hematita obtidas previamente pelo método sol-gel, de tamanho médio de partícula de 30 nm, foram utilizadas como semente nas quais funcionaram como substrato de nucleação heterogênea. As sementes foram adicionadas em uma solução aquosa de nitrato de ferro ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), com concentração de 10 mmol.

Uma análise inicial de concentração de reagente de ferro revelou que essa concentração proposta favoreceu mais o crescimento, sendo um valor próximo ao de saturação do tamanho das partículas. Após a completa mistura, o pH foi elevado até pH 9,0 com hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ).

A solução foi completamente desidratada em 100 °C, durante aproximadamente 24 horas. Diferentes temperaturas de tratamento térmico foram utilizadas, de forma similar ao método sol-gel descrito anteriormente. As temperaturas utilizadas foram: 400 °C, 600 °C, 800 °C, 1000 °C e 1200 °C, durante o intervalo de 1 hora. Utilizou-se um primeiro patamar em 250 °C no período de 1 hora para eliminação total dos orgânicos e da água residual. A figura 3.1 representa essa etapa de calcinação nessa rota de síntese e a figura 3.2 apresenta um esquema da síntese mediada por sementes da hematita.



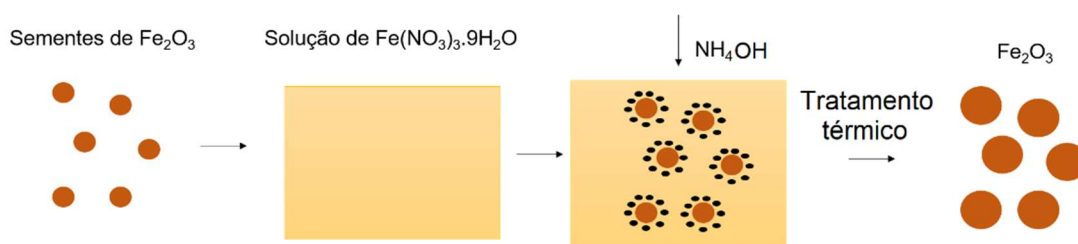
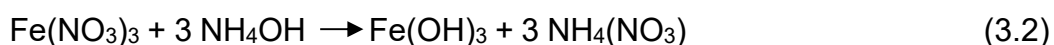


Figura 3.2 – Esquema do crescimento mediado por sementes da hematita.  
Fonte: Elaborado pela autora.

Inicialmente, a reação da solução rica em ferro com o hidróxido de amônio gerou a deposição de hidróxido de ferro ao redor das sementes de hematita, ocorrendo o crescimento das partículas em solução. Nesse primeiro momento, ocorreu a troca catiônica em meio aquoso entre o sal e a base segundo equação 3.2.



Por meio do tratamento térmico, ocorre a oxidação e a formação da fase cristalina. Nesta etapa, também ocorre o crescimento das partículas pelo processo de *Ostwald Ripening*, no qual há o crescimento das partículas maiores em detrimento das partículas menores.

### 3.2.2 Etapa de homogeneização

Os pós cerâmicos obtidos por intermédio do tratamento térmico foram desaglomerados em um almofariz de ágata e passaram por uma peneira de malha 325. Em seguida, foi realizada uma etapa de homogeneização prévia à conformação via prensagem. Essa etapa foi realizada em moinho de bolas e em meio alcóolico (álcool isopropílico,  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ), na proporção 1:1:2, ou seja, para a massa de pó foi adicionada a mesma massa de álcool isopropílico e duas vezes em massa de meios de moagem (bolas de zircônia de 2 mm de diâmetro).

A proporção de meios de moagem e material para condições otimizadas de moagem pode ser estimada pela equação 3.3, na qual  $P$  é a quantidade dos meios em kg,  $d_b$  é o peso específico dos meios em kg/L,  $V$  corresponde ao volume útil do moinho em L e  $p$  representa a taxa de ocupação aparente dos meios de moagem, visto que para condições otimizadas ocupa a faixa de 50% a 55% [33].

$$P = V \times d_b \times p \times 0,60 \quad (3.3)$$

Foram adicionados os seguintes aditivos de processamento: 4-ácido aminobenzoico (PABA), em proporção de 0,2% em massa em relação do pó de hematita, atuando como agente defloculante; e 0,5% em massa de ácido oleico, atuando como agente lubrificante. Essa mistura permaneceu no moinho por um período de 6 horas, sendo utilizada uma velocidade cujo valor se aproximava ao da velocidade crítica, conforme a equação 3.4. Nesta equação, D indica o diâmetro do frasco e d, o diâmetro dos meios de moagem, em milímetros (cm) [122].

$$V_c = \frac{423}{\sqrt{D-d}} \quad (3.4)$$

A velocidade utilizada nesse estudo foi de 174 rpm. Seguidamente, os pós foram secos com ar comprimido e constantemente agitados a fim de garantir a homogeneidade dos pós finais e, conseqüentemente, maior facilidade na etapa de prensagem.

### 3.2.3 Caracterização inicial dos pós

Os pós de hematita obtidos pelas duas rotas de síntese foram inicialmente caracterizados por difração de raios X e microscopias eletrônicas de varredura e transmissão. Foi realizada a caracterização magnética dos pós de partida, com tamanho inicial de partículas de 30 nm e 1500 nm visando analisar a resposta magnética do material.

#### 3.2.3.1 Difração de raios X (DRX)

Os diferentes pós de hematita obtidos pelas duas rotas de síntese foram inicialmente caracterizados por difração de raios X (DRX), a fim de verificar a formação e a manutenção da fase cristalina durante os diferentes tratamentos térmicos utilizados para favorecer o crescimento das partículas. Para isso, foi utilizado um difratômetro Bruker D8 Advance ECO, potência 1,0 kW (40kV x 25 mA), com uso de radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5401 \text{ \AA}$ ), com  $2\theta$  variando de  $20^\circ$  a  $80^\circ$  e passo de  $4,7^\circ/\text{min}$  em temperatura ambiente, no Laboratório de Caracterização Estrutural, na Universidade Federal de São Carlos (LCE/DEMa/UFSCar).

Os difratogramas obtidos foram analisados de forma qualitativa de acordo com as fichas cristalográficas da base de dados JCPDS-ICCD. O tamanho dos cristalitos foi calculado a partir da equação 3.5, sendo  $D$  o diâmetro de Scherrer ou tamanho do cristalito,  $k$  é o fator de correção cujo valor pode ser considerado 0,9,  $\lambda$  é o comprimento de onda utilizada, nesse caso da radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5401 \text{ \AA}$ ),  $\beta$  é a largura do pico a meia altura. Foi utilizado o pico de maior intensidade de difração, sendo seu valor em radianos e  $\theta$  é ângulo de difração, também relativo ao pico de maior intensidade e com valor em radianos.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.5)$$

### 3.2.3.2 Microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão

Análises microestruturais por meio de microscopias eletrônicas de varredura (MEV) e de transmissão (MET), foram utilizadas com o propósito de estabelecer, de forma aproximada, tanto o tamanho médio quanto a distribuição de tamanho das partículas sintetizadas.

A preparação das amostras para análise por MEV foi realizada pela dispersão dos pós de hematita em álcool isopropílico ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ), empregando um sistema de ultrassom. Em um porta amostra polido de alumínio, o pó disperso foi gotejado e, em seguida, recoberto com ouro. Para a análise, foi utilizado um MEV Phillips FEG XL30 (LCE/DEMa/UFSCar).

A amostra de hematita sintetizada por sol-gel e tratada termicamente em  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , por ser a de menor tamanho médio de partículas, também foi caracterizada por MET, a fim de estimar com maior precisão o seu tamanho médio de partículas. A preparação das amostras para análise de MET foi realizada por meio da dispersão do nanopó em álcool isopropílico ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ), utilizando o ultrassom. Em uma grade de cobre com recobrimento de filme de carbono, o pó disperso em meio alcoólico foi gotejado.

A análise foi realizada em um MET FEI TECNAI G2 S-TWIN  $\text{LaB}_6$ , do LCE/DEMa/UFSCar, obtendo-se imagens em campo claro e em campo escuro, assim como informações morfológicas mais detalhadas a respeito do nanopó.

A estimativa do tamanho médio de partícula foi realizada mediante o uso do software Image J (software de domínio público) [123, 124] por meio do método

de contagem manual de interceptos segundo a norma ASTM E112-96 (2004) [125]. Este método consiste na contagem de partículas interceptadas por uma linha traçada de magnitude previamente definida, no qual obtém-se um valor médio aproximado de tamanho de partícula. Além disso, foi realizada a mensuração de aproximadamente 200 partículas para garantir uma distribuição estatística de tamanho de partícula confiável. O cálculo de tamanho médio de partícula, assim como sua distribuição, foi obtido pelo ajuste dos histogramas de tamanho de partícula pela função *LogNormal*. Os ajustes resultaram em uma curva, conforme a equação 3.6.

$$y = y_0 + \frac{A}{\omega_x \sqrt{2\pi}} e^{\left(-\frac{\left(\ln \frac{x}{x_c}\right)^2}{2\omega^2}\right)} \quad (3.6)$$

Sendo  $y$  e  $y_0$  um parâmetro livre,  $A$ , um fator de amplitude,  $\omega_x$  a largura do pico que está associada à dispersão e  $x_c$  o ponto central do pico, correspondente ao valor de diâmetro médio das partículas.

### 3.2.3.3 Caracterização magnética

Os pós de hematita sintetizados por sol-gel e tratados termicamente em 400 °C e 1200 °C, com tamanho médio de partículas de 30 nm e 1500 nm, respectivamente, foram caracterizados em relação ao seu comportamento magnético. Por meio da obtenção das curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado ( $M \times H$ ) usando um equipamento VSM (Vibrant Sample Magnetometer), em temperatura ambiente e campo magnético aplicado na ordem de 10 a 13 kOe.

As medidas magnéticas foram realizadas no Grupo de Supercondutividade e Magnetismo, no Departamento de Física, da Universidade Federal de São Carlos (GSM/DF/UFSCar), coordenado pelo Prof. Dr. Adílson Jesus Aparecido de Oliveira.

### 3.2.4 Conformação

Para os ensaios de dilatométrica assistida por micro-ondas em alta frequência, os pós de hematita foram conformados via prensagem uniaxial. Neste processo, utilizou-se uma prensa hidráulica P O Weber, com carga de 10

kN (330 MPa) a fim de obter peças de seção quadrada com dimensões aproximadas de 3x3x10 mm.

Para os ensaios de resistividade elétrica *in situ*, durante os experimentos de dilatométrica assistida por micro-ondas em alta frequência, foram conformadas via prensagem uniaxial amostras em formato cilíndrico de aproximadamente 5,5 mm de diâmetro e 3 mm de comprimento, com carga de prensagem de 10 kN (420 MPa). As amostras utilizadas para as medidas de permissividade dielétrica na frequência de 2,45 GHz também foram conformadas via prensagem uniaxial, com carga de prensagem de 10 kN (210 MPa). Logo, foram obtidas peças de seção cilíndrica com dimensões de 7,8 mm de diâmetro e 10 mm de espessura. Essa etapa foi realizada no Instituto de Potência Pulsada e Tecnologia de Micro-ondas, do Instituto de Tecnologia de Karlsruhe (IHM/KIT).

As amostras para os ensaios de dilatométrica por aquecimento convencional e assistido por micro-ondas em 2,45 GHz foram conformadas via prensagem uniaxial; utilizando uma prensa hidráulica Schulz PHS 15t com carga de prensagem de 1 t (330 MPa) para obtenção de peças de seção quadrada com dimensões aproximadas de 3x3x10 mm. Essa etapa foi realizada no LaDProMM/DEMa/UFSCar.

### **3.2.5 Caracterização dielétrica**

As medidas de permissividade dielétrica foram realizadas em um sistema de perturbação da cavidade, sendo esta de formato retangular e frequência de ressonância de aproximadamente 2,45 GHz. O esquema representativo da montagem experimental utilizada é a mesma descrita por Soldatov *et al.* [126,127], conforme apresentado na figura 3.3. A temperatura foi registrada por um pirômetro infravermelho, focalizado na superfície da amostra. Os experimentos foram realizados partindo de temperatura ambiente até aproximadamente 730 °C.

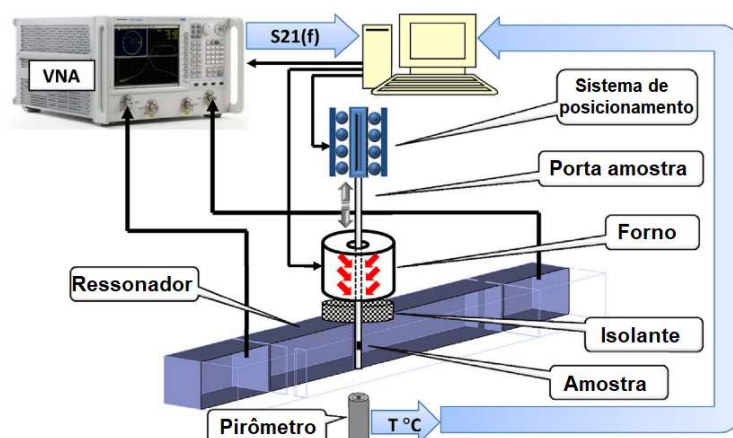


Figura 3.3 – Esquema representativo do sistema de medição da permissividade dielétrica em 2,45 GHz. Adaptado de [127].

Nestes experimentos, assume-se que o tamanho da amostra não muda durante o aquecimento. No entanto, referente aos compactos cerâmicos avaliados nesse trabalho, ocorreu significativa retração desde 670 °C e, devido a esse fato, alguns valores foram desprezados.

Dessa maneira, a amostra foi pré-aquecida em um forno tubular convencional e, então, movida para a cavidade com o intuito de que as medidas fossem aferidas. Em seguida, a amostra foi levada novamente ao forno a fim de ser pré-aquecida para a próxima temperatura, permanecendo assim até que a temperatura final fosse alcançada. Após este processo, foram medidos os pontos de maior diferença de temperatura na fase de aquecimento e, os pontos finais foram medidos durante o resfriamento livre e contínuo.

As medidas a respeito das amostras de tamanho inicial de partículas de 30 nm (sintetizadas por sol-gel) e de 70 nm (sintetizadas por crescimento mediado por sementes) foram realizadas e analisadas no IHM/KIT.

As figuras 3.4 e 3.5 ilustram, respectivamente, o procedimento experimental da síntese por sol-gel e crescimento mediado por sementes da hematita, assim como as caracterizações realizadas.

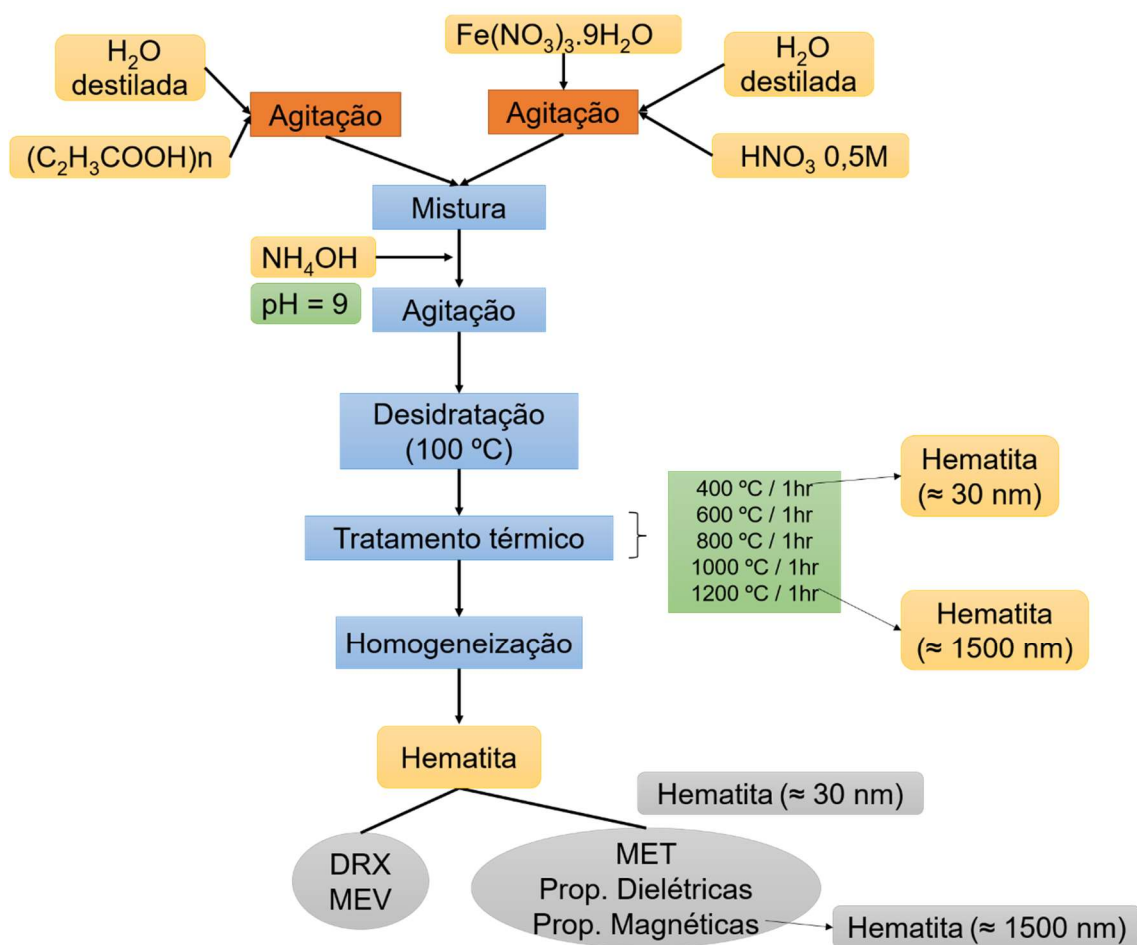


Figura 3.4 – Fluxograma do procedimento experimental da síntese da hematita por sol-gel.

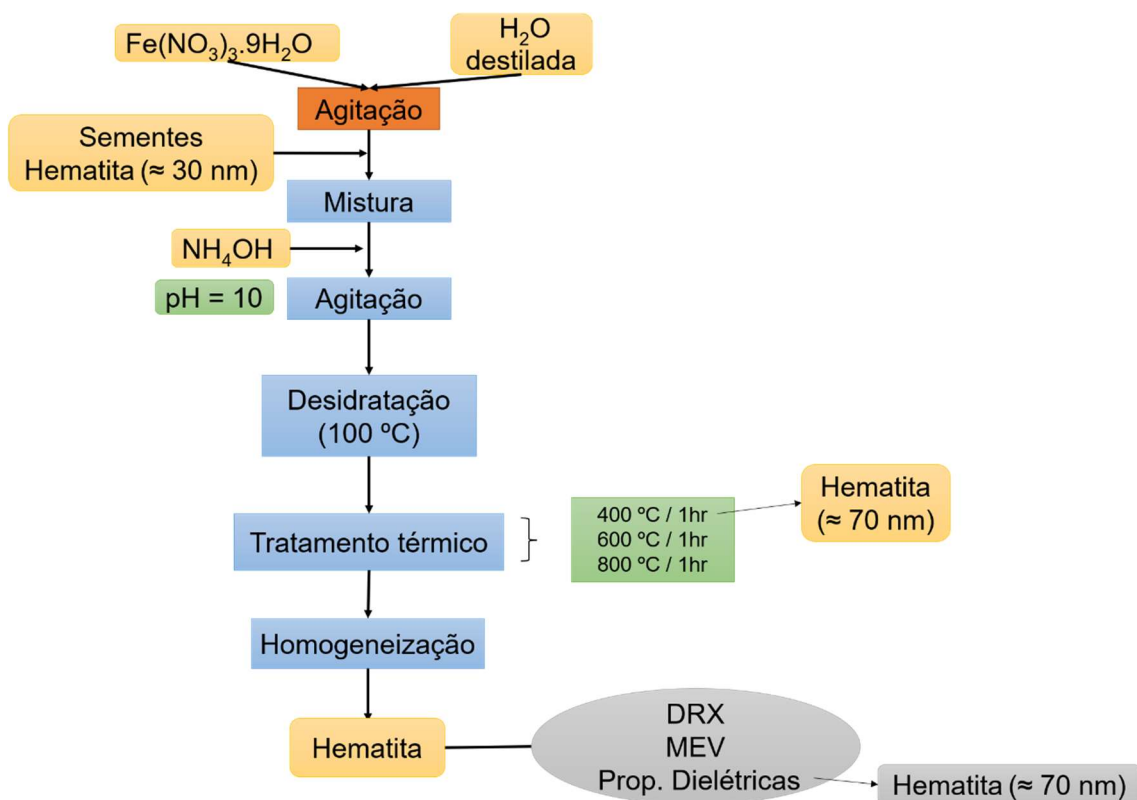


Figura 3.5 - Fluxograma do procedimento experimental da síntese da hematita por crescimento mediado por sementes.

### 3.2.6 Dilatometria assistida por micro-ondas a 30 GHz

Os ensaios de dilatometria assistida por micro-ondas de alta frequência (30 GHz), foram realizados em um sistema compacto Gyrotron, de cavidade multimodal, potência máxima de 15 kW e temperatura máxima de ensaio de 1600 °C. O sistema é composto por um dilatômetro comercial tipo L75 (Linseis, GmbH), que foi modificado para evitar o vazamento da onda milimétrica para fora do aplicador, acoplado a um forno micro-ondas, conforme descrito por Link *et al.* [5,6] e esquematizado na figura 3.6. O processo de aquecimento e resfriamento é controlado totalmente por computador. A cavidade possui formato hexagonal, uma vez que segundo estudos prévios este formato garante maior homogeneidade de distribuição do campo eletromagnético em conjunto como agitador rotacional na parte superior da cavidade [96].



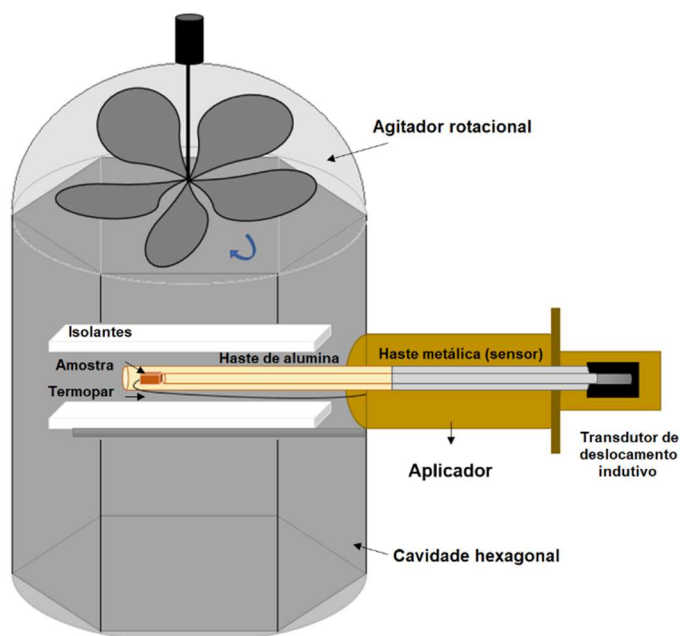


Figura 3.6 - Representação esquemática do sistema de dilatometria assistido por micro-ondas de 30 GHz. Adaptado de [5] e [6].

A medida da temperatura foi realizada usando um termopar tipo-S, cuidadosamente posicionado em uma das faces da amostra. As taxas de aquecimento utilizadas foram 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min e 20 °C/min, com temperatura final de 1200 °C e 1 minuto de patamar. Algumas amostras necessitaram de maiores temperaturas para avaliação dos estágios intermediário e final, assim, também foram utilizadas temperaturas finais de 1350 °C, para as amostras de tamanho médio inicial de partículas acima de 500 nm, obtidas por sol-gel e de 200 nm, sintetizada por crescimento mediado por sementes e 1400 °C para a amostra de 1500 nm, sintetizada por sol-gel. A tabela 3.2 sumariza essas condições. Esses ensaios foram realizados no IHM/KIT.

Tabela 3.2 – Temperatura final dos ensaios de dilatometria em função do tamanho inicial de partículas.

<b>Tipo de síntese</b>	<b>Tamanho inicial de partículas (nm)</b>	<b>Temperatura final de ensaio dilatométrico (°C)</b>
<b>Sol-gel</b>	30	1200
	70	1200
	200	1200
	500	1350
	1500	1400
<b>Crescimento mediado por sementes</b>	70	1200
	100	1200
	200	1350

### 3.2.7 Medidas da resistividade elétrica *in situ*

Ensaio de resistividade elétrica *in situ* foram realizados concomitante à dilatometria assistida por micro-ondas em 30 GHz. Desse modo, os valores de retração linear em função da temperatura foram mensurados simultaneamente aos valores de resistência elétrica (R), pelo método de quatro pontas. A resistividade elétrica ( $\rho$ ) foi calculada pela equação 3.7. Em que r é o raio da amostra cilíndrica e l, o comprimento.

$$\rho = \frac{Rr^2\pi}{l} \quad (3.7)$$

Para a medida, há dois eletrodos, posicionados nas extremidades da amostra, possibilitando a medida dos valores de resistência elétrica por um controlador PID. Conforme esquematizado na figura 3.7.

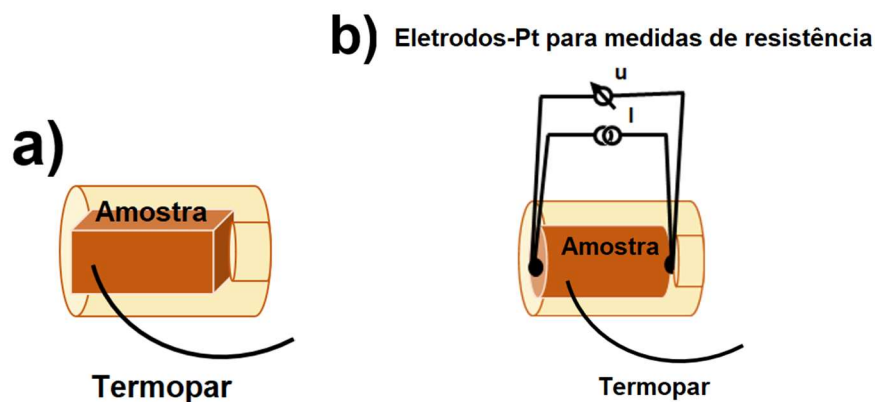


Figura 3.7 - Representações esquemáticas dos sistemas de medida de temperatura nos ensaios dilatométricos, a) utilizado o termopar tipo-S; e b) nos ensaios de resistividade elétrica *in situ*, onde além do termopar tipo-S, utiliza-se os eletrodos de prata. Adaptado de [6].

Nesse caso, o aquecimento assistido por micro-ondas em 30 GHz, foi realizado com taxa de aquecimento de 20 °C/min e a taxa de resfriamento de 13 °C/min, tempo de 1 minuto de patamar e temperaturas finais dependendo do tamanho médio das partículas de partida, tal como descrito no tópico anterior. Esses ensaios foram realizados no IHM/KIT.

### 3.2.8 Dilatometria convencional

Os ensaios de dilatometria por aquecimento convencional foram realizados em um dilatômetro horizontal de contato marca NETZSCH modelo 402C. Os parâmetros utilizados foram: taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min, com temperatura final nas mesmas condições da dilatometria por micro-ondas a 30 GHz, conforme sumarizado na tabela 3.2 apresentada anteriormente, porém, nesse caso, com 30 minutos de patamar. A utilização de maiores tempos de patamar durante dilatometria convencional deve-se à inércia térmica do forno. Dessa maneira, é garantido que a temperatura da amostra alcance a temperatura programada. A medida da temperatura foi realizada via termopar posicionado cuidadosamente próximo à amostra.

### 3.2.9 Dilatometria assistida por micro-ondas a 2,45 GHz

Pós de hematita, que foram previamente sintetizados por sol-gel e apresentaram tamanho médio de 30 nm foram conformados e submetidos a ensaios dilatométricos de aquecimento assistido por micro-ondas a 2,45 GHz. O intuito foi avaliar o efeito da frequência de micro-ondas na cinética de sinterização de nanopós de hematita. Para isso foi utilizado um dilatômetro horizontal de contato marca Linseis modelo Horizontal dilatometer platinum series L75HX1000/1600 acoplado a um forno micro-ondas de cavidade multimodal Linn MKH4.8, com frequência de operação de 2,45 GHz e potência máxima de 4,8 kW, conforme descrito por Céron [11]. O aquecimento neste sistema é do tipo híbrido, com o uso de materiais susceptores conformados em formato de L que circundam a amostra e, desenvolvidos no LaDProMM, por Menezes [128] e Céron [11]. Os parâmetros utilizados foram: taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min, com temperatura final de 1200 °C e 1 minuto de patamar. Nesse caso, a medida da temperatura ocorre por pirômetro ótico, conforme esquematizado na figura 3.8.

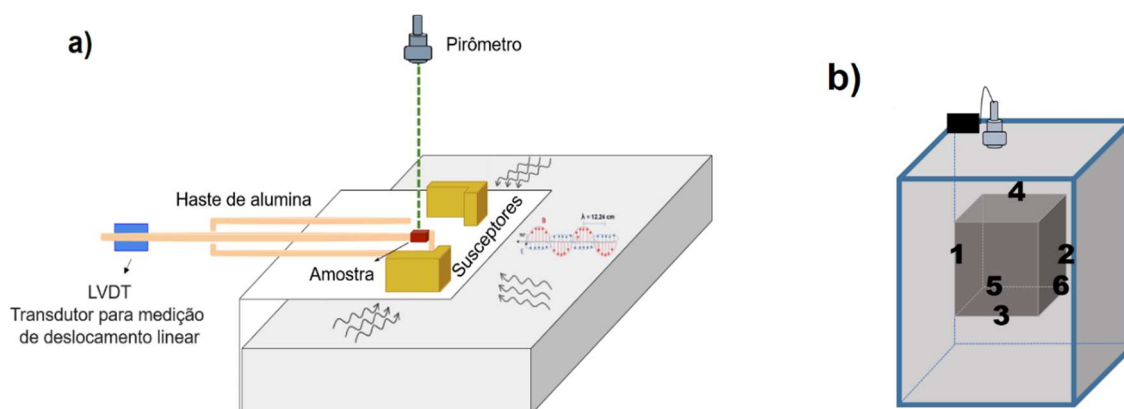


Figura 3.8 – a) Desenho esquemático do dilatômetro assistido por micro-ondas a 2,45 GHz; e b) a posição do pirômetro ótico e disposição dos magnetrons na cavidade do micro-ondas. Adaptado de [129].

Conforme observado no esquema da figura 3.8, durante o experimento garante-se que o pirômetro esteja posicionado na parte central da face superior da amostra. No esquemático estão também representados por numerais de 1 a

6 a disposição na cavidade das válvulas do tipo magnetron que geram as micro-ondas no sistema.

A análise dos resultados dos ensaios dilatométricos foi realizada pelos métodos não isotérmicos, para o estágio inicial da sinterização, o modelo de Woolfrey e Bannister e Dorn. Os dados de cinética de sinterização como energia de ativação e mecanismo dominante no estágio inicial da sinterização foram calculados. Para o estágio intermediário de sinterização, foi utilizado o método de taxa de aquecimento constante, no caso, o método de Wang e Raj, e dessa forma, os valores de energia de ativação para densificação no estágio intermediário de sinterização foram também calculados.

### **3.2.10 Caracterização das amostras sinterizadas**

#### **3.2.10.1 Densidade aparente**

Foram aferidas as densidades aparentes (DA) de todas as amostras analisadas pelas diferentes técnicas de dilatometria. Foi utilizado o método de imersão, que é baseado no princípio de Arquimedes, segundo a norma ASTM C373-88 [130]. Os corpos cerâmicos sinterizados foram mergulhados em álcool etílico por 2 minutos e foram determinados os valores de massas úmida (Mu) e imersa (Mi), em gramas. A densidade aparente (Da), em g/cm<sup>3</sup>, foi então calculada utilizando-se a equação 3.8. Sendo  $\rho_l$  é a densidade do meio líquido, no caso do álcool etílico, 0,789 g/cm<sup>3</sup>. Para os cálculos de densidade aparente relativa, considerou-se que a densidade teórica da hematita é de 5,24 g/cm<sup>3</sup>.

$$D_a = \frac{M_s}{M_u - M_i} * \rho_l \quad (3.8)$$

#### **3.2.10.2 Microscopia eletrônica de varredura**

A preparação das amostras para análise microestrutural após dilatometria assistida por micro-ondas a 30 GHz foi realizada. Ela consiste da fratura das amostras, segundo esquematizado na figura 3.9. A seta na figura indica a superfície que foi preparada e analisada no MEV.

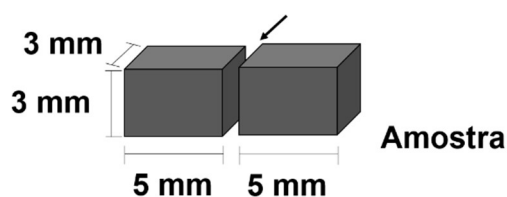


Figura 3.9 - Face fraturada (indicada pela seta), polida, lixada e tratada termicamente que foi observada pelo MEV. Fonte: Elaborado pela autora.

O próximo passo da preparação da amostra foi seu embutimento com resina fotossensível (Technovit® 2000LC). A cura da resina foi realizada em equipamento TecnoTray® CU. As amostras foram desbastadas em lixas 240 mesh, 600 mesh e 1200 mesh no equipamento Struers TegraPol-31. No mesmo equipamento as amostras foram polidas usando pasta de diamante. O desembutimento foi realizado através da imersão da resina em álcool etílico por 24 horas. As amostras passaram, então, por um ataque térmico 50 °C abaixo da temperatura máxima utilizada na dilatométrica, utilizando taxa de aquecimento de 10 °C/min, e patamar de 18 min.

As amostras foram presas em um porta amostra polido de alumínio, pintadas com um fio de tinta prata para garantir o contato elétrico entre amostra e porta amostra e, em seguida recobertas com uma camada de ouro, no equipamento Scancoat Six (Edwards). As superfícies polidas foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (HR-SEM), da Hitachi, tipo S-4800 no IHM/KIT.

A preparação das amostras para análise microestrutural por MEV da hematita sinterizada após as dilatométricas por aquecimento convencional e assistida por micro-ondas em 2,45 GHz foi similar à descrita anteriormente. Com a diferença que o embutimento das amostras fraturadas foi realizado com verniz epóxi (Ecolux – Brasilux), misturado em duas partes por um com o solvente (Ecolux – Brasilux), responsável pelo endurecimento da resina. As amostras foram desbastadas em lixas 600 mesh e 1200 mesh. Foi realizado o polimento, primeiramente em alumina 1 µm, seguida por polimento em pasta de diamante 1 µm e ¼ µm. Apesar das pequenas diferenças, a observação de superfícies polidas é garantida. Em seguida, foi realizado o tratamento térmico 50 °C abaixo da temperatura utilizada na dilatométrica. Em um porta amostras polido de

alumínio, as amostras foram coladas em fita carbono e pintadas com tinta prata, e em seguida recobertas com ouro.

As superfícies polidas e termicamente atacadas foram observadas em um MEV Phillips FEG XL30, no LCE/DEMa/UFSCar. Foram utilizados detectores de elétrons secundários, obtendo-se assim, informações topográficas, que permitiram a análise morfológica dos grãos. Com o auxílio do software Image J, foi possível estimar o tamanho médio dos grãos, pelo método de contagem manual de interceptos, segundo a norma ASTM E112-96 (2004) [125]. No mínimo 150 grãos foram contados a fim de garantir uma distribuição estatística confiável. Com esses dados foi possível avaliar a distribuição do tamanho médio dos grãos, através da construção de histogramas de tamanho de grão em função da frequência. Para determinar o tamanho médio de grãos, assim como, seus valores de dispersão os histogramas foram ajustados em uma função *LogNormal*, segundo a equação 3.9. Sendo  $y$  e  $y_0$  um parâmetro livre,  $A$ , um fator de amplitude,  $\omega_x$  a largura do pico que está associada à dispersão e  $x_c$  o ponto central do pico, que corresponde ao valor de diâmetro médio do grão.

$$y = y_0 + \frac{A}{\omega_x \sqrt{2\pi}} e^{-\left(\frac{\ln \frac{x}{x_c}}{\omega_x}\right)^2} \quad (3.9)$$

A figura 3.10 mostra uma representação do cálculo realizado pelo método de contagem manual de interceptos, assim como, a curva *LogNormal* gerada.

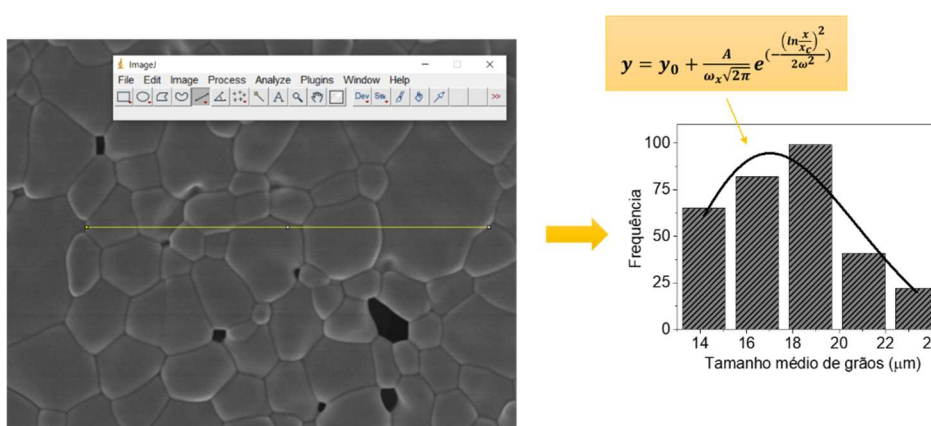


Figura 3.10 - Representação esquemática da curva de distribuição do diâmetro médio em função do número de partículas ou grãos, ajustada por uma função do tipo *LogNormal* (equação (3.5)), a partir dos dados coletados pelo Image J. Fonte: Elaborado pela autora.

### 3.2.10.3 Caracterização magnética

Cinco amostras que passaram pela dilatométrica assistida por micro-ondas a 30 GHz foram selecionadas para a caracterização magnética. Três foram previamente sintetizadas por sol-gel e duas, por crescimento mediado por sementes. Assim, sabendo-se os tamanhos médios de grãos e as densidades relativas foi possível realizar a correlação entre esses parâmetros com o comportamento magnético das amostras sinterizadas. Foram obtidas curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado ( $M \times H$ ), utilizando um magnetômetro VSM (Vibrant Sample Magnetometer), em temperatura ambiente e campo magnético aplicado na ordem de 10 kOe. As medidas foram realizadas no GSM/DF/UFSCar.

### 3.2.10.3 Difração de raios X

Para a confirmação da manutenção da fase cristalina das amostras sinterizadas de hematita, foi realizada a caracterização por difração de raios X (DRX). Todas as amostras, que foram previamente sintetizadas por sol-gel e crescimento mediado por sementes, e foram submetidas às dilatométricas por micro-ondas a 30 GHz e convencional foram analisadas.

Para isso, foi utilizado um difratômetro Bruker D8 Advance ECO, potência 1,0 kW (40kV x 25 mA), com uso de radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5401 \text{ \AA}$ ), com  $2\theta$  variando de  $20^\circ$  a  $80^\circ$  e passo de  $4,7^\circ/\text{min}$  em temperatura ambiente, no Laboratório de Caracterização Estrutural, na Universidade Federal de São Carlos (LCE/DEMa/UFSCar). Os difratogramas obtidos foram analisados de forma qualitativa de acordo com as fichas cristalográficas da base de dados JCPDS-ICCD.

O fluxograma da figura 3.11 ilustra, de forma resumida e objetiva, o procedimento experimental do processamento cerâmico e caracterizações.



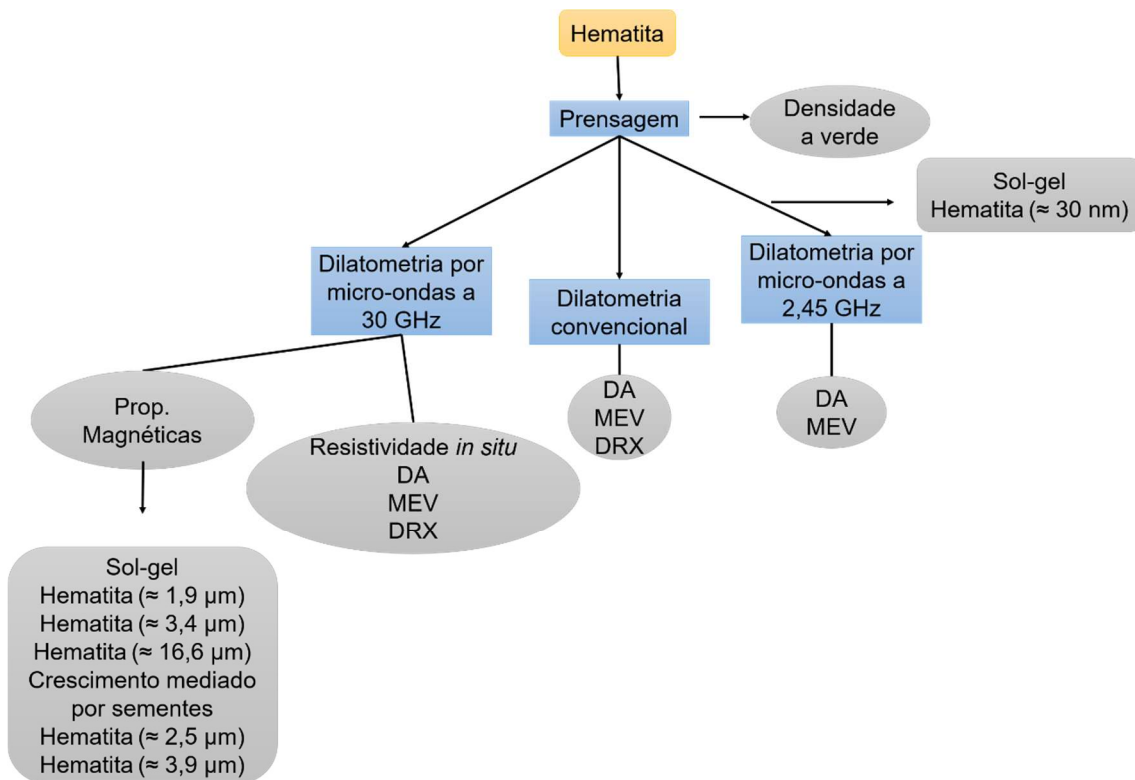


Figura 3.11 – Fluxograma dos ensaios sistemáticos de dilatometria, como processamento da hematita e suas caracterizações finais.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados da análise do efeito do tamanho e distribuição do tamanho inicial de partículas na cinética de sinterização assistida por micro-ondas de pós de hematita obtida via rotas químicas.

Esta seção foi dividida em quatro partes principais, a primeira consiste na apresentação das análises de síntese e caracterização dos pós de hematita obtidos através de dois métodos químicos: sol-gel e crescimento mediado por sementes. Serão apresentados inicialmente os estudos preliminares para se chegar nas condições otimizadas das duas rotas, a fim, de se obter maior faixa de tamanho inicial de partículas, da escala nanométrica para a escala micrométrica. A segunda parte desta seção se refere ao efeito da frequência do micro-ondas na cinética de sinterização. Para isso, nanopós de hematita com tamanho médio de partículas de  $30 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$  foram submetidos a ensaios de dilatométrica assistida por micro-ondas em 30 GHz e 2,45 GHz e, comparativamente, à dilatométrica por aquecimento convencional. A terceira parte desta seção apresenta a análise de resultados do efeito do tamanho e distribuição de tamanho inicial das partículas na cinética de sinterização assistida por micro-ondas a 30 GHz e por aquecimento convencional. Por fim, na quarta parte serão apresentados os resultados dos ensaios de resistividade elétrica *in situ* e a caracterização microestrutural final das amostras.

### 4.1 Síntese e caracterização dos pós

Com o intuito de estudar o efeito do tamanho inicial de partículas e a distribuição do tamanho das partículas na cinética de sinterização assistida por micro-ondas, foram propostas duas rotas de síntese: I) o método sol-gel, com o uso do ácido poliacrílico (PAA-1800) como agente quelante; e II) o método de crescimento por sementes (*seeded growth*), onde as sementes utilizadas no desenvolvimento deste trabalho foram os nanopós sintetizados por sol-gel, com tamanho médio de partículas de 30 nm. A partir dessas sementes, e com uma concentração de reagente de ferro circundante, foi obtida uma nova faixa de crescimento de partículas. Em ambos os casos, o controle do crescimento de

partículas foi realizado pelo uso de diferentes temperaturas de tratamento térmico. Uma observação importante, é que o crescimento mediado por sementes habilita uma distribuição mais estreita do tamanho médio de partículas, desse modo, além da observação propriamente dita do tamanho inicial médio de partículas, também foi possível avaliar o efeito da distribuição do tamanho de partículas. Desse modo, partem-se de pós de mesma procedência, com os diferentes tamanhos de partículas. As sínteses químicas foram propostas ainda com o intuito de garantir pós de alta pureza, confiáveis e com alta reprodutibilidade.

#### 4.1.1 Síntese sol-gel

##### 4.1.1.1 Estudos preliminares

Estudos prévios da síntese sol-gel da hematita nanométrica usando PAA-1800 foram realizados na dissertação de mestrado da autora [46] dessa Tese de doutorado. Na dissertação, foram sintetizados pós de hematita, de óxido de zinco e de óxido de titânio, todos na escala nanométrica. Para tanto, as condições de tratamento térmico foram previstas pela análise do DSC/TG, apresentado na figura 4.1.

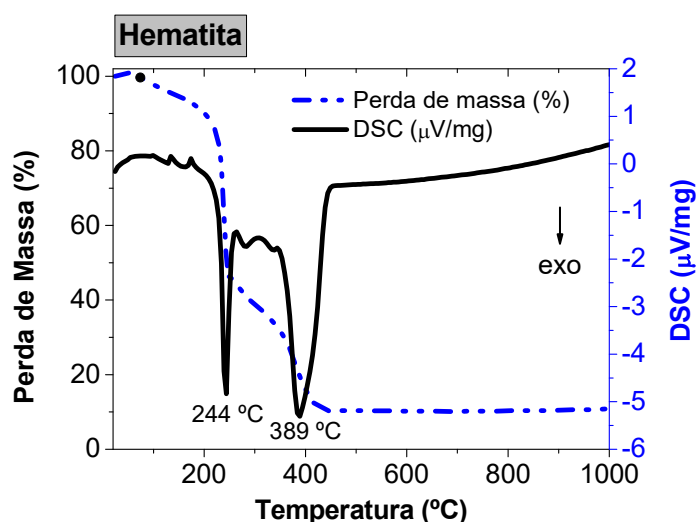


Figura 4.1 - DSC/TG do xerogel da hematita [46].

A partir da figura 4.1 é possível observar que, em temperatura próxima de 390 °C se dá a completa decomposição da fase amorfa, permitindo prever a

formação da fase cristalina a partir desta temperatura. A temperatura de tratamento térmico utilizada foi de 400 °C e, primeiramente, foi realizado um estudo inicial de tempo de tratamento térmico, com o objetivo de aumentar o tamanho inicial de partículas. Foram utilizados os tempos de patamar entre 1 hora a 24 horas e os pós obtidos foram caracterizados por DRX. As difratometrias dos pós de hematita tratados termicamente a 400 °C com os diferentes tempos de patamares são apresentadas na figura 4.2.

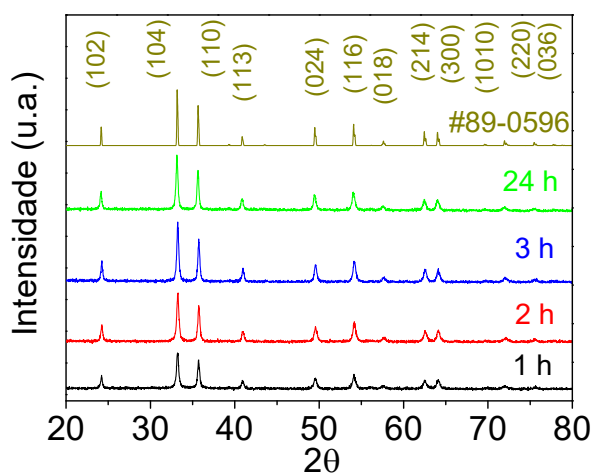


Figura 4.2 - Difratometrias de raios X dos pós de hematita sintetizados por sol-gel e tratados termicamente a 400 °C em diferentes tempos de patamar.

Todos esses dados foram comparados de acordo com a carta de número 89-0596 da base de dados JCPDS-ICDD. A análise dos difratogramas permitiu inferir que a fase hematita foi formada em todas as condições de tempo de patamar avaliados. O tamanho de cristalito foi calculado pela equação de Scherrer, para o pico de maior intensidade (104). Os valores obtidos foram 29 nm, 31 nm, 35 nm e 36 nm, para os tempos de patamar de 1 hora, 2 horas, 3 horas e 24 horas, respectivamente. O cristalito é um particulado primário e dele se derivam as partículas, assim, espera-se que o seu valor seja inferior ao valor do tamanho de partículas. O baixo aumento de tamanho de cristalito entre os tempos avaliados, fornecem indícios que o crescimento das partículas não ocorreu de forma significativa. As micrografias obtidas usando MEV para os

tempos de patamar de 1 hora e 24 horas foram realizadas e estão apresentadas na figura 4.3.

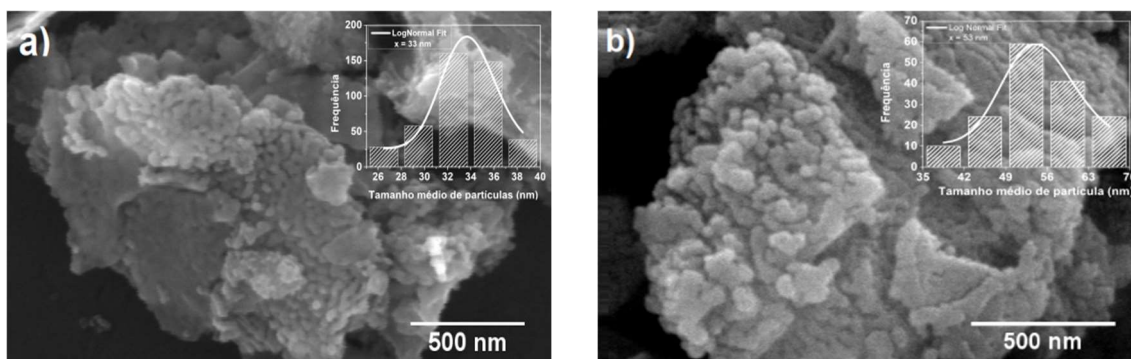


Figura 4.3 - Micrografias eletrônicas de varredura para a hematita sintetizada por sol-gel e tratadas termicamente em 400 °C durante a) 1 hora e b) 24 horas. (Histogramas *in set*).

A partir da figura 4.3 observa-se que o tamanho inicial de partícula, estimado pela análise das micrografias usando o software Image J, foi de  $33 \pm 2$  nm e  $53 \pm 5$  nm, conforme distribuição *in set* na figura 4.3. Corroborar-se um crescimento ainda dentro da escala nanométrica e, aliados aos tamanhos de cristalito calculados pelos padrões de difração, foi possível concluir que seriam necessários patamares muito longos de tratamento térmico a fim de se atingir tamanhos na faixa sub e micrométrica. No entanto, o maior gasto energético não compensaria nesse caso. Então, foi proposto o aumento da temperatura de tratamento térmico com o intuito de gerar um aumento significativo dos tamanhos iniciais de partículas.

#### 4.1.1.2 Aumento da temperatura de tratamento térmico

Como o objetivo do trabalho foi avaliar o efeito do tamanho inicial de partícula na cinética de sinterização, foi necessário avaliar uma faixa larga de tamanhos, saindo da escala nanométrica para micrométrica. Assim, para os nanopós de hematita sintetizados pelo método sol-gel, foram propostas diferentes temperaturas de tratamento térmico do xerogel: 400 °C, 600 °C, 800 °C, 1000 °C e 1200 °C, durante 1 hora, uma vez que o crescimento em maiores

tempos de patamar não foi significativo. Usou-se o tempo mínimo, de 1 hora, pois é suficiente para a formação da fase desejada.

Foram observadas diferenças de coloração dos pós obtidos, conforme aumento da temperatura de tratamento térmico, segundo apresentado na fotografia da figura 4.4.

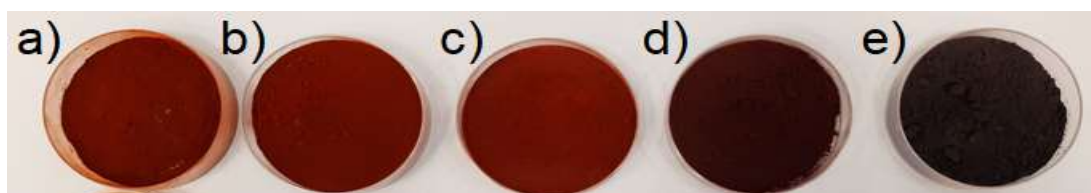


Figura 4.4 - Fotografia dos pós sintetizados por sol-gel e calcinados por 1 hora em a) 400 °C, b) 600 °C, c) 800 °C, d) 1000 °C e e) 1200 °C.

Observa-se que o pó nanométrico tem coloração avermelhada forte, típica da hematita, e com o aumento da temperatura de calcinação, e consequentemente o aumento do tamanho de partículas, a coloração tendeu a escurecer para uma tonalidade marrom e preta.

Ismunandar *et al.* [131] em 2021 sintetizaram a hematita pelo método de precipitação e variaram a temperatura de tratamento térmico entre 600 °C e 900 °C. Os autores também observaram que a coloração dos pós de hematita ficou mais escura com as maiores temperaturas de tratamento térmico em consequência da maior cristalinidade obtida, além do maior tamanho de cristalito da hematita. Os autores postularam que as diferenças de coloração da hematita advêm do tratamento térmico do material. Khoiroh *et al.* [132] também reportam que as diferentes calcinações afetam tanto o tamanho de partículas, quanto o grau de coloração dos pós de hematita.

As diferenças de coloração visuais em materiais com propriedades semicondutoras, como a hematita, estão relacionadas também com a teoria de espaçamento de bandas. O elétron pode ocupar um nível dentre os diferentes níveis de energia. E, quando a luz penetra na superfície do material, os elétrons de níveis mais baixos de energia podem ser excitados para os de maiores níveis. A distância entre esses níveis representa a energia necessária para esse salto energético. E é justamente os diferentes valores de espaçamentos de bandas que habilitam a absorção das cores do espectro da luz visível [120].

A figura 4.5 apresenta os resultados da difração por raios X (DRX) das amostras sintetizadas por sol-gel, em diferentes temperaturas de tratamento térmico.

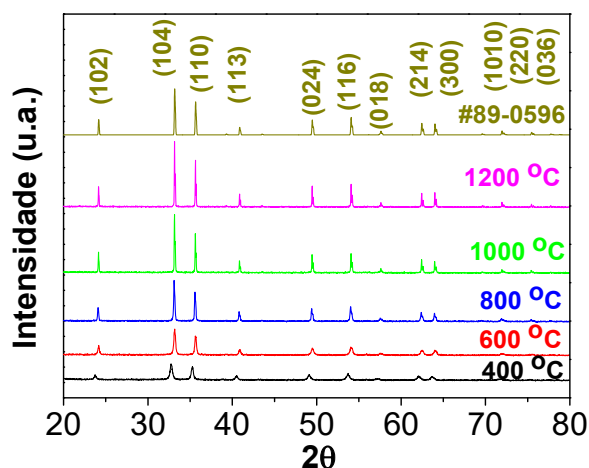


Figura 4.5 - Difratométrias de raios X dos pós de hematita sintetizados por sol-gel e tratados termicamente em diferentes temperaturas, na faixa de 400 °C a 1200 °C.

Os resultados das difratometrias de raios X demonstram que em todas as temperaturas de tratamento térmico: 400 °C, 600 °C, 800 °C, 1000 °C e 1200 °C a integridade da fase hematita foi mantida. Observa-se que com o aumento da temperatura de tratamento térmico, houve um aumento significativo na intensidade dos picos e alteração nos valores de largura e da meia altura nos picos de maior intensidade, indicando diferentes valores de tamanho de cristalito. Foram determinados tamanhos de cristalito de 29 nm, 37 nm, 50 nm, 100 nm e 140 nm, para as temperaturas de 400 °C, 600 °C, 800 °C, 1000 °C e 1200 °C, respectivamente. Obtendo-se maiores tamanhos de cristalitos com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Para estimar os parâmetros de rede foi considerada a estrutura cristalina romboédrica da hematita. Nessa estrutura, lâminas de octaedros compartilham arestas, com dois terços dos sítios ocupados pelo cátion  $\text{Fe}^{+3}$  e o restante regularmente arranjado, formando anéis hexagonais de octaedros [24]. De acordo com o padrão de difração, a distância interplanar ( $d_{hkl}$ ) pode ser calculada pela equação 4.1 [120].



$$\frac{1}{(d_{hkl})^2} = \frac{(h^2+k^2+l^2)((\sin \alpha)^2)+2(hk+kl+hl)((\cos \alpha)^2-(\cos \alpha)^2)}{a^2(1-3((\cos \alpha)^2)+2(\cos \alpha)^3)} \quad (4.1)$$

A distância interplanar relacionada ao pico principal  $d_{104}$  foi calculada em 0,3639 Å. O parâmetro de rede foi estimado em  $a = 5,0339$  Å, com densidade de cela unitária de  $5,27 \text{ g/cm}^3$ . Esses valores foram bem próximos aos reportados na base de dados da hematita onde  $a = 5,0356$  Å e densidade de  $5,265 \text{ g/cm}^3$ . Todos esses dados foram comparados de acordo com a carta de número 89-0596 da base de dados JCPDS-ICDD.

Os pós de hematita foram analisados por microscopia eletrônica de varredura para avaliar a morfologia e o tamanho das partículas. Os resultados dessa análise estão apresentados na figura 4.6.

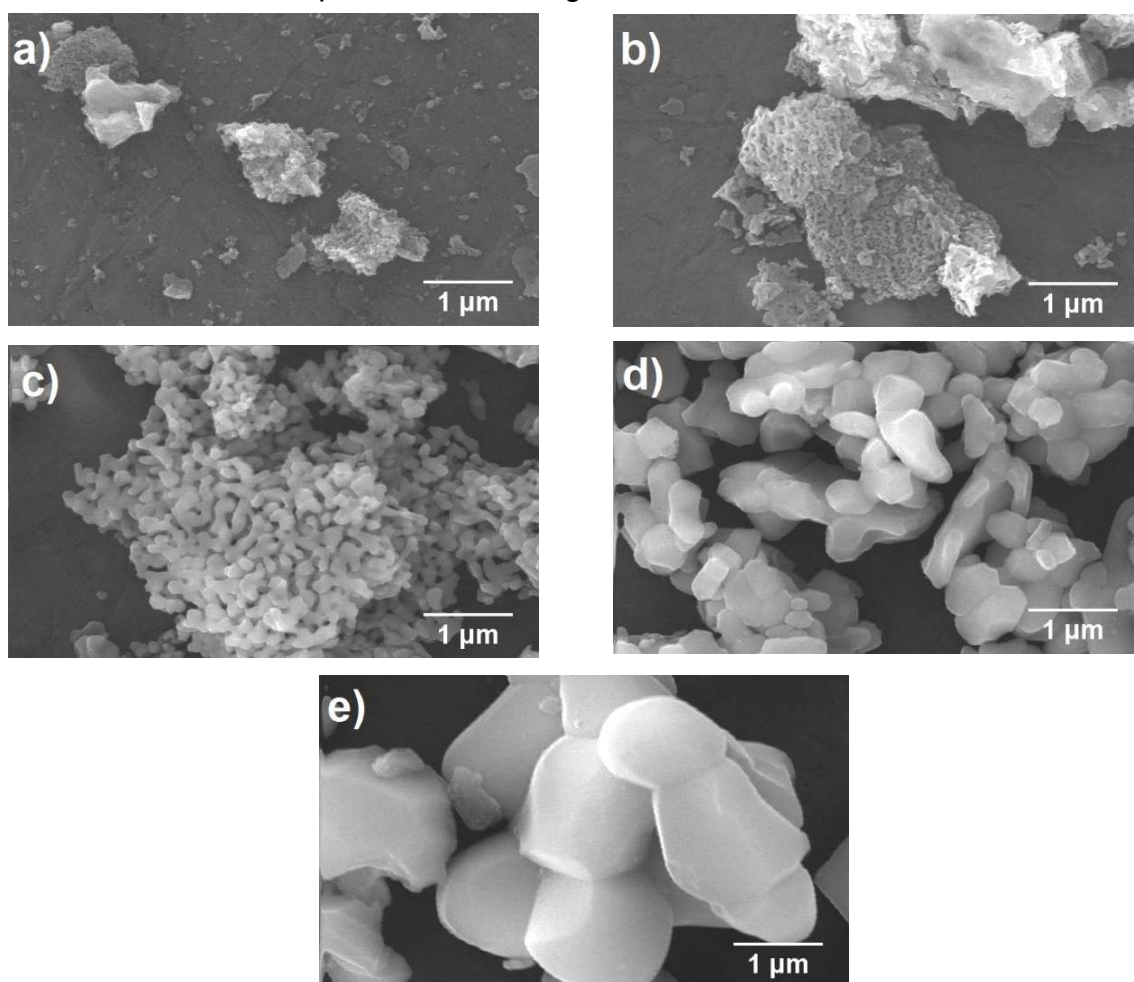


Figura 4.6 - Microscopia eletrônica de varredura dos pós de hematita obtidos a partir do xerogel tratado termicamente em diferentes temperaturas: a) 400 °C, b) 600 °C, c) 800 °C, d) 1000 °C e e) 1200 °C durante 1 hora de patamar.

A partir desses resultados foi possível observar o aumento do tamanho das partículas com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Os pós mais finos apresentaram maior grau de aglomeração, como era esperado. Ao aumentar a temperatura e, conseqüentemente, o tamanho inicial de partículas, a morfologia das partículas ficou aparentemente mais facetada.

Como o objetivo desta tese também é avaliar o efeito da distribuição do tamanho de partículas na cinética de sinterização, os histogramas de distribuição de tamanhos foram determinados. Esses histogramas estão apresentados na figura 4.7.

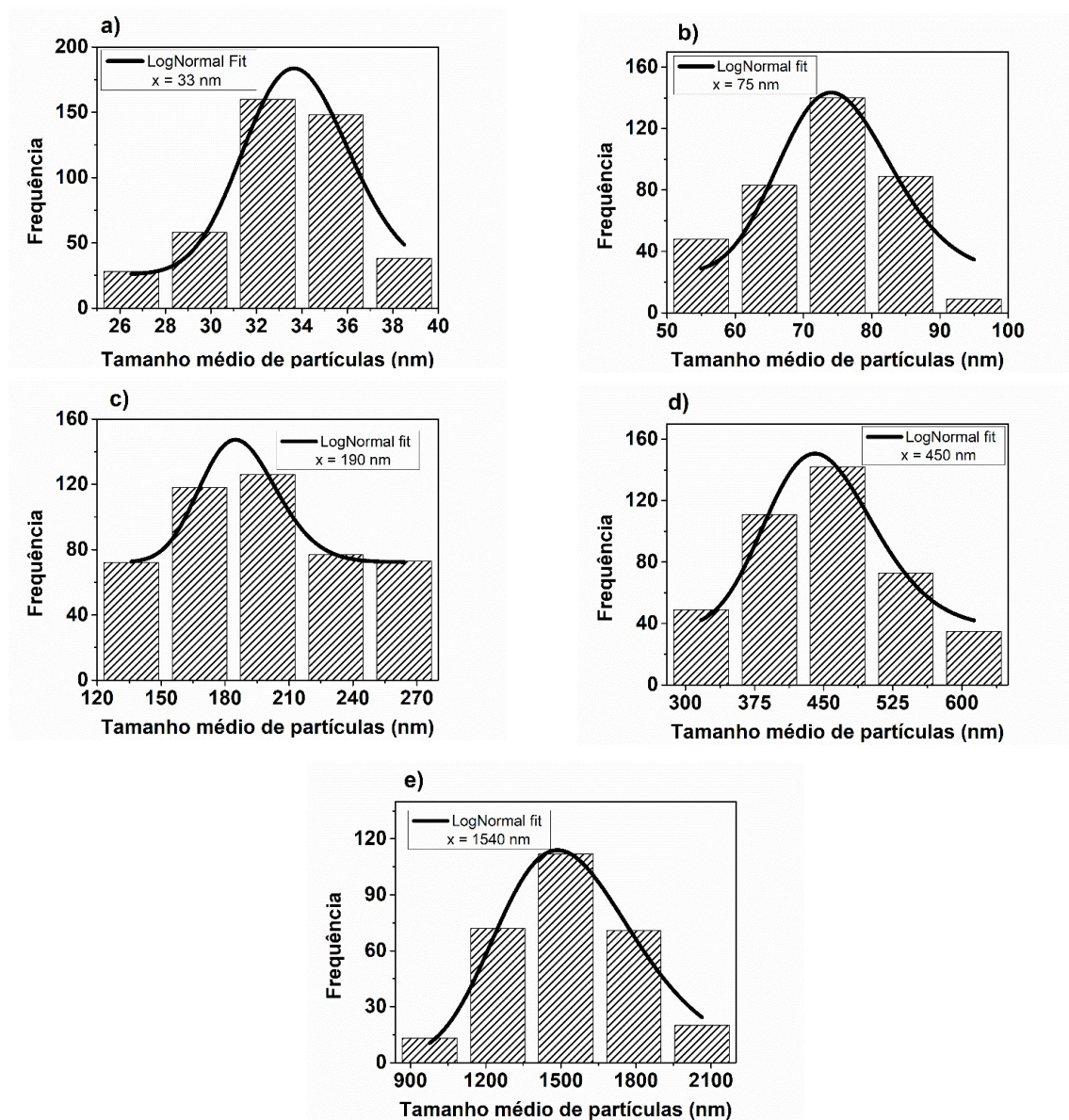


Figura 4.7 - Histogramas de distribuição do tamanho médio de partículas dos pós de hematita sintetizados por sol-gel e tratados termicamente a diferentes temperaturas: a) 400 °C, b) 600 °C, c) 800 °C, d) 1000 °C e e) 1200 °C com 1 hora de patamar.

As diferentes temperaturas de tratamento térmico do xerogel promoveram diferentes tamanhos médios de partículas, conforme o esperado e uma distribuição larga de partículas em cada amostra. Os valores estimados de tamanhos médios de partículas foram 33 nm, 75 nm, 190 nm, 450 nm e 1540 nm referentes às temperaturas de 400 °C, 600 °C, 800 °C, 1000 °C e 1200 °C, respectivamente, conforme apresentado na tabela 4.1. Por se tratar de valores estimados e calculados por valores médios, foi utilizada a aproximação de 30 nm, 70 nm, 200 nm, 500 nm e 1500 nm, respectivamente, conforme também apresentado na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Tamanho médio de partículas em função da temperatura de tratamento térmico do xerogel durante a síntese sol-gel da hematita.

<b>Temperatura de calcinação (°C)</b>	<b>Tamanho médio de partículas (nm)</b>	<b>Aproximação dos valores (nm)</b>
400	32 ± 2	30
600	75 ± 8	70
800	190 ± 20	200
1000	450 ± 42	500
1200	1540 ± 168	1500

Vale a pena destacar alguns resultados reportados na literatura com relação ao efeito de diferentes temperaturas de tratamentos térmicos e algumas propriedades intrínsecas da hematita. Ramya *et al.* [20] reportaram o efeito da temperatura de tratamento térmico como foco nas propriedades elétricas. Os autores trataram termicamente o xerogel para obter a hematita pelo método solvotermal em 400 °C, 500 °C, 600 °C e 700 °C e reportaram a diminuição tanto dos valores de porosidade, calculados a partir das imagens de microscopia, quanto do valor calculado de tangente de perdas ( $\tan\delta$ ) com o aumento da

temperatura de tratamento térmico, em frequência de 1 kHz e temperatura de ensaio de 40 °C. Gawali *et al.* [133] realizaram um estudo da dependência da temperatura para nanopartículas de óxido de ferro sintetizadas por sol-gel com ácido oxálico e nitrato de ferro. O material foi calcinado na faixa de 400 °C a 800 °C. O cálculo do tamanho de cristalito por inferência de Scherrer demonstrou o aumento de 52 nm para 67 nm com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Em toda a faixa de temperatura os autores reportaram alta cristalinidade dos pós de hematita.

O pó de hematita com menor tamanho médio de partículas (30 nm) foi caracterizado por MET. O interesse dessa caracterização foi pela utilização desse material como semente na rota de crescimento mediado por sementes, que será posteriormente apresentado. A figura 4.8 apresenta as imagens de MET desse material.

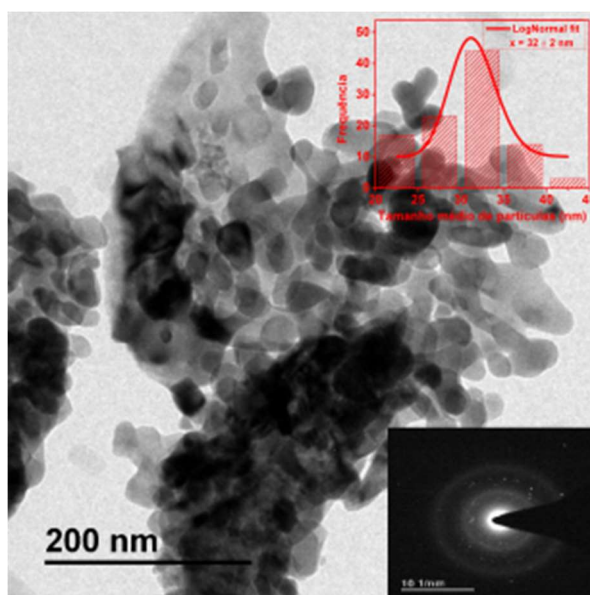


Figura 4.8 - Micrografia eletrônica de transmissão da hematita sintetizada por sol-gel em 400 °C com histograma e padrão de difração (*in set*).

O cálculo do tamanho médio de partículas foi bem similar ao observado pela micrografia obtida por MEV (figura 4.6 a)), corroborando um tamanho médio de partículas de aproximadamente 30 nm. A partir da micrografia é possível observar que as nanopartículas possuem formato esférico e relativamente homogêneo. Um elevado estado de aglomeração também foi observado, uma

vez que se trata de nanopós, e há maior energia superficial envolvida. Essa aglomeração também pode estar associada ao método de síntese. O padrão de difração de elétrons, também apresentado na figura 4.8, confirma a alta cristalinidade da amostra, conforme já esperado, após observação dos padrões de difração de raios X, apresentados anteriormente na figura 4.5.

Para avaliar o efeito magnético da hematita sintetizada por sol-gel, duas amostras foram estudadas a de menor tamanho médio de partículas (30 nm) e de maior (1500 nm). A figura 4.9 apresenta os resultados das curvas de magnetização,  $M$  em emu/g, em função do campo magnético aplicado,  $H$  em kOe. Das curvas de magnetização podemos observar um comportamento paramagnético dos pós de hematita, uma vez que os valores de magnetização máxima medida para ambos os pós estão na ordem de 0,43 – 0,56 emu/g, valores de magnetização muito baixos. Esse comportamento paramagnético significa que o material possui momentos magnéticos intrínsecos não interagentes entre si, onde os dipolos magnéticos se alinham com a aplicação do campo magnético externo e na ausência de campo magnético externo a magnetização total é nula [120].

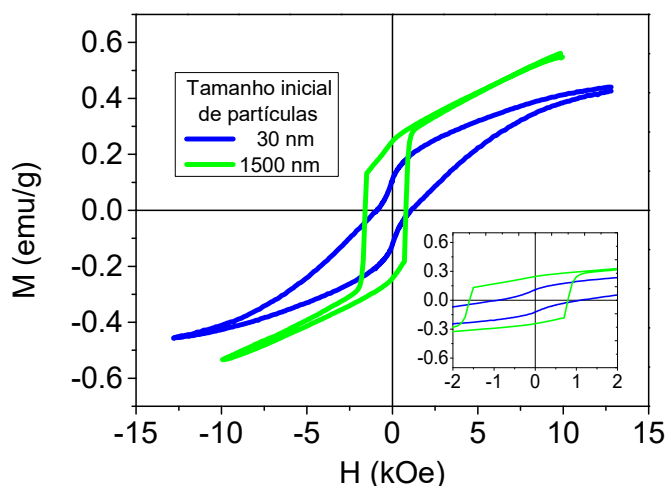


Figura 4.9 - Gráfico de  $M \times H$  da hematita com tamanho médio de partícula de 30 nm e 1500 nm.

O valor observado de magnetização de remanência é relativamente baixo, bem próximo de zero, indicando essa ausência de magnetização na ausência do

campo aplicado. Os valores observados são de 0,12 emu/g e 0,24 emu/g, para o nanopó de 30 nm e para o pó de 1500 nm, respectivamente. O valor da coercividade é de  $\pm 0,8$  kOe e  $\pm 1,6$  kOe, que indica a facilidade de reduzir a magnetização do material em questão para zero. Esses valores discutidos estão resumidos na tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Propriedades magnéticas do pó de hematita com tamanho médio de partículas de 30 e 1500 nm.

<b>Tamanho inicial de partículas (nm)</b>	<b>Magnetização de saturação (emu/g)</b>	<b>Magnetização de remanência (emu/g)</b>	<b>Coercividade (kOe)</b>
<b>30</b>	0,43	0,12	$\pm 0,8$
<b>1500</b>	0,56	0,24	$\pm 1,6$

Além disso, observou-se que a hematita nanométrica (30 nm) apresentou durante a curva de histerese um comportamento do tipo “cintura de vespa”, que consiste em mudanças acentuadas na magnetização do material perto de valores do campo magnético aplicado. Esse tipo de comportamento é comum em sistemas multifásicos, mas também em sistemas monofásicos, conforme reportado na literatura [134]. Além disso, Lee *et al.* [135] observaram que esse comportamento “cintura de vespa” diminuía com o aumento da distância entre as partículas, assim, concluíram que esse efeito pode estar atrelado também à interação entre as nanopartículas [134,135].

Os pós de hematita com diferentes tamanhos médios de partículas variando de 30 nm até 1500 nm, e com distribuição larga de partículas foram sintetizadas com sucesso a partir da rota química sol-gel. Visando sintetizar nanopartículas com distribuição mais estreita desse tamanho, foi escolhida a rota de crescimento de cristais mediado por sementes.

#### **4.1.2 Crescimento mediado por sementes**

##### **4.1.2.1 Estudos preliminares**

Pós de hematita foram obtidos usando o método de crescimento mediado por sementes como segunda rota de síntese, utilizando o nanopó de 30 nm,

obtido por sol-gel, como sementes do processo. Estudos preliminares das diferentes variáveis envolvidas na síntese foi realizado. As principais variáveis em questão analisadas foram: quantidade de sementes, concentração ideal do reagente de ferro, temperatura e tempo de tratamento térmico.

#### 4.1.2.1.1 Quantidade de sementes

Inicialmente foi avaliado o efeito da quantidade de sementes no crescimento das partículas. Nesse caso houve necessidade da elevação do pH da mistura, e secagem a 100 °C antes do tratamento térmico a 400 °C por 1 hora, a fim de obter a fase cristalina da hematita. Foi utilizado o nanopó de hematita de 30 nm como sementes variando de 0,25 g, 0,50 g e 1,0 g de massa das sementes na sua síntese. Após a síntese, as amostras foram analisadas por MEV para avaliação do tamanho médio das partículas obtidas. A figura 4.10 apresenta as micrografias dos nanopós de hematita variando a concentração em massa de sementes de 30 nm durante a síntese.

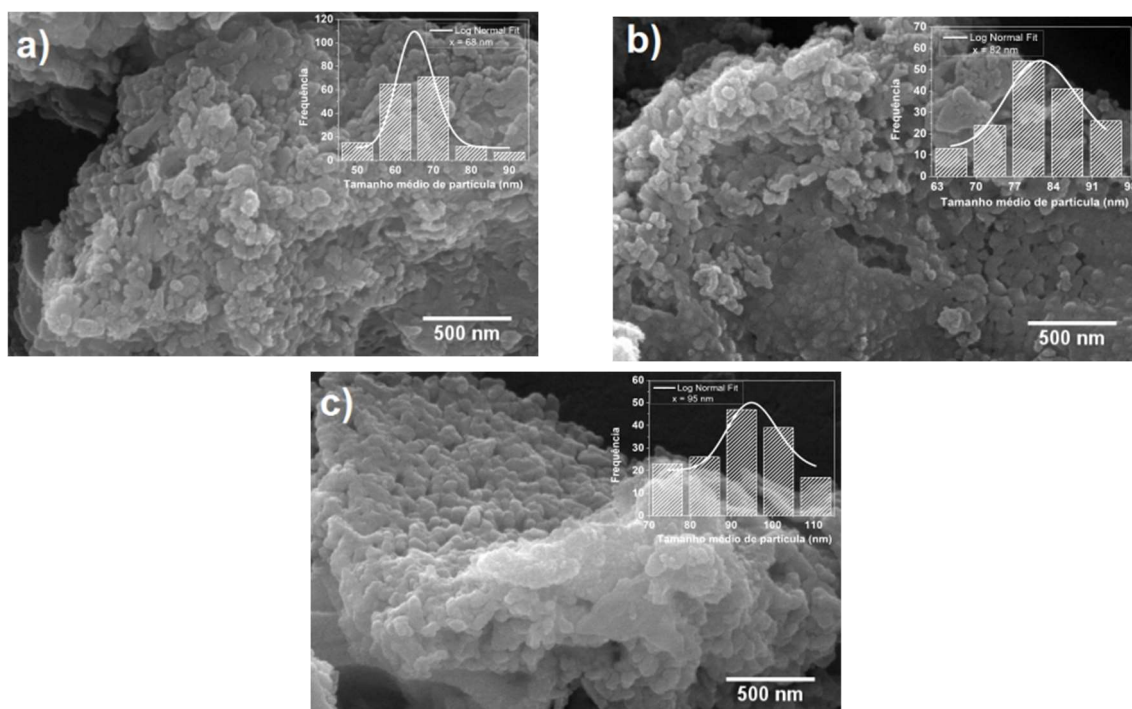


Figura 4.10 - Micrografias MEV dos pós obtidos durante a síntese mediada por sementes com diferentes concentrações em massa de sementes: a) 0,25 g; b) 0,50 g e c) 1,00 g (histogramas *in set*), após tratamento térmico a 400 °C por 1 hora.

Pela análise da figura 4.10, foi possível perceber o leve aumento do tamanho médio de partículas com o aumento da concentração em massa de sementes, assim como, uma microestrutura mais homogênea no caso da concentração de 1,0 grama quando comparada com as outras concentrações avaliadas. A tabela 4.3 apresenta os valores de tamanho médio de partículas, estimados pelo uso do software Image J.

Tabela 4.3 - Tamanho médio das partículas em função do aumento da quantidade em massa das sementes durante síntese por crescimento mediado por sementes.

<b>Massa de sementes Hematita (30 nm) (g)</b>	<b>Tamanho médio das partículas (nm)</b>
0,25	68 ± 8
0,50	79 ± 9
1,00	85 ± 9

Foram observados tamanhos médios de partículas na faixa de 70 nm a 85 nm. A figura 4.11 apresenta a tendência de crescimento das partículas com o aumento da quantidade mássica de sementes. Como pode se perceber, houve pouco aumento do tamanho médio das partículas, ficando todas inferiores a 100 nm.

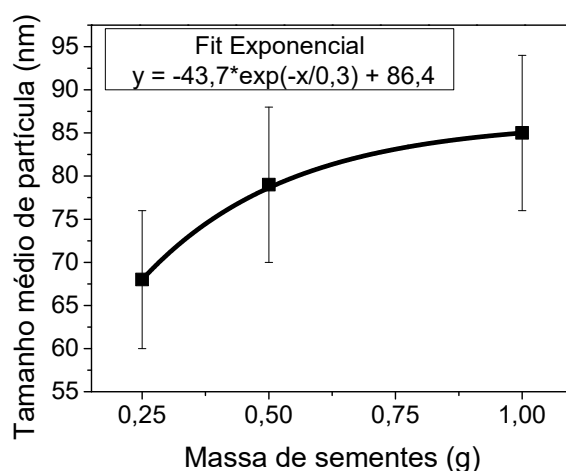


Figura 4.11 - Crescimento do tamanho médio inicial de partículas com o aumento de sementes.



Assim, essa primeira variável avaliada, de aumento da concentração em massa de sementes, não se mostrou satisfatória em aumentar de forma significativa o tamanho inicial médio das partículas, uma vez que em todos os casos, se atingiu uma saturação rápida. A equação que representa o crescimento por essa rota é do tipo exponencial decrescente. Então, usou-se a quantidade de 1,0 g como ideal para a continuidade da síntese mediada por sementes.

#### **4.1.2.1.2 Concentração do reagente de ferro**

Sabe-se que existe uma concentração de saturação, onde a partir desse valor, não há mais um crescimento exponencial, mas tangencial, chamado de limite crítico de saturação, conforme teoria de LaMer [73,74]. Assim, existe uma concentração de saturação do reagente onde se espera prover um maior crescimento no tamanho médio de partículas de pós cerâmicos. Fouad *et al.* [53] reportaram a obtenção de diferentes tamanhos de partículas da hematita com o aumento da concentração do precursor sulfato de ferro durante a síntese por precipitação. Essa ideia foi adotada para a continuidade do estudo.

Foram avaliadas concentrações na faixa de 1 mmol a 40 mmol de precursor de ferro durante a síntese, nesse caso, o nitrato de ferro, conforme discriminado no capítulo 3. A mistura foi seca a 100 °C e em seguida submetida a tratamento térmico a 400 °C por 1 hora a fim de cristalização da fase hematita. A figura 4.12 apresenta os resultados da análise do MEV dos pós obtidos após a síntese por crescimento mediado por sementes com o aumento da concentração de reagente de ferro.

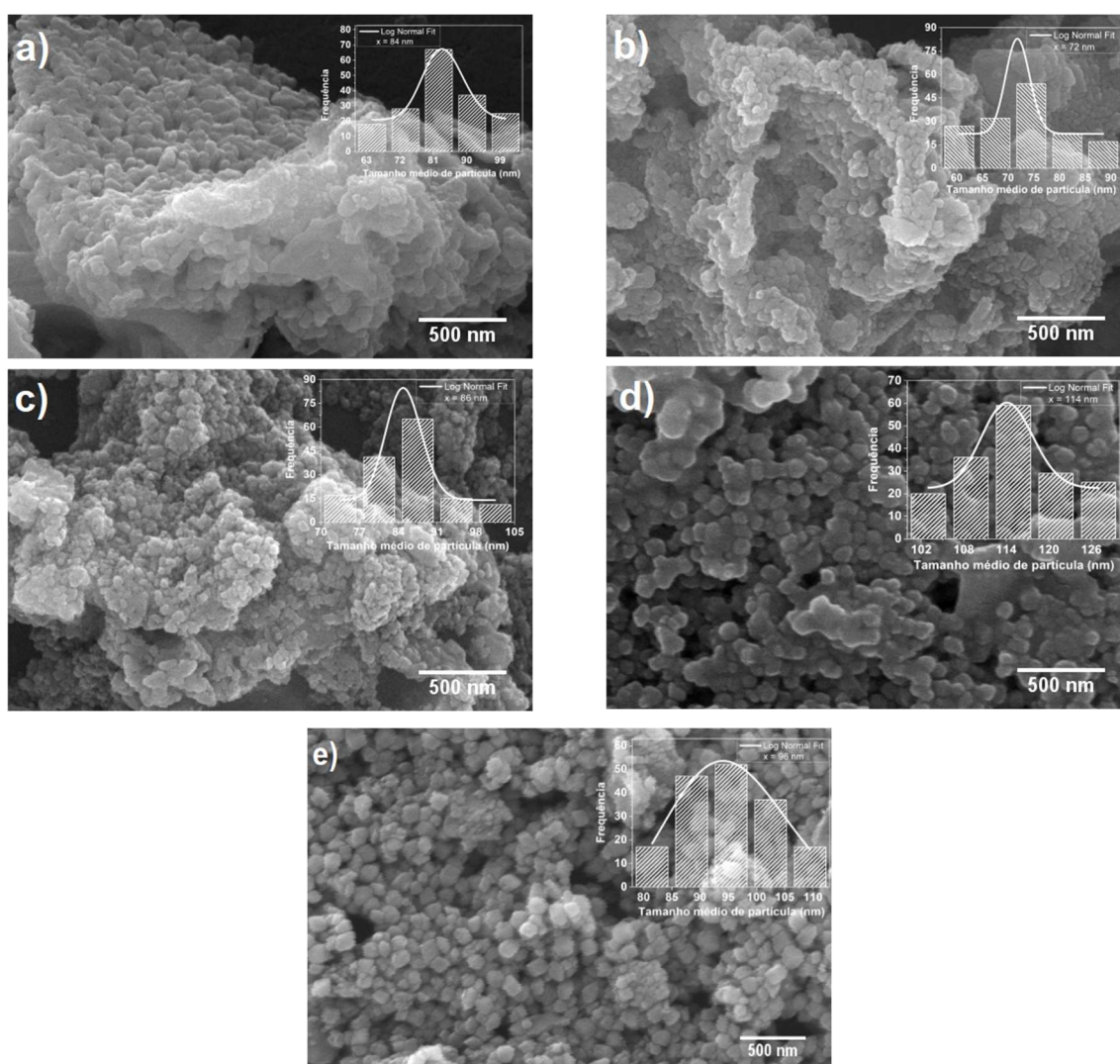


Figura 4.12 - Micrografias de MEV dos pós obtidos durante a síntese mediada por sementes com aumento das concentrações do reagente de ferro entre a) 1 mmol, b) 5 mmol, c) 10 mmol, d) 20 mmol e e) 40 mmol, após tratamento térmico a 400 °C por 1 hora.

Os valores do tamanho inicial das partículas foram estimados utilizando o software Image J. A tabela 4.4 e figura 4.13 apresentam esses valores estimados de tamanho médio de partículas. Observa-se a tendência de crescimento das partículas com o aumento da concentração do nitrato de ferro, com o uso de uma curva de extrapolação para a curva de LaMer. Esse aumento foi ainda baixo ao esperado.

Tabela 4.4 - Tamanho médio das partículas em função do aumento da concentração do reagente de ferro durante síntese por crescimento mediado por sementes.

Reagente de ferro (mmol)	Tamanho médio das partículas (nm)
1	85 ± 8
5	72 ± 9
10	86 ± 9
20	116 ± 8
40	96 ± 7

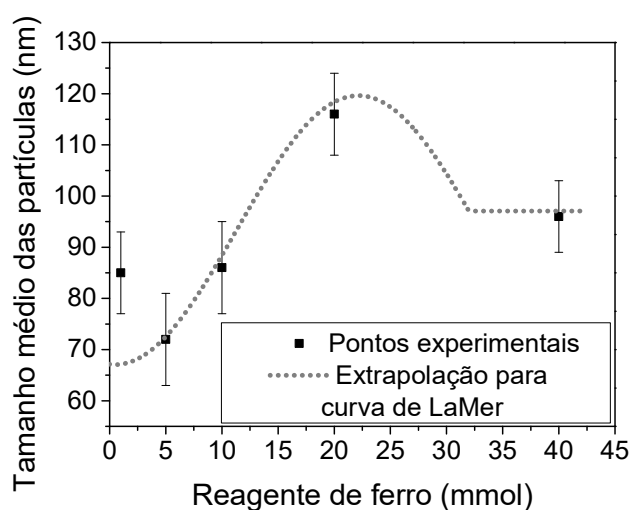


Figura 4.13 - Crescimento do tamanho inicial de partículas com o aumento da concentração de reagente de ferro.

Além disso, foi possível inferir que a concentração de 20 mmol foi próximo ao limite crítico de saturação, uma vez, que após ele, o crescimento tendeu a ser tangencial, e não mais pronunciado. Efeito descrito na teoria de LaMer *et al.* [73,74] para crescimento de nanopartículas, onde ocorre uma explosão de crescimento, atingindo-se um limite crítico de saturação, e a partir de então, não há mais crescimento das partículas. Podemos observar que a partir de 40 mmol o tamanho inicial de partículas diminui em comparação à concentração de 20 mmol, não se justificando mais, o aumento da concentração para o crescimento das partículas. Com isso, para esse estudo, 20 mmol foi a concentração ideal utilizada.

#### 4.1.2.1.3 Tempo de tratamento térmico

Utilizando uma temperatura de tratamento térmico de 400 °C, variou-se o tempo de patamar do tratamento térmico entre 1 a 24 horas, a fim de observar mudanças no tamanho médio de partículas. Assim, as amostras tratadas termicamente a 400 °C entre 1 a 24 horas foram caracterizadas por MEV e esses resultados estão apresentados na figura 4.14.

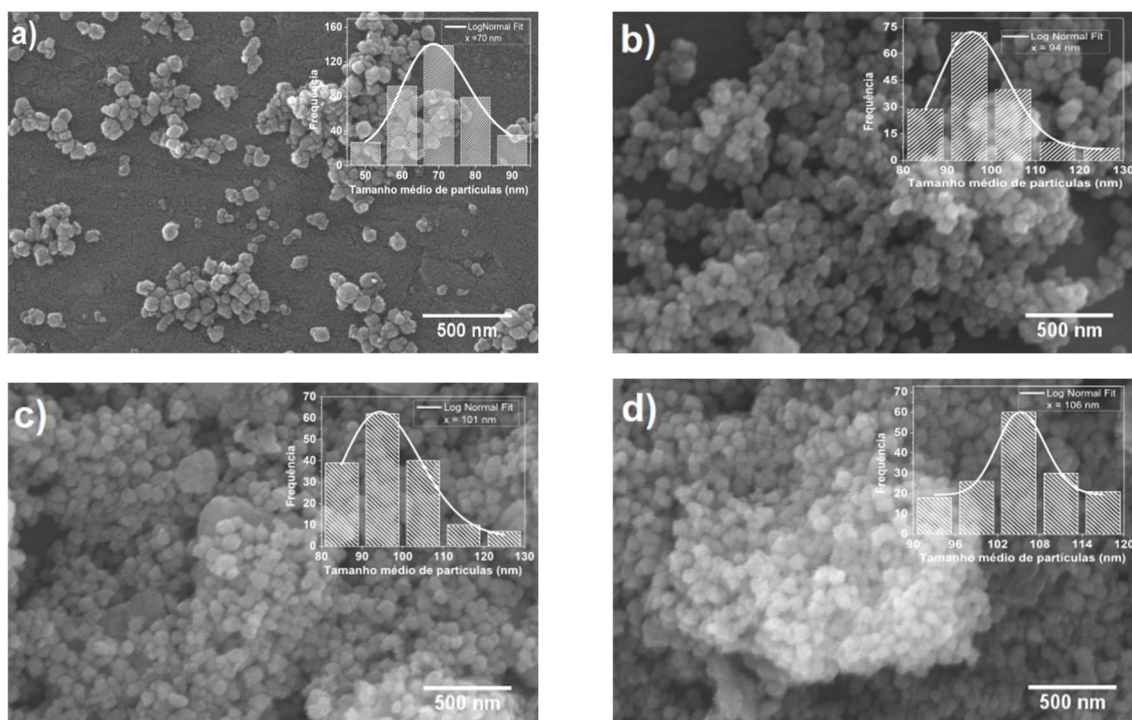


Figura 4.14 - Micrografias eletrônicas de varredura dos pós obtidos durante a síntese mediada por sementes com aumento no tempo de tratamento térmico, realizado a 400 °C por a) 1 hora, b) 6 horas, c) 12 horas e d) 24 horas.

Além da caracterização por MEV, o tamanho médio das partículas foi estimado utilizando-se o software Image J como apresentado na tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Tamanho médio das partículas em função do aumento do tempo de patamar de tratamento térmico.

Tempo (horas)	Tamanho médio das partículas (nm)
1	70 ± 3
6	94 ± 4
12	101 ± 9
24	106 ± 8

Observa-se um crescimento de 70 nm para aproximadamente 110 nm ao utilizar um tempo 24 vezes maior. A tendência desse crescimento é esquematizada na figura 4.15.

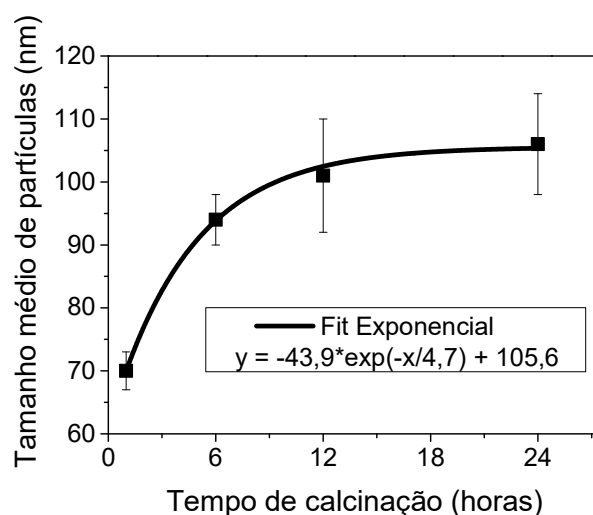


Figura 4.15 - Crescimento do tamanho inicial de partículas com o aumento do tempo de patamar em 400 °C.

Diante desses resultados, todas as rotas avaliadas até agora não foram satisfatórias no aumento do tamanho inicial médio das partículas da hematita. O tempo de 1 hora é o otimizado para a síntese, uma vez que não se observa um crescimento tão acentuado com maiores patamares.

#### 4.1.2.1.4 Temperatura de tratamento térmico

Os parâmetros de concentração de 20 mmol de reagente de ferro e tempo de patamar de tratamento térmico de 1 hora definidos pelas análises prévias, foram escolhidos como ideais para a síntese por crescimento mediado por

sementes. Foram utilizadas diferentes temperaturas de tratamento térmico, as mesmas propostas na síntese sol-gel: 400 °C, 600 °C, 800 °C, 1000 °C e 1200 °C, com o intuito de promover o crescimento de partículas, da escala nanométrica para a submicrométrica ou micrométrica. Os parâmetros de massa e concentração de reagente de ferro e tempo de tratamento térmico não foram suficientes para o crescimento além da escala nanométrica, mas, o aumento da temperatura do tratamento térmico se mostrou uma opção mais eficiente.

Primeiramente, foram observadas as diferenças físicas de coloração dos pós obtidos, por crescimento mediado por sementes, conforme pode ser observado na fotografia da figura 4.16.

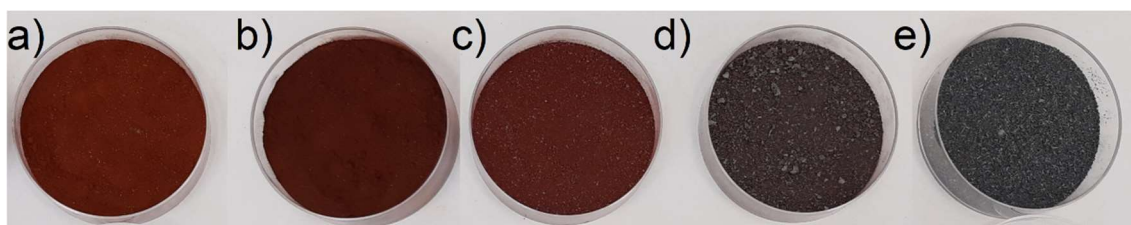


Figura 4.16 - Fotografia dos pós sintetizados por crescimento mediado por sementes e tratados termicamente por 1 hora em a) 400 °C, b) 600 °C, c) 800 °C, d) 1000 °C e e) 1200 °C.

Observa-se que o pó nanométrico tem coloração avermelhada forte, e com o aumento da temperatura de tratamento térmico, e conseqüentemente do tamanho de partículas, a coloração tende para o marrom/preto, de forma similar que as amostras sintetizadas por sol-gel e tratadas termicamente sob as mesmas condições. Também nesse caso, é possível inferir que a teoria de espaçamento de bandas é responsável pela diferença de coloração. As imagens de MEV estão apresentados na figura 4.17.

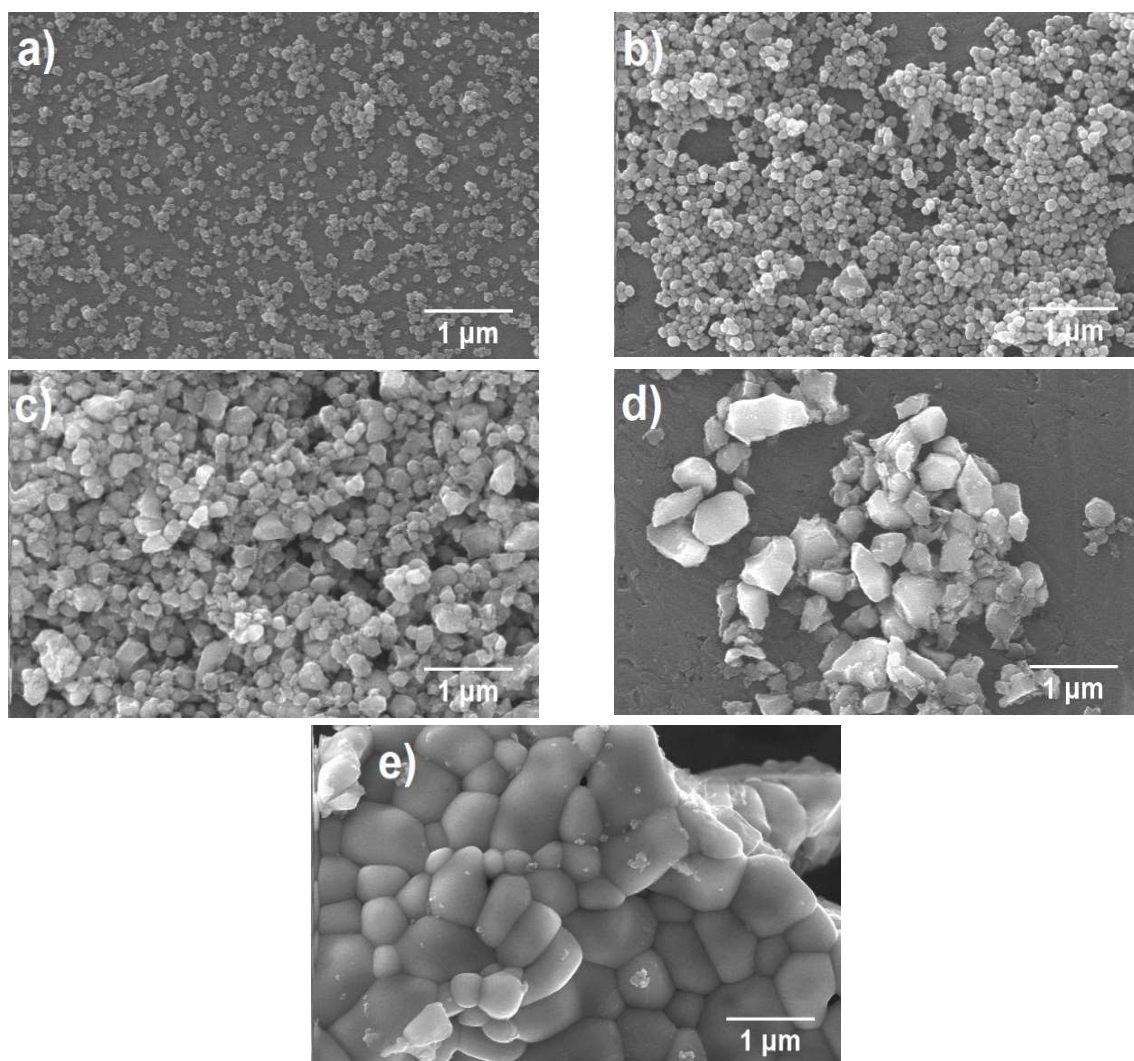


Figura 4.17 - Micrografias da hematita crescida por aumento de temperatura de tratamento térmico durante a síntese por crescimento mediado por sementes, em a) 400 °C, b) 600 °C, c) 800 °C, d) 1000 °C e e) 1200 °C durante 1 hora.

As temperaturas mais elevadas de tratamento térmico promoveram maiores tamanhos médios de partículas, devido à maior energia térmica disponível para o crescimento das partículas. Das micrografias da figura 4.17, foi possível inferir ainda que a morfologia das partículas sintetizadas por crescimento mediado por sementes foi mais esférica e uniforme em comparação com as partículas obtidas pelo método sol-gel.

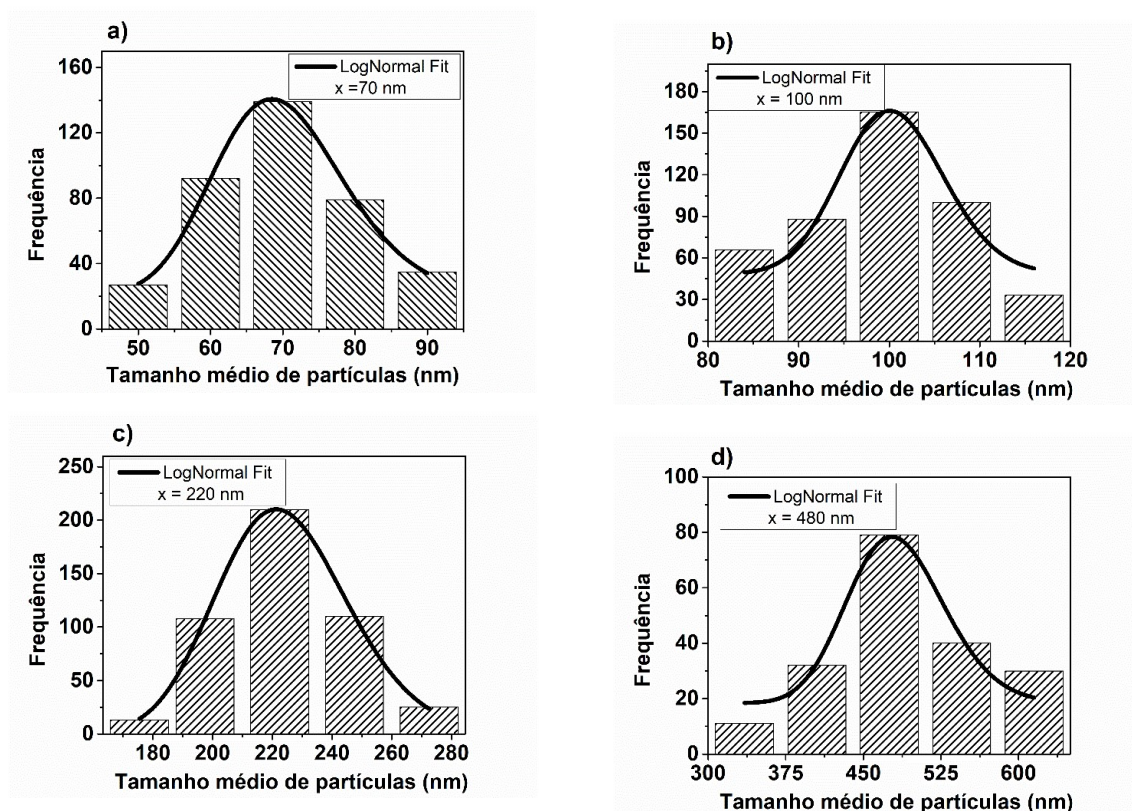
Com o auxílio do software Image J, foram estimados tamanhos médios de partículas de  $70 \pm 1$  nm,  $100 \pm 2$  nm,  $220 \pm 3$  nm,  $480 \pm 14$  nm e  $2260 \pm 37$  nm referentes às temperaturas de 400 °C, 600 °C, 800 °C, 1000 °C e 1200 °C,

respectivamente, conforme apresentado na tabela 4.6. Por tratar-se de valores estimados e calculados por valores médios, foi utilizada a aproximação de 70 nm, 100 nm, 200 nm, 500 nm e 2300 nm, respectivamente, tal como apresentado na tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Tamanho médio de partículas em função da temperatura de calcinação durante o crescimento mediado por sementes da hematita.

Temperatura de calcinação (°C)	Tamanho médio de partículas (nm)	Aproximação dos valores (nm)
400	$70 \pm 8$	70
600	$100 \pm 8$	100
800	$220 \pm 16$	200
1000	$480 \pm 45$	500
1200	$2260 \pm 237$	2300

A figura 4.18 apresenta os histogramas de distribuições de tamanhos de partículas.





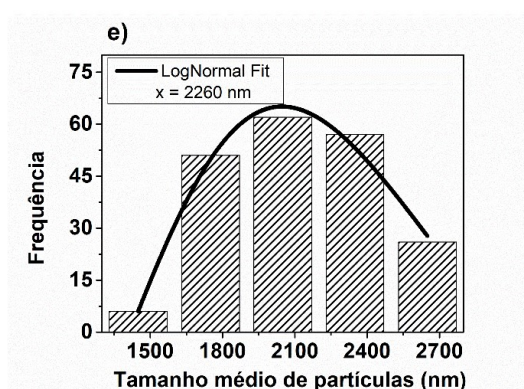


Figura 4.18 - Histogramas de distribuição de tamanho de partículas da hematita térmico durante a síntese por crescimento mediado por sementes e tratados termicamente a a) 400 °C, b) 600 °C, c) 800 °C, d) 1000 °C e e) 1200 °C por 1 hora.

A análise dos histogramas de distribuição de partículas permitiu verificar uma distribuição estreita de tamanho médio em comparação com a síntese sol-gel. Uma discussão mais aprofundada sobre esse tema está descrita no tópico 4.1.3.

Apesar dos excelentes valores em relação ao crescimento médio das partículas, observou-se que, os pós tratados termicamente em 1000 °C e 1200 °C apresentaram microestrutura heterogênea a formação de agregados (partículas pré-sinterizadas) conforme observadas nas micrografias da figura 4.17 d) e e). Além disso, dada a alta temperatura de tratamento térmico, a pré-sinterização das partículas foi ocasionada nessas amostras, corroborado devido à presença de empescoamento dessas partículas. Esses agregados são formados por ligações fortes e são dificilmente quebrados durante o peneiramento, tornando inviável a sua conformação via prensagem. Assim foram analisadas quanto à cinética de sinterização apenas as amostras sintetizadas por crescimento mediado por sementes e calcinados a 400 °C, 600 °C e 800 °C.

A figura 4.19 apresenta as difratometrias por raios X das amostras sintetizadas por crescimento mediado por sementes, nas temperaturas de tratamento térmico de 400 °C, 600 °C e 800 °C e 1 hora de patamar.

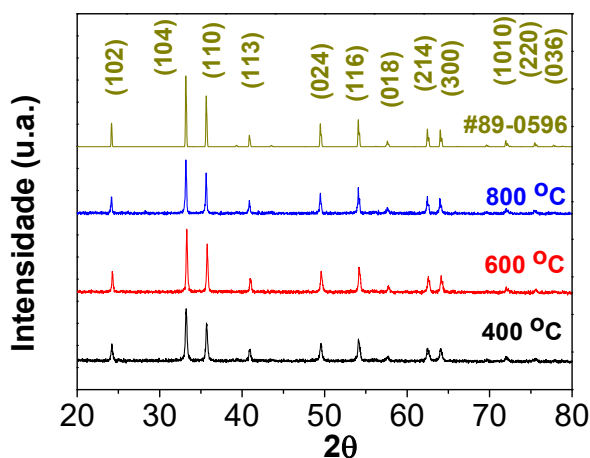


Figura 4.19 - Difratoimetrias por raios X da hematita sintetizada por crescimento mediado por sementes e crescida nas temperaturas de calcinação a 400, 600 e 800 °C e 1 hora de patamar.

Verificou-se que em todas as temperaturas de tratamento térmico escolhidos: 400 °C, 600 °C e 800 °C a integridade da fase hematita foi mantida. Foram determinados os tamanhos de cristalito pela equação de Scherrer de 37 nm, 43 nm e 52 nm, para as temperaturas 400 °C, 600 °C e 800 °C, respectivamente.

A figura 4.20 ilustra de forma comparativa as curvas do comportamento de crescimento de partículas tanto pelo método de crescimento por semente como pelo método sol-gel em função do aumento da temperatura de tratamento térmico.

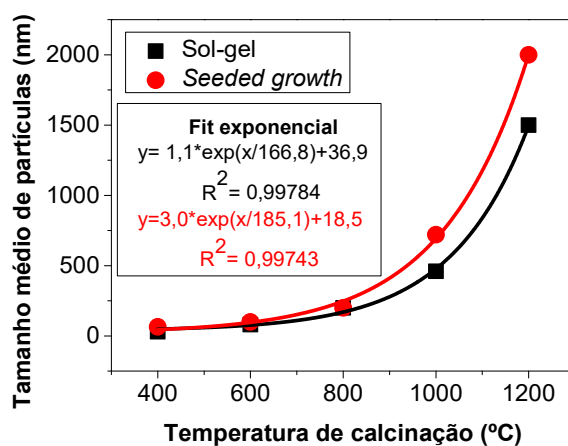


Figura 4.20 - Gráfico do tamanho médio de partícula em função da temperatura de tratamento térmico.

Foi possível verificar que o crescimento mediado por sementes e sol-gel possuem similares taxas de crescimento até a temperatura de tratamento térmico em 1000 °C. No entanto, a partir dessa temperatura, as amostras sintetizadas por crescimento mediado por sementes promovem maior taxa de crescimento das partículas. O tamanho e formato das partículas que foram sintetizadas via crescimento mediado por sementes variou com a temperatura. Zenotchkine *et al.* [136] também observaram essa tendência durante a síntese de cristais de  $\alpha$ -SiAlON. Os autores observaram que o tamanho e a morfologia dos cristais podem variar com a quantidade de líquido na síntese, temperatura de queima ou atmosfera circundante.

#### **4.1.3 Análise da distribuição do tamanho inicial médio de partículas**

Uma análise mais detalhada da distribuição do tamanho inicial de partículas foi realizada comparando as distribuições obtidas após as sínteses sol-gel e crescimento mediado por sementes. Para tanto, foi utilizada a equação 3.6 previamente apresentada no capítulo 3. Nesta equação o  $\omega_x$  é a largura do pico que está associada à dispersão da curva segundo a equação *LogNormal*. Assim, maiores valores de  $\omega_x$  indicam maior largura da curva e curvas mais dispersas, resultando em distribuições mais largas de tamanhos de partículas. É previsto em literatura, que uma das vantagens da utilização da síntese por crescimento mediado por sementes é a obtenção de uma faixa estreita de tamanho de partículas [39].

Observando os tamanhos iniciais de partículas similares entre as duas rotas de síntese, foi possível observar as diferenças de distribuição granulométrica. A figura 4.21 apresenta o comparativo da distribuição de tamanho para a hematita de 70 nm, respectivamente sintetizadas por sol-gel (600 °C por 1 hora) e crescimento mediado por sementes (400 °C por 1 hora). Os valores de  $\omega_x$  foram próximos, sendo  $0,115 \pm 0,010$  para a hematita sintetizada por crescimento mediado por sementes e  $0,130 \pm 0,002$  por sol-gel. No entanto, a partir desses valores e pela margem de erro, foi possível verificar que a hematita sintetizada por sol-gel, possui maior valor de  $\omega_x$ , e assim, maior largura da curva, e conseqüentemente, uma distribuição ligeiramente mais larga.

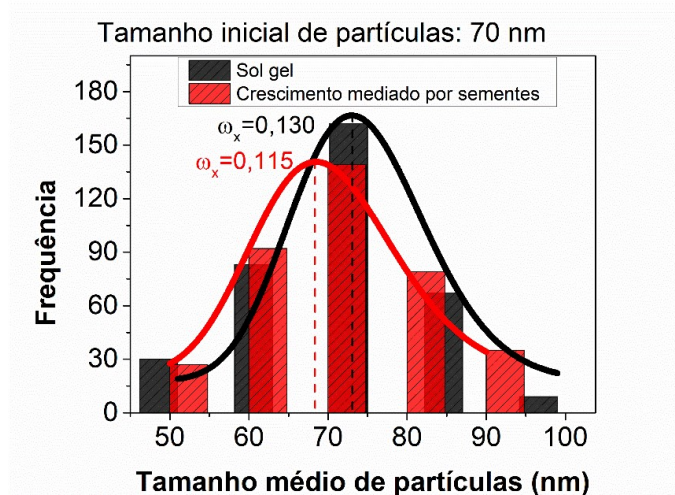


Figura 4.21 - Comparativo da distribuição de tamanho de partícula da hematita de 70 nm, sintetizadas por sol-gel e crescimento mediado por sementes.

A figura 4.22 mostra o comparativo da hematita sintetizada por sol-gel e calcinada a 800 °C por 1 hora e da hematita sintetizada por crescimento mediado por sementes e também calcinada a 800 °C por 1 hora. Os tamanhos médios de partículas foram estimados em 200 nm. Os valores calculados de  $\omega_x$  foram de  $0,098 \pm 0,002$  e  $0,090 \pm 0,005$  para a hematita sintetizada por sol-gel e crescimento mediado por sementes, respectivamente. Demonstrando

novamente que a distribuição de tamanho de partículas para a hematita por sol-gel é mais larga que para a sintetizada por crescimento mediado por sementes.

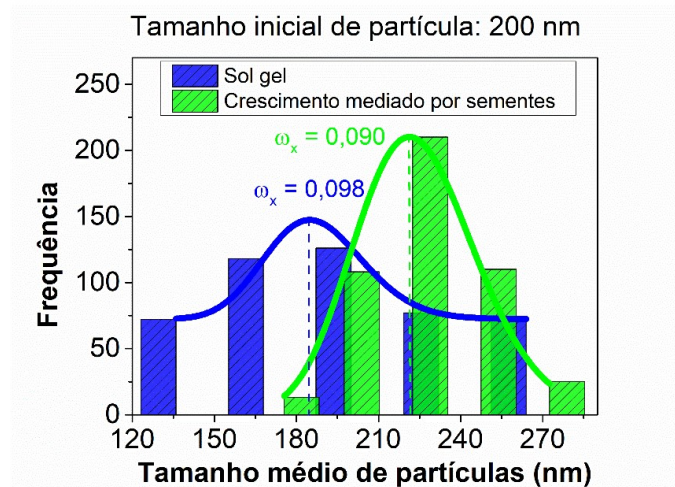


Figura 4.22 - Comparativo da distribuição de tamanho de partículas da hematita de 200 nm sintetizadas por sol-gel e crescimento mediado por sementes.

A figura 4.23 mostra o comparativo da hematita sintetizada por sol-gel e calcinada a 1000 °C por 1 hora e da hematita sintetizada por crescimento mediado por sementes e também calcinada a 1000 °C por 1 hora, os tamanhos médios de partículas estimados de 500 nm. Nessa faixa similar também é possível observar que a distribuição da hematita sintetizada crescimento mediado por sementes ( $\omega_x = 0,097 \pm 0,003$ ) é mais estreita que a hematita sintetizada por sol-gel ( $\omega_x = 0,131 \pm 0,002$ ).

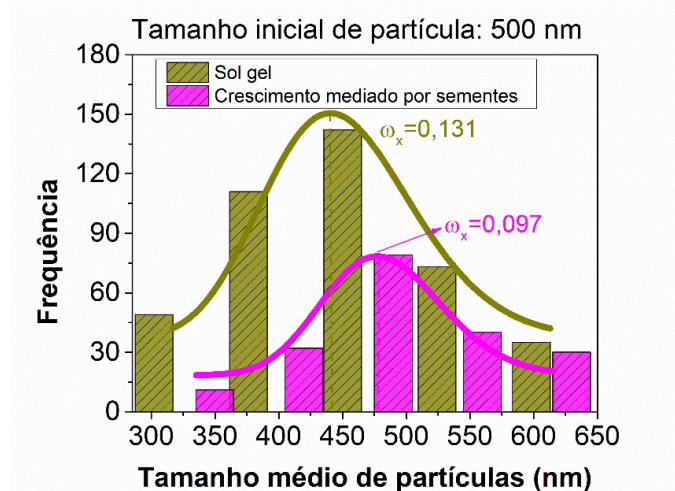


Figura 4.23 - Comparativo da distribuição de tamanho de partículas da hematita de 500 nm sintetizadas por sol-gel e crescimento mediado por sementes.

A rota de síntese por crescimento mediado por sementes, além de promover um crescimento mais acelerado das partículas a partir de 1000 °C, se comparado com a síntese sol-gel, possibilitou uma distribuição levemente mais estreita do tamanho médio de partícula conforme observado.

A figura 4.24 resume o comparativo das curvas *LogNormal* geradas pelo ajuste dos histogramas, e referem-se à distribuição dos tamanhos médios aproximados das partículas, tamanhos os quais são similares entre os dois métodos de síntese utilizados e discutidos anteriormente, sendo eles, 70 nm, 200 nm e 500 nm.

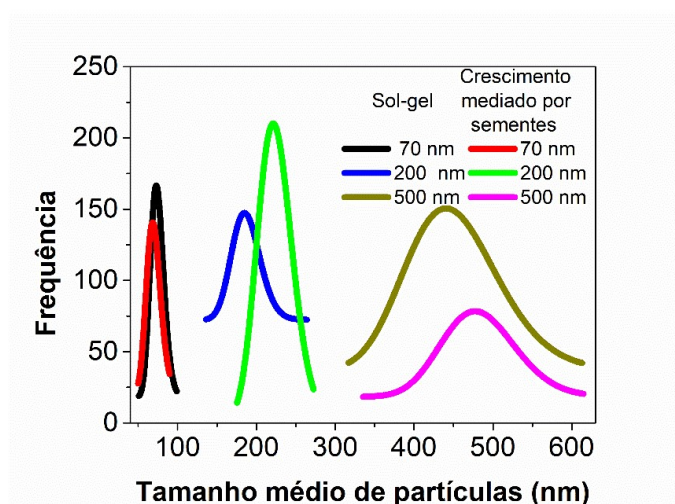


Figura 4.24 – Comparativo das curvas *LogNormal* referente à distribuição de tamanho médio de partículas da hematita obtidos por sol-gel e por crescimento mediado por sementes.

Diante desses resultados, foi possível realizar o estudo do efeito da distribuição do tamanho de partículas na cinética de sinterização por dilatometria assistida por micro-ondas a 30 GHz e aquecimento convencional. Com a rota por sol-gel tendo uma faixa de tamanho de partículas entre 30 nm e 1500 nm e distribuição mais larga e o crescimento mediado por partículas, tendo a faixa entre 70 nm e 200 nm e, distribuição mais estreita do tamanho de partículas.

## 4.2 Cinética de sinterização dos nanopós de hematita

### 4.2.1 Efeito da frequência do micro-ondas

Nessa seção são apresentados os resultados do efeito da frequência na cinética de sinterização por micro-ondas dos pós de hematita de 30 nm, previamente sintetizados por sol-gel. Os pós conformados foram analisados por dilatométrica assistida por micro-ondas a 2,45 GHz, 30 GHz e dilatométrica convencional. Em todos os casos foram utilizadas as taxas de aquecimento de 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min e 20 °C/min aquecidos até a temperatura final de 1200 °C e tempo de patamar de 30 minutos para o aquecimento convencional e 1 minuto para o por micro-ondas. A dilatométrica convencional foi o ponto de referência e comparativo do estudo com a dilatométrica assistida por micro-ondas. Vale a pena ressaltar que nos ensaios de dilatométrica assistidos por micro-ondas de 2,45 GHz, o aquecimento foi do tipo híbrido, que utiliza um susceptor, conforme descrito no tópico 3.2.9. O estágio inicial foi definido com curvas auxiliares que serão apresentadas na figura 4.32, em que ele corresponde à região linear dos gráficos. Além disso, o estágio intermediário foi definido na faixa de 55 – 90% de densificação como será apresentado em mais detalhes na seção 4.2.2.

A figura 4.25 apresenta os resultados de retração linear e taxa da retração linear em função da temperatura das amostras analisadas por dilatométrica convencional do nanopó de hematita.

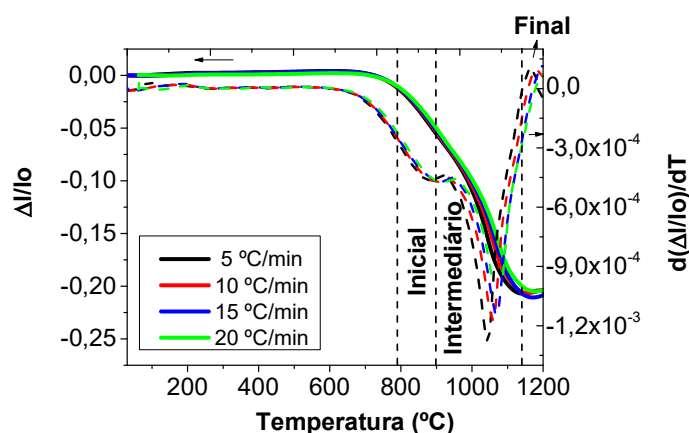


Figura 4.25 - Curvas de dilatométrica convencional dos pós nanométricos de hematita, em taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min.

A partir dos resultados apresentados na figura 4.25, os valores dos parâmetros de temperaturas de início de retração e de máxima retração linear, assim como, as faixas dos estágios inicial e final e retração total do processo, foram sumarizadas na tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Parâmetros da dilatométrica convencional dos pós nanométricos de hematita.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura de início de retração (°C)	Estágio inicial de sinterização (°C)	Temperatura de máxima taxa de retração linear (°C)	Estágio intermediário de sinterização (°C)	Retração total (%)
5	673	792 - 869	1040	869 - 1141	20,5
10	675	794 - 873	1057	873 - 1159	20,3
15	676	796 - 876	1074	876 - 1170	20,8
20	676	800 - 892	1075	892 - 1179	20,4

A partir da figura 4.25 e da tabela 4.7 foi possível observar um pequeno aumento da temperatura de início de retração com o aumento da taxa de aquecimento. No entanto, não se pode inferir uma tendência clara. A temperatura de início de retração foi estimada a partir do momento em que os valores de retração se tornam negativos. Observou-se também com as maiores taxas, o aumento da temperatura de máxima taxa de retração linear, representada pela primeira derivada da curva de retração linear por temperatura, assim como, dos valores de temperaturas das faixas de estágios inicial e intermediário. A retração total permaneceu em uma faixa entre 20,3% a 20,8% e a densidade final em todos os casos foi de aproximadamente 86%.

As mesmas amostras de pós de hematita de 30 nm foram analisadas por dilatométrica em duas frequências diferentes de dois micro-ondas, um por aquecimento híbrido a 2,45 GHz e o outro em frequência 10 vezes maior, de 30 GHz, conforme especificações dos equipamentos discriminados nos tópicos 3.2.9 e 3.2.6, respectivamente. A figura 4.26 apresenta os resultados da dilatométrica assistida por micro-ondas a 2,45 GHz realizados nas taxas de aquecimento de 5 a 20 °C/min, até a temperatura final de 1200 °C e tempo de patamar de 1 minuto.



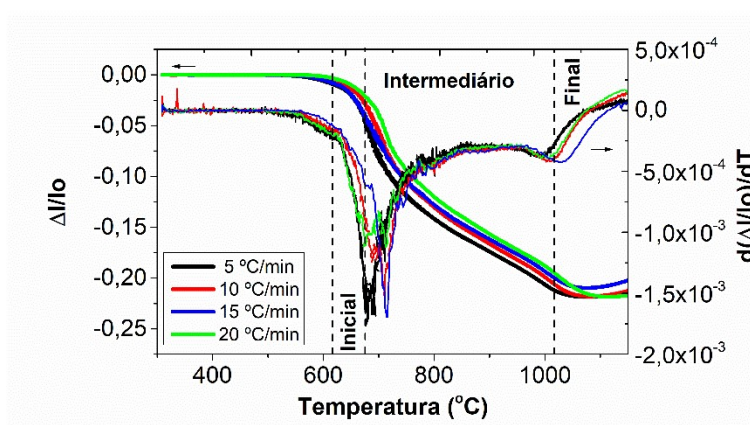


Figura 4.26 - Curvas de dilatométrica assistida por micro-ondas a 2,45 GHz dos nanopós de hematita, em taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min.

A tabela 4.8 apresenta os parâmetros térmicos segundo a análise da dilatométrica por micro-ondas a 2,45 GHz, retirados a partir das curvas dilatométricas.

Tabela 4.8 - Parâmetros da dilatométrica assistida por micro-ondas a 2,45 GHz dos nanopós de hematita.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura de início de retração (°C)	Estágio inicial de sinterização (°C)	Temperatura de máxima taxa de retração linear (°C)	Estágio intermediário de sinterização (°C)	Retração total (%)
5	551	618 - 671	678	671 - 1076	21,8
10	558	623 - 678	689	678 - 1083	21,6
15	566	623 - 679	713	679 - 1074	20,3
20	590	620 - 683	714	683 - 1114	21,3

A partir da figura 4.26 e tabela 4.8 é possível observar que a temperatura de início de retração tende a aumentar consideravelmente com o aumento da taxa de sinterização, diferentemente da tendência observada no aquecimento convencional. Em todos os casos, os valores de início de retração foram inferiores aos obtidos por aquecimento convencional, assim como, as temperaturas de estágios inicial e intermediário da sinterização e de máxima taxa de retração linear. Essa redução desses valores indica sinterização se inicia em temperaturas mais baixas, conseguindo-se assim, reduzir o tempo e energia para sinterizar as amostras. Observou-se que em todas as taxas de aquecimento

estudadas os valores de retração foram semelhantes variando de 20,3% a 21,8%.

Parte desses resultados foram publicados em 2020 [129] na revista *Ceramics International*. Todas as amostras apresentaram densidade relativa final em torno de 90%. Para a sinterização a 2,45 GHz utiliza-se o aquecimento híbrido com o uso de material susceptor. Em maior frequência, como 30 GHz, não há necessidade do suceptor, o que torna a sinterização um pouco diferente da utilizada anteriormente.

A figura 4.27 apresenta os resultados da retração e da taxa de retração linear em função da temperatura. Os ensaios foram realizados utilizando as mesmas taxas de aquecimento variando de 5 a 20 °C/min, com temperatura final de 1200 °C e tempo de patamar de 1 minuto.

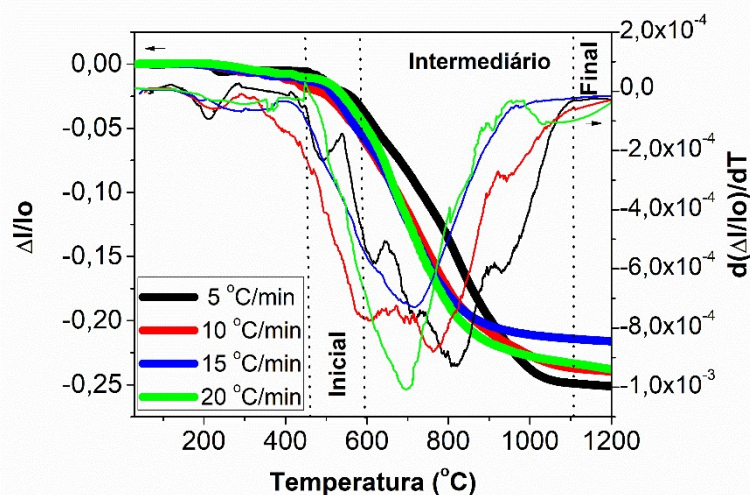


Figura 4.27 - Curvas de dilatometria assistida por micro-ondas a 30 GHz dos nanopós de hematita, em taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min.

Neste caso, uma correção nos valores obtidos necessitou ser realizada, a partir dos valores reais da densidade aparente final, uma vez que a retração em todos os casos não foi perfeitamente isotrópica. Essa condição de contorno é utilizada na equação 2.9, que correlaciona densidade instantânea em função da retração linear. Os valores aferidos de retração percentual final das amostras foram no comprimento, largura e espessura de: 24,9%, 20,3% e 17,2%, respectivamente. Para uma retração perfeitamente isotrópica, esses valores de retração no comprimento, largura e espessura deveriam apresentar o mesmo

valor. Assim, utilizou-se um fator de correção para o cálculo da densidade instantânea, a partir do valor aferido da densidade aparente final.

A partir dos resultados analisados na figura 4.27, os valores dos parâmetros de temperaturas de início de retração e de máxima retração linear, assim como as faixas dos estágios inicial e final e retração total no processo, foram estimados e apresentados na tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Parâmetros da dilatométrica assistida por micro-ondas a 30 GHz dos nanopós de hematita.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura de início de retração (°C)	Estágio inicial de sinterização (°C)	Temperatura de máxima retração linear (°C)	Estágio intermediário de sinterização (°C)	Retração total (%)
5	199 ± 8	521 – 626	824 ± 28	626 - 1100	26,5
10	178 ± 25	460 – 581	766 ± 46	581 - 1101	25,5
15	166 ± 63	438 - 573	720 ± 50	573 - 1046	26,4
20	214 ± 18	434 – 571	700 ± 21	571 - 1096	25,8

A partir desses resultados foi possível observar ainda uma tendência inversa ao observado para o aquecimento convencional e similar ao observado para micro-ondas híbrido a 2,45 GHz. Com o aumento da taxa de aquecimento, observa-se menores valores de temperaturas de início de retração e de máxima retração linear. Também diminuem os valores de temperatura das faixas dos estágios inicial e intermediário na sinterização assistida por micro-ondas a 30 GHz, em função do aumento da taxa de aquecimento. A retração total da hematita nanométrica não dependeu da taxa de aquecimento e seu valor final ficou na faixa de 25,5% a 26,5%. Valores ligeiramente superiores aos outros dois tipos de aquecimento.

Essa inversão de tendência foi observada por Link *et al.* [5] para a zircônia nanométrica durante dilatométrica assistida por micro-ondas a 30 GHz em comparação com a dilatométrica convencional. Os autores postulam que o gradiente de temperatura entre a haste de medida e a amostra pode ser responsável por esse fenômeno. A zircônia, que possui maiores perdas dielétricas, comparada a alumina, material da haste do dilatômetro, aquece mais em relação à este e possui maior expansão térmica. No mesmo estudo dos

autores com a alumina, esse efeito não é observado, uma vez que coincide com o material da haste. Para a zircônia estudada, os autores inferem uma diferença na cinética de sinterização com o uso de ondas milimétricas, além disso, a análise microestrutural revela menores tamanhos de grãos da zircônia quando aquecida por micro-ondas a 30 GHz, se comparado ao aquecimento convencional.

A figura 4.28 apresenta um gráfico comparativo dos resultados obtidos nas dilatometrias por micro-ondas a 30 GHz e 2,45 GHz e convencional da hematita com tamanho inicial de partículas de 30 nm.

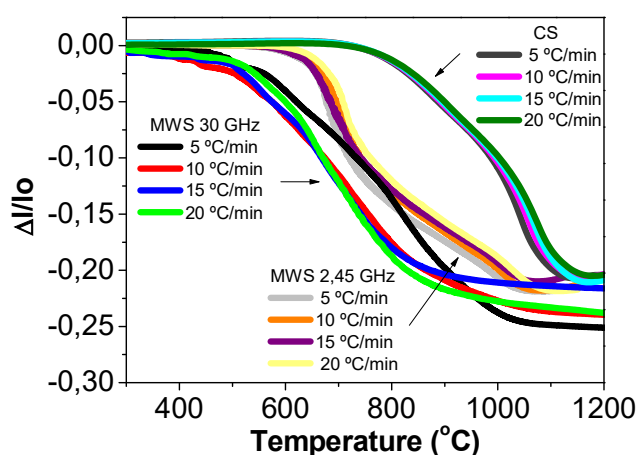


Figura 4.28 - Curvas de dilatometrias assistidas por micro-ondas a 30 GHz, 2,45 GHz e aquecimento convencional dos nanopós de hematita (30 nm), em taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min.

É possível observar pelas curvas da figura 4.28, que no início do processo de sinterização, a curva da dilatometria por aquecimento assistido por micro-ondas a 2,45 GHz se comporta de forma similar ao observado na dilatometria convencional, especialmente, quanto à inflexão da curva. Uma mudança perceptível na inflexão das curvas ocorre em temperaturas próximas a 678 °C, 688 °C, 700 °C e 712 °C, para as taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min, respectivamente. Em um primeiro momento, a inflexão das curvas do aquecimento por micro-ondas a 2,45 GHz é similar ao aquecimento convencional, e, após as mencionadas temperaturas, a inflexão muda. Com essa mudança, a curva se assemelha mais à curva do aquecimento por micro-ondas

a 30 GHz. Assim, é possível prever que a faixa de temperatura crítica da hematita nanométrica, ocorra entre 678 °C e 712 °C. A temperatura crítica é a temperatura a partir da qual, o material, que antes, se comportava como um material transparente à energia micro-ondas, na dada frequência, passa a absorver de forma mais eficiente à radiação [86]. Essas curvas do aquecimento híbrido revelam de forma evidente a influência do aquecimento convencional em um primeiro momento, devido à ação do susceptor, e, depois, o momento em que a influência da energia micro-ondas passa a ser mais pronunciada.

Durante o aquecimento híbrido de materiais cerâmicos, devido ao fato da maioria dos materiais cerâmicos serem transparentes à radiação em temperaturas próximas à temperatura ambiente, num primeiro momento o aquecimento ocorre por mecanismos convencionais de troca de calor, como condução e convecção. O material susceptor, que auxilia no aquecimento, nessas temperaturas, apresenta altas perdas dielétricas. Quando se atinge a chamada temperatura crítica, a cerâmica passa a absorver de forma eficiente as micro-ondas, e assim, aquecer-se de forma volumétrica [16,19].

Isso é corroborado pela análise das curvas de permissividades real e imaginária em função da temperatura, assim como a profundidade de penetração, aferida em metros, conforme apresentado na figura 4.29. Essas medidas dielétricas foram realizadas com um compacto da hematita de tamanho inicial de 30 nm, que foi previamente sintetizada por sol-gel. Os ensaios foram realizados em frequência de 2,45 GHz. Só foi possível realizar o ensaio até 730 °C pois a partir dessa temperatura começa considerável retração da peça, perdendo assim, a confiabilidade da medida.

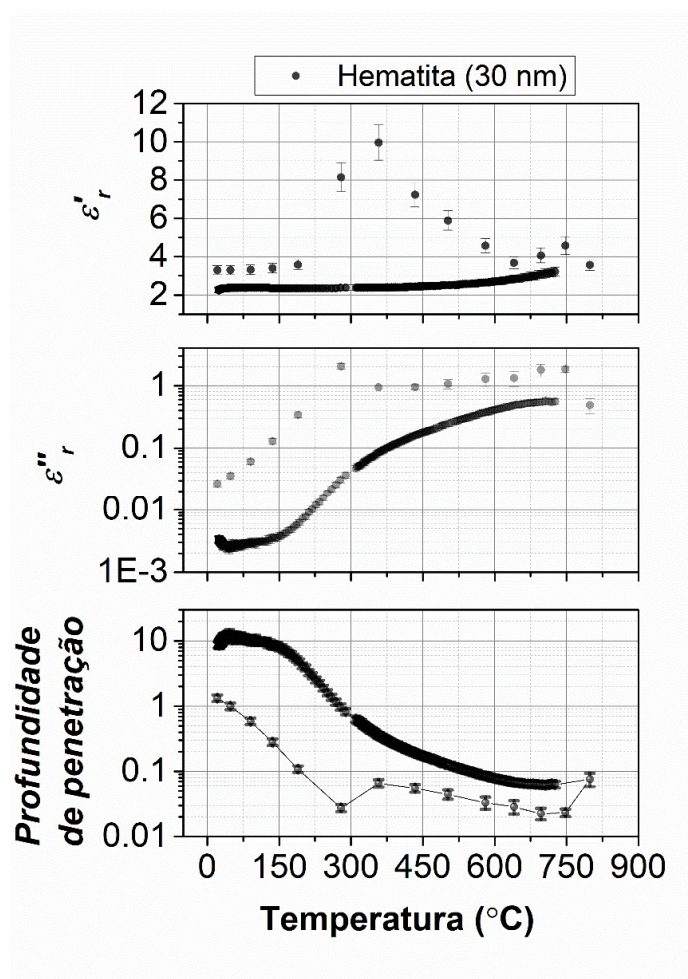


Figura 4.29 – Curvas de permissividades real e imaginária e profundidade de penetração da radiação (em metros) em função da temperatura dos nanopós de hematita

É possível verificar que o valor de  $\epsilon''_r$ , relacionado à permissividade complexa aumenta com maiores temperatura, enquanto que a profundidade de penetração diminui. Precisamente esse fato comprova que a hematita é transparente à radiação eletromagnética. Sabendo-se que os corpos de prova possuem comprimento de 10 mm, observa-se que em temperaturas ambientes, a profundidade de penetração da radiação no material estudado é de 10 m. Ou seja, a interação entre a amostra e as micro-ondas ainda é baixa.

Observa-se que para a hematita estudada, em torno de 300 °C, há um aumento acentuado dos valores de tangente de perdas °C, já sendo possível observar uma mudança de comportamento da curva da dilatométrica híbrida. A

partir de 674 °C, os valores atingem uma assíntota. O gráfico da tangente de perdas em função da temperatura é apresentado na figura 4.30.

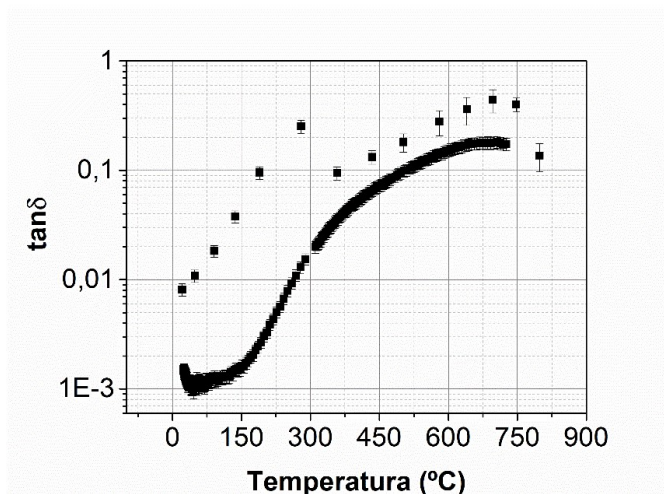


Figura 4.30 –  $\tan \delta$  em função da temperatura dos nanopós hematita.

É possível observar o aumento exponencial da  $\tan \delta$  em função da temperatura, sendo acentuado acima de 150 °C. Os valores entre a temperatura ambiente e 730 °C estão na faixa de aproximadamente  $1,7 \times 10^{-3}$  a 0,44. A temperatura e a frequência são fatores que afetam o coeficiente de perdas dielétricas. Didenko *et al.* [137] observaram a dependência das perdas dielétricas em função da temperatura em alta frequência. Os autores observaram que a tangente de perdas aumenta exponencialmente com o aumento de temperatura, em experimentos na faixa de 300 a 500 K, mas diminui linearmente com o aumento da frequência, medidas realizadas a 1, 10 e 100 GHz. Eles postularam a variação de acordo com a equação 4.1.

$$\tan \delta(\omega, T) = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon \omega} \approx \frac{\sigma_0 e^{(a(T-T_0))}}{\varepsilon_0 \varepsilon \omega} \quad (4.1)$$

Sendo  $\sigma_0$  é a condutividade específica a certa temperatura  $T_0$ ; o parâmetro  $\varepsilon_0$  é a constante elétrica; e  $\varepsilon$  é a permissividade independente da frequência, enquanto  $a$  é um parâmetro peculiar para dado semicondutor. Os autores postularam que com o aumento da temperatura, aumenta-se a vibração dos átomos, íons e moléculas, e conseqüentemente, aumentam-se as perdas dielétricas.

Por outro lado, a profundidade de penetração diminui com o aumento da temperatura. A profundidade de penetração ( $D_p$ ) é definida como a distância da

superfície do material à distância onde a magnitude do campo caia em um fator de  $1/e$ , que matematicamente é representada pela equação 4.2 [93].  $\omega$  é a frequência angular do campo eletromagnético,  $\mu$  é a permeabilidade magnética e  $\varepsilon$ , a permissividade.

$$D_p = \frac{1}{\omega \sqrt{0,5\mu_0\mu'\varepsilon_0\varepsilon' \left( \sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon''_{eff}}{\varepsilon'}\right)^2} - 1 \right)}} \quad (4.2)$$

Observa-se que a profundidade de penetração depende diretamente da frequência e das propriedades intrínsecas do material. Como a permissividade aumenta com a temperatura, espera-se que a profundidade de penetração diminua com o aumento da temperatura, uma vez que a profundidade de penetração e a permissividade são inversamente proporcionais, segundo o observado na equação 4.2.

A figura 4.31 mostra a extrapolação da curva da figura 4.29 para a frequência de 30 GHz. Por se tratar do mesmo material, foi assumido que os valores de permissividade não se alteram com a maior frequência.

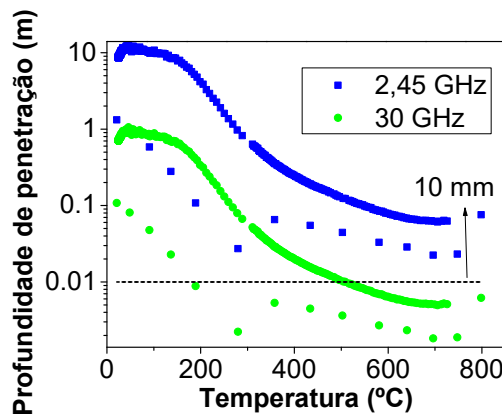


Figura 4.31 – Extrapolação da curva de profundidade de penetração da radiação em função da temperatura dos nanopós de hematita para a frequência de 30 GHz.

Com a extrapolação, é possível prever o comportamento da hematita nanométrica quando sinterizada por micro-ondas a 30 GHz. Os valores de profundidade de penetração seriam menores com a maior frequência, além disso, são esperados maiores valores de potência absorvida pelo material. Isso



resulta em maior interação da hematita com a radiação eletromagnética com o aumento da frequência de operação.

Uma outra observação importante pode ser feita a partir desses resultados obtidos. Primeiramente, os valores de temperaturas atrelados à dilatométrica por micro-ondas a 30 GHz são menores que a dilatométrica por micro-ondas a 2,45 GHz e convencional. As curvas se deslocam para a esquerda. Com isso, é possível observar que os estágios inicial, intermediário e final acontecem antes na sinterização por micro-ondas, assim como o processo de densificação quando comparados com a sinterização por aquecimento convencional. É possível observar que com o aumento da frequência este comportamento é acentuado e a maior frequência de operação faz com que a potência absorvida pelo material seja maior, apesar de menor profundidade de penetração da radiação. Consequentemente, o aquecimento começa a ser cada vez mais superficial, o que acarreta em uma transferência de calor inversa, em que a superfície perde calor para o meio.

Aliado à isso, há transferência direta e volumétrica de energia, o que pode acarretar menores tempos e temperaturas durante o processo de sinterização de materiais cerâmicos. Isso ocorre devido à combinação de altas perdas dielétricas do material, e assim, boa interação com as micro-ondas o que se traduz em melhor absorção da radiação eletromagnética, além da evidência dos efeitos não térmicos, os efeitos ponderomotivos, que fornecem ao sistema uma força motriz adicional que favorece os processos de difusão e transporte de massa.

Thumm *et al.* [138] estudaram a zircônia estabilizada com ítria, de tamanho de partícula inicial na faixa submicrométrica e piezocerâmicas, como o PZT, durante sinterização assistida por micro-ondas a 30 GHz. Os autores observaram que o uso da radiação eletromagnética, na faixa milimétrica, diminuiu as temperaturas de início de retração e o tempo e temperatura de sinterização. Os autores postulam que a redução da temperatura isoladamente não pode ser o único argumento para os efeitos não térmicos advindos da interação do material com a energia micro-ondas, que, por sua vez, deve ser compreendida conjuntamente à análise microestrutural, como tamanho e morfologia dos grãos,

assim como os valores de densidade e porosidade. Pode-se concluir que o emprego da radiação eletromagnética a 30 GHz, sem o uso de qualquer material susceptor, gera um maior efeito não térmico e efeito de gradiente de temperatura, o que é esperado, dada à menor profundidade de penetração e maior absorção da radiação.

As análises de cinética de densificação usando os métodos não isotérmicos de Woolfrey-Bannister e Dorn para o estágio inicial da sinterização são apresentados a seguir. Na figura 4.32, os resultados da aplicação dos métodos não isotérmicos para a hematita de 30 nm, submetida às dilatométricas assistidas por micro-ondas a 30 GHz, a 2,45 GHz e aquecimento convencional são apresentados. A partir da construção dos gráficos de  $\ln dY/dt$  e  $T^2 dY/dt$  em função da retração linear.

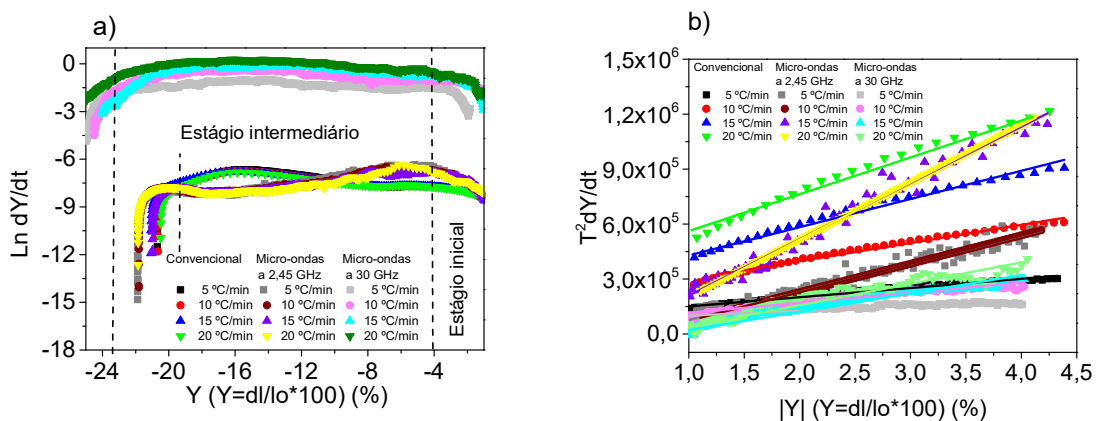


Figura 4.32 - Gráficos do modelo de Johnson para auxílio na determinação do estágio inicial a)  $\ln(dY/dt)$  em função de  $Y$  e b)  $T^2 dY/dt$  em função de  $|Y|$  nas diferentes taxas de aquecimento para as dilatométricas por aquecimento convencional, assistidas por micro-ondas a 2,45 GHz e micro-ondas a 30 GHz.

Analisando-se o estágio inicial, e de acordo com os dados prévios da literatura, é possível inferir que ele corresponde à faixa de retração linear de 1,0% à aproximadamente 4,0 - 4,5%. Corrobora-se a isso, a análise da figura 4.31, pois, nessa faixa de retração linear, observa-se uma linha reta no gráfico de  $T^2 dY/dt$  em função da retração, conforme a linha de tendência mostrada no gráfico. A partir desse gráfico são calculados os valores de  $n$ , que corresponde

ao mecanismo dominante de sinterização, a partir do cálculo de  $Q_{INIC}$  pelo método de Dorn.

Sabe-se que os mecanismos que podem atuar na sinterização no estado sólido são seis: difusão superficial, difusão de rede a partir da superfície, transporte de vapor, difusão no contorno de grão, difusão de rede a partir do contorno de grão e fluxo viscoso. Desses, os últimos três são mecanismos densificantes que podem atuar na cinética de sinterização [82]. O cálculo do  $n$  depende da inclinação da reta da figura 4.32 b), a partir dos valores obtidos de energia de ativação para densificação no estágio inicial, que são apresentados na tabela 4.10. Os valores calculados nesse caso estão fora da faixa esperada (entre 0 e 2) [13]. Os valores calculados, inclusive, são negativos. Teoricamente, estão mais próximos de 0, que poderia indicar predominância de fluxo viscoso. Porém, como a sinterização ocorre no estado sólido, pode-se descartar que esse seja o mecanismo dominante. Como foram utilizados métodos aproximados, comumente empregados em sistemas convencionais e micrométricos, possivelmente ocorre, nesse caso, o rearranjo das partículas nanométricas [139]. Normalmente, o esperado para o material, é a difusão de rede a partir dos contornos de grãos ou a difusão nos contornos de grãos.

A tabela 4.10 apresenta os valores calculados de energia de ativação para densificação no estágio inicial da sinterização, tanto para as sinterizações assistidas por micro-ondas a 30 GHz, 2,45 GHz e aquecimento convencional. Os valores de energia foram calculados pela equação de Dorn, conforme equação 2.12.

Tabela 4.10 - Energia de ativação para densificação no estágio inicial ( $Q_{INIC}$ ) nas sinterizações assistidas por micro-ondas a 30 GHz, 2,45 GHz e aquecimento convencional em função da taxa de aquecimento.

Taxa de aquecimento (°C/min)	$Q_{INIC}$ (kJ/mol)		
	Micro-ondas a 30 GHz	Micro-ondas 2,45 GHz	Convencional
5	66	161	173
10	48	160	175
15	47	156	174
20	39	151	168

Observa-se uma redução entre de 65 a 78% da energia de ativação para densificação no estágio inicial da sinterização assistida por micro-ondas de alta frequência, quando se comparado ao aquecimento convencional, e uma redução de 62 a 76%, comparando-se com o aquecimento por micro-ondas a 2,45 GHz. Também há redução entre o aquecimento assistido por micro-ondas a 2,45 GHz em comparação ao convencional. É possível inferir que menos energia é necessária para o processo de densificação no estágio inicial com o uso da radiação de micro-ondas em alta frequência. Corrobora-se com isso a necessidade de menores temperaturas para o estágio inicial da sinterização. Em todos os casos, com o aumento da taxa de aquecimento, há a tendência de diminuição da energia de ativação.

A sinterização assistida por micro-ondas a 2,45 GHz, que é um aquecimento híbrido, auxiliado pelo uso de susceptor, necessita de uma energia intermediária para a densificação no estágio inicial, enquanto a sinterização convencional é a que demanda a maior energia e maiores temperaturas envolvidas. Justifica-se essa redução pelos efeitos não térmicos, do tipo, ponderomotivos [99,100]. Com o aumento da frequência, essa ação fica ainda mais evidente.

Sabendo-se que a força motriz para o processo de sinterização é a diminuição da energia livre, pela redução da energia associada às superfícies, e que esse processo ocorre por mecanismos de difusão e transporte de massa [82,100], é razoável assumir que esses processos são acelerados com o uso da radiação por micro-ondas. Isso resulta na redução das temperaturas associadas

ao processamento, assim como a energia para o início da densificação. Além disso, como a sinterização é um processo termicamente ativado e o uso da energia de micro-ondas promove um aquecimento mais volumétrico que o convencional, associa-se ainda ao fato de a hematita possuir relativos altos valores de tangente de perdas dielétricas, favorecendo a interação das micro-ondas com o material. Todos esses fatores ajudam a promover uma sinterização de forma mais acelerada com o uso das micro-ondas, especialmente em alta frequência.

Bykov *et al.* [4] estudaram a cinética de sinterização e transformação de fase do carvão de silício, estudando também a influência dos aditivos. Os autores verificaram que a diminuição da energia de ativação com o aumento da frequência de 28 GHz para 30 GHz, e, conseqüentemente, a maior potência absorvida, diminui a energia de ativação no estágio inicial. Os autores concluíram ainda que a energia de micro-ondas não afeta diretamente a transformação de fase do material estudado.

Durante o estágio intermediário de sinterização por micro-ondas a 30 GHz, a energia de ativação para densificação foi calculada pelo método de Wang e Raj segundo a equação 2.16. O valor obtido foi de  $68 \pm 9$  kJ/mol, conforme apresentado na figura 4.33 com o gráfico de  $\ln(Tdp/dT)$  vs  $10^4/T$ .

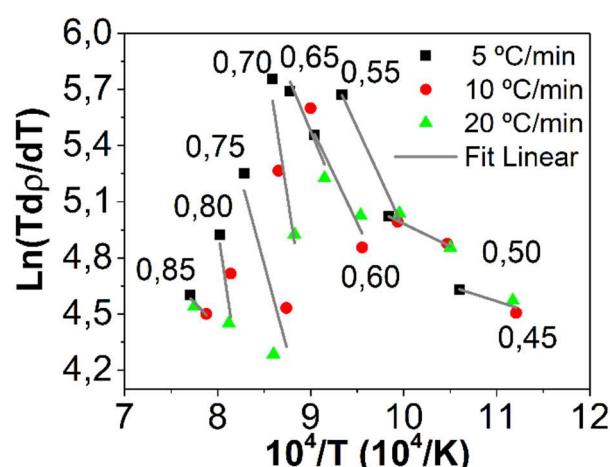


Figura 4.33 – Curva de Arrhenius de  $\ln(Tdp/dT)$  vs  $10^4/T$  para a hematita de tamanho inicial de partículas de 30 nm submetida à dilatometria por micro-ondas a 30 GHz.

Os valores reportados por Togashi *et al.* [129] para a sinterização por micro-ondas a 2,45 GHz, com aquecimento híbrido e convencional, foram de  $273 \pm 28$  kJ/mol e  $485 \pm 34$  kJ/mol, respectivamente. Assim, é possível observar o mesmo efeito para o estágio intermediário, da necessidade de menores energias de ativação para densificação quando utilizado as micro-ondas, e especialmente em alta frequência. Dessa maneira, observa-se que os efeitos não térmicos continuam a agir no estágio intermediário.

#### 4.2.1.1 Conclusões parciais

A frequência de operação do micro-ondas é importante na cinética de sinterização por micro-ondas de nanopós de hematita, uma vez que parâmetros como potência absorvida e profundidade de penetração da radiação são dependentes da frequência do equipamento. Diante disso, espera-se diferentes comportamentos com o aumento da frequência no processamento.

Da análise dos resultados da dilatométrica assistida por micro-ondas de nanopós de hematita, foi possível verificar que o uso de altas frequências (30 GHz) possibilitou menores temperaturas de processamento. Foram observadas menores temperaturas de início de retração, de faixas de estágios inicial e intermediário de sinterização, de taxa de máxima retração linear, quando comparado com o uso de frequências menores como 2,45 GHz e aquecimento convencional. Com o uso da radiação eletromagnética, existe a ação de efeitos não térmicos durante o aquecimento, que são ainda mais evidenciados com o uso de maior frequência de operação. Além disso, na sinterização por micro-ondas a 30 GHz, foi evidente a redução da energia de ativação para densificação, o que indica a aceleração dos processos de transporte de massa e difusão que ocorrem durante a sinterização.

O uso do aquecimento híbrido para a dilatométrica assistida por micro-ondas a 2,45 GHz possibilitou também a observação da faixa da temperatura crítica do material estudado, corroborado pela caracterização dielétrica. Durante a sinterização híbrida a 2,45 GHz, a inflexão da curva de dilatométrica se assemelha à da curva convencional até a faixa de 680 °C a 710 °C, mudando de comportamento e se assemelhando à inflexão da curva de dilatométrica por micro-

ondas a 30 GHz. Nessa faixa de temperatura a hematita nanométrica passa a absorver de forma mais eficiente a radiação eletromagnética.

#### **4.2.2 Efeito do tamanho inicial das partículas na cinética de sinterização**

Nessa seção, serão apresentados os resultados do efeito do tamanho de partículas na cinética de sinterização assistida por micro-ondas de alta frequência (30 GHz). De forma comparativa, serão apresentados e discutidos os resultados dos ensaios de dilatométrica assistida por micro-ondas de 30 GHz e por aquecimento convencional. Ensaio realizados para avaliar o comportamento dos sistemas de tamanhos de partículas diferentes, tanto no estágio inicial como no intermediário da sinterização. A permissividade dielétrica em função do tamanho de partículas também será analisada. À vista disso, primeiramente, são apresentados os resultados da hematita sintetizada por sol-gel e na faixa de tamanho inicial de partículas de 30 a 1500 nm.

##### **4.2.2.1 Hematita sintetizada por sol-gel (30 a 1500 nm)**

Em um primeiro momento são apresentados os resultados de permissividade dielétrica em função do tamanho de partículas. O aumento de tamanho inicial de partículas também alterou as propriedades dielétricas do material. A caracterização dielétrica, demonstrada na figura 4.34, foi realizada para a hematita sintetizada por sol-gel e tamanho inicial de partículas de 30 nm e para a sintetizada por crescimento mediado por sementes e tamanho de 70 nm.

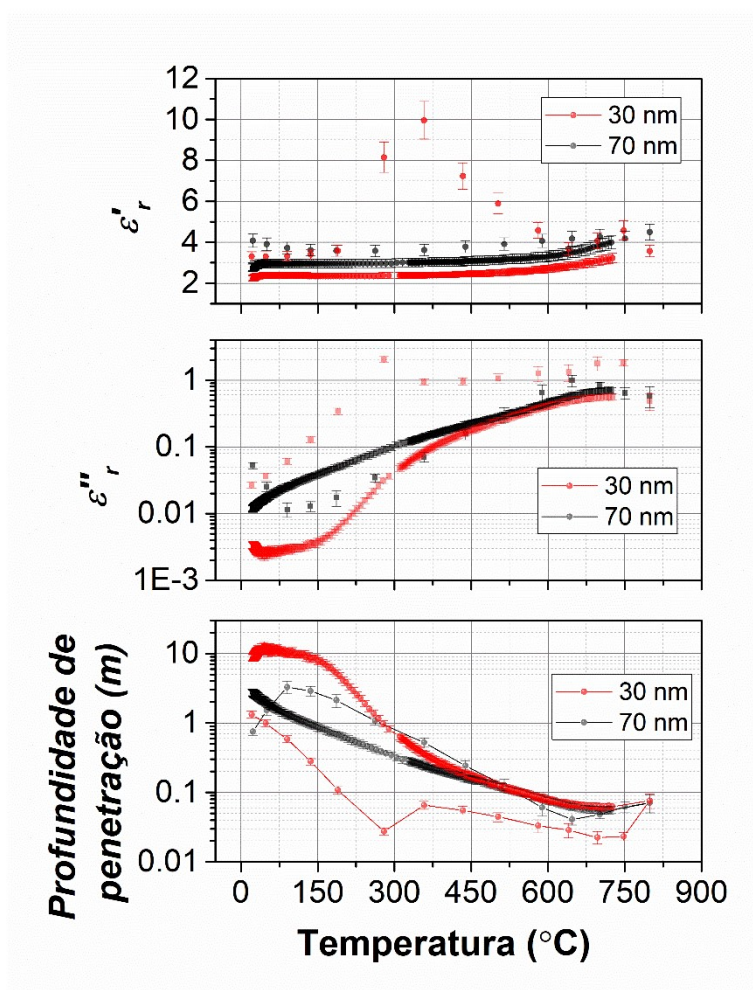


Figura 4.34 – Permissividades: real e imaginária e profundidade de penetração da radiação em função da temperatura da hematita com tamanho inicial de partículas de 30 nm e 70 nm.

Com o aumento do tamanho inicial de partículas, em menores temperaturas, diminui-se a profundidade de penetração da radiação e aumenta-se o valor da permissividade imaginária, a qual é diretamente proporcional à tangente de perdas. Com o aumento da temperatura, os valores tendem a se igualar. Isso pode estar associado ao crescimento das partículas com o aumento da temperatura. Assim, é de se esperar que os diferentes tamanhos iniciais de partícula interajam de forma diferente com o campo eletromagnético aplicado.

Os resultados do estudo sobre o efeito do tamanho inicial de partículas na cinética do estágio inicial de sinterização por micro-ondas a 30 GHz são apresentados. Os dados foram comparados com a sinterização convencional



para a faixa de tamanho inicial de partículas entre 30 nm e 1500 nm. Os pós nessa faixa de tamanho foram previamente sintetizados por sol-gel e crescidos por aumento de temperatura de tratamento térmico.

A tabela 4.11 apresenta os valores das densidades a verde dos pós de hematita conformadas via prensagem uniaxial, conforme descrito na seção 3.2.4. Os compactos foram submetidos aos ensaios de dilatométrica tanto assistidas por micro-ondas (30 GHz) como convencional. Os valores apresentados são a média aritmética, com o respectivo desvio padrão, do conjunto da triplicata de amostras conformadas para cada condição.

Tabela 4.11 – Densidade a verde (%) em função do tamanho inicial de partícula dos pós da hematita.

Tamanho inicial de partículas	Taxa de aquecimento (°C/min)							
	5	10	15	20	5	10	15	20
	Densidade a verde (%)							
30 nm	37 ± 1	38 ± 1	39 ± 1	38 ± 1	38 ± 2	38 ± 3	38 ± 1	38 ± 3
70 nm	40 ± 1	40 ± 1	40 ± 1	42 ± 1	40 ± 1	39 ± 2	39 ± 1	40 ± 1
200 nm	44 ± 3	48 ± 1	45 ± 2	45 ± 1	43 ± 1	44 ± 1	44 ± 1	46 ± 1
500 nm	53 ± 1	54 ± 1	54 ± 1	53 ± 1	51 ± 1	51 ± 1	52 ± 2	51 ± 1
1500 nm	56 ± 2	59 ± 1	57 ± 2	58 ± 2	55 ± 2	57 ± 1	58 ± 2	55 ± 1

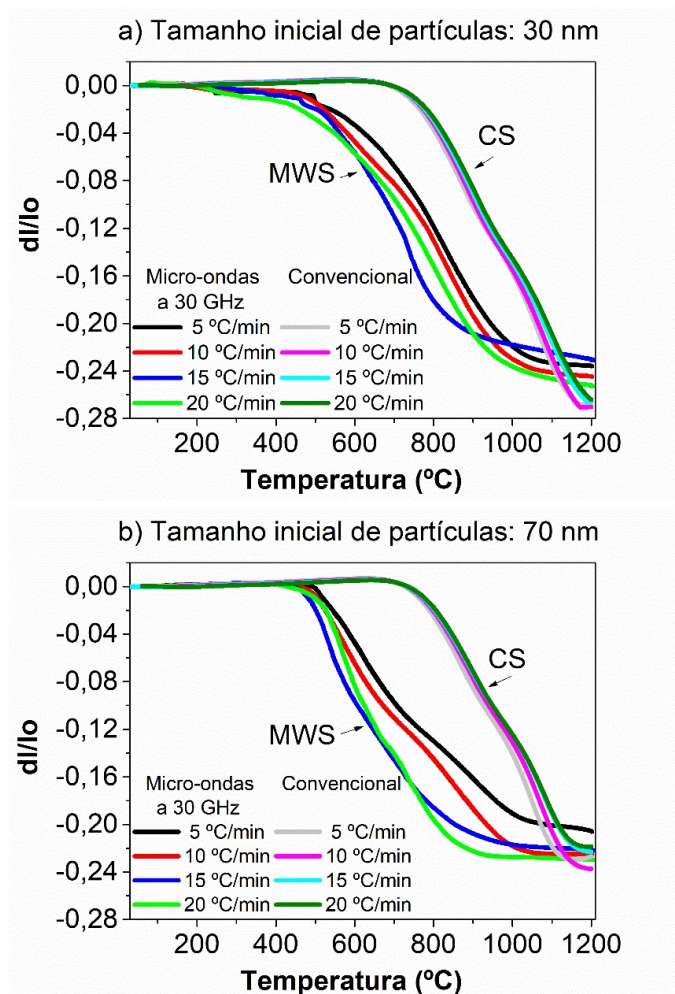
*(Em azul) Amostras conformados e utilizadas nos ensaios de dilatométrica assistida por micro-ondas a 30 GHz*

*(Em vermelho) Amostras conformados e utilizadas nos ensaios de dilatométrica convencional*

Conforme observado, os valores das densidades relativas a verde apresentam densidades similares em cada faixa de tamanho inicial de partículas, o que permite o estudo confiável da cinética de sinterização desses materiais. É possível observar um aumento da densidade a verde com o aumento do tamanho inicial das partículas. Essa diferença com o aumento do tamanho de partículas era esperada, uma vez que pós nanométricos tendem a promover uma menor compactação. Uma vez que há alto estado de aglomeração. Com isso, maior porosidade nos compactos a verde é observada, conforme reportado para alumina com tamanho inicial de 30 nm [140]. Essa dificuldade de compactação

de nanopós também está associado ao alto estado de aglomeração das nanopartículas, uma vez que a área superficial é maior.

A figura 4.35 apresenta o comparativo entre a retração linear em função da temperatura e em função da taxa de aquecimento, para os pós com os diferentes tamanhos iniciais de partículas. Nas imagens, a abreviação MWS refere-se ao uso da energia micro-ondas a 30 GHz e CS ao aquecimento convencional.



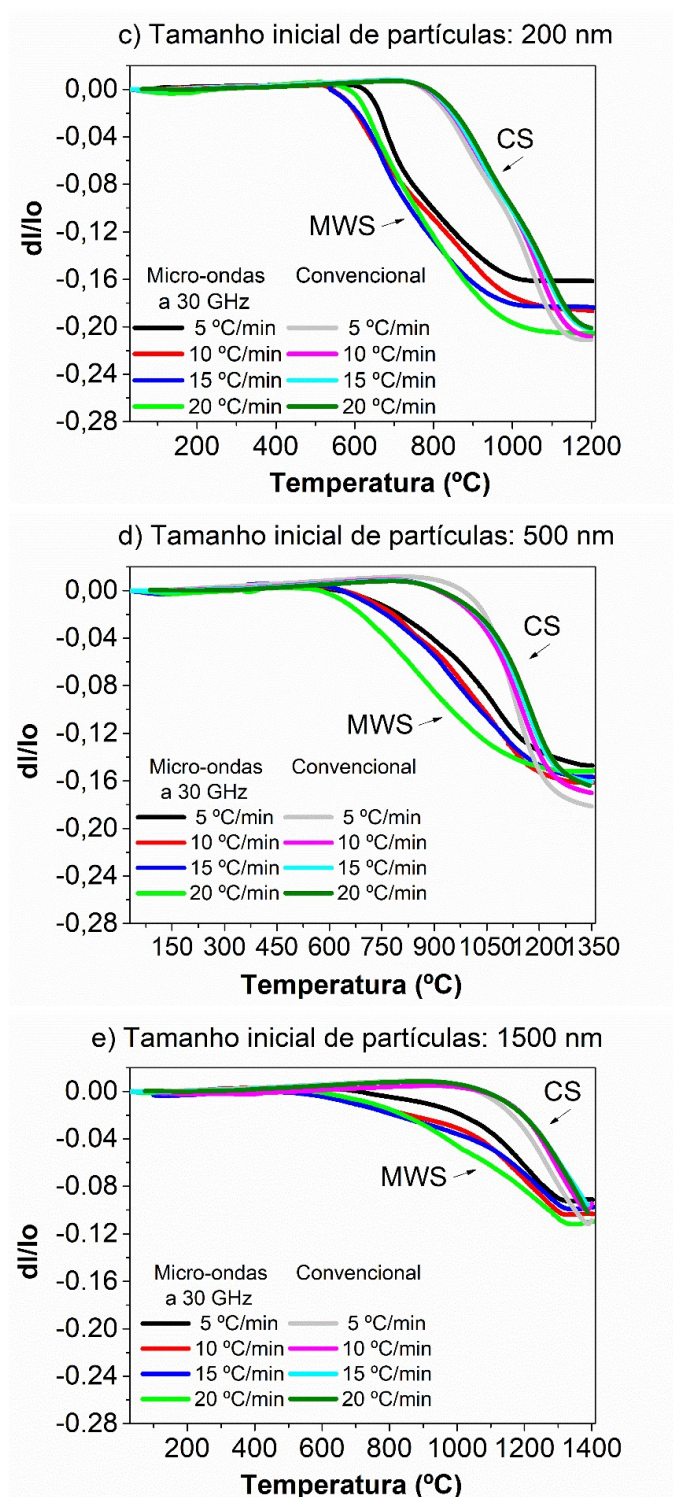


Figura 4.35 - Curvas de dilatometria assistidas por micro-ondas a 30 GHz e aquecimento convencional dos pós de hematita sintetizados por sol-gel com diferentes taxas de aquecimento e tamanhos médios iniciais de partículas. a) 30 nm, b) 70 nm, c) 200 nm, d) 500 nm e e) 1500 nm.

A figura 4.36 apresenta as temperaturas de início de retração em função da granulometria do pó de partida, nas diferentes taxas de aquecimento por dilatometrias em micro-ondas a 30 GHz e convencional dos pós de hematita sintetizados por sol-gel e crescidos com o aumento de temperatura de calcinação (30 nm – 1500 nm). Nessa figura observa-se a diferença entre os valores de temperatura de início de retração em função da taxa de aquecimento e do tamanho inicial de partículas.

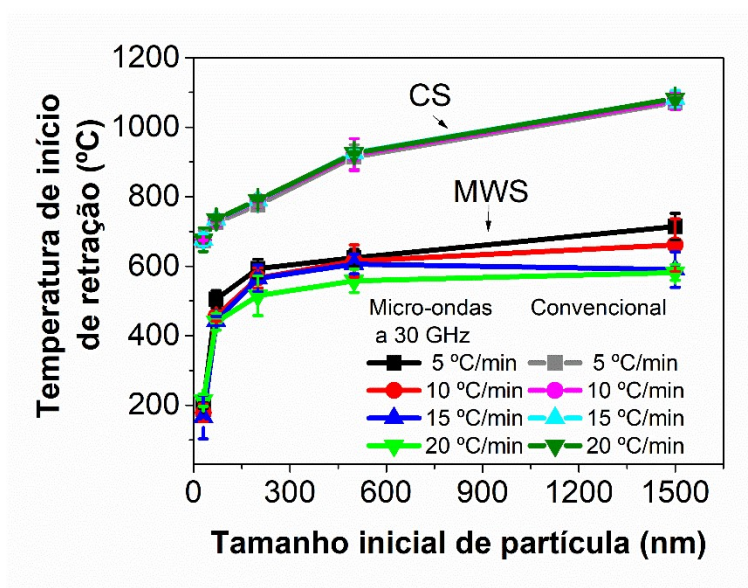


Figura 4.36 – Temperatura de início de retração em função da granulometria do pó de partida, nas diferentes taxas de aquecimento por dilatometrias em micro-ondas a 30 GHz e convencional dos pós de hematita sintetizados por sol-gel e crescidos com o aumento de temperatura de calcinação (30 nm – 1500 nm).

As tabelas 4.12 e 4.13 apresentam os valores de temperatura de início de retração em função do tamanho médio inicial de partículas e da taxa de aquecimento durante a dilatometria assistida por micro-ondas a 30 GHz e dilatometria convencional.

Tabela 4.12 - Temperatura de início de retração em função do tamanho inicial de partículas durante a dilatométrica assistida por micro-ondas a 30 GHz.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Granulometria (nm)				
	30	70	200	500	1500
	<b>Temperatura de início de retração (°C)</b>				
<b>5</b>	199 ± 8	505 ± 25	593 ± 27	624 ± 24	714 ± 38
<b>10</b>	178 ± 25	457 ± 15	566 ± 29	615 ± 46	661 ± 76
<b>15</b>	166 ± 63	442 ± 13	565 ± 38	582 ± 28	590 ± 51
<b>20</b>	214 ± 18	440 ± 24	515 ± 57	558 ± 34	582 ± 23

Tabela 4.13 – Temperatura de início de retração em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante a dilatométrica convencional.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Granulometria (nm)				
	30	70	200	500	1500
	<b>Temperatura de início de retração (°C)</b>				
<b>5</b>	673 ± 30	725 ± 2	776 ± 4	914 ± 35	1071 ± 17
<b>10</b>	675 ± 1	731 ± 1	787 ± 2	921 ± 46	1076 ± 26
<b>15</b>	676 ± 18	734 ± 1	789 ± 1	926 ± 8	1082 ± 24
<b>20</b>	676 ± 34	735 ± 3	790 ± 2	925 ± 5	1082 ± 2

A partir desses resultados foi possível observar que com o aumento do tamanho inicial das partículas, houve um aumento da temperatura de início de retração, tanto para o aquecimento assistido por micro-ondas a 30 GHz, como para o aquecimento convencional. E essa dependência possui uma tendência com os valores da taxa de aquecimento, que foi inverso com os diferentes tipos de aquecimento.

Essa inversão de tendência demonstra um resultado importante para o entendimento do efeito intrínseco do material em relação à incidência da radiação eletromagnética, conforme já discutido na seção 4.2.1 Link *et al.* [5] estudaram a dilatométrica por micro-ondas a 30 GHz da zircônia e da alumina. Enquanto a alumina possui a mesma tendência de aumento de valores de início de retração com maiores taxas de aquecimento, assim como no aquecimento convencional, a zircônia apresentou a inversão dessa tendência, da mesma

forma como foi observada nesse trabalho. Link *et al.* [5] postularam que para a zircônia há um maior gradiente de temperatura entre o material de ensaio e o material do sistema de medida, que no caso foi a alumina. De acordo com os autores, esse efeito ocorreu devido à distribuição da temperatura, que depende das propriedades dielétricas do material analisado e dos materiais ao seu redor. Assim, para sistemas com relativas altas perdas dielétricas, como a zircônia e a hematita, a interação e absorção do campo eletromagnético é maior na amostra do que na alumina do sistema de medida.

Sabe-se que a alumina é um material tipicamente isolante [141] e transparente à radiação eletromagnética na faixa de micro-ondas [142]. Enquanto isso, a zircônia é um bom exemplo de cerâmica eletrônica [143] e a hematita, de cerâmica magnética [28]. Ambas cerâmicas são reportadas como boas absorvedoras da radiação eletromagnética, e esse fato está atrelado principalmente à interação com os campos elétrico e magnético, respectivamente.

Uma outra observação que pode ser feita através das tabelas 4.12 e 4.13 e pela figura 4.35 é a drástica diminuição da temperatura de início de retração durante dilatométrica por micro-ondas a 30 GHz, comparando-se com a dilatométrica convencional. Em porcentagem há uma redução na temperatura de início de retração de aproximadamente 72%, 37%, 29%, 35% e 41%, para os tamanhos iniciais de partículas de 30 nm, 70 nm, 200 nm, 500 nm e 1500 nm, respectivamente. É possível inferir que para o menor tamanho de partículas a redução de temperatura é mais drástica, quando comparada com os outros tamanhos de partículas. Porém, não há uma tendência claramente definida. No entanto, esse fato é uma indicação da aceleração dos processos de difusão, acentuados em sistema nanométricos, pela maior força motriz para o processo de sinterização [82].

A figura 4.37 mostra graficamente a faixa que compreende o estágio inicial da sinterização em função da taxa de aquecimento e tamanho inicial de partículas, para as dilatométricas por micro-ondas a 30 GHz e convencional. O início e fim da faixa estão demarcados na figura.

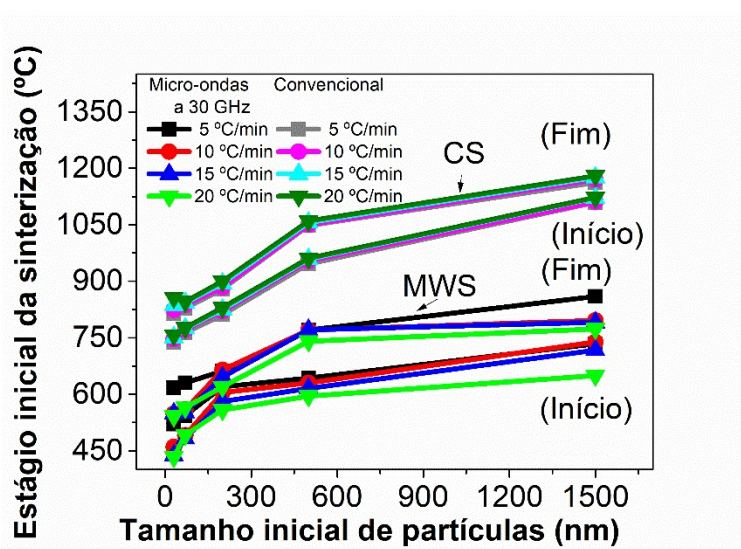


Figura 4.37 - Faixa de temperatura de estágio inicial da sinterização em função da granulometria do pó de partida, nas diferentes taxas de aquecimento durante dilatometrias por micro-ondas a 30 GHz e convencional dos pós de hematita sintetizados por sol-gel (30 nm – 1500 nm).

Adicionalmente, as tabelas 4.14 e 4.15 apresentam os valores de faixa de estágio inicial em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante dilatometria assistida por micro-ondas a 30 GHz e convencional.

Tabela 4.14 – Faixa de temperaturas do estágio inicial em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante a dilatometria assistida por micro-ondas a 30 GHz.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Granulometria (nm)				
	30	70	200	500	1500
<b>5</b>	521 – 617	543 – 630	620 – 662	643 – 770	734 – 860
<b>10</b>	460 – 548	491 – 560	605 – 665	630 – 770	739 – 796
<b>15</b>	438 – 549	483 – 552	581 – 646	616 – 771	717 – 791
<b>20</b>	434 – 542	492 – 565	559 – 620	595 – 741	650 – 774

Tabela 4.15 – Faixa do estágio inicial em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante a dilatometria convencional.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Granulometria (nm)				
	30	70	200	500	1500
	Faixa do estágio inicial (°C)				
<b>5</b>	738 – 814	763 – 828	811 – 879	946 – 1048	1109 – 1162
<b>10</b>	747 – 825	772 – 838	821 – 884	954 – 1050	1111 – 1170
<b>15</b>	751 – 836	775 – 843	825 – 894	959 – 1056	1121 – 1176
<b>20</b>	757 – 856	777 – 846	830 – 900	961 – 1060	1123 – 1180

Em porcentagem há uma redução na temperatura de início de faixa de estágio inicial de aproximadamente 38%, 35%, 28%, 35% e 36%, para os tamanhos iniciais de partículas de 30 nm, 70 nm, 200 nm, 500 nm e 1500 nm, respectivamente, quando comparada a sinterização por micro-ondas a 30 GHz com a sinterização convencional. Assim como para a temperatura de fim de faixa de estágio inicial, e onde inicia-se imediatamente o estágio intermediário, as porcentagens de redução da temperatura são, respectivamente, 32%, 31%, 27%, 28% e 31%. Os valores de redução da faixa de temperatura do estágio inicial são bem similares com os tamanhos iniciais de partículas, não indicando uma dependência clara entre as variáveis.

Pela figura 4.36, também é possível observar que a faixa de estágio inicial é similar para o aquecimento convencional em comparação ao aquecimento por micro-ondas a 30 GHz para a hematita com menores tamanhos iniciais de partículas. No aquecimento convencional, a faixa do estágio inicial foi de 85 °C, 67 °C, 68 °C, 99 °C e 56 °C para os tamanhos iniciais de partículas de 30 nm, 70 nm, 200 nm, 500 nm e 1500 nm, respectivamente. Enquanto que para o aquecimento por micro-ondas a 30 GHz, essa faixa foi de 101 °C, 75 °C, 57 °C, 142 °C e 95 °C, respectivamente.

Olevsky *et al.* [144] realizaram simulações da ação dos efeitos ponderomotivos na sinterização por micro-ondas durante o contato entre as partículas. Sabe-se que durante o estágio inicial, a geometria do pó leva à polarização e intensificação da energia de micro-ondas na vizinhança dos contatos para as partículas, em especial, as partículas pequenas. Assim, é de se esperar que a ação das forças ponderomotivas ocorram no estágio inicial,



evidenciadas nas diminuições de temperaturas do início de retração e faixa de temperatura do estágio inicial.

A figura 4.38 demonstra graficamente a diferença observada na faixa de estágio intermediário da sinterização em função da taxa de aquecimento e tamanho inicial de partículas, para as dilatometrias por micro-ondas a 30 GHz e convencional. Estão demarcados o início e fim de cada faixa.

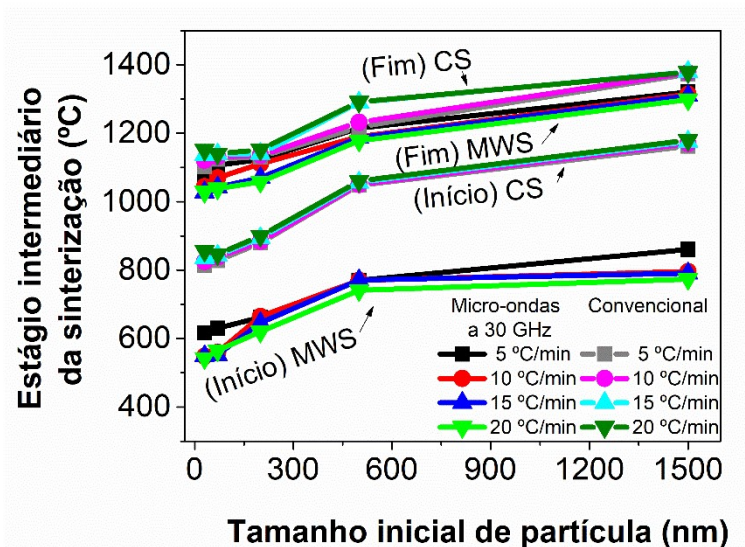


Figura 4.38 - Comparativo da faixa de temperatura de estágio intermediário da sinterização em função da granulometria do pó de partida, nas diferentes taxas de aquecimento durante dilatometrias por micro-ondas a 30 GHz e convencional dos pós de hematita sintetizados por sol-gel e crescidos com o aumento de temperatura de calcinação (30 nm – 1500 nm).

Adicionalmente, as tabelas 4.16 e 4.17 apresentam esses valores de temperatura em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante dilatometria assistida por micro-ondas a 30 GHz e convencional.

Tabela 4.16 – Faixa de temperaturas do estágio intermediário em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante a dilatometria assistida por micro-ondas a 30 GHz.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Granulometria (nm)				
	30	70	200	500	1500
	Faixa do estágio inicial (°C)				
<b>5</b>	617 – 1064	630 – 1107	662 – 1123	770 – 1215	860 – 1320
<b>10</b>	548 – 1044	560 – 1070	665 – 1111	770 – 1190	796 – 1314
<b>15</b>	549 – 1028	552 – 1042	646 – 1070	771 – 1187	791 – 1309
<b>20</b>	542 – 1029	565 – 1038	620 – 1058	741 – 1178	774 – 1298

Tabela 4.17 – Faixa do estágio intermediário em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante a dilatometria convencional.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Granulometria (nm)				
	30	70	200	500	1500
	Faixa do estágio intermediário (°C)				
<b>5</b>	814 – 1103	828 – 1124	879 – 1131	1048 – 1218	1162 – 1373
<b>10</b>	825 – 1121	838 – 1131	884 – 1135	1050 – 1232	1170 – 1377
<b>15</b>	836 – 1137	843 – 1139	894 – 1140	1056 – 1290	1176 – 1379
<b>20</b>	856 – 1151	846 – 1140	900 – 1152	1060 – 1293	1180 – 1378

Em porcentagem há uma redução na temperatura de fim de faixa de estágio intermediário de aproximadamente 8%, 6%, 4%, 5% e 5%, para os tamanhos iniciais de partículas de 30 nm, 70 nm, 200 nm, 500 nm e 1500 nm, respectivamente, comparando-se a dilatometria por micro-ondas a 30 GHz e a convencional. Para o estágio intermediário, não houve alteração significativa em função do tamanho inicial de partículas, mas houve, em função do uso da radiação eletromagnética.

Pela figura 4.37, também foi possível observar que a faixa de estágio intermediário é mais estreita para o aquecimento por micro-ondas a 30 GHz em comparação ao aquecimento convencional, em toda a faixa de tamanho inicial de partículas. Foi possível observar a ação dos efeitos ponderomotivos durante o estágio intermediário da sinterização assistida por micro-ondas. Assim, o efeito

da radiação eletromagnética é também eficiente no estágio intermediário da sinterização [145].

A diferença relacionada à temperatura de máxima taxa de retração linear observada graficamente é apresentada na figura 4.39. A temperatura de máxima retração linear é o ponto mínimo de inflexão da curva da primeira derivada da retração linear em função da temperatura. Essa temperatura, normalmente, fica dentro da faixa de estágio intermediário, uma vez, que esse estágio é o responsável pela maior parte de densificação do processo de sinterização.

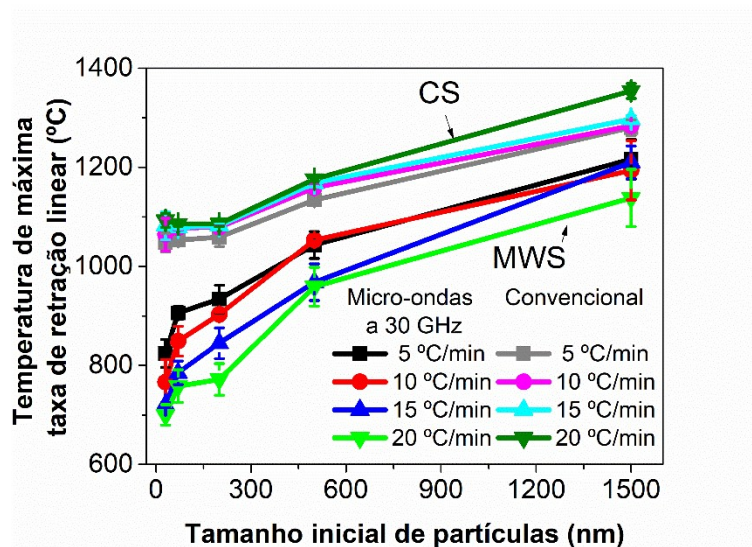


Figura 4.39 - Comparativo da temperatura de máxima taxa de retração linear em função da granulometria do pó de partida, nas diferentes taxas de aquecimento durante dilatometrias por micro-ondas a 30 GHz e convencional dos pós de hematita sintetizados por sol-gel (30 nm – 1500 nm).

As tabelas 4.18 e 4.19 apresentam esses valores de temperatura de máxima taxa de retração linear em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante dilatometria assistida por micro-ondas a 30 GHz e convencional.

Tabela 4.18 – Temperatura de máxima retração linear em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante a dilatometria assistida por micro-ondas a 30 GHz.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Granulometria (nm)				
	30	70	200	500	1500
	Temperatura de máxima retração linear (°C)				
<b>5</b>	824 ± 28	906 ± 13	934 ± 28	1043 ± 27	1216 ± 40
<b>10</b>	766 ± 46	849 ± 30	903 ± 5	1053 ± 6	1194 ± 60
<b>15</b>	720 ± 50	785 ± 24	845 ± 31	968 ± 37	1210 ± 33
<b>20</b>	700 ± 21	758 ± 33	772 ± 32	959 ± 39	1138 ± 58

Tabela 4.19 – Temperatura de máxima de retração linear em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante a dilatometria convencional.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Granulometria (nm)				
	30	70	200	500	1500
	Temperatura de máxima retração linear (°C)				
<b>5</b>	1048 ± 19	1053 ± 5	1059 ± 19	1134 ± 4	1280 ± 16
<b>10</b>	1064 ± 33	1078 ± 5	1079 ± 3	1159 ± 5	1284 ± 5
<b>15</b>	1082 ± 28	1079 ± 4	1082 ± 6	1168 ± 7	1297 ± 8
<b>20</b>	1093 ± 14	1085 ± 2	1086 ± 5	1176 ± 3	1354 ± 15

A mesma tendência observada para os parâmetros apresentados anteriormente também foi observada para a temperatura de máxima retração linear em função do tamanho inicial de partículas. Desse modo, menores temperaturas foram associadas ao uso da radiação eletromagnética a 30 GHz. Da mesma forma, Zhu *et al.* [108] compararam os parâmetros de sinterização por aquecimento convencional e assistidos por micro-ondas a 2,45 GHz da ferrita de NiCuZn. Esses resultados apresentaram similar comportamento ao desta Tese após a sinterização por micro-ondas em menor frequência (2,45 GHz), ocorrendo a diminuição das temperaturas de início de retração e da máxima taxa de retração para todas as amostras estudadas. Os autores atribuíram esse comportamento ao efeito não térmico advindo do uso da radiação por micro-ondas.

A taxa de máxima retração linear demarca o momento até onde a cinética de sinterização é dominada por processos de densificação e passa a ser dominada por processos de crescimento de grãos ou *coarsening* [109,146]. No caso da hematita estudada neste trabalho, a densidade instantânea referente à essa temperatura está na faixa de 60% a 70%.

As tabelas 4.20 e 4.21 apresentam os valores de energia de ativação para a densificação no estágio inicial ( $Q_{\text{INIC}}$ ) em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante dilatométrica assistida por micro-ondas a 30 GHz e convencional.

Tabela 4.20 – Energia de ativação para densificação no estágio inicial da sinterização por micro-ondas a 30 GHz em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante a dilatométrica assistida por micro-ondas a 30 GHz.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Granulometria (nm)				
	30	70	200	500	1500
	<b>Energia de ativação do estágio inicial (kJ/mol)</b>				
<b>5</b>	66 ± 3	137 ± 8	178 ± 21	190 ± 13	206 ± 15
<b>10</b>	48 ± 9	126 ± 7	145 ± 11	152 ± 13	169 ± 10
<b>15</b>	47 ± 2	119 ± 6	128 ± 10	146 ± 6	148 ± 10
<b>20</b>	39 ± 5	101 ± 8	111 ± 8	121 ± 15	131 ± 10

Tabela 4.21 – Energia de ativação do estágio inicial em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante a dilatométrica convencional.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Granulometria (nm)				
	30	70	200	500	1500
	<b>Energia de ativação do estágio inicial (kJ/mol)</b>				
<b>5</b>	168 ± 4	192 ± 4	219 ± 18	261 ± 28	338 ± 26
<b>10</b>	156 ± 2	190 ± 6	217 ± 6	245 ± 7	286 ± 25
<b>15</b>	148 ± 32	187 ± 3	204 ± 12	242 ± 15	276 ± 15
<b>20</b>	137 ± 44	183 ± 4	191 ± 8	226 ± 6	250 ± 20

A diferença observada graficamente dos valores de energia de ativação para o estágio inicial da sinterização está apresentada na figura 4.40.

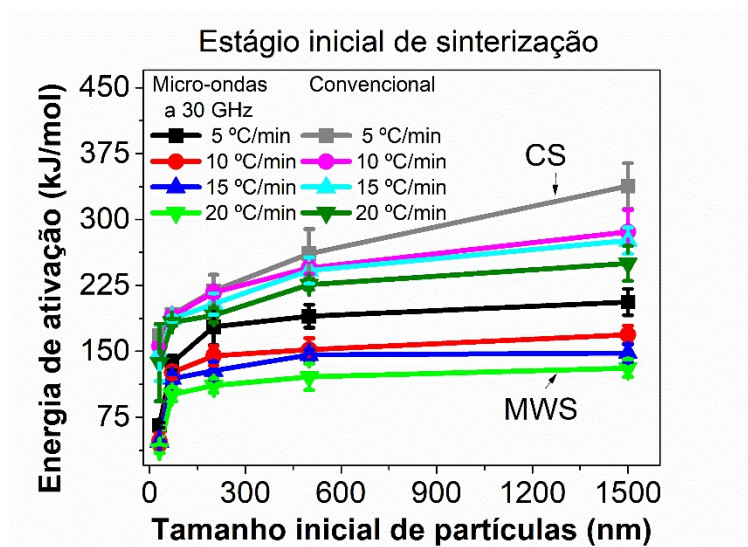


Figura 4.40 – Energia de ativação para densificação no estágio inicial de sinterização ( $Q_{INIC}$ ) assistida por micro-ondas a 30 GHz e convencional em função do tamanho inicial de partículas dos pós de hematita.

A comparação direta entre as dilatometrias por micro-ondas a 30 GHz e convencional demonstrou o efeito que a aplicação do campo eletromagnético de alta frequência possui durante a sinterização da hematita. Essa interação resulta na diminuição da temperatura de sinterização e das temperaturas de início de retração, faixa de estágios inicial e intermediário e de máxima taxa de retração linear, conforme mencionado anteriormente. Além disso, em conformidade com os resultados obtidos, observa-se a diminuição da energia de ativação para densificação no estágio inicial da sinterização, indicando uma aceleração no processo de difusão e transporte de massa e, por consequência, no aumento dos processos de densificação e com o uso da radiação de micro-ondas de alta frequência.

Bykov *et al.* [3] observaram a redução da energia de ativação do processo global de sinterização com o uso da sinterização assistida por micro-ondas na faixa milimétrica para o sistema alumina – zircônia. Para o SiC também foi observada a diminuição da energia de ativação no estágio inicial da sinterização com o aumento da potência absorvida pelo material, e assim, o aumento da

frequência de 28 GHz para 30 GHz [4]. Suidiana *et al.* [1] também observaram o considerável redução da energia aparente de ativação durante a sinterização da alumina em frequências de 2,45 GHz e 28 GHz e utilizando condições isotérmicas.

Os mecanismos densificantes que atuam no estágio inicial da sinterização começam a agir antecipadamente na sinterização assistida por micro-ondas. Três mecanismos são assumidos nesse contexto: difusão no volume e superfície, condensação e difusão no contorno de grão. A difusão no volume e superfície iniciam a partir da superfície das partículas para a região do pescoço e a evaporação apenas provê contribuições de formação e crescimento de pescoço durante o estágio inicial. A difusão no contorno de grão entre duas partículas adjacentes com o pescoço contribui para o crescimento dos pescoços e densificação em todos os estágios da sinterização. Esses mecanismos, no estágio inicial, são acelerados quando usada a energia de micro-ondas, resultando no abaixamento na faixa 43 % a 67 % da energia de ativação, comparado com o aquecimento convencional com valores entre 137 kJ/mol a 338 kJ/mol, com os diferentes tamanhos iniciais de partículas, enquanto que para o micro-ondas a 30 GHz, a faixa de valores está entre 39 kJ/mol e 206 kJ/mol, indicando que os mecanismos de que aportam para densificação são sensíveis ao campo eletromagnético.

Também foi observada a redução de energia de ativação na faixa de 70 % na dilatométrica por micro-ondas a 30 GHz e 47 % na dilatométrica convencional com o decréscimo do tamanho inicial de partículas. Com a redução do tamanho inicial de partículas também se observa a aceleração do estágio inicial, e há o aumento da taxa de densificação.

Por outro lado, estima-se que com a diminuição do tamanho inicial das partículas, há um excessivo número de regiões com formações de pescoços por volume de amostra durante o estágio inicial de sinterização, o que implica a existência de várias regiões onde o campo elétrico é intensificado e assim, aumenta-se a ação do efeito ponderomotivo. Além disso, o campo elétrico ao atravessar regiões vazias, como os poros, ou regiões entre partículas próximos

aos pescoços pode ser suficientemente forte a ponto de ionizar o gás circundante [101].

Os sistemas nanoparticulados além de gerarem maior número de regiões empescoçadas, geram mais regiões de contorno de grão. É possível supor que desde o estágio inicial de sinterização, as partículas sofram uma pressão na região do contorno, geradas pela ação do campo elétrico, promovendo um aumento nos processos difusionais. O que pode explicar a aceleração nos parâmetros de temperaturas envolvidas no processamento, como de início de retração e faixas de estágios inicial e final, além, da diminuição da energia de ativação para densificação no estágio inicial, nos menores tamanhos iniciais de partículas [100,101,103].

Quando o material já está densificado, em estágios seguintes, a pressão causada pela superfície do grão pelo campo elétrico pode ser comparada à pressão do grão como um todo, como quando uma tensão mecânica externa é aplicada. E nesse caso existe ainda a contribuição magnética do campo aplicado. O campo magnético gera correntes de indução que também são responsáveis pelo aquecimento, induzidas por forças radiais, como Lorentz ou Laplace, exercendo esse papel similar à pressão mecânica. Além disso, essa influência aumenta, com a diminuição dos tamanhos de partículas submetidas ao campo eletromagnético [102].

Na figura 4.41 são apresentados os gráficos do cálculo da energia de ativação para densificação no estágio intermediário das sinterizações por micro-ondas a 30 GHz e convencional, segundo o modelo de Wang e Raj. Os pós de hematita, nesse caso, são os com granulometria inicial de 30 nm, sintetizadas por sol-gel. Os gráficos para as granulometrias entre 70 nm e 1500 nm estão apresentados no apêndice B, nas figuras B1 à B4.



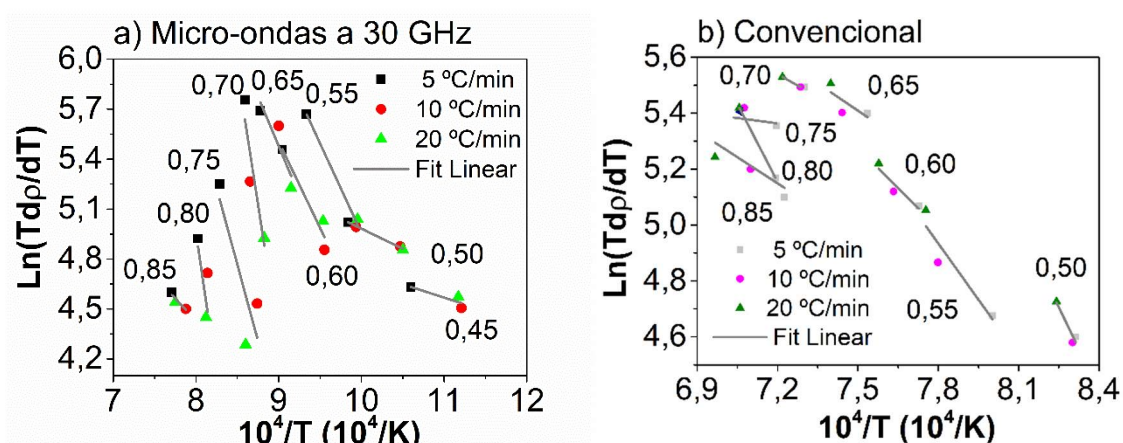


Figura 4.41 - Gráficos de  $\ln(T_{dp}/dT)$  vs  $10^4/T$  dos pós de hematita sintetizados por sol-gel e com tamanho inicial de partículas de 30 nm e submetidos às dilatometrias a) assistida por micro-ondas a 30 GHz e b) convencional.

O método da taxa de aquecimento constante, como o de Wang e Raj, propõe a construção de curvas de Arrhenius a partir das informações para cada taxa de aquecimento em determinadas densidades. Para os tamanhos iniciais de partícula na faixa nanométrica de 30 nm e 70 nm, foram utilizadas as faixas de densidade entre 45% e 85%, através da análise das curvas de retração e das estimativas dos estágios inicial e intermediário de sinterização. Para o tamanho inicial de 200 nm foi utilizada a faixa entre 50% e 85%, para o de 500 nm, entre 60% e 85% e por fim, para o tamanho de 1500 nm, entre 60% e 80%. É possível perceber a diminuição da densidade final com o aumento do tamanho inicial de partículas, possivelmente devido ao aumento da taxa de sinterização e densificação com os menores tamanhos iniciais de partículas.

O gráfico de  $\ln(dp/dT)$  vs.  $10^4/T$  gera aproximações de retas, e seus coeficientes angulares auxiliam no cálculo da energia de ativação para o estágio intermediário de sinterização, segundo a equação 2.16. Os valores calculados são apresentados na tabela 4.22.

Tabela 4.22 - Energia de ativação para densificação no estágio intermediário da sinterização ( $Q_{TAC}$ ) assistida por micro-ondas a 30 GHz em função do tamanho inicial de partículas (30 nm - 1500 nm).

Tamanho inicial de partículas (nm)	$Q_{TAC}$ (kJ/mol) Dilatometria assistida por micro-ondas a 30 GHz	$Q_{TAC}$ (kJ/mol) Dilatometria convencional
30	$68 \pm 9$	$90 \pm 10$
70	$85 \pm 10$	$109 \pm 12$
200	$150 \pm 16$	$180 \pm 15$
500	$236 \pm 21$	$426 \pm 32$
1500	$361 \pm 25$	$566 \pm 70$

Maiores valores de energia de ativação para a densificação no estágio intermediário foram obtidos com o aumento do tamanho de partículas, e com o uso do aquecimento convencional, em comparação ao uso da energia por micro-ondas a 30 GHz, conforme apresentado na figura 4.42.

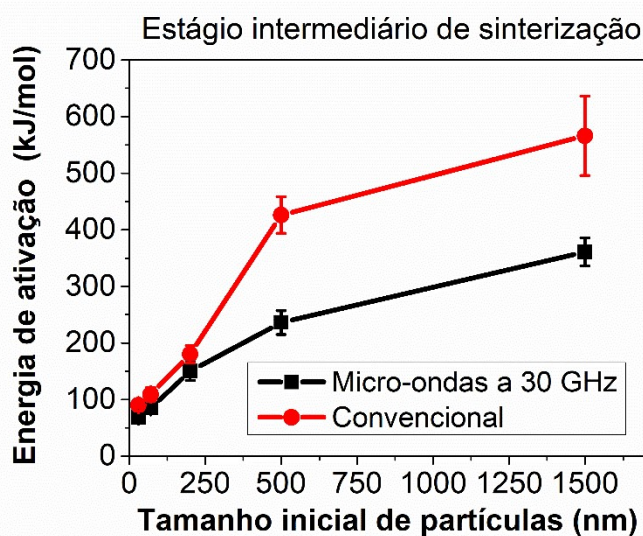


Figura 4.42 – Comparativos dos valores de energia de ativação para densificação no estágio inicial da sinterização por micro-ondas a 30 GHz e convencional.

Alguns autores estudaram outros materiais e verificaram a mesma tendência, como o trabalho de Zhu *et al.* [108] que observaram uma redução de 100 - 150 kJ/mol da energia de ativação no estágio intermediário. Os autores

também calcularam a energia de ativação pelo método de Wang e Raj. O material estudado foi a ferrita de NiCuZn, sob sinterização por micro-ondas a 2,45 GHz. Os autores postularam que o decréscimo nos valores de energia causados pelo uso da energia de micro-ondas contribuiu para o processo de densificação. Croquesel *et al.* [119] estudaram a alumina pura durante o estágio intermediário de sinterização, definindo uma faixa entre 55% a 90% de densidade relativa. Para o estudo os autores utilizaram um dilatômetro de aquecimento convencional e assistido por forno micro-ondas em 2,45 GHz de cavidade monomodal. Os autores observaram menores energias de ativação relacionadas ao estágio intermediário com o uso da energia por micro-ondas. Por sua vez, Zuo *et al.* [105] observaram menores energias de ativação nos estágios intermediários da alumina sinterizada em micro-ondas multimodal a 2,45 GHz. Os autores concluíram que os efeitos não térmicos são mais favoráveis à densificação com o decréscimo do tamanho de partículas.

O uso da energia de micro-ondas está associado com o aumento da cinética da sinterização. Esse aumento cinético pode ser explicado pelas origens térmicas e não térmicas que ocorrem durante a sinterização por micro-ondas. Rybakov *et al.* [19,99,100] propuseram os efeitos não térmicos, atuando pelo efeito ponderomotivo.

A incidência da energia de micro-ondas no material ativa as partículas carregadas no material cerâmico através da influência do campo elétrico. Sólidos iônicos cristalinos, como as cerâmicas, possuem vacâncias móveis que carregam essas cargas elétricas efetivas, que são conhecidas como os defeitos de Schottky, aumentando o fluxo dessas partículas, e conseqüentemente, a difusão. A difusão em materiais iônicos ocorre pela contra difusão dos defeitos de Schottky. Na presença do campo elétrico (E), a densidade de fluxo (J) é descrita pela equação 4.3, onde  $D(v)$  é o coeficiente de difusão,  $C_v$  a concentração de vacâncias,  $q$  a carga elétrica,  $T$  a temperatura absoluta e  $k$  a constante de Boltzmann [15].

$$J = D^{(v)} \nabla C_v + D^{(v)} C_v \frac{qE}{kT} \quad (4.3)$$

A primeira parte da soma corresponde ao fluxo de vacâncias advindo da concentração de gradientes de vacâncias e a segunda parte corresponde ao

processo de difusão com a influência da componente elétrica. A mobilidade de carga na superfície é maior que no volume do material. Consequentemente, a influência do campo elétrico é maior na superfície. Em cristais iônicos o mecanismo de difusão por vacâncias é predominante. A região afetada pelo campo elétrico é pequena, assim, os valores correspondem aos da superfície, e qualquer perturbação nessa região afeta de forma direta os defeitos pontuais, como as vacâncias, e, por extensão, os átomos vizinhos [104].

A redução dos valores da energia de ativação para a sinterização no estágio intermediário ficou na faixa de 29% comparando-se a dilatometria por micro-ondas a 30 GHz com a convencional. Ao se comparar com o estágio inicial, vê-se que essa redução é menor em porcentagem. Isso está de acordo como o postulado por Rybakov *et al.* [100], onde os autores preveem diferenças mais drásticas na cinética dos estágios iniciais, decaindo com a evolução do processamento. Essa maior contribuição na cinética do estágio inicial está atrelada à maior influência da geometria facetada dos poros nos estágios iniciais, e conforme, a sinterização ocorre, esses poros assumem o formato de elipsoides.

#### **4.2.2.2 Conclusões parciais**

Pôde-se constatar a partir da análise dos resultados que o aumento do tamanho inicial de partículas torna a retração cada vez menos isotrópica, aumentando a diferença porcentual entre a retração nas dimensões de comprimento, largura e espessura. Além disso, esse aumento de tamanho de partículas afetou, consideravelmente, a cinética de sinterização por micro-ondas a 30 GHz e por aquecimento convencional.

Avaliou-se que, com o maior tamanho inicial de partículas, aumenta-se a densidade inicial do compacto a verde. Porém, a densidade final foi menor nas condições avaliadas.

Os menores tamanhos de partículas também reduziram as temperaturas envolvidas na sinterização, como temperatura de início de retração, faixas de estágio inicial e intermediário, temperatura de taxa máxima de retração linear. Além disso, verificou-se que os menores tamanhos de partículas estão

associados a menores valores de energia de densificação, verificando que pós com tamanhos de partícula na faixa nanométrica possuem maiores taxas de densificação em ambos aquecimentos, e isso é acentuado com o uso da energia de micro-ondas. O uso da energia por micro-ondas a 30 GHz acelera os mecanismos da sinterização associado, principalmente, ao aquecimento ser mais volumétrico e à contribuição dos efeitos não térmicos durante o aquecimento.

No estágio intermediário da sinterização também foi observado que houve diminuição da energia de ativação necessária para a densificação quando utilizado o aquecimento por micro-ondas a 30 GHz. Logo, a energia de ativação diminuiu com a redução do tamanho inicial das partículas. O efeito da radiação eletromagnética é perceptível em todos os estágios da sinterização.

#### **4.2.3 Efeito da distribuição do tamanho inicial das partículas na cinética de sinterização**

Nessa seção são apresentados os resultados do efeito da distribuição do tamanho de partículas na cinética de sinterização durante sinterização assistida por micro-ondas em alta frequência (30 GHz). De forma comparativa, são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios de dilatométrica assistida por micro-ondas de 30 GHz e por aquecimento convencional, realizados com o intuito de conhecer o comportamento dos sistemas com distribuição de tamanho de partículas diferente, tanto no estágio inicial como intermediário de sinterização.

Os resultados da hematita previamente sintetizada por crescimento mediado por sementes, com resultante faixa de tamanho inicial de partículas de 70 a 200 nm são apresentados. A fim de investigar o efeito da distribuição, foi realizada a comparação com os tamanhos análogos da hematita sintetizada por sol-gel. Sendo que a rota por crescimento mediado por sementes resultou em pós com distribuição inicial de partículas mais estreita, assim como, uma morfologia mais esférica e uniforme das mesmas.

A tabela 4.23 apresenta os valores de densidade a verde das amostras usando os pós sintetizados por crescimento mediado por sementes, na faixa de tamanho inicial de partículas entre 70 nm a 220 nm.

Tabela 4.23 – Densidade a verde (%) dos compactos cerâmicos usando os pós sintetizados por crescimento mediado por sementes

Tamanho inicial de partículas	Taxa de aquecimento (°C/min)							
	5	10	15	20	5	10	15	20
Densidade a verde (%)								
70 nm	50 ± 1	49 ± 1	48 ± 1	50 ± 1	47 ± 1	48 ± 1	47 ± 1	47 ± 1
100 nm	52 ± 1	51 ± 1	52 ± 1	51 ± 2	50 ± 1	50 ± 1	49 ± 1	49 ± 1
220 nm	54 ± 1	53 ± 2	56 ± 2	55 ± 2	52 ± 4	52 ± 4	54 ± 1	54 ± 3

(Em azul) Conformados usados na dilatometria por micro-ondas a 30 GHz

(Em vermelho) Conformados usados na dilatometria convencional

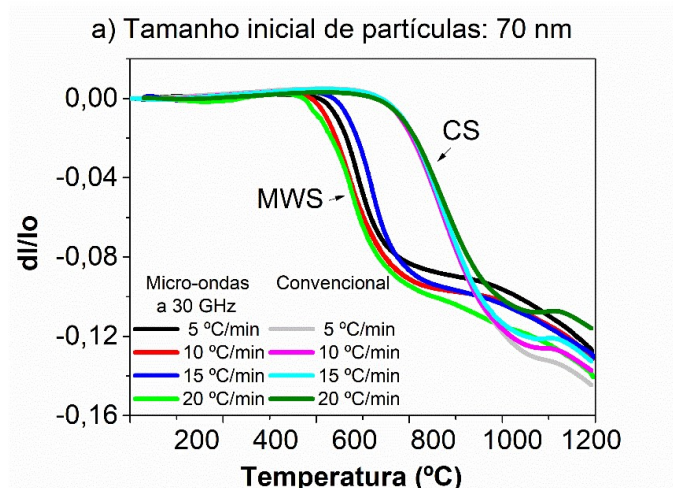
Em um primeiro momento seria possível esperar que a distribuição mais estreita de tamanho de partículas levasse a um menor empacotamento e, conseqüentemente menor densidade à verde, uma vez que em uma distribuição mais larga de partículas, as partículas menores ocupam os interstícios entre as partículas maiores [147]. Quando comparados esses valores com os obtidos após a síntese sol-gel, vê-se uma maior densidade a verde dos corpos compactos usando os pós sintetizados por crescimento mediado por sementes, sendo que estes ficaram na ordem de 47% a 54% tal como apresentado na tabela 4.23. Comparando-se com a rota sol-gel, o tamanho inicial de partículas entre 70 nm e 200 nm, possui densidade a verde entre 39% e 48%. Acredita-se que a distribuição obtida, nesse trabalho, não é perfeitamente monodispersa, mas pode-se inferir que ela é mais estreita que o observado após a síntese sol-gel.

Zheng *et al.* [79] observaram que para diferentes distribuições de tamanho de partículas da alumina, algumas possuíam maior eficiência de compactação, e outras não. Assim, os autores comentam que é difícil prever uma relação direta entre distribuição de tamanho de partículas e eficiência de compactação, e assim, densificação do compacto. Depende de outros fatores também, como a quantidade de partículas maiores ou menores na distribuição.

As partículas sintetizadas por crescimento mediado por sementes possuem morfologia mais esférica que as obtidas pelo método sol-gel, conforme observado nas micrografias da figura 4.17. É sabido que a morfologia também tem um papel importante para o empacotamento das partículas [148].

Sohn e Moreland [149] estudaram o efeito do tamanho de partículas na densidade de empacotamento. Eles postularam que a densidade de empacotamento aumenta com a maior distribuição de partículas. No entanto, eles observaram que, para dois materiais cerâmicos com partículas uniformes e distribuição estreita de tamanho de partículas, a densidade de empacotamento aumentou com o aumento da esfericidade das partículas. No entanto, essa tendência deixa de ser observada em distribuições cada vez mais largas de tamanhos de partículas, existindo assim, um limite crítico. Essa variável está relacionada ao índice de vazios, uma vez que ela é a fração de volume total que é ocupada por sólidos.

A figura 4.43 apresenta o comparativo entre a retração linear em função da temperatura para as diferentes taxas de aquecimento em função de cada tamanho de partículas da hematita sintetizada por crescimento mediado por sementes.



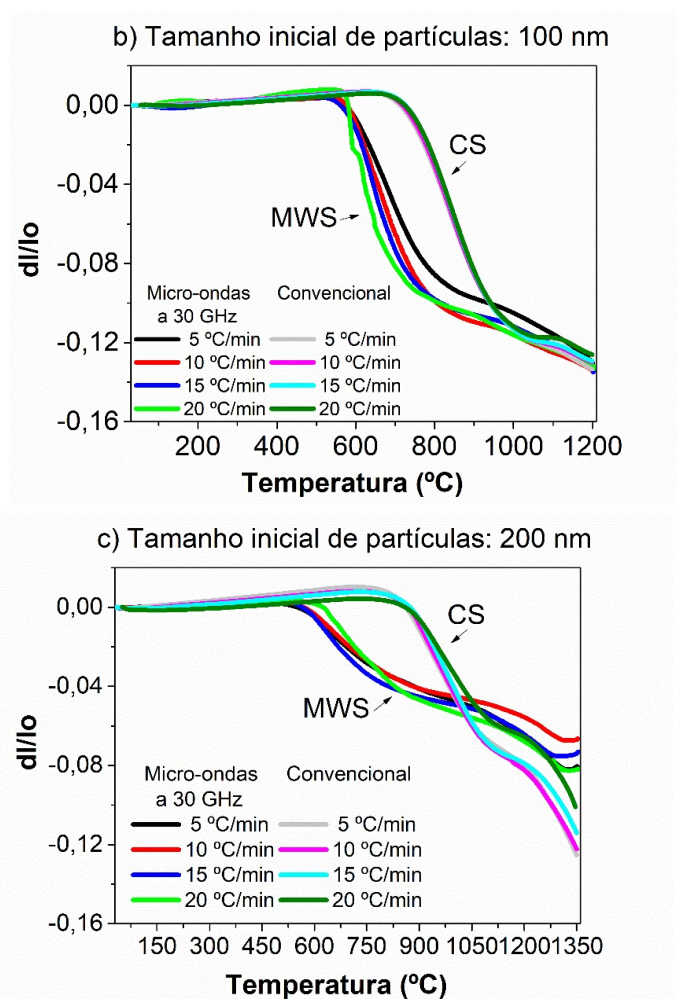


Figura 4.43 - Curvas de dilatométrica assistidas por micro-ondas a 30 GHz e aquecimento convencional dos pós de hematita sintetizados por crescimento mediado por sementes em diferentes taxas de aquecimento e tamanhos iniciais partículas de a) 70 nm, b) 100 nm e c) 200 nm.

A partir da figura 4.42 foram estimados os parâmetros termodinâmicos e comparados em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento. Foi possível observar que a hematita sintetizada por crescimento mediado por sementes possui menor retração total, comparando-se com a hematita sintetizada por sol-gel. Como a densificação é dependente da retração linear, espera-se que a taxa de densificação nesse caso foi menor. Resultados similares foram encontrados por Ting e Lin [89] na sinterização da alumina, onde os autores observaram que uma distribuição mais estreita de partículas gera uma menor taxa de sinterização.



A figura 4.44 correlaciona a temperatura de início de retração com os diferentes tamanhos iniciais de partículas em função da taxa de aquecimento e dos aquecimentos por micro-ondas a 30 GHz e convencional.

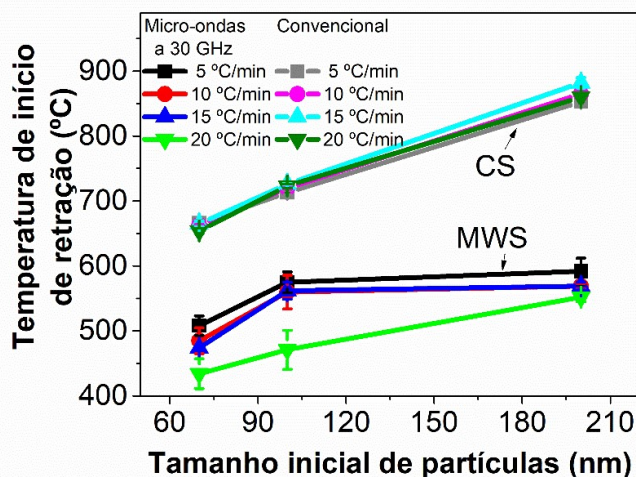


Figura 4.44 - Comparativo da temperatura de início de retração em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante dilatometrias por micro-ondas a 30 GHz e convencional dos pós de hematita sintetizados por crescimento mediado por sementes e com diferentes temperaturas de calcinações (70 nm – 200 nm).

As tabelas 4.24 e 4.25 apresentam os valores de temperatura de início de retração.

Tabela 4.24 – Temperatura de início de retração em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante dilatometria por micro-ondas a 30 GHz.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Granulometria (nm)		
	70	100	200
Temperatura de início de retração (°C)			
5	508 ± 15	575 ± 16	592 ± 20
10	485 ± 20	560 ± 26	569 ± 4
15	474 ± 2	562 ± 13	569 ± 6
20	434 ± 23	471 ± 30	552 ± 7

Tabela 4.25 – Temperatura de início de retração em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante a dilatométrica convencional.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Granulometria (nm)		
	70	100	200
	Temperatura de início de retração (°C)		
5	666 ± 4	713 ± 4	853 ± 7
10	663 ± 1	720 ± 2	865 ± 6
15	665 ± 4	726 ± 1	882 ± 8
20	654 ± 4	723 ± 3	860 ± 2

Segundo esses resultados, foi possível observar que com o aumento do tamanho inicial de partículas, houve o aumento da temperatura de início de retração, de forma similar ao comportamento observado com os pós obtidos por sol-gel discutidos anteriormente. Isso pode estar atrelado à diminuição da área superficial dos pós, além disso, é sabido que com o aumento do tamanho inicial de partículas, aumenta-se a densificação a verde e diminui-se a porosidade. Para o aquecimento assistido por micro-ondas a 30 GHz, em maiores taxas de aquecimento, observa-se menores valores de temperatura de início de retração, enquanto que no aquecimento convencional, observa-se maiores valores deste parâmetro.

Em relação à sinterização convencional, a sinterização por micro-ondas a 30 GHz apresentou uma redução da temperatura de início de retração em aproximadamente 40%, 34% e 52%, para os pós com tamanhos iniciais de partículas de 70 nm, 100 nm e 200 nm, respectivamente.

Em comparação às diferentes distribuições de tamanho inicial de partículas, vemos que os valores das temperaturas de início de retração da hematita observadas por sol-gel, e com distribuição mais larga de partículas, durante dilatométrica assistida por micro-ondas a 30 GHz da hematita de 70 nm, foram de 440 °C, para taxa de aquecimento de 5 °C/min, e de 505 °C, para 20 °C/min. Foram observados ainda os valores de 515 °C para taxa de aquecimento de 5 °C/min e de 593 °C para taxa de aquecimento de 20 °C/min, para os tamanhos iniciais de 200 nm. Quando comparada à hematita por crescimento

mediado por sementes, que possui distribuição mais estreita de partículas, esses valores são ligeiramente maiores, entre 446 °C (5 °C/min) a 508 °C (20 °C/min), para o tamanho inicial de partículas de 70 nm, e 471 °C (5 °C/min) a 575 °C (20 °C/min), para 200 nm.

A mesma tendência ocorre na dilatométrica por aquecimento convencional. Enquanto que as temperaturas de início de retração para o tamanho inicial de partículas de 70 nm está entre 654 °C (5 °C/min) a 666 °C (20 °C/min) para as amostras sintetizadas por crescimento mediado por sementes, as por sol-gel estão na faixa de 725 °C (5 °C/min) a 735 °C (20 °C/min). Para o tamanho inicial de partículas de 200 nm, esses valores estão entre 713 °C (5 °C/min) a 723 °C (20 °C/min) e 776 °C (5 °C/min) a 790 °C (20 °C/min), respectivamente.

Assim, foram observadas maiores temperaturas de início de retração durante a sinterização dos pós obtidos por sol-gel, com distribuição de tamanho de partículas mais larga, o que indica que a retração se iniciou um pouco depois com essa condição. Coble [147] estudou o efeito da distribuição de tamanho de partículas no estágio inicial e observou que a distribuição mais larga de partículas pode afetar a retração das amostras, uma vez que as partículas maiores podem interferir na deformação das partículas menores. Segundo o autor, as partículas maiores podem inibir a retração de partículas que estejam em contato com elas. Isso pode explicar esse fenômeno observado de maior temperatura necessária para o início da retração na faixa de tamanhos de partículas com distribuição mais larga.

A figura 4.45 apresenta graficamente os diferentes valores da faixa de temperatura do estágio inicial durante as dilatométricas por micro-ondas a 30 GHz e convencional, em função do tamanho inicial de partículas e da taxa de aquecimento. São demarcados o início e fim da faixa no gráfico.

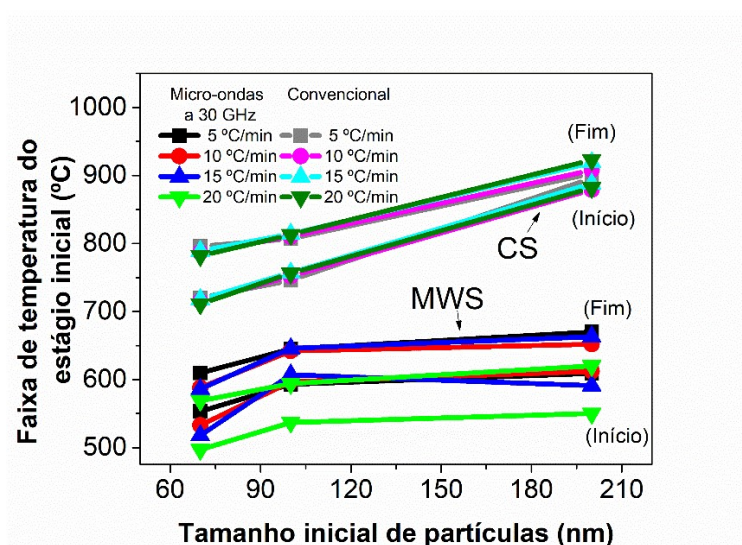


Figura 4.45 - Comparativo da faixa de estágio inicial da sinterização em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante dilatometrias por micro-ondas a 30 GHz e convencional dos pós de hematita sintetizados por crescimento mediado por sementes e com diferentes tamanhos iniciais de partículas (70 nm – 200 nm).

As tabelas 4.26 e 4.27 apresentam esses valores apresentados no gráfico.

Tabela 4.26 - Faixa do estágio inicial em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante dilatometria assistida por micro-ondas a 30 GHz.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Granulometria (nm)		
	70	100	200
<b>5</b>	553 – 610	593 – 645	609 – 670
<b>10</b>	533 – 588	597 – 642	612 – 652
<b>15</b>	518 – 586	607 – 646	591 – 663
<b>20</b>	497 – 569	537 – 594	550 – 620

Tabela 4.27 - Faixa do estágio inicial em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante dilatométrica convencional.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Granulometria (nm)		
	70	100	200
	Faixa do estágio inicial (°C)		
<b>5</b>	720 – 796	746 – 807	869 – 903
<b>10</b>	715 – 787	752 – 810	879 - 908
<b>15</b>	718 – 789	757 – 814	888 – 919
<b>20</b>	711 – 782	756 – 813	882 – 923

Para o caso das temperaturas de faixa de estágio inicial de sinterização, observou-se uma redução nos valores para o aquecimento assistido por micro-ondas a 30 GHz em comparação ao aquecimento convencional. Em porcentagem há uma redução na temperatura de início da faixa de estágio inicial de aproximadamente 36%, 29% e 49% para os tamanhos iniciais de partículas de 70 nm, 100 nm e 200 nm, respectivamente. Assim como para a temperatura de fim de faixa de estágio inicial, onde inicia-se imediatamente o estágio intermediário, onde as porcentagens foram, 34%, 29% e 40%, respectivamente.

Pela figura 4.44, também foi possível observar que a faixa de estágio inicial foi ligeiramente mais estreita para o aquecimento por micro-ondas a 30 GHz em comparação ao aquecimento convencional. No aquecimento por micro-ondas a 30 GHz, a faixa do estágio inicial de sinterização foi de 63 °C, 48 °C e 61 °C, respectivamente, para os tamanhos iniciais de partículas de 70 nm, 100 nm e 200 nm. Enquanto que para o aquecimento convencional, essa faixa foi de 73 °C, 58 °C e 34 °C, respectivamente.

Os valores de faixas de temperaturas de estágio inicial da sinterização foram similares aos observados nos tamanhos análogos nas diferentes distribuições de partículas. Apenas para o aquecimento convencional, há um leve acréscimo nas temperaturas de faixa de estágio inicial para as amostras sintetizadas por crescimento mediado por sementes, que possuem distribuição mais estreita de partícula.

A figura 4.46 apresenta graficamente os diferentes valores da faixa de temperatura do estágio intermediário durante as dilatométricas por micro-ondas a

30 GHz e convencional, em função do tamanho inicial de partículas e da taxa de aquecimento. São demarcados o início e fim da faixa no gráfico.

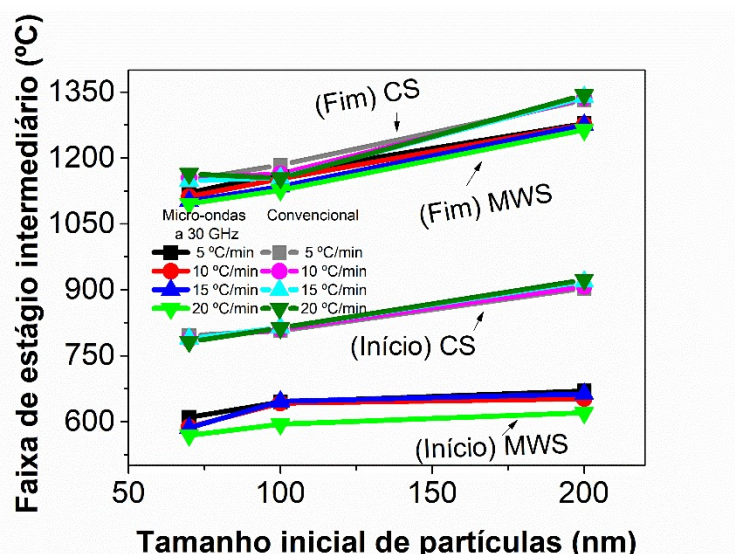


Figura 4.46 - Comparativo da faixa de temperatura do estágio intermediário da sinterização em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante dilatometrias por micro-ondas a 30 GHz e convencional dos pós de hematita sintetizados por crescimento mediado por sementes e com diferentes tamanhos iniciais de partículas (70 nm – 200 nm).

As tabelas 4.28 e 4.29 apresentam esses valores apresentados no gráfico.

Tabela 4.28 - Faixa do estágio intermediário em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante dilatometria assistida por micro-ondas a 30 GHz.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Granulometria (nm)		
	70	100	200
<b>5</b>	610 – 1121	645 – 1166	670 - 1278
<b>10</b>	588 – 1112	642 – 1153	652 – 1276
<b>15</b>	586 - 1102	646 - 1135	663 - 1275
<b>20</b>	569 - 1096	594 - 1127	620 - 1264

Tabela 4.29 - Faixa do estágio intermediário em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante dilatometria convencional.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Granulometria (nm)		
	70	100	200
	Faixa do estágio intermediário (°C)		
<b>5</b>	796 – 1150	807 – 1184	903 – 1332
<b>10</b>	787 – 1155	810 – 1164	908 – 1336
<b>15</b>	789 – 1148	814 – 1155	919 – 1339
<b>20</b>	782 – 1164	813 – 1154	923 – 1343

Segundo análise dos valores de temperatura correspondente à faixa do estágio intermediário de sinterização, observou-se, como nos parâmetros anteriores, uma redução dos valores no caso do aquecimento assistido por micro-ondas a 30 GHz em comparação ao aquecimento convencional. Em porcentagem há uma redução na temperatura final de faixa de estágio intermediário de sinterização, sendo aproximadamente 4%, 2% e 5%, para os tamanhos iniciais de partículas de 70 nm, 100 nm e 200 nm, respectivamente.

A maior diferença de redução ainda se encontra no estágio inicial da sinterização. Na figura 4.45, também foi possível observar que a faixa de temperatura no estágio intermediário de sinterização foi mais estreita no caso do aquecimento convencional em comparação ao aquecimento por micro-ondas a 30 GHz. No aquecimento por micro-ondas a 30 GHz, a faixa do estágio intermediário foi de 520 °C, 514 °C e 622 °C, para os tamanhos iniciais de partículas de 70 nm, 100 nm e 200 nm, respectivamente. Enquanto que para o aquecimento convencional, essa faixa foi de 366 °C, 353 °C e 424 °C, respectivamente.

Em comparação com os tamanhos análogos da hematita obtidos pela rota sol-gel, pode-se perceber maiores temperaturas para o fim do estágio intermediário das amostras sintetizadas por crescimento mediado por sementes, com distribuição mais estreita de partículas. Vemos que a retração inicia um pouco antes nessa distribuição, no entanto, há um retardo para o fim do estágio intermediário. Isso pode ocorrer devido ao fato de que a distribuição mais estreita do tamanho de partículas pode promover crescimento de grãos durante o estágio

intermediário, decrescendo assim, a taxa de densificação [88], atrelada à menor taxa de densificação. Shiau *et al.* [150] também observaram que durante a sinterização da alumina, uma distribuição com partículas mais finas e mais uniforme prolonga o estágio intermediário da sinterização.

A figura 4.47 apresenta graficamente os diferentes valores de temperatura de máxima retração linear durante as dilatometrias por micro-ondas a 30 GHz e convencional, em função do tamanho inicial de partículas e da taxa de aquecimento.

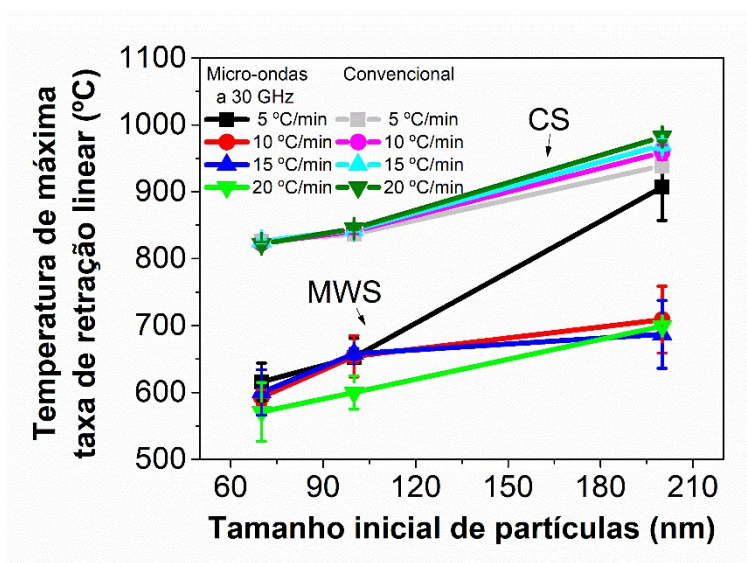


Figura 4.47 - Comparativo da temperatura de máxima taxa de retração linear em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante dilatometrias por micro-ondas a 30 GHz e convencional dos pós de hematita sintetizados por crescimento mediado por sementes e com diferentes tamanhos iniciais de partículas (70 nm – 200 nm).

As tabelas 4.30 e 4.31 apresentam esses valores apresentados no gráfico.



Tabela 4.30 - Temperatura de máxima taxa de retração linear em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante dilatometria assistida por micro-ondas a 30 GHz.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Granulometria (nm)		
	70	100	200
	Temperatura de máxima taxa de retração linear (°C)		
<b>5</b>	616 ± 28	653 ± 28	907 ± 50
<b>10</b>	593 ± 11	654 ± 31	709 ± 50
<b>15</b>	600 ± 34	658 ± 8	687 ± 51
<b>20</b>	571 ± 44	600 ± 25	699 ± 3

Tabela 4.31 - Temperatura de máxima taxa de retração linear em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante dilatometria convencional.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Granulometria (nm)		
	70	100	200
	Temperatura de máxima taxa de retração linear (°C)		
<b>5</b>	826 ± 7	837 ± 5	939 ± 7
<b>10</b>	823 ± 3	841 ± 4	959 ± 11
<b>15</b>	823 ± 3	843 ± 2	970 ± 8
<b>20</b>	822 ± 3	845 ± 2	982 ± 6

Na análise sobre temperatura de máxima taxa de retração linear da hematita quando submetida ao aquecimento assistido por micro-ondas a 30 GHz observou-se a redução em comparação ao aquecimento convencional. Em porcentagem houve uma redução da temperatura de aproximadamente 28%, 24% e 22%, para os tamanhos iniciais de partículas de 70 nm, 100 nm e 200 nm, respectivamente.

Observa-se que as temperaturas de máxima taxa de retração linear da hematita com distribuição mais larga durante dilatometria assistida por micro-ondas a 30 GHz foi de 849 °C, para taxa de aquecimento de 5 °C/min, e 934 °C, para 20 °C/min, para o tamanho de 70 nm. Além disso, foi observada 758 °C para taxa de aquecimento de 5 °C/min e 845 °C para taxa de aquecimento de 20

°C/min, para os tamanhos iniciais de partículas de 200 nm. Quando comparada à hematita obtida por crescimento mediado por sementes, esses valores são maiores. Uma vez que para a distribuição mais estreita, esses valores são de 571 °C para taxa de aquecimento de 5 °C/min e 616 °C para taxa de aquecimento de 20 °C/min, para o tamanho inicial de partículas de 70 nm, e 699 °C para taxa de aquecimento de 5 °C/min para taxa de aquecimento de e 907 °C para taxa de aquecimento de 20 °C/min, para 200 nm. A mesma tendência ocorreu na dilatométrica por aquecimento convencional.

Os valores de temperaturas de máxima taxa de retração linear para o tamanho inicial de partículas de 70 nm submetidas à dilatométrica convencional foram de 1053 °C (5 °C/min) e 1079 °C (20 °C/min), para a hematita sintetizada por crescimento mediado por sementes. Os valores por sol-gel são de 822 °C (5 °C/min) e 826 °C (20 °C/min). Para o tamanho inicial de partículas de 200 nm, esses valores são de 1079 °C (5 °C/min) e 1086 °C (20 °C/min) e 939 °C (5 °C/min) e 982 °C (20 °C/min). Indicando que a hematita sintetizada por sol-gel, e com distribuição mais larga de partículas, atinge o pico de maior retração linear em temperaturas menores. No entanto, pelos valores de densidades finais, observa-se uma redução drástica da densificação final das amostras com distribuição mais estreita, que será discutido mais profundamente na seção de caracterização microestrutural.

A figura 4.48 apresenta graficamente os diferentes valores de energia de ativação para a densificação no estágio inicial da sinterização durante as dilatometrias por micro-ondas a 30 GHz e convencional, em função do tamanho inicial de partículas e da taxa de aquecimento.

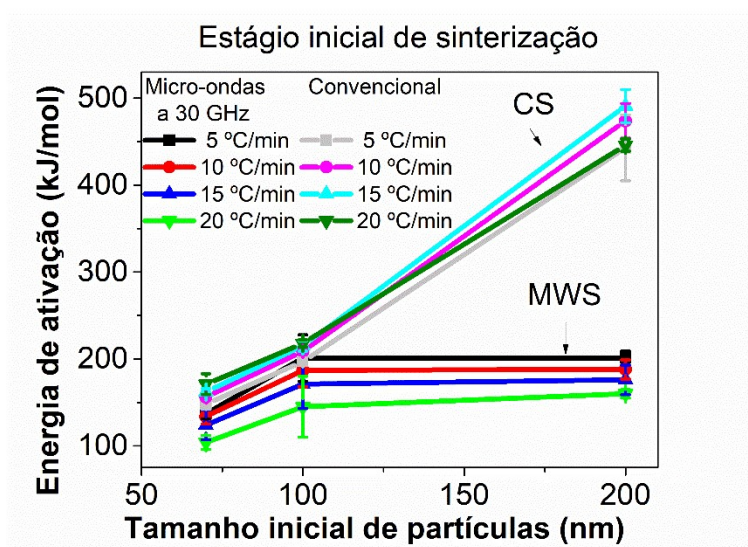


Figura 4.48 - Energia de ativação para densificação no estágio inicial de sinterização ( $Q_{INIC}$ ) em função do tamanho inicial de partículas durante aquecimento assistido por micro-ondas a 30 GHz e convencional dos pós de hematita sintetizados por crescimento mediado por sementes.

As tabelas 4.32 e 4.33 apresentam esses valores de energia de ativação em função do tamanho inicial de partículas observados nos gráficos.

Tabela 4.32 - Energia de ativação do estágio inicial em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante dilatometria assistida por micro-ondas a 30 GHz.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Granulometria (nm)		
	70	100	200
	<b>Energia de ativação do estágio inicial (kJ/mol)</b>		
<b>5</b>	137 ± 6	177 ± 27	201 ± 8
<b>10</b>	134 ± 9	176 ± 19	188 ± 11
<b>15</b>	124 ± 17	171 ± 28	176 ± 17
<b>20</b>	104 ± 8	145 ± 35	160 ± 5

Tabela 4.33 - Energia de ativação do estágio inicial em função do tamanho inicial de partículas e taxa de aquecimento durante dilatometria convencional.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Granulometria (nm)		
	70	100	200
	<b>Energia de ativação do estágio inicial (kJ/mol)</b>		
<b>5</b>	148 ± 6	197 ± 4	443 ± 38
<b>10</b>	156 ± 2	209 ± 3	474 ± 20
<b>15</b>	162 ± 4	215 ± 6	491 ± 19
<b>20</b>	171 ± 12	218 ± 4	446 ± 7

Primeiramente, observa-se a redução dos valores de energia de ativação para a densificação no estágio inicial da sinterização assistido por micro-ondas comparando-se com a sinterização convencional, conforme esperado. E o aumento da energia com o aumento do tamanho inicial de partículas, conforme observado na faixa granulométrica dos pós de partida obtidos por sol-gel, assim, observa-se que mesmo com diferentes distribuições de tamanho de partícula, a tendência do comportamento da energia de ativação no estágio inicial de sinterização foi similar. As diferenças de energias de ativação para densificação no estágio inicial dos tamanhos análogos e com diferentes distribuições de tamanho de partículas, podem ser observadas nas tabelas 4.34 e 4.35, para os aquecimentos por micro-ondas a 30 GHz e convencional, respectivamente.

Tabela 4.34 – Comparação da energia de ativação para densificação durante estágio inicial da sinterização por micro-ondas a 30 GHz.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Granulometria (nm)			
	Sol-gel		Crescimento mediado por sementes	
	70	200	70	200
	<b>Energia de ativação do estágio inicial (kJ/mol)</b>			
<b>5</b>	137 ± 8	178 ± 21	137 ± 6	201 ± 8
<b>10</b>	126 ± 7	145 ± 11	134 ± 9	188 ± 11
<b>15</b>	119 ± 6	128 ± 10	124 ± 17	176 ± 17
<b>20</b>	101 ± 8	111 ± 8	104 ± 8	160 ± 5

Tabela 4.35 – Comparação da energia de ativação para densificação durante estágio inicial da sinterização convencional.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Granulometria (nm)			
	Sol-gel		Crescimento mediado por sementes	
	70	200	70	200
Energia de ativação do estágio inicial (kJ/mol)				
<b>5</b>	192 ± 4	219 ± 18	148 ± 6	443 ± 38
<b>10</b>	190 ± 6	217 ± 6	156 ± 2	474 ± 20
<b>15</b>	187 ± 3	204 ± 12	162 ± 4	491 ± 19
<b>20</b>	183 ± 4	191 ± 8	171 ± 12	446 ± 7

Conforme observado nas tabelas, para o tamanho inicial de partícula de 70 nm não se observa uma diferença marcante dos valores de energia de ativação em função dos dois tipos de distribuições de tamanho de partícula analisada neste trabalho para o aquecimento convencional. No entanto, para o aquecimento por micro-ondas a 30 GHz existe uma diferença mais marcante. Possivelmente porque, mesmo com a menor taxa de densificação com a distribuição mais estreita de partículas, o tamanho nanométrico do pó, também provê maior taxa de densificação durante o aquecimento convencional, e com a aceleração dos processos com o uso da radiação eletromagnética, houve essa diferença. Assim, a energia necessária para a densificação do nanopó com distribuição mais estreita foi próxima ao observado para a distribuição mais larga.

No entanto, para o tamanho de 200 nm, houve um considerável aumento da energia de ativação necessária para a densificação no estágio inicial de sinterização para as amostras com pós de partida com a faixa de distribuição de tamanho mais estreita. Com isso, foi demonstrando maior dificuldade no início dos mecanismos de densificação que contribuem no estágio inicial de sinterização de pós de partida submicrométricos e com distribuição mais estreita de tamanho de partícula, quando submetidos aquecimento assistido por micro-ondas e convencional.

Na literatura, foi reportado que as distribuições mais largas possuem maior taxa de densificação comparadas às distribuições mais estreitas. Segundo Yeh e Sachs [151], isso está associado à rápida eliminação de partículas

menores, onde os grãos de maior tamanho crescem ao custas dos menores por processos de *Ostwald Ripening*, reduzindo-se a força motriz e aumentando-se a distância de difusão média.

O fato de tamanhos menores de partículas possuírem maior taxa de densificação foi evidenciado, independente da largura de distribuição de tamanho de partículas, pelo fato de a energia de ativação ser similar nesses tamanhos iniciais de partículas.

A análise do estágio intermediário de sinterização também foi realizada para esses pós que foram previamente sintetizados por crescimento mediado por sementes, a fim de verificar o efeito da distribuição do tamanho inicial de partículas na cinética do estágio intermediário. Na figura 4.49 são apresentados os gráficos do cálculo da energia de ativação para densificação no estágio intermediário das sinterizações assistidas por micro-ondas a 30 GHz e aquecimento convencional, com tamanhos iniciais de partículas de hematita de 70 nm, previamente sintetizadas por crescimento mediado por sementes. Os resultados referentes aos tamanhos iniciais de partículas de 100 nm e 200 nm são apresentados no apêndice B, nas figuras B.5 e B.6.

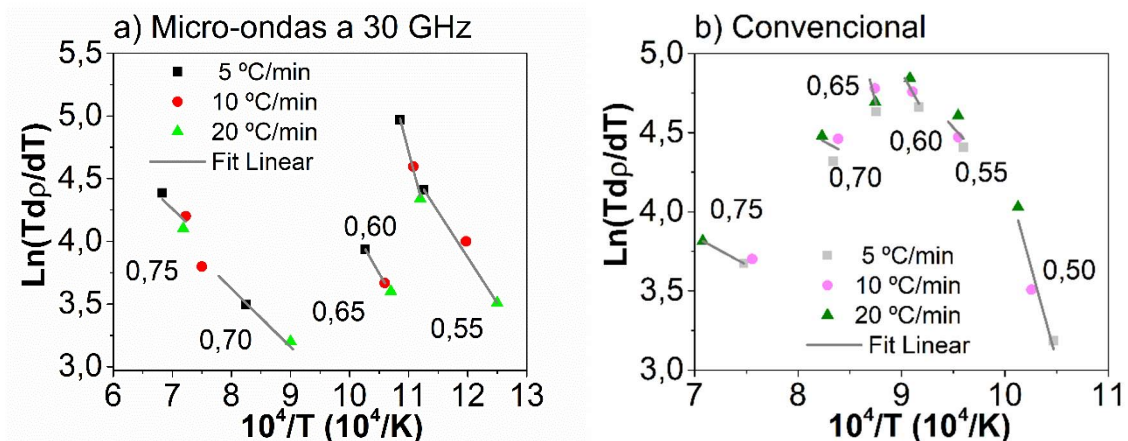


Figura 4.49 - Gráficos de  $\ln(T_{dp}/dT)$  vs  $10^4/T$  dos pós de hematita sintetizados por crescimento mediado por sementes, com tamanhos iniciais de partículas de 70 nm e submetidos a dilatometria assistida por micro-ondas a 30 GHz e aquecimento convencional.

Para os tamanhos iniciais na faixa nanométrica 70 nm e 100 nm, foram utilizadas as faixas de densidade entre 55% e 75%, pela análise das curvas de

retração e das estimativas dos estágios inicial e intermediário, e para o tamanho inicial de 200 nm foi utilizada a faixa entre 55% e 70%. Foi possível perceber a diminuição da densidade final com o aumento do tamanho inicial de partículas, de forma similar ao comportamento das amostras com pós de hematita sintetizados por sol-gel. Os valores calculados da energia de ativação para densificação no estágio intermediário, pelo modelo de Wang e Raj são apresentados na tabela 4.36.

Tabela 4.36 - Energia de ativação para densificação no estágio intermediário da sinterização ( $Q_{TAC}$ ) assistida por micro-ondas a 30 GHz em função do tamanho inicial de partículas (faixa de 70 nm a 200 nm).

<b>Tamanho inicial de partículas (nm)</b>	<b><math>Q_{TAC}</math> (kJ/mol) Dilatometria por micro-ondas a 30 GHz</b>	<b><math>Q_{TAC}</math> (kJ/mol) Dilatometria convencional</b>
70	49 ± 6	110 ± 10
100	87 ± 8	127 ± 13
200	146 ± 7	207 ± 15

Maiores valores de energia de ativação para a densificação no estágio intermediário são observados com o aumento do tamanho de partículas, tanto para a sinterização assistida por micro-ondas quanto na sinterização convencional. Observa-se uma diminuição de 29% a 55% da energia de ativação no estágio intermediário quando sinterizado por micro-ondas em comparação com a sinterização convencional. Na figura 4.50 está apresentada essa diferença graficamente, entre as energias de ativação para densificação no estágio intermediário em função do tamanho inicial de partículas e do tipo de aquecimento. É possível inferir que a variação da energia de ativação é codependente, tanto do tipo de sinterização, quanto do tamanho de partículas.

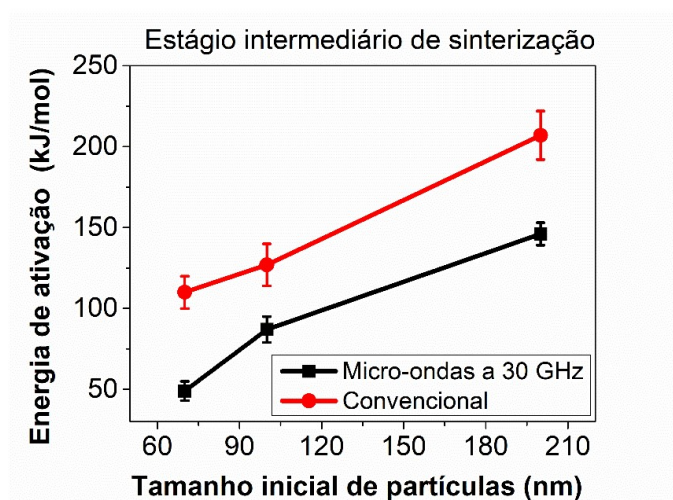


Figura 4.50 - Comparativos dos valores de energia de ativação para densificação no estágio inicial da sinterização por micro-ondas a 30 GHz e convencional.

Em relação aos tamanhos análogos de 70 nm e 200 nm da rota sol-gel, observa-se energias de ativação para densificação no estágio intermediário de 85 kJ/mol e 150 kJ/mol, respectivamente para a dilatométrica por micro-ondas a 30 GHz, e, 109 kJ/mol e 180 kJ/mol para a dilatométrica convencional. Os valores são bem próximos entre as duas diferentes distribuições de tamanhos de partículas.

Sabe-se que uma distribuição mais estreita de partículas diminui a taxa de densificação [85] e prolonga o estágio intermediário da sinterização [150]. Porém, nessas amostras e na faixa de tamanho inicial de partículas (70 nm a 200 nm) não foi observada uma dependência da distribuição do tamanho inicial de partículas com a energia necessária para densificação no estágio intermediário.

#### 4.2.3.1 Conclusões parciais

A distribuição mais estreita do tamanho inicial de partículas promoveu, nesse estudo, maior densidade a verde dos compactos. Esse fato pode indicar que a distribuição obtida não foi perfeitamente monodispersa. Sabe-se que a morfologia das partículas, nesse caso, é mais esférica.

Em tamanhos análogos de partículas de 70 nm e 200 nm, obtidos pelas duas rotas de síntese, sendo as de distribuição estreita de tamanho obtidas por



crescimento mediado por semente e as de distribuição larga, às obtidas por sol-gel, observou-se que para a distribuição mais estreita, foram necessários maiores valores de temperaturas de início de retração e de taxa de máxima retração linear. A faixa de temperatura do estágio inicial não se alterou de forma significativa com as diferentes distribuições de tamanho inicial de partículas. Entretanto, a faixa referente ao estágio intermediário se alongou com a distribuição mais estreita, provavelmente, devido à menor taxa de densificação.

Os valores de energia de ativação para densificação no estágio inicial de sinterização, para a hematita com tamanho inicial de partículas de 200 nm foram bem maiores para a distribuição de tamanho de partícula mais larga. No estágio intermediário da sinterização, foi observado o mesmo efeito do estágio inicial, com a diminuição da energia de ativação necessária para a densificação quando utilizado o aquecimento por micro-ondas a 30 GHz com o convencional e, também, a diminuição da energia de ativação com a diminuição do tamanho inicial de partículas. No entanto, com as diferentes distribuições de tamanho inicial de partículas, não houveram diferenças significativas nos valores de energia de ativação para densificação no estágio intermediário da sinterização.

### **4.3 Resistividade elétrica *in situ***

Nessa seção são apresentados os resultados de resistência elétrica em função da temperatura medidos *in situ* durante os ensaios de dilatométrica assistida por micro-ondas a 30 GHz. Primeiramente, são apresentados os resultados da hematita sintetizada por sol-gel com granulometrias entre 30 nm e 1500 nm, a fim da verificação do efeito do tamanho inicial de partículas em função das propriedades elétricas do material. Depois, apresentam-se os resultados da hematita sintetizada por crescimento mediado por sementes, com granulometrias entre 70 nm a 200 nm, a fim da verificação se há efeito da distribuição do tamanho de partículas.

#### **4.3.1 Hematita sintetizada por sol-gel**

Concomitante às medidas de dilatométrica assistida por micro-ondas a 30 GHz, foi possível o cálculo da resistividade elétrica *in situ* nas amostras de

hematita em função da temperatura. Essas medidas são inéditas na literatura. Com essas medidas foi possível observar o comportamento da resistividade elétrica em função da densificação das amostras ao longo dos estágios da sinterização por micro-ondas a 30 GHz. Sabe-se que essas medidas elétricas dependem da porosidade, e, durante a sinterização, há o fechamento dos poros e densificação [12]. Assim, foi possível observar essa resposta elétrica do material enquanto as reações de transporte de massa e difusão ocorreram simultaneamente.

Na figura 4.51 são apresentadas as curvas de medida de resistividade elétrica *in situ* em função da temperatura da hematita com tamanho inicial de partículas de 30 nm. Em função da temperatura também são apresentados os valores de retração linear ( $\Delta l/l_0$ ) e densidade relativa instantânea, calculados pela equação 2.9. A figura 4.51 a) apresenta os valores referentes ao primeiro ciclo de aquecimento (amostra a verde) e a figura 4.51 b) apresenta os valores referentes ao segundo ciclo de aquecimento (amostra sinterizada). Foram plotados os valores de  $\log \rho$  e densidade instantânea relativa em função da temperatura, a fim de avaliar o efeito da densificação nos valores de resistividade elétrica obtidos. Os valores de  $\rho$  são calculados pela equação 3.7 previamente apresentada.

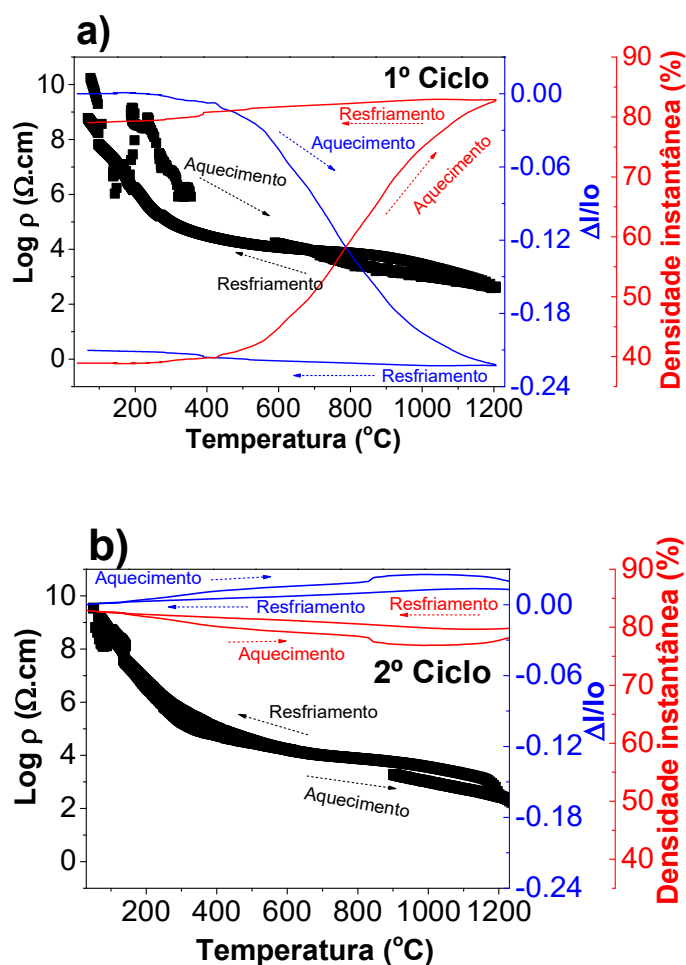


Figura 4.51 - Resistividade elétrica *in situ* da hematita (30 nm) concomitante à dilatométrica assistida por micro-ondas a 30 GHz a 20 °C/min a) 1º ciclo e b) 2º ciclo de aquecimento.

Os valores de resistividade elétrica *in situ* estão na faixa de  $10^2$  a  $10^{10}$   $\Omega\cdot\text{cm}$  no 1º ciclo de aquecimento e entre  $10^2$  a  $10^8$   $\Omega\cdot\text{cm}$  no 2º ciclo de aquecimento. É possível observar no primeiro ciclo de aquecimento, que se refere ao ciclo de densificação, a diminuição dos valores de resistividade elétrica *in situ* em função do aumento da densidade instantânea relativa (redução da porosidade). No segundo ciclo de aquecimento (recozimento), a amostra já está sinterizada, e possui densidade relativa de aproximadamente 85%.

Sabe-se que a condutividade elétrica, é uma propriedade intrínseca do material relacionada à facilidade de transporte de elétrons, assim, a resistividade, indica a resistência imposta a esse movimento eletrônico [152].

Essas propriedades dependem fortemente da microestrutura e da porosidade do material [153,154]. De fato, é esperado que com o aumento da porosidade, a condutividade elétrica diminua. Nesse sentido, Kultayeva *et al.* [154] estudaram o SiC contendo aditivos de sinterização, e concluíram que com o aumento da porosidade, diminuiu-se a condutividade elétrica do SiC.

Os resultados obtidos e apresentados no segundo ciclo de aquecimento da figura 4.50 b) demonstram o comportamento semicondutor da hematita, pela redução dos valores de resistividade elétrica em função do aumento da temperatura, durante o aquecimento. Assim, houve maior energia de difusão dos portadores de carga com o aumento da temperatura. Esse resultado confirma o observado na literatura do fato da hematita ser um material de característica semicondutora [23], com potencial aplicação na conversão de energia solar.

Link *et al.* [6] estudaram a sinterização de compactos metálicos (ferro puro e com grafite) no sistema descrito, e observaram menores valores de resistividade em 300 °C, correspondendo ao contato interparticular, assim como na faixa de 600 a 700 °C, devido ao início da sinterização dos pós metálicos, sendo o material estudado tipicamente condutor. Sun *et al.* [155] em seu trabalho sobre o efeito da porosidade na resistividade elétrica de materiais a base de carbono para uso em eletrodos, demonstraram que a porosidade aberta possui um grande efeito sobre a resistividade elétrica do material, aumentando drasticamente seu valor. Apesar de não ter um grande efeito, a porosidade fechada também aumenta os valores de resistividade.

Na figura 4.52 é apresentado o gráfico da resistividade elétrica *in situ* da hematita sintetizada por sol-gel com tamanhos iniciais de partículas de 70 nm, a fim de se avaliar como a resistividade elétrica varia em função da densificação com o aumento do tamanho inicial de partículas.

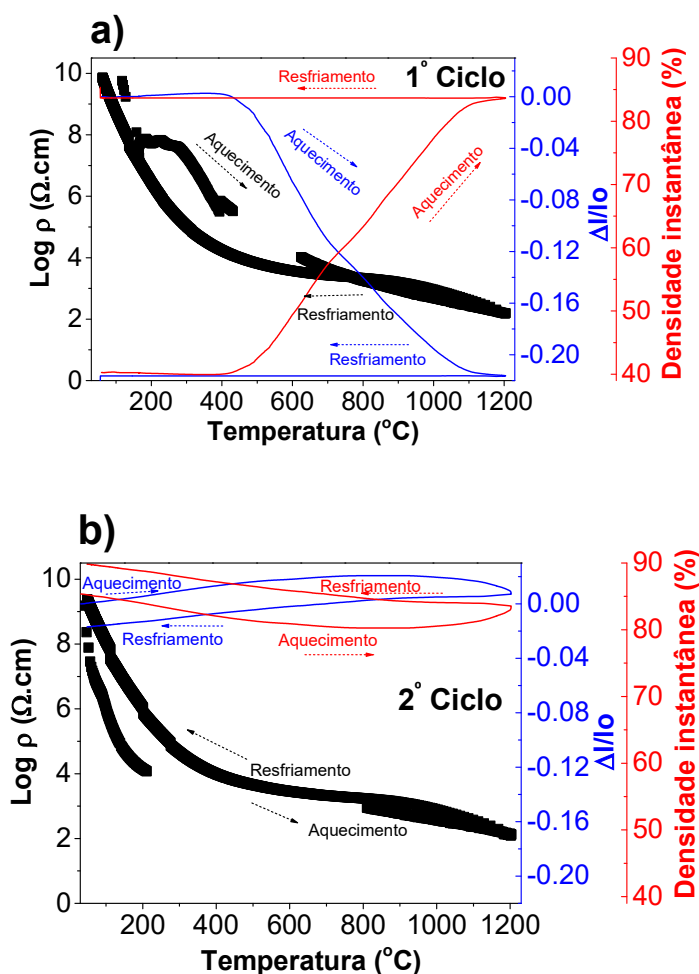


Figura 4.52 - Resistividade elétrica *in situ* da hematita (70 nm) concomitante à dilatométrica por micro-ondas a 30 GHz a 20 °C/min a) 1º ciclo e b) 2º ciclo de aquecimento.

Os valores de resistividade elétrica *in situ* estão na faixa de  $10^2$  a  $10^9$   $\Omega \cdot \text{cm}$  no 1º ciclo de aquecimento e no 2º ciclo de aquecimento. O comportamento da curva não se alterou com o aumento de 30 nm para 70 nm de tamanho inicial de partículas da hematita, indicando que o comportamento em si da curva é dependente do material em si e não do tamanho de partículas.

Na figura 4.53 é apresentado o gráfico da resistividade elétrica *in situ* da hematita sintetizada por sol-gel com tamanhos iniciais de partículas de 200 nm.

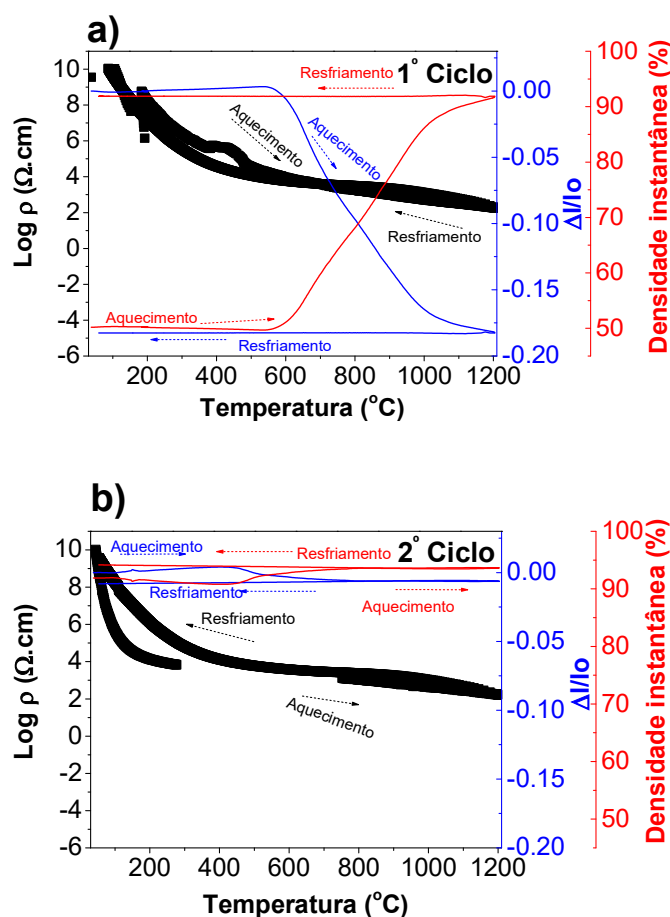


Figura 4.53 - Resistividade elétrica *in situ* da hematita (200 nm) concomitante à dilatométrica por micro-ondas a 30 GHz a 20 °C/min a) 1º ciclo e b) 2º ciclo de aquecimento.

Os valores de resistividade elétrica *in situ* estão na faixa de  $10^2$  a  $10^{10}$   $\Omega \cdot \text{cm}$  no 1º ciclo de aquecimento e  $10^2$  a  $10^9$   $\Omega \cdot \text{cm}$  no 2º ciclo de aquecimento. Conforme esperado, no segundo ciclo de aquecimento, como a amostra já foi sinterizada, não ocorre retração linear, nem densificação. O mesmo comportamento observado para os tamanhos anteriores é observado para o tamanho inicial de 200 nm.

Na figura 4.54 é apresentado o gráfico da resistividade elétrica *in situ* da hematita sintetizada por sol-gel com tamanhos iniciais de partículas de 500 nm.

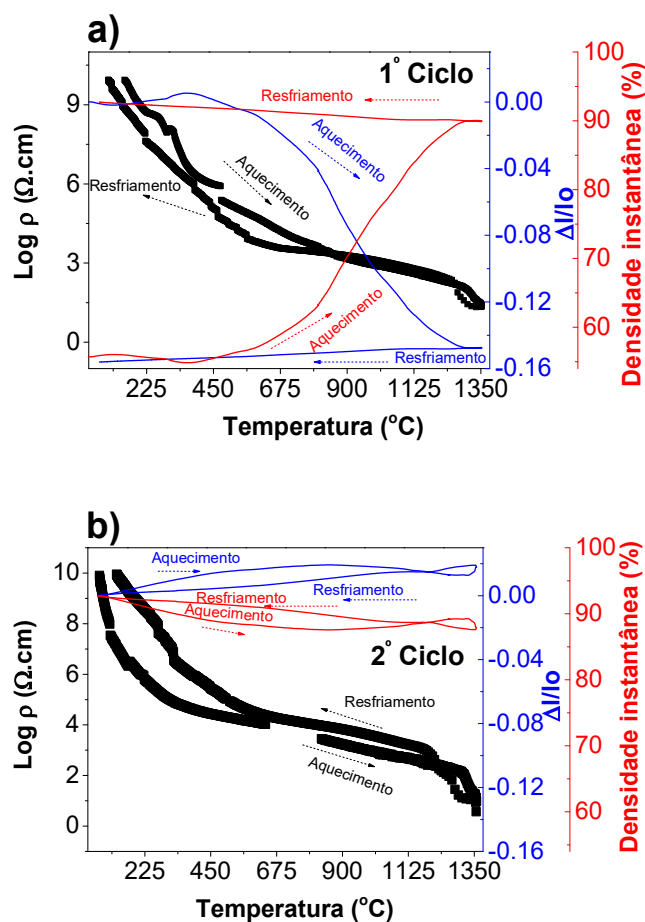


Figura 4.54 - Resistividade elétrica *in situ* da hematita (500 nm) concomitante à dilatométrica por micro-ondas a 30 GHz a 20 °C/min a) 1º ciclo e b) 2º ciclo de aquecimento.

Os valores de resistividade elétrica *in situ* estão na faixa de  $10^1$  a  $10^9$   $\Omega\cdot\text{cm}$  no 1º e no 2º ciclo de aquecimento. Já é possível observar uma tendência de menores valores de resistividade elétrica, e conseqüentemente maiores valores de condutividade, em função do aumento do tamanho inicial de partículas.

Por fim, na figura 4.55 é apresentado o gráfico da resistividade elétrica *in situ* da hematita sintetizada por sol-gel com tamanhos iniciais de partículas de 1500 nm.

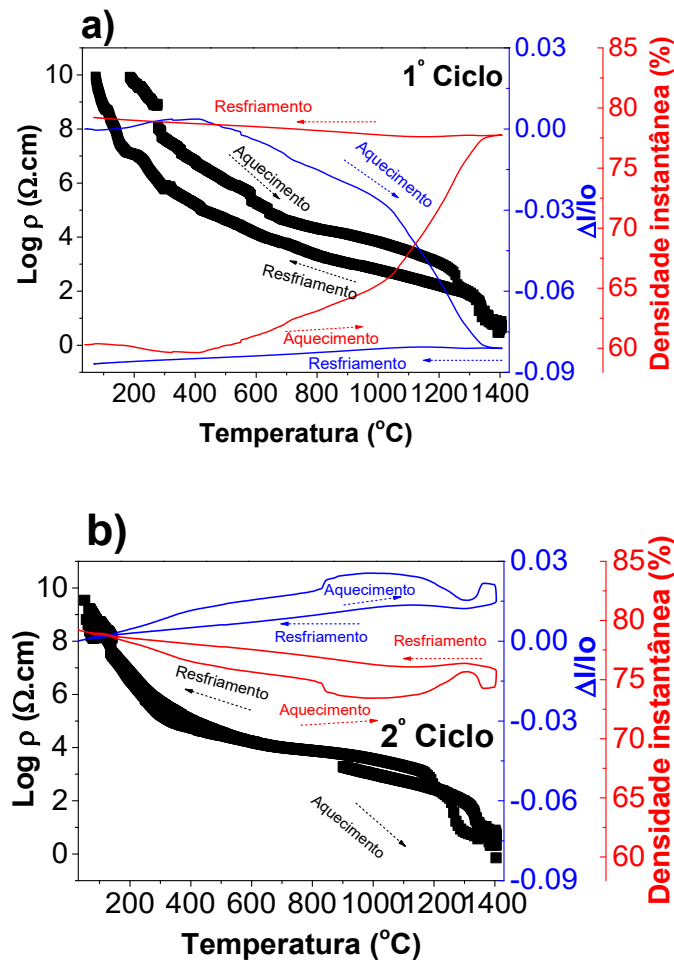


Figura 4.55 - Resistividade elétrica *in situ* da hematita (1500 nm) concomitante à dilatometria por micro-ondas a 30 GHz a 20 °C/min a) 1º ciclo e b) 2º ciclo de aquecimento.

Os valores de resistividade elétrica *in situ* estão na faixa de  $10^1$  a  $10^9$   $\Omega$ .cm no 1º e no 2º ciclo de aquecimento. É possível observar um comportamento similar da curva de resistividade elétrica em função da temperatura, independente da tamanho inicial de partículas, onde os valores de resistividade elétrica diminuem do 1º para o 2º ciclo devido ao aumento da densidade instantânea, e do recozimento da peça. Assim, independentemente do tamanho inicial de partícula, a hematita apresenta comportamento semicondutor, conforme observado no segundo ciclo do aquecimento, com a amostra já sinterizada, indicando que essa propriedade não depende dessa variável, mas é uma característica intrínseca ao material. Na tabela 4.37 são apresentados os



valores de resistividade elétrica ( $\rho$ ) máximas e mínimas em cada ciclo de aquecimento, em função da densidade a verde inicial e a densidade instantânea calculada ao fim do 1º ciclo de aquecimento.

Tabela 4.37 – Valores de resistividade elétrica em função do tamanho inicial de partículas durante o 1º e 2º ciclos.

Tamanho inicial de partículas (nm)	Densidade a verde (%)	1º Ciclo		Densidade instantânea (ao final do 1º ciclo) (%)	2º Ciclo	
		$\rho$ máxima ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$\rho$ mínima ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )		$\rho$ máxima ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$\rho$ mínima ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
30	38 ± 1	1,7x10 <sup>10</sup>	3,8x10 <sup>2</sup>	79	6,0x10 <sup>8</sup>	4,3x10 <sup>2</sup>
70	42 ± 1	7,4x10 <sup>9</sup>	1,5x10 <sup>2</sup>	83	2,4x10 <sup>9</sup>	1,2x10 <sup>2</sup>
200	45 ± 1	1,1x10 <sup>10</sup>	1,9x10 <sup>2</sup>	89	1,0 x10 <sup>10</sup>	1,6x10 <sup>2</sup>
500	53 ± 1	8,8x10 <sup>9</sup>	2,1x10 <sup>1</sup>	93	8,9x10 <sup>9</sup>	0,4x10 <sup>1</sup>
1500	58 ± 2	8,6x10 <sup>9</sup>	0,3x10 <sup>1</sup>	79	3,5x10 <sup>8</sup>	0,1x10 <sup>1</sup>

Pelos valores observados na tabela e nas figuras anteriores foi possível observar uma tendência de menores valores de resistividade elétrica *in situ* com o aumento do tamanho inicial de partículas, associado ao maior valor de densidade de empacotamento a verde. Sabe-se que a condutividade é o inverso da resistividade, e que ela aumenta com o decréscimo da porosidade e, conseqüentemente ao aumento da densidade [156]. E esse efeito é bem visível nesses resultados no primeiro ciclo de aquecimento, em que ocorre a sinterização dos pós. Podemos aplicar esses conceitos para materiais em pó, em que as condições de contorno são diferentes das de materiais sinterizados, uma vez que se supõe que a porosidade do pó a verde é a fração de volume limite de poros [156,157].

A dependência da condutividade elétrica ( $\sigma$ ) com a temperatura (T) é expressa por uma equação do tipo Arrhenius, conforme equação 4.3 [158]:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} e^{-\frac{E_{at}}{kT}} \quad (4.3)$$

$\sigma_0$  é um fator pré-exponencial da condutividade,  $E_{at}$ , a energia de ativação do processo de condução e  $k$  é a constante de Boltzmann, e seu valor é de

$1,3806 \times 10^{-22}$  J/K ou  $8,6177 \times 10^{-4}$  eV/K. Assim, aplicando o logaritmo dos dois lados da equação, obtém-se a equação 4.4.

$$\log T\sigma = \log \sigma_0 + \frac{-E_{at}}{kT} \quad (4.4)$$

Com isso, foi possível calcular a energia de ativação, que, nesse caso, diferentemente das energias de ativação para densificação apresentadas anteriormente, representa a energia necessária para ocorrer a mobilidade dos elétrons dentro da estrutura do material [159]. A figura 4.56 apresenta os gráficos de  $\text{Log}(T\sigma)$  em função do inverso da temperatura. O coeficiente angular das retas multiplicado pela constante de Boltzmann fornece o valor da energia de ativação.

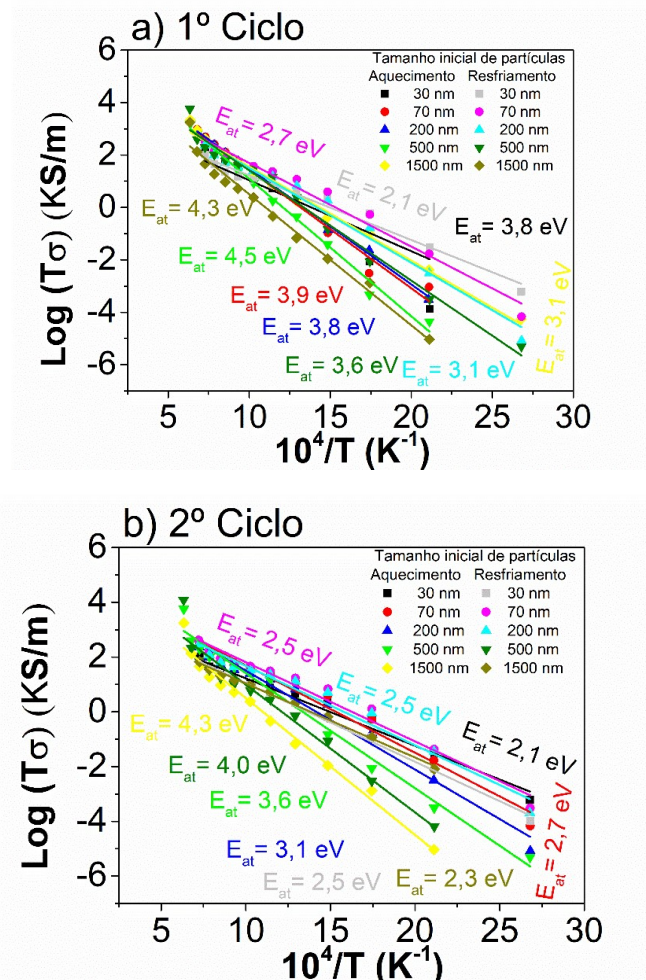


Figura 4.56 – Curvas de Arrhenius de  $\text{Log } T\sigma$  vs.  $10^4/T$  durante o aquecimento e resfriamento para o a) 1º ciclo e para o b) 2º ciclo.

Assim, foi possível inferir que durante o primeiro ciclo a energia de ativação para o aquecimento está na faixa de 3,1 a 4,5 eV e para o resfriamento 2,1 a 4,3 eV, valores dependentes do tamanho inicial de partículas. Enquanto que no segundo ciclo, esses valores estão entre 2,1 e 4,3 eV e 2,3 a 4,0 eV, para o aquecimento e resfriamento, respectivamente. Normalmente menores valores de energia de ativação estão relacionados com maiores valores de condutividade elétrica, uma vez que a energia necessária para o movimento dos elétrons seria menor, assim, gerando maior mobilidade [159].

Nesse sentido, observa-se que no primeiro ciclo, do aquecimento pro resfriamento a energia de ativação diminui, para cada valor de tamanho inicial de partículas, uma vez que ocorre a densificação durante a sinterização, e a condutividade aumenta durante o aquecimento, comportamento típico de semicondutores. No resfriamento, ocorre o inverso, uma vez que a condutividade diminuiu e o valor da energia de ativação aumentou do resfriamento pro aquecimento. No aquecimento do material foram observados menores valores de condutividade elétrica, enquanto que no resfriamento são observados o aumento desses valores.

Além disso, no intervalo de tamanhos iniciais de partículas estudados, observou-se que existe uma tendência de maiores valores de condutividade em função do aumento do tamanho inicial de partículas, e corroborado a isso, durante ambos ciclos, há uma tendência de maiores valores de energia de ativação.

#### **4.3.2 Hematita sintetizada por crescimento mediado por sementes**

Os resultados das medidas de resistividade elétrica *in situ* nas amostras de hematita sintetizada por crescimento mediado por sementes em função da temperatura são apresentados a seguir. Uma análise do efeito da distribuição do tamanho inicial de partículas foi possível, uma vez que por essa rota, a distribuição foi mais estreita. Os resultados do primeiro e segundo ciclo de aquecimento são apresentados nas figuras 4.57 para a hematita sintetizada por crescimento mediado por sementes e tamanho inicial de partículas de 70 nm. Foram graficados os valores de  $\log \rho$  e densidade instantânea relativa em função

da temperatura, a fim de avaliar o efeito da densificação nos valores de resistividade elétrica *in situ* obtidos.

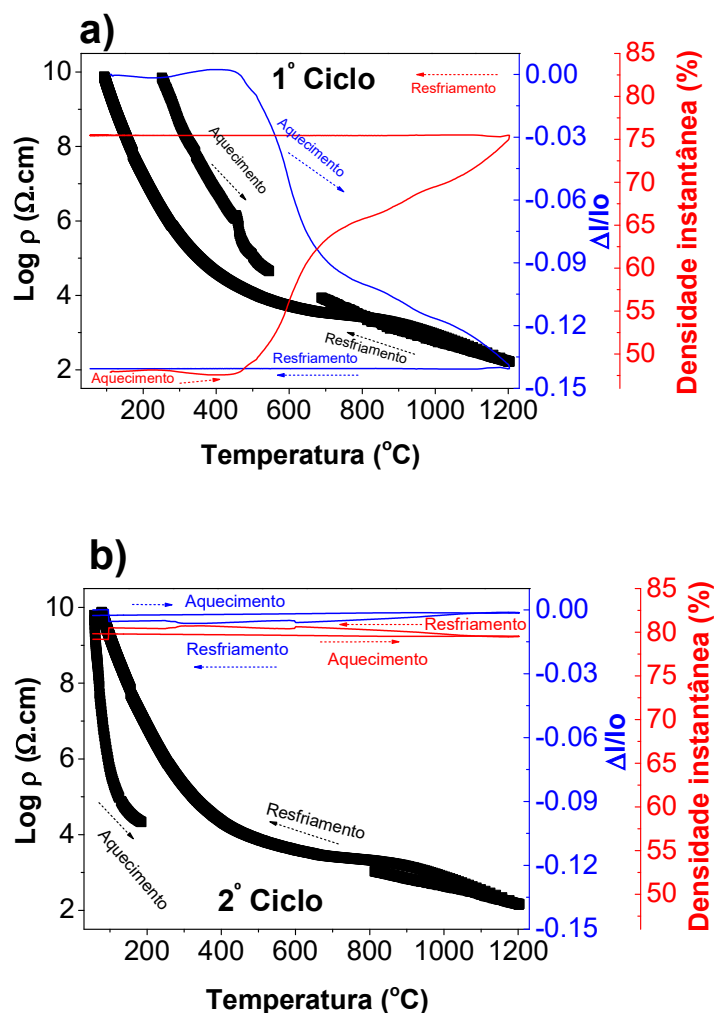


Figura 4.57 - Resistividade elétrica *in situ* da hematita (70 nm) concomitante à dilatométrica por micro-ondas a 30 GHz a 20 °C/min a) 1º ciclo e b) 2º ciclo de aquecimento.

Os valores de resistividade elétrica *in situ* estão na faixa de  $10^2$  a  $10^{10}$   $\Omega\cdot\text{cm}$  no 1º ciclo de aquecimento e  $10^2$  a  $10^9$   $\Omega\cdot\text{cm}$  no 2º ciclo de aquecimento. Comparando-se com o tamanho análogo, sintetizado previamente por sol-gel, foi possível inferir similares valores de resistividade e condutividade, entre as diferentes distribuições de partículas.

Na figura 4.58 é apresentado o gráfico da resistividade elétrica *in situ* da hematita sintetizada por crescimento mediado por sementes com tamanho inicial de partículas de 100 nm.

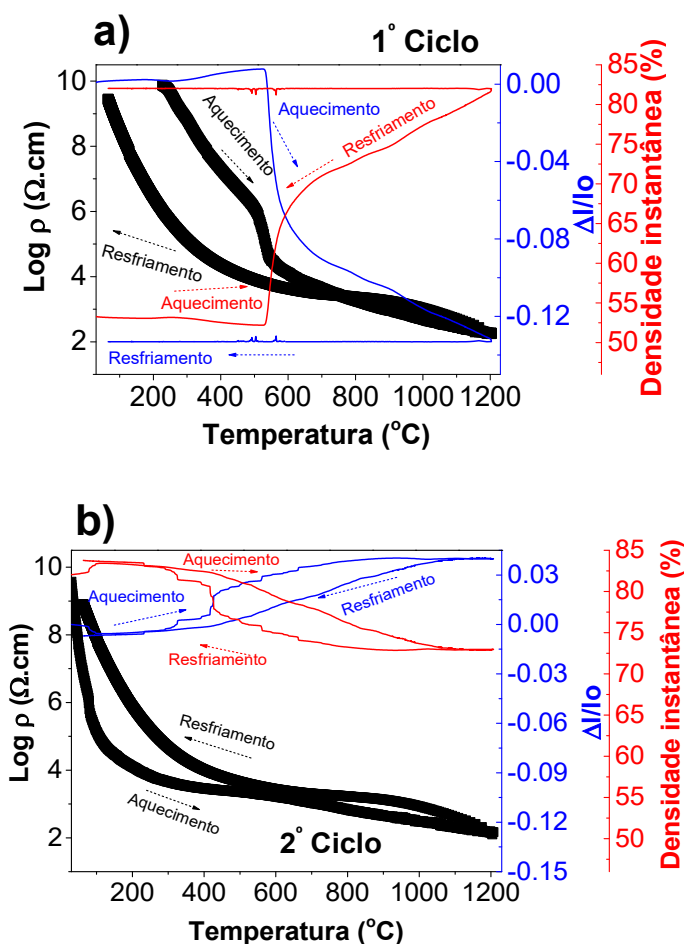


Figura 4.58 - Resistividade elétrica *in situ* da hematita (100 nm) concomitante à dilatométrica por micro-ondas a 30 GHz a 20 °C/min a) 1º ciclo e b) 2º ciclo de aquecimento.

Os valores de resistividade elétrica *in situ* estão na faixa de  $10^2$  a  $10^9$   $\Omega$ .cm no 1º ciclo de aquecimento e de  $10^2$  a  $10^8$   $\Omega$ .cm no 2º ciclo de aquecimento. Observa-se uma leve diminuição dos valores de resistividade com o aumento de tamanho inicial de partículas, assim como, o observado para as amostras sintetizadas por sol-gel.

Na figura 4.59 é apresentado o gráfico da resistividade elétrica *in situ* da hematita sintetizada por crescimento mediado por sementes com tamanho inicial de partículas de 200 nm.

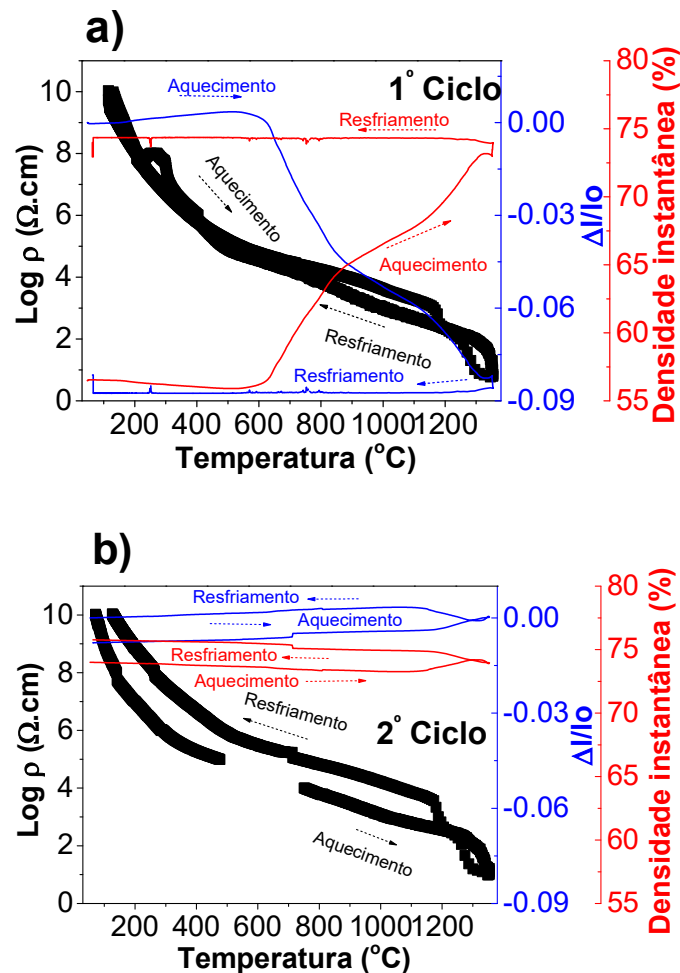


Figura 4.59 - Resistividade elétrica *in situ* da hematita (200 nm) concomitante à dilatométrica por micro-ondas a 30 GHz a 20 °C/min a) 1º ciclo e b) 2º ciclo de aquecimento.

Os valores de resistividade elétrica *in situ* estão na faixa de  $10^1$  a  $10^{10}$   $\Omega \cdot \text{cm}$  no 1º ciclo e 2º ciclos de aquecimentos, com condutividades na ordem de  $10^{-1}$  a  $10^{-10}$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) $^{-1}$ . Comparando-se com o tamanho análogo, sintetizado previamente por sol-gel, foi possível observar menores valores de resistividade elétrica, e assim, maiores valores de condutividade elétrica, com a distribuição mais estreita de partículas. Apesar disso, e levando em conta o tamanho de 70 nm, foi possível concluir que não há efeito da distribuição inicial dos tamanhos

de partículas. E em todos os casos, pela curva do 2º ciclo de aquecimento, continuou-se a observar o comportamento semicondutor da hematita.

Foi possível observar, ainda, um comportamento em que os valores de resistividade elétrica diminuem do 1º para o 2º ciclo devido ao aumento da densidade instantânea e recozimento da peça. Na tabela 4.38 são apresentados os valores de resistividade elétrica ( $\rho$ ) máximas e mínimas em cada ciclo de aquecimento.

Tabela 4.38 – Valores de resistividade elétrica em função do tamanho inicial de partículas durante o 1º e 2º ciclos.

Tamanho inicial de partículas (nm)	Densidade a verde (%)	1º Ciclo		Densidade instantânea (ao final do 1º ciclo) (%)	2º Ciclo	
		$\rho$ máxima ( $\Omega$ .cm)	$\rho$ mínima ( $\Omega$ .cm)		$\rho$ máxima ( $\Omega$ .cm)	$\rho$ mínima ( $\Omega$ .cm)
70	50 ± 1	3,0 x10 <sup>10</sup>	6,5x10 <sup>2</sup>	83	7,6x10 <sup>9</sup>	1,4x10 <sup>2</sup>
100	51 ± 2	7,5x10 <sup>9</sup>	1,8x10 <sup>2</sup>	84	6,2x10 <sup>8</sup>	1,3x10 <sup>2</sup>
200	55 ± 2	1,1 x10 <sup>10</sup>	0,6x10 <sup>1</sup>	74	1,1 x10 <sup>10</sup>	1,0x10 <sup>1</sup>

Pelos valores observados na tabela e nas figuras anteriores não foi possível observar uma tendência marcante da resistividade com o aumento do tamanho inicial de partículas.

Comparando-se com os tamanhos análogos, foi possível observar menores valores de resistividade elétrica *in situ*, e conseqüentemente maiores valores de condutividade elétrica, com a distribuição mais estreita de partículas. No entanto, isso não foi atrelado diretamente à distribuição propriamente dita, mas ao fato de a distribuição mais estreita gerar maiores valores de densidades a verde. Como se sabe, a maior densidade (menor porosidade) está atrelada com o decréscimo nos valores da resistividade. Além disso, observou-se que os valores de densidade instantânea são similares, o que justifica valores mais próximos no segundo ciclo de aquecimento.

Na figura 4.60 estão apresentados os gráficos de Arrhenius do Log ( $T\sigma$ ) em função do inverso da temperatura para o a) 1º ciclo e para o b) 2º ciclo.

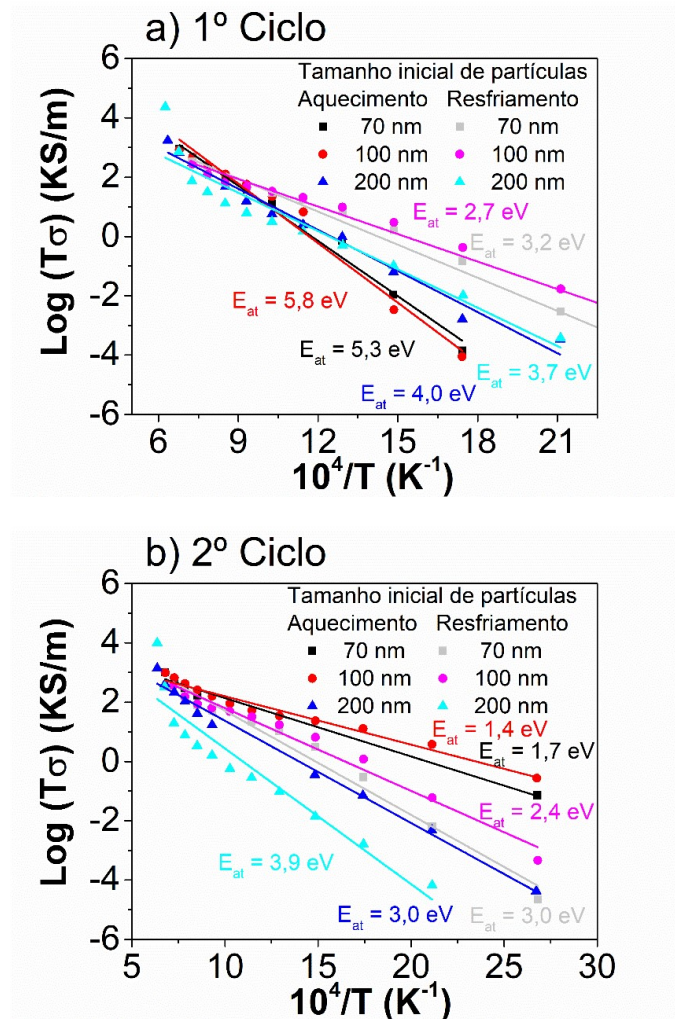


Figura 4.60 - Curvas de Arrhenius de  $\text{Log } \sigma$  vs.  $10^4/T$  durante o aquecimento e resfriamento no a) 1º ciclo e no b) 2º ciclo.

Observou-se que no primeiro ciclo, do aquecimento para o resfriamento a energia de ativação diminuiu para cada tamanho inicial de partículas, uma vez que ocorreu a densificação durante a sinterização, e a condutividade aumentou durante o aquecimento. No resfriamento, ocorreu o inverso, uma vez que a condutividade diminuiu, conseqüentemente, o valor da energia de ativação aumentou do resfriamento para o aquecimento.



#### **4.4 Caracterização microestrutural**

Nessa seção são apresentadas as caracterizações microestruturais das amostras de hematita sinterizadas após as dilatométricas assistida por micro-ondas a 30 GHz e convencional.

As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura referentes à face fraturada, lixada, polida, e atacada termicamente, conforme descrito na figura 3.9 da seção materiais e métodos. Os cálculos de tamanho médio de grão estão apresentados e foram realizados com auxílio do software Image J, assim como, os histogramas estatísticos de distribuição de tamanhos de grãos usando o ajuste pela função *LogNormal*. Foi feita a comparação e correlação com as densidades finais, calculadas pelo método de imersão segundo o princípio de Arquimedes.

##### **4.4.1 Hematita sintetizada por sol-gel (30 nm a 1500 nm)**

As micrografias da hematita, de tamanho inicial de partículas de 30 nm, submetida aos ensaios dilatométricos por micro-ondas a 30 GHz são apresentadas na figura 4.61 em função da taxa de aquecimento (5 °C/min a 20 °C/min), com temperatura final de 1200 °C e patamar de 1 minuto. Os tamanhos de grãos, assim como os valores de densidades finais calculados estão na tabela A1 do apêndice A.

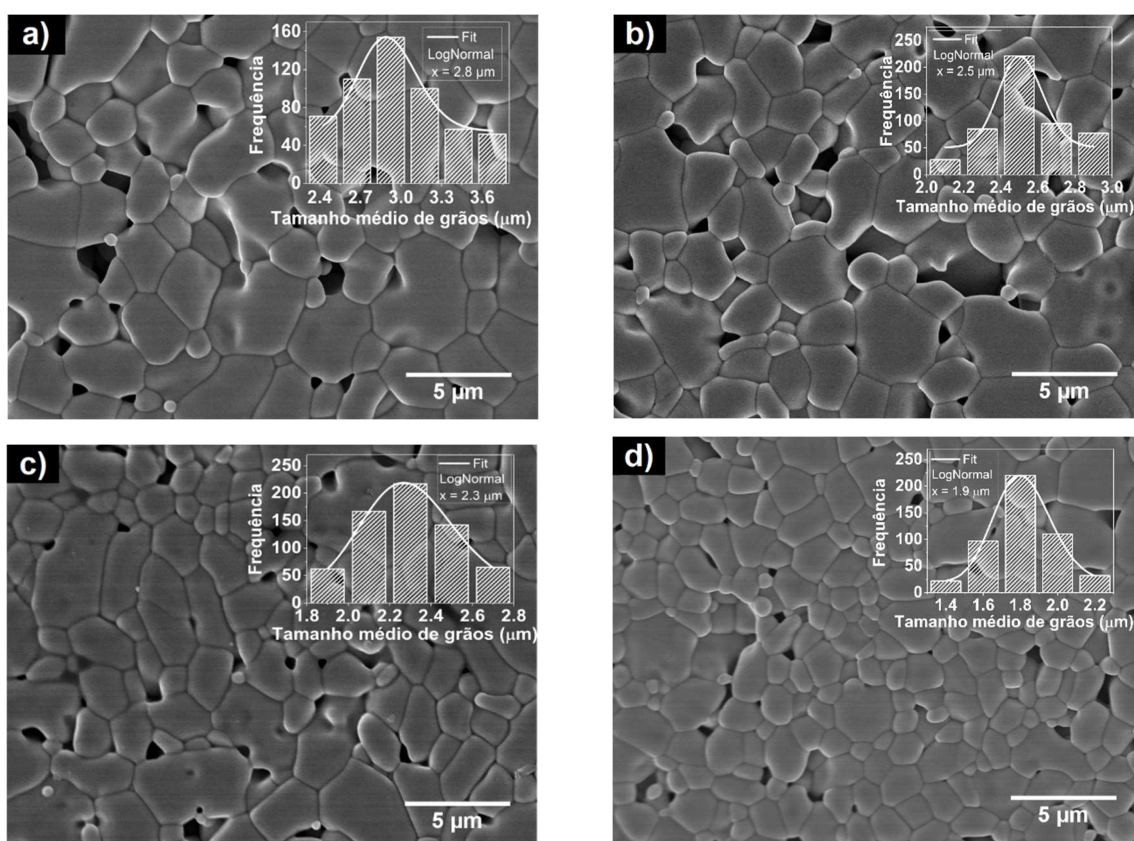


Figura 4.61 - Microestrutura da hematita (tamanho inicial de 30 nm) após dilatometria por micro-ondas a 30 GHz, com temperatura final de 1200 °C, 1 minuto de patamar e taxa de aquecimento de a) 5 °C/min, b) 10 °C/min, c) 15 °C/min e d) 20 °C/min.

O pó de hematita, com tamanho inicial de partículas de 30 nm sintetizada por sol-gel, apresentou após a sinterização por micro-ondas a 30 GHz tamanhos de grãos de 1,9 a 2,8 μm, e densidades finais entre 84 e 88%, em função do decréscimo da taxa de aquecimento. Além disso, observou-se a presença de partículas maiores e menores coexistindo, especialmente em taxas menores de aquecimento, indicando uma provável distribuição larga também dos tamanhos de grãos.

Na figura 4.62 estão apresentadas as micrografias dos pós de hematita de tamanho inicial de 30 nm e submetida à dilatometria convencional até 1200 °C e patamar de 30 minutos, em função da taxa de aquecimento.

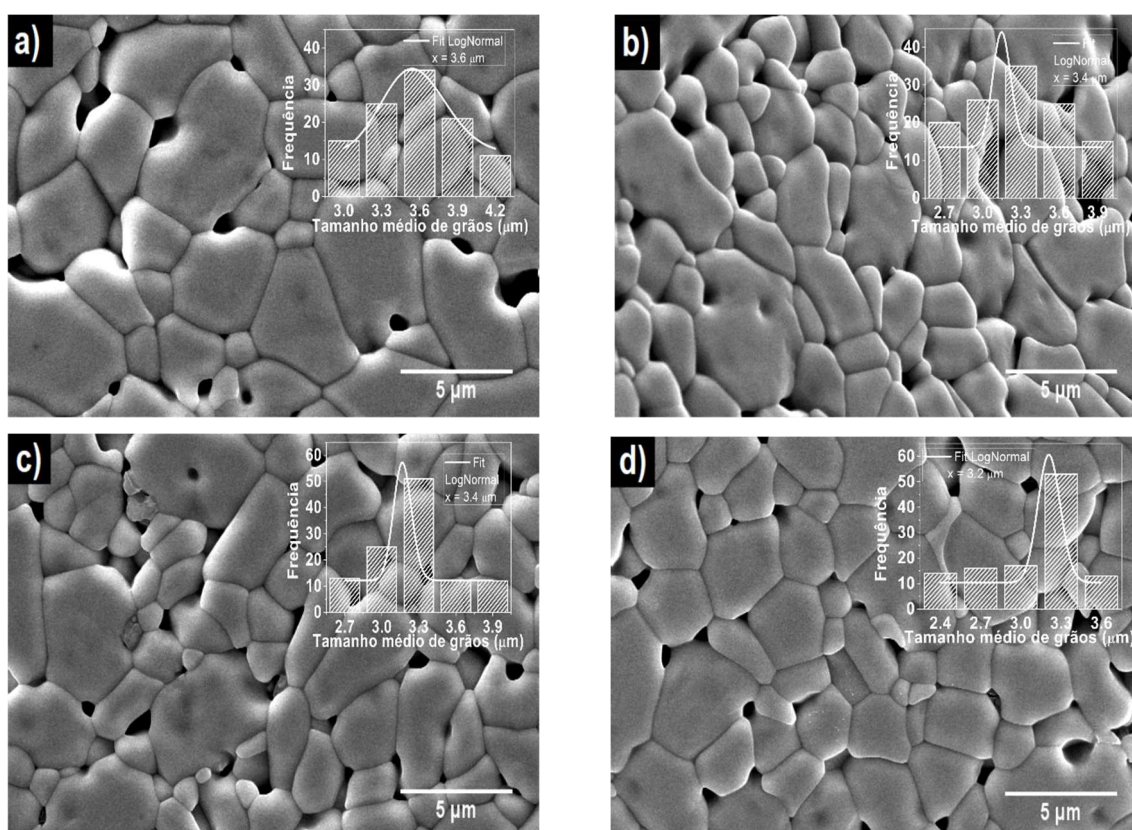


Figura 4.62 - Microestrutura da hematita (tamanho inicial de 30 nm) após dilatometria convencional, com temperatura final de 1200 °C, 30 minutos de patamar e taxa de aquecimento de a) 5 °C/min, b) 10 °C/min, c) 15 °C/min e d) 20 °C/min.

Os tamanhos médios de grãos ficaram na faixa de 3,2 μm a 3,6 μm para o aquecimento convencional, e densidade entre 92 e 91%, conforme também apresentado na tabela A.1 do apêndice A. Foi possível observar maiores grãos com o uso do aquecimento convencional, comparando-se com o micro-ondas a 30 GHz, assim como, maiores valores de densidade final. Além disso, em ambos aquecimentos, é possível observar uma tendência de menores tamanhos de grãos com o aumento da taxa de aquecimento em ambos os casos. A densidade relativa também apresentou uma tendência de menores valores com o aumento da taxa de aquecimento.

Essa tendência era esperada. Chu *et al.* [109] reportaram esse tipo de comportamento para o ZnO sob sinterização convencional com taxa de aquecimento constante, onde foram observados menores tamanhos de grãos

com maiores taxas de aquecimento. Gunnewiek e Kiminami [112] observaram também essa tendência para o ZnO em sinterização por micro-ondas a 2,45 GHz.

Lange [160] observou no estudo da sinterização convencional da alumina que a taxa de máxima retração linear, ou seja, a temperatura próxima ao início do estágio intermediário da sinterização, ocorreu em densidade relativa de 77%. Até essa temperatura dominaram os processos de densificação, e após ela, os processos de *coarsening* e crescimento de grãos. Para o caso da hematita desse trabalho, essa temperatura de máxima retração ocorre na faixa de densidades entre 65% e 70%. Assim, a partir dessa densificação é esperado maior crescimento de grãos, mesmo na dilatométrica assistida por micro-ondas.

Essa observação é coerente com o fato que durante a sinterização ocorre uma forte competição entre densificação e crescimento de grãos, devido ao fato de que a força motriz para ocorrer a sinterização é a diminuição da energia livre no sistema, e especificamente nesse caso, a diminuição da energia livre associada à superfície. Assim, essa força motriz pode ocorrer tanto pela densificação e fechamento de poros, como pelo crescimento de grãos [88].

Pode-se observar que o aquecimento por micro-ondas a 30 GHz, comparado ao convencional é eficiente na densificação das amostras em valores similares, porém, com menor crescimento de grãos, uma vez que o aquecimento por micro-ondas gera melhor consolidação da microestrutura, devido à maior coalescência das partículas em menores tempos. Isso é ainda mais acentuado, com maiores taxas de aquecimento [161]. Conforme previsto na literatura, a hematita possui relativas altas perdas dielétricas [20], e conseqüentemente, possui boa interação com radiação eletromagnética na faixa de micro-ondas. Em maiores frequências, a potência absorvida pelo material da radiação aumenta em comparação a frequências menores. Explicando assim, que mesmo o patamar de 1 minuto na dilatométrica por micro-ondas a 30 GHz, foi suficiente para densificar as amostras, em valores similares ao aquecimento convencional com patamar de 30 minutos.

Resultados similares foram encontrados para os demais tamanhos iniciais de partículas. As micrografias da hematita, de tamanho inicial de partículas de 70 nm, que foi submetida à dilatométrica por micro-ondas a 30 GHz estão apresentadas na figura 4.63, em função da taxa de aquecimento utilizada.

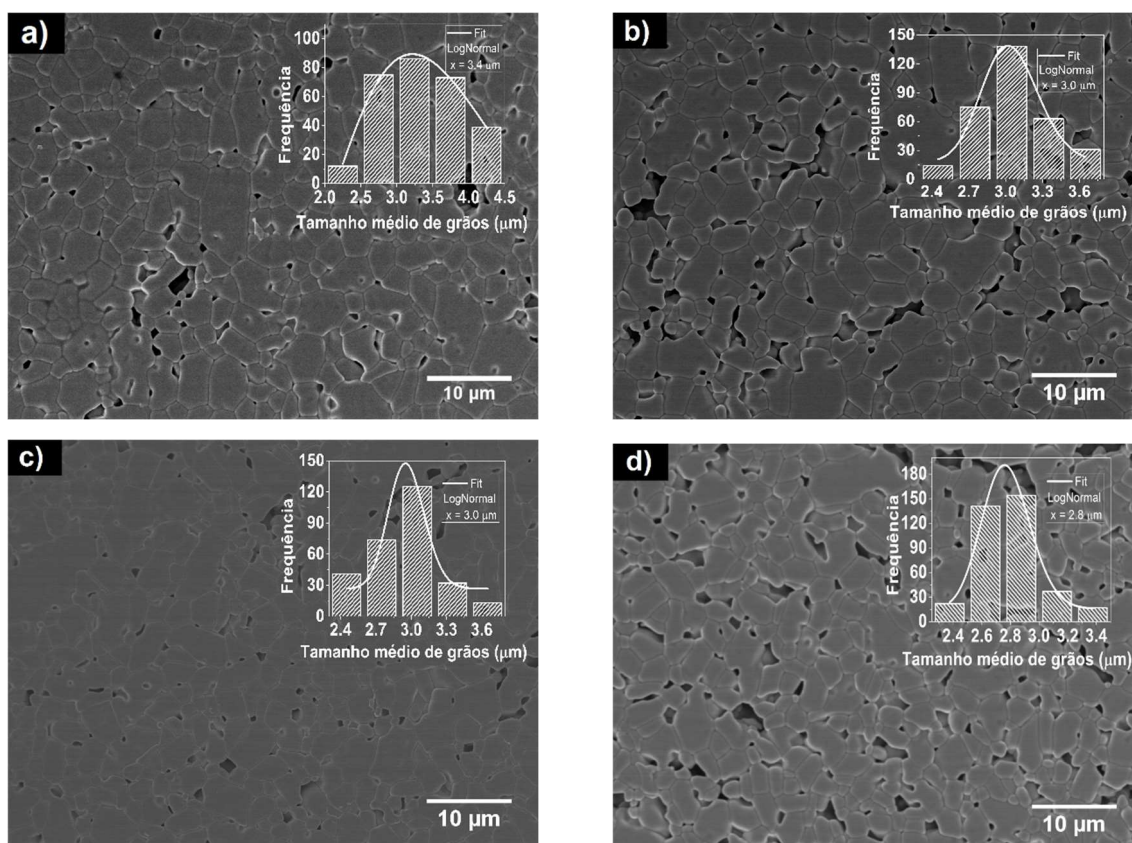


Figura 4.63 - Microestrutura da hematita (tamanho inicial de 70 nm) após dilatométrica por micro-ondas a 30 GHz, com temperatura final de 1200 °C, 1 minuto de patamar e taxa de aquecimento de a) 5 °C/min, b) 10 °C/min, c) 15 °C/min e d) 20 °C/min.

Foi possível observar um tamanho de grãos na ordem de 3,2 a 2,8 µm, em função do aumento da taxa de aquecimento. A densidade relativa ficou entre 84 e 82%, esses dados estão apresentados na tabela A.2, do apêndice A. Foi possível verificar a diminuição da densidade e aumento do tamanho final de grãos, em comparação com a hematita com tamanho inicial de partículas de 30 nm. A mesma tendência de decréscimo de tamanhos de grãos e aumento de densidade com o aumento da taxa de aquecimento foi observada.

A figura 4.64 apresenta as micrografias da hematita, de tamanho inicial de partículas de 70 nm, submetida à dilatométrica convencional, em função da taxa de aquecimento, com temperatura final de 1200 °C e patamar de 30 minutos.

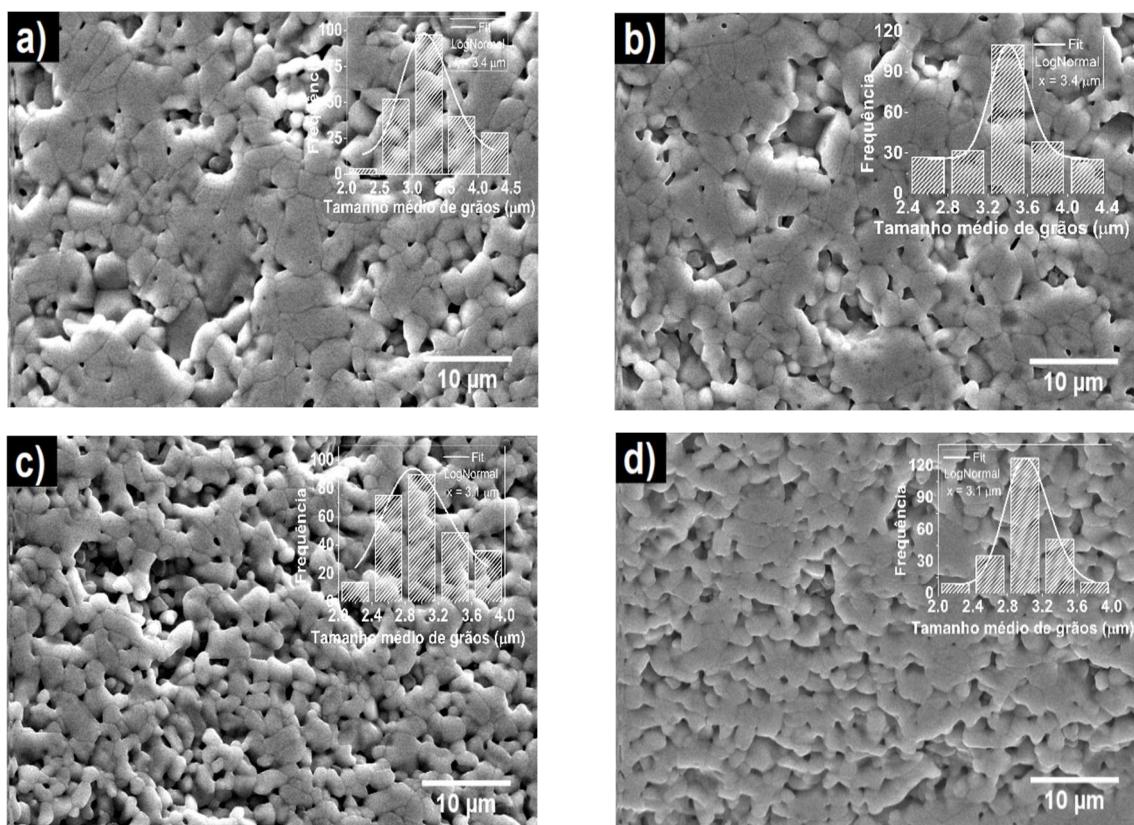


Figura 4.64 - Microestrutura da hematita (tamanho inicial de 70 nm) após dilatométrica convencional, com temperatura final de 1200 °C, 30 minutos de patamar e taxa de aquecimento de a) 5 °C/min, b) 10 °C/min, c) 15 °C/min e d) 20 °C/min.

O tamanho final de grãos ficou na faixa de 3,4 a 3,1  $\mu\text{m}$ , em função do aumento da taxa de aquecimento e a densidade final, entre 85 a 87%, conforme também apresentado na tabela A.2. Comparando-se com o mesmo material submetido à dilatométrica por micro-ondas a 30 GHz foi possível observar o aumento do tamanho final de grãos, assim como, o aumento da densidade.

As micrografias da hematita, de tamanho inicial de partículas de 200 nm, que foi submetida à dilatométrica por micro-ondas a 30 GHz são apresentadas na figura 4.65 em função da taxa de aquecimento. Os valores de tamanhos de grãos e densidades aparentes finais estão apresentadas na tabela A.3 do apêndice A.

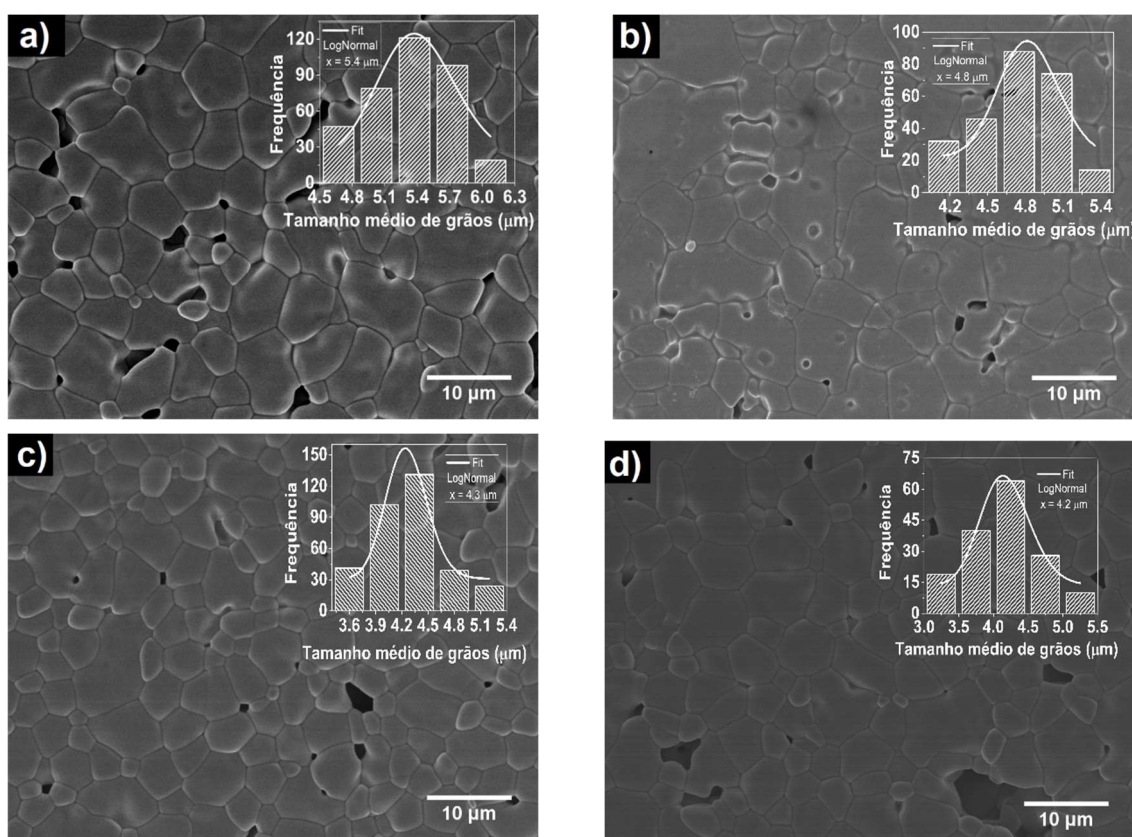


Figura 4.65 - Microestrutura da hematita (tamanho inicial de 200 nm) após dilatometria por micro-ondas a 30 GHz, com temperatura final de 1200 °C, 1 minuto de patamar e taxa de aquecimento de a) 5 °C/min, b) 10 °C/min, c) 15 °C/min e d) 20 °C/min.

Foi possível observar um tamanho de grãos na ordem de 5,4 a 4,2 μm, em função do aumento da taxa de aquecimento. A densidade relativa ficou entre 86 e 84%. Assim, uma comparação com a hematita dos demais tamanhos iniciais de partículas submetida à dilatometria por micro-ondas a 30 GHz evidenciou o aumento do tamanho de grãos, com o aumento do tamanho inicial de partículas da hematita, nas condições com temperatura final de 1200 °C e patamar de 1 minuto. Os valores de densidade final ficaram, em todas as condições, bem similares.

A figura 4.66 apresenta as micrografias da hematita, de tamanho inicial de partículas de 200 nm, submetida à dilatometria convencional, em função da taxa de aquecimento.

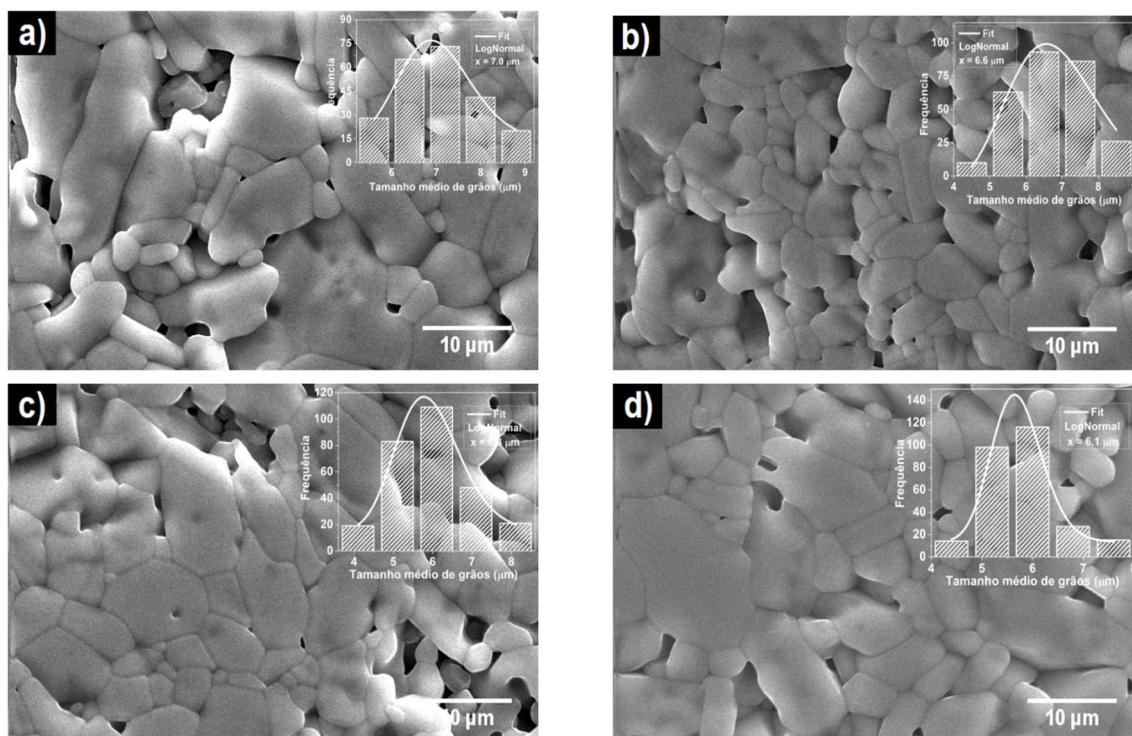


Figura 4.66 - Microestrutura da hematita (tamanho inicial de 200 nm) após dilatometria convencional, com temperatura final de 1200 °C, 30 minutos de patamar e taxa de aquecimento de a) 5 °C/min, b) 10 °C/min, c) 15 °C/min e d) 20 °C/min.

Foi possível observar um tamanho de grãos na ordem de 7,0 a 6,1 µm, em função do aumento da taxa de aquecimento. A densidade relativa ficou entre 90 e 88%. Assim, uma comparação com a hematita dos demais tamanhos iniciais de partículas submetida à dilatometria convencional também demonstra o aumento do tamanho de grãos, com o aumento do tamanho inicial de partículas da hematita, nas condições com temperatura final de 1200 °C e patamar de 30 minutos. Os valores de densidade final ficaram, em todas as condições, bem similares. Verifica-se que o uso da radiação eletromagnética por micro-ondas resultou em menores tamanhos de grãos e densidade ligeiramente inferior.

As micrografias da hematita, de tamanho inicial de partículas de 500 nm, submetida às dilatometrias por micro-ondas a 30 GHz são apresentadas nas



figuras 4.67 em função da taxa de aquecimento utilizada. Nesse caso, foi utilizada maior temperatura final, de 1350 °C, uma vez que até 1200 °C não foi possível completar o processo de sinterização e observar o final do estágio intermediário. Os valores de tamanhos de grãos e densidades finais estão apresentados na tabela A.4.

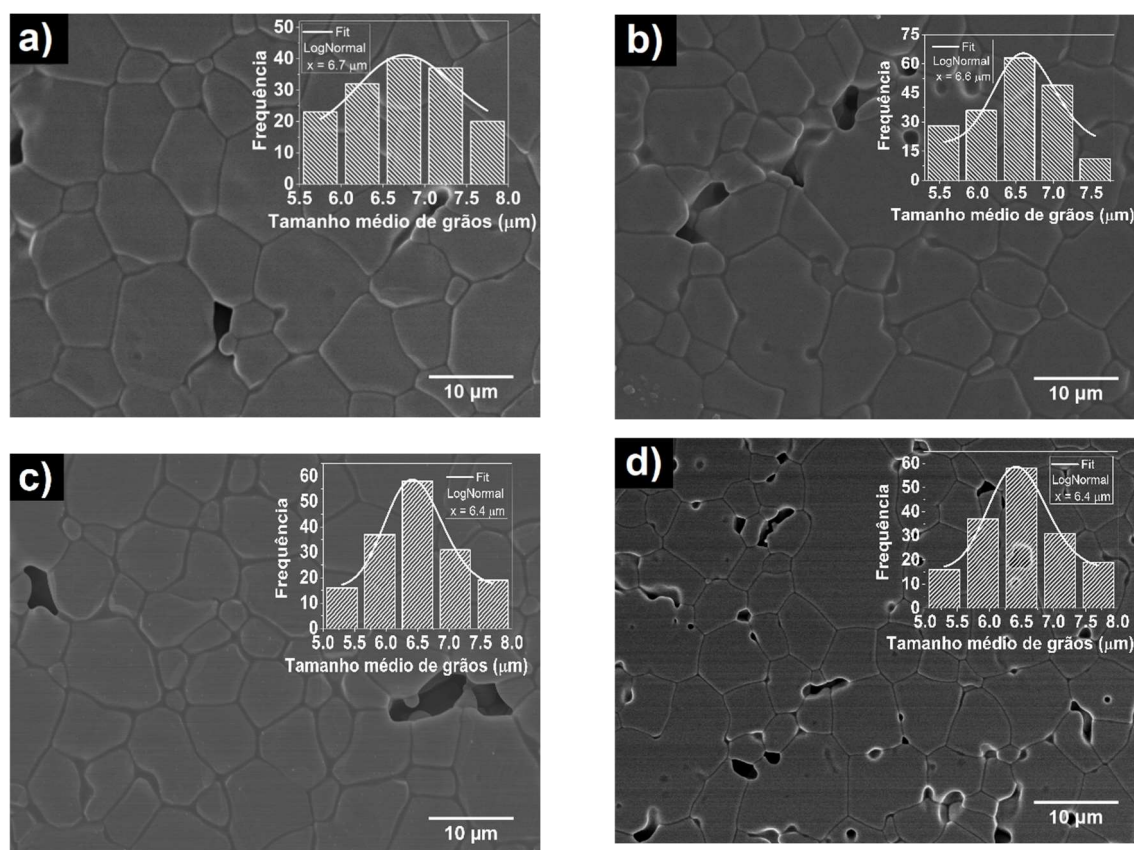


Figura 4.67 - Microestrutura da hematita (tamanho inicial de 500 nm) após dilatometria por micro-ondas a 30 GHz, com temperatura final de 1350 °C, 1 minuto de patamar e taxa de aquecimento de a) 5 °C/min, b) 10 °C/min, c) 15 °C/min e d) 20 °C/min.

Conforme a tendência esperada, observou-se tamanho de grãos entre 6,7 e 6,1 μm, em função do aumento da taxa de aquecimento e a densidade final, entre 85 e 89%.

A figura 4.68 apresenta as micrografias da hematita, de tamanho inicial de partículas de 500 nm, submetida à dilatometria convencional, em função da taxa de aquecimento, com temperatura final de 1350 °C e 30 minutos de patamar.

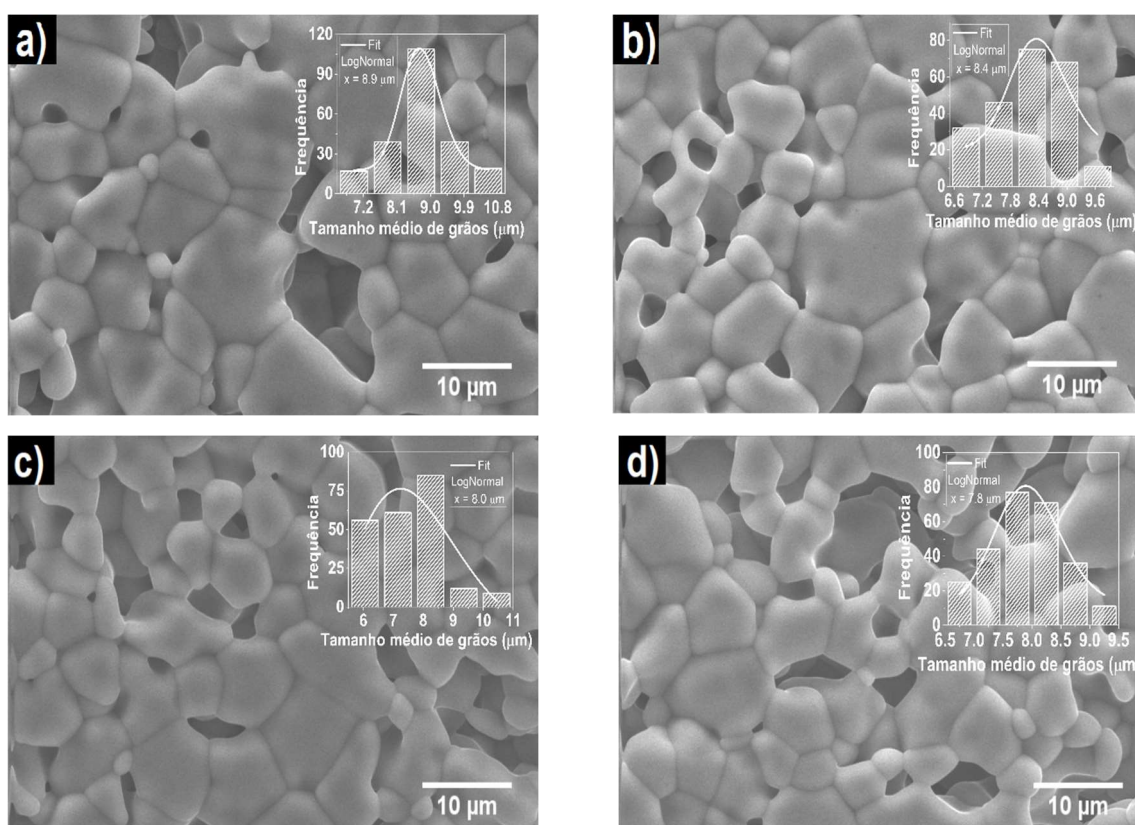


Figura 4.68 - Microestrutura da hematita (tamanho inicial de 500 nm) após dilatometria convencional, com temperatura final de 1350 °C, 30 minutos de patamar e taxa de aquecimento de a) 5 °C/min, b) 10 °C/min, c) 15 °C/min e d) 20 °C/min.

Conforme a tendência esperada, observou-se tamanho de grãos entre 8,9 e 7,8 μm, em função do aumento da taxa de aquecimento e a densidade final, entre 92 e 90%. Maiores grãos e maiores densidades foram observados com o uso do aquecimento convencional.

As micrografias da hematita, de tamanho inicial de partículas de 1500 nm, que foi submetida às dilatometrias por micro-ondas a 30 GHz são apresentadas nas figuras 4.69, em função da taxa de aquecimento. Nesse caso, foi utilizada maior temperatura final, de 1400 °C, uma vez que até 1350 °C também não foi possível completar o processo de sinterização e observar o final do estágio intermediário. A tabela A.5 apresenta os valores de tamanhos de grãos e densidades relativas finais.

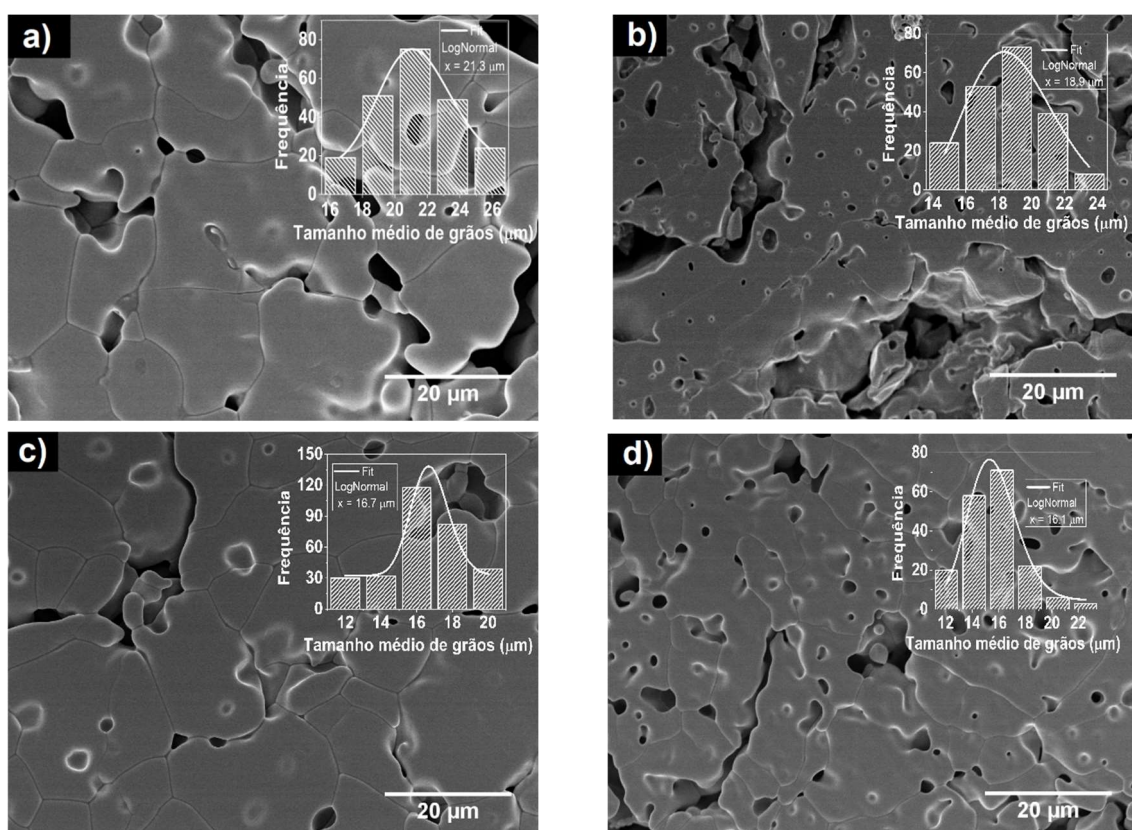


Figura 4.69 - Microestrutura da hematita (tamanho inicial de 1500 nm) após dilatometria por micro-ondas a 30 GHz, com temperatura final de 1400 °C, 1 minuto de patamar e taxa de aquecimento de a) 5 °C/min, b) 10 °C/min, c) 15 °C/min e d) 20 °C/min.

A tendência de menores grãos, conjuntamente com menores densidades, foi observada em função do aumento da taxa de aquecimento. Foram observados grãos com tamanhos médios entre 21,3 e 16,1 μm, e densidades entre 79 e 73%. Entre os tamanhos iniciais de partículas de 30 nm a 500 nm, observou-se o aumento do tamanho final de grão (2,8 a 6,7 μm) e o aumento da densidade aparente (84 a 89%). No entanto, para a hematita que possui tamanho inicial de partículas de 1500 nm, observou-se menor densidade relativa final, e conseqüentemente maior porosidade, apesar da maior densidade a verde do compacto. Isso indicou a menor sinterabilidade do pó na escala micrométrica. A energia dispendida no processo foi eficaz para o crescimento de grãos, no entanto, não para a densificação.

A figura 4.70 apresenta as micrografias da hematita, de tamanho inicial de partículas de 1500 nm, submetida à dilatométrica convencional, em função da taxa de aquecimento, com temperatura final de 1400 °C e 30 minutos de patamar.

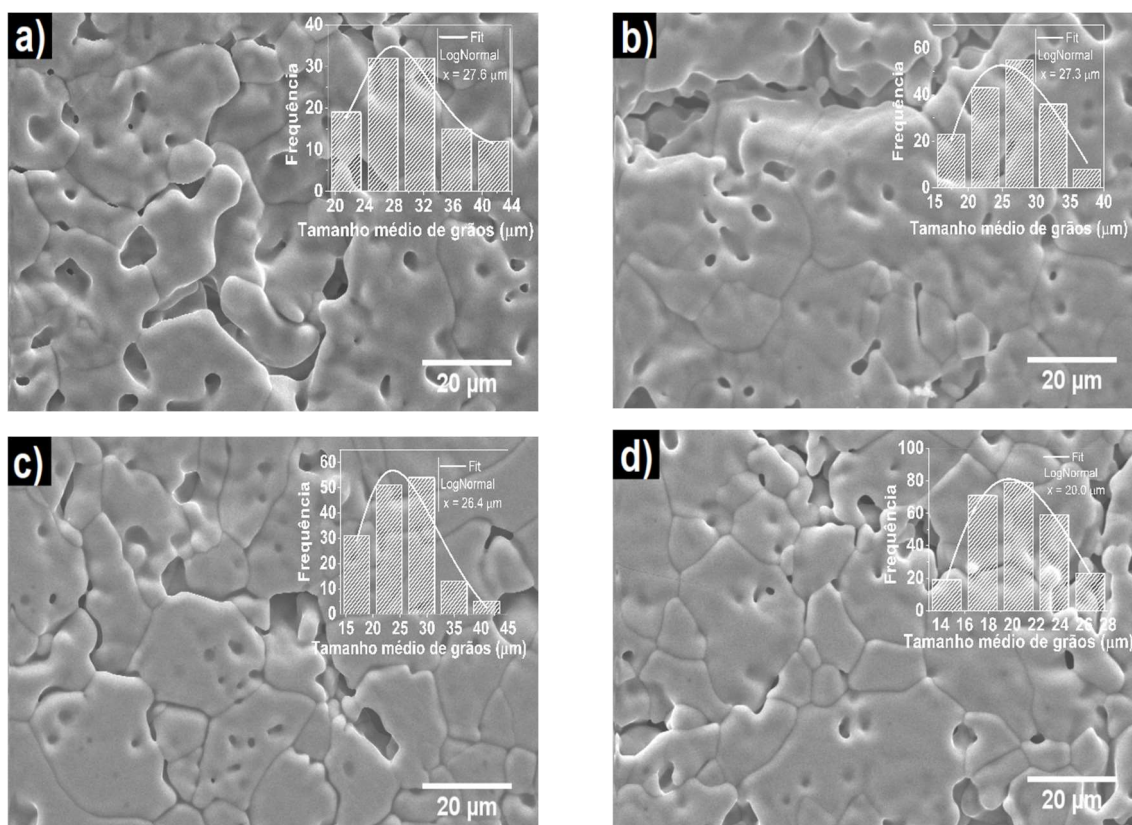


Figura 4.70 - Microestrutura da hematita (tamanho inicial de 1500 nm) após dilatométrica convencional, com temperatura final de 1400 °C, 30 minutos de patamar e taxa de aquecimento de a) 5 °C/min, b) 10 °C/min, c) 15 °C/min e d) 20 °C/min.

Os tamanhos finais de grãos após a dilatométrica convencional foram de 27,6 a 20,0 μm e a densidade ficou entre 78 a 73%, em função do aumento da taxa de aquecimento. A tendência de maiores grãos com o aquecimento convencional foi observada para a hematita em todos os tamanhos iniciais de partículas. Comparando-se a densidade, com os diferentes aquecimentos, observa-se valores inferiores para a hematita partindo-se de tamanhos micrométricos, o que pode ser explicado pela menor taxa de densificação.

Na figura 4.71 é apresentado o comparativo dos valores de tamanhos médio de grãos em função da densidade relativa e da taxa de aquecimento, correlacionando a dilatometria por micro-ondas a 30 GHz com a convencional.

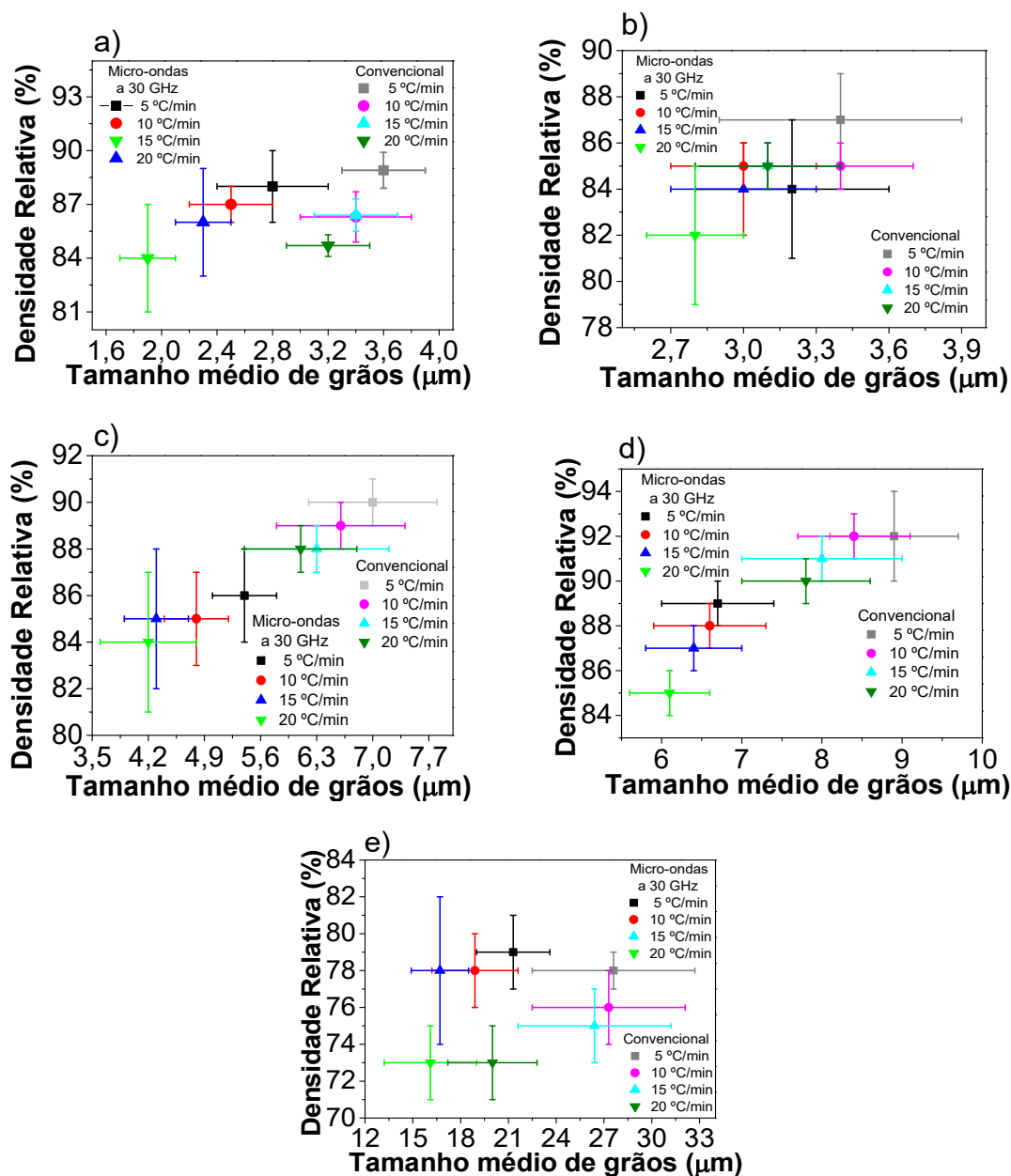


Figura 4.71 - Densidade relativa em função do tamanho médio de grãos da hematita com tamanho inicial de partículas de a) 30 nm, b) 70 nm, c) 200 nm, d) 500 nm e e) 1500 nm e sinterizadas por micro-ondas a 30 GHz e convencional em taxas de aquecimento de 5 a 20 °C/min.

Foi possível inferir que o tamanho final de grão e a densidade dependem da taxa de aquecimento utilizada. Menores densidades e menores tamanhos de grãos são obtidos com as maiores taxas de aquecimento. Além disso, o uso da energia por micro-ondas a 30 GHz possibilitou também a obtenção de menores tamanhos de grãos em comparação à sinterização convencional, com densidades similares. A hematita micrométrica apresentou maiores tamanhos de grãos finais, no entanto, a densificação do material foi menor comparado aos outros tamanhos iniciais de partículas, em ambos tipos de aquecimento. Essa observação é proveniente do fato da hematita micrométrica apresentar pior sinterabilidade do pó, apesar de maior densidade a verde do compacto. A energia disponível no sistema favoreceu o crescimento de grãos e não a densificação. Corroborado a isso, vemos a necessidade de maiores temperaturas para a sinterização do material, associado também a maiores energias de ativação para densificação, tanto no estágio inicial, como intermediário.

#### **4.4.2 Hematita sintetizada por crescimento mediado por sementes (70 nm a 200 nm)**

A hematita que foi sintetizada por crescimento mediado por sementes apresentou tamanho inicial de partículas na faixa de 70 nm a 200 nm. Essa faixa de tamanho possui distribuição mais estreita de partículas e morfologia mais esférica antes da sinterização. Essas amostras foram conformadas e submetidas às dilatometrias por micro-ondas a 30 GHz e convencional. As micrografias da hematita, de tamanho inicial de partículas de 70 nm, que foi submetida à dilatometrias por micro-ondas a 30 GHz estão apresentadas na figura 4.72, em função da taxa de aquecimento utilizada e temperatura final de 1200 °C e

patamar de 1 minuto. Os valores de tamanhos de grãos e densidades finais são apresentados na tabela A.6 no apêndice A.

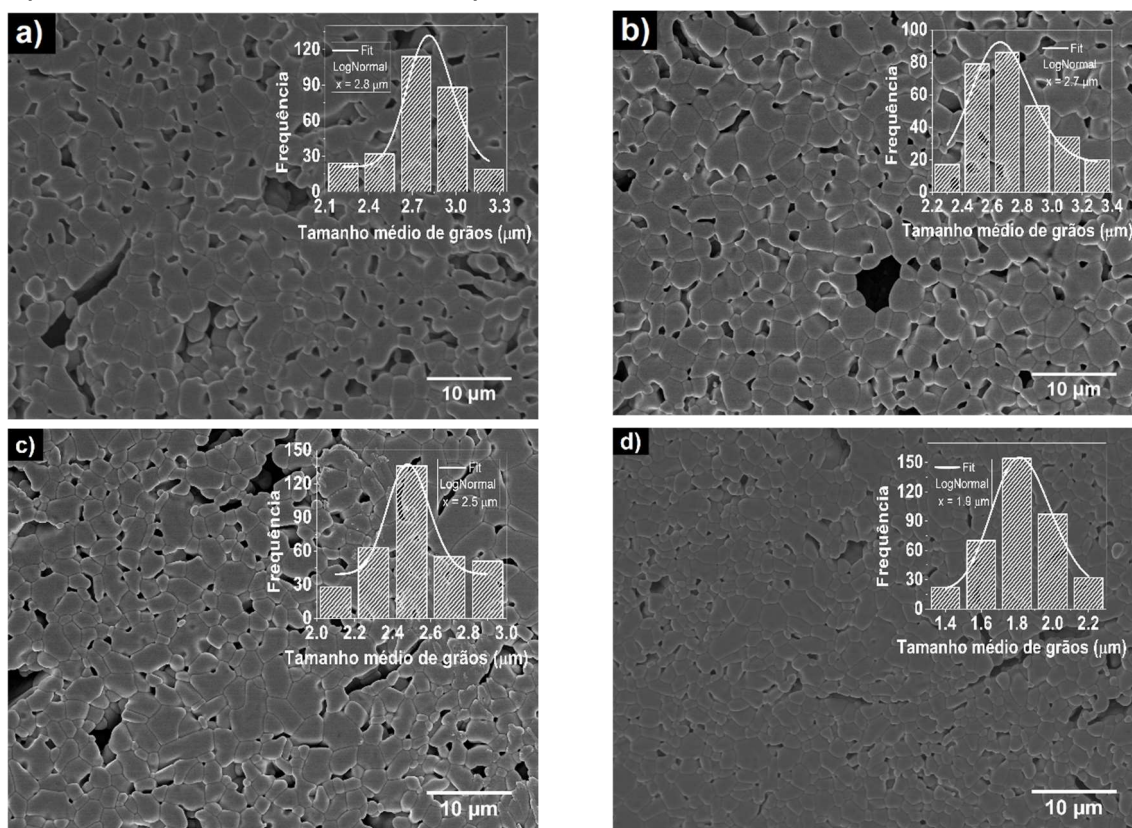


Figura 4.72 - Microestrutura da hematita (tamanho inicial de 70 nm) após dilatometria por micro-ondas a 30 GHz, com temperatura final de 1200 °C, 1 minuto de patamar e taxa de aquecimento de a) 5 °C/min, b) 10 °C/min, c) 15 °C/min e d) 20 °C/min.

Foi possível observar tamanhos de grãos entre 2,8 e 1,9 μm e densidade relativa entre 79 a 76%, em função do aumento da taxa de aquecimento. Comparando-se com a hematita de tamanho inicial de partículas de 70 nm, mas previamente sintetizada por sol-gel, e com distribuição inicial de tamanho de partículas mais larga, os valores de tamanhos de grãos e densidade ficaram entre, 3,2 e 2,8 μm e 85 a 82%, com o aumento da taxa de aquecimento. Assim, foi possível inferir que para a hematita obtida por crescimento mediado por sementes, em tamanho inicial de partículas análogo, ocorreu menor crescimento de grãos, e menor densidade final.

A figura 4.73 apresenta as micrografias da hematita, de tamanho inicial de partículas de 70 nm, submetida à dilatométrica convencional, em função da taxa de aquecimento, com temperatura final de 1200 °C e 30 minutos de patamar.

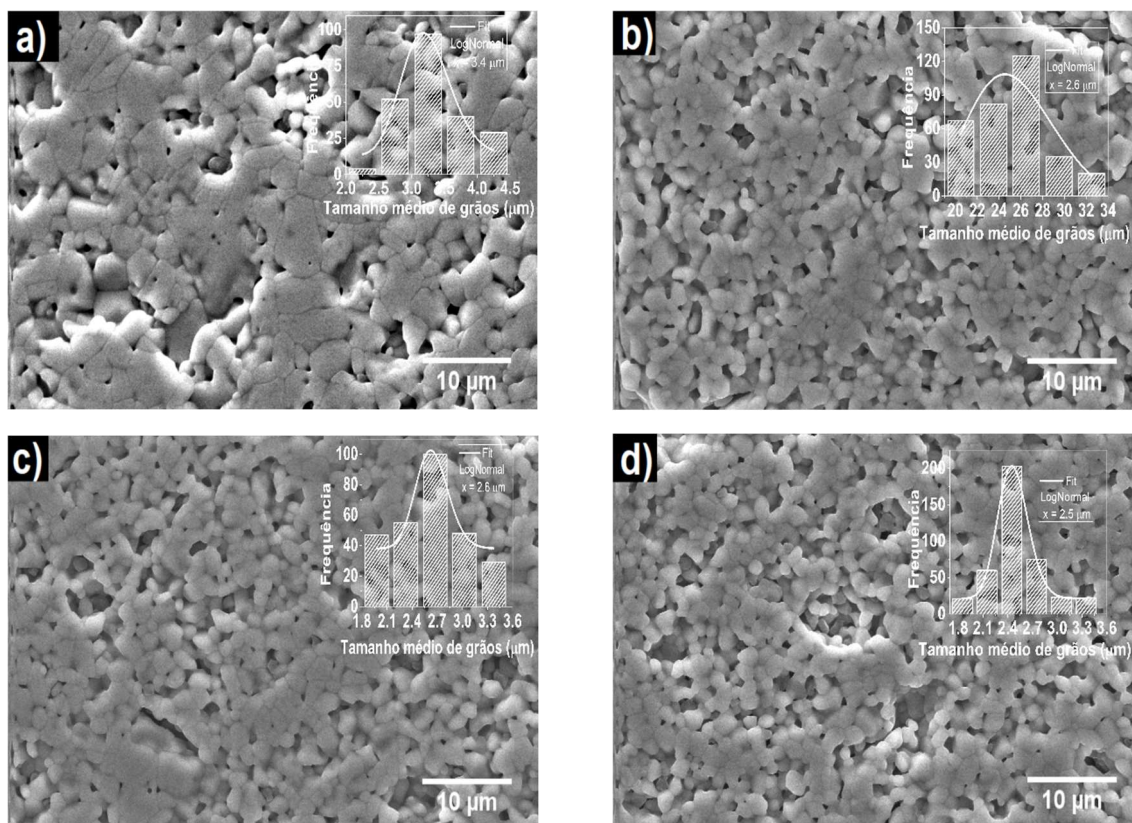


Figura 4.73 - Microestrutura da hematita (tamanho inicial de 70 nm) após dilatométrica convencional, com temperatura final de 1200 °C, 30 minutos de patamar e taxa de aquecimento de a) 5 °C/min, b) 10 °C/min, c) 15 °C/min e d) 20 °C/min.

Foi possível observar tamanhos de grãos entre 2,8 e 2,5 µm e densidade relativa entre 79 a 76%, em função do aumento da taxa de aquecimento. Continuou-se a observar a tendência de maiores tamanhos de grãos com o aquecimento convencional, quando comparado ao aquecimento por micro-ondas a 30 GHz. Comparando-se com a hematita de tamanho inicial de partículas de 70 nm, mas previamente sintetizada por sol-gel, e com distribuição inicial de tamanho de partículas mais larga, e submetida à dilatométrica convencional, os valores de tamanhos de grãos e densidade ficaram entre, 3,4 e 3,1 µm e 87 a 85%, com o aumento da taxa de aquecimento. Assim, foi possível inferir que por



crescimento mediado por sementes, e submetido ao aquecimento convencional, assim como, o observado para o aquecimento por micro-ondas a 30 GHz, em tamanho inicial de partículas análogo, há maior crescimento de grãos, em detrimento de menor densidade final.

Esses resultados eram esperados, uma vez que uma distribuição mais estreita do tamanho de partículas possui menor taxa de densificação e leva a maiores tamanhos de grãos [162]. Corroborado a isso, Ting e Lin [89] também observaram uma menor taxa de sinterização em distribuições mais estreitas de partículas. E é justamente esse maior crescimento de grãos que decresce a taxa de densificação.

As micrografias da hematita, de tamanho inicial de partículas de 100 nm, que foi submetida à dilatometria por micro-ondas a 30 GHz estão apresentadas nas figuras 4.74, em função da taxa de aquecimento. A temperatura final foi de 1200 °C e o patamar é de 1 minuto. Os valores de tamanhos de grãos e densidades finais são apresentados na tabela A.7.

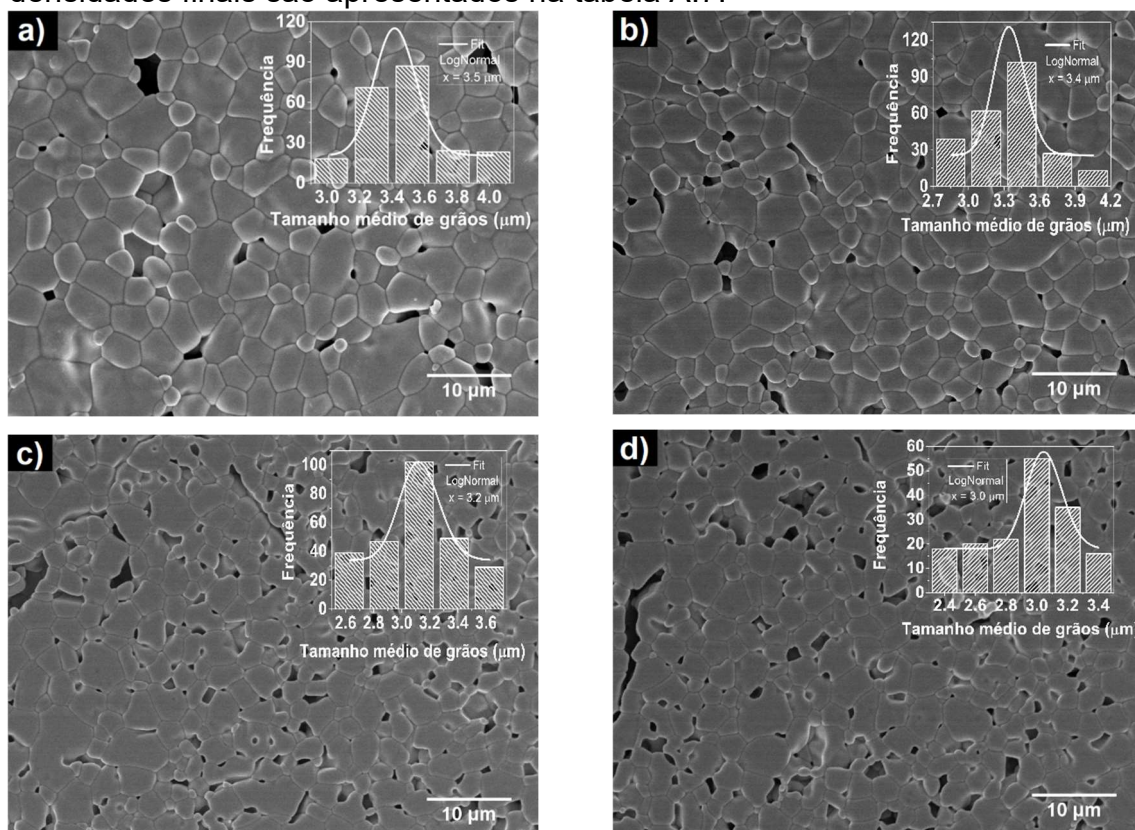


Figura 4.74 - Microestrutura da hematita (tamanho inicial de 100 nm) após dilatometria por micro-ondas a 30 GHz, com temperatura final de 1200 °C, 1 minuto de patamar e taxa de aquecimento de a) 5 °C/min, b) 10 °C/min, c) 15

°C/min e d) 20 °C/min.

Os tamanhos de grãos, nesse caso, ficaram entre 3,5 e 3,0  $\mu\text{m}$  e densidade relativa entre 78 a 75%, em função do aumento da taxa de aquecimento.

A figura 4.75 apresenta as micrografias da hematita, de tamanho inicial de partículas de 100 nm, submetida à dilatometria convencional, em função da taxa de aquecimento, com temperatura final de 1200 °C e 30 minutos de patamar.

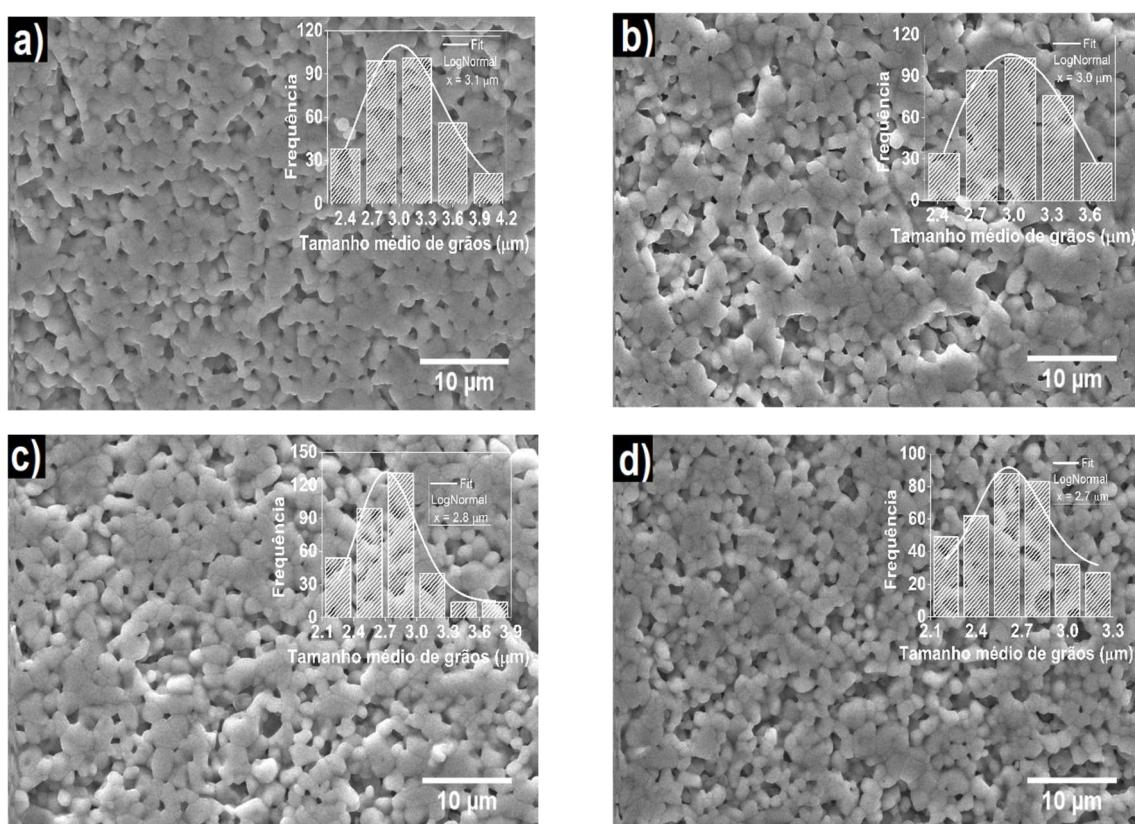


Figura 4.75 - Microestrutura da hematita (tamanho inicial de 100 nm) após dilatometria convencional, com temperatura final de 1200 °C, 30 minutos de patamar e taxa de aquecimento de a) 5 °C/min, b) 10 °C/min, c) 15 °C/min e d) 20 °C/min.

Foi possível observar tamanhos de grãos entre 3,3 e 2,8  $\mu\text{m}$  e densidade relativa entre 76 e 75%, em função do aumento da taxa de aquecimento. Comparando-se com o aquecimento por micro-ondas a 30 GHz, foi possível observar tamanhos de grãos e densidades similares.

As micrografias da hematita, de tamanho inicial de partículas de 200 nm, que foi submetida às dilatometrias por micro-ondas a 30 GHz são apresentadas nas figuras 4.76 em função da taxa de aquecimento. A temperatura final foi de 1350 °C e patamar de 1 minuto. Os valores de tamanhos de grãos e densidades finais são apresentados na tabela A.8 no apêndice A.

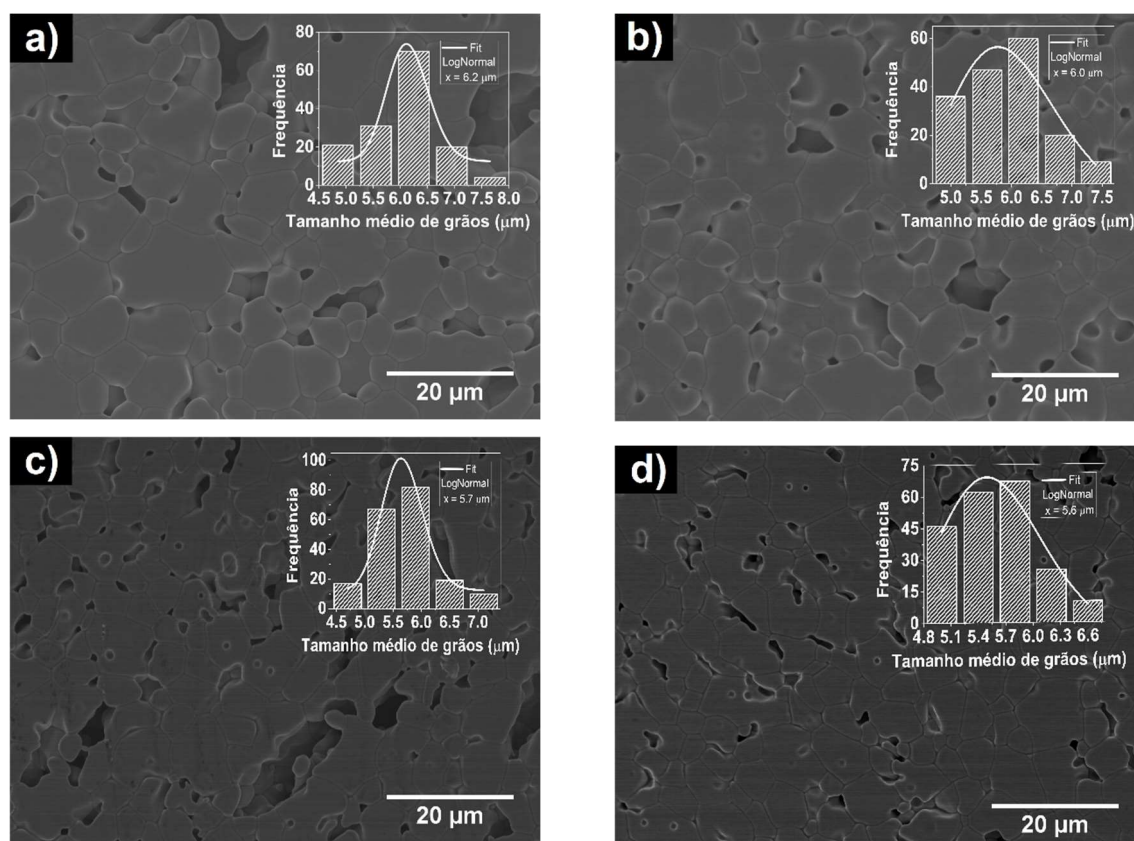


Figura 4.76 - Microestrutura da hematita (tamanho inicial de 200 nm) após dilatometria por micro-ondas a 30 GHz, com temperatura final de 1350 °C, 1 minuto de patamar e taxa de aquecimento de a) 5 °C/min, b) 10 °C/min, c) 15 °C/min e d) 20 °C/min.

Os tamanhos de grãos ficaram entre 6,2 e 5,6 µm e densidade relativa de 70%. Comparando-se com os menores tamanhos iniciais de partículas, observa-se maiores tamanhos de grãos e menores densidades.

A figura 4.77 apresenta as micrografias da hematita, de tamanho inicial de partículas de 200 nm, submetida à dilatometria convencional, em função da taxa de aquecimento, com temperatura final de 1350 °C e 30 minutos de patamar.

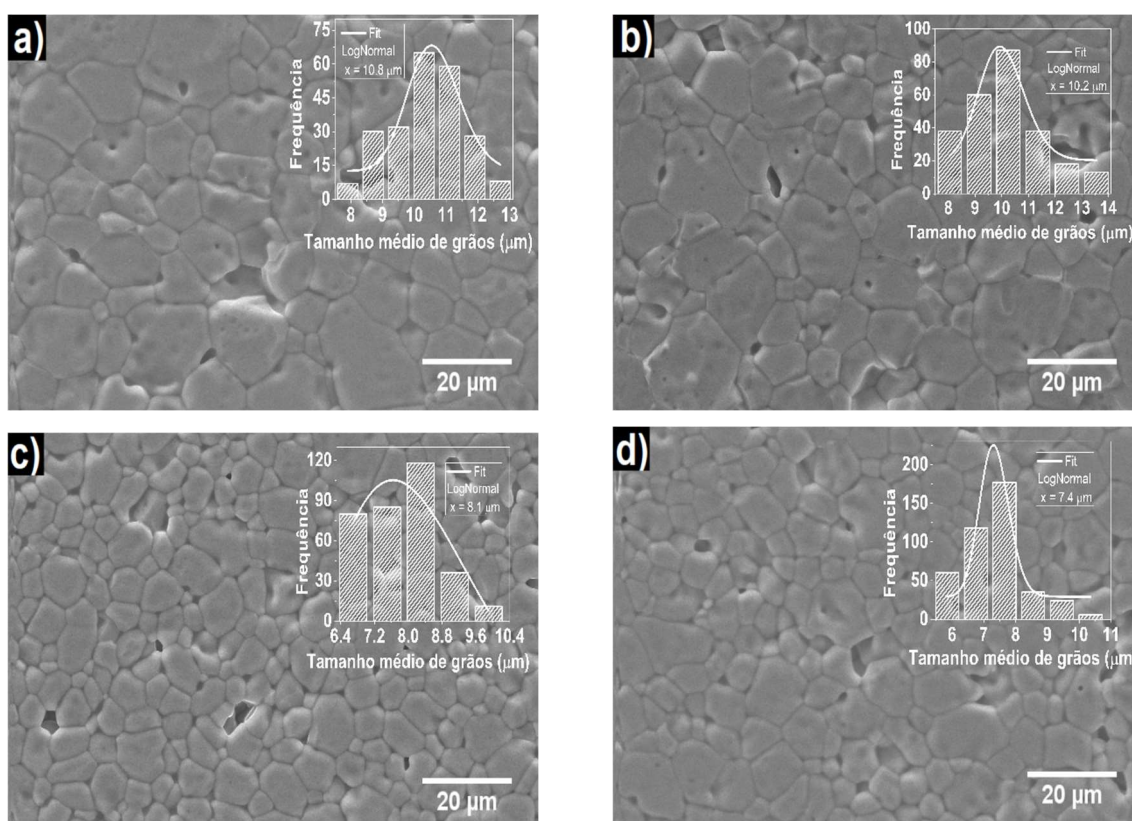


Figura 4.77 - Microestrutura da hematita (tamanho inicial de 200 nm) após dilatometria convencional, com temperatura final de 1350 °C, 30 minutos de patamar e taxa de aquecimento de a) 5 °C/min, b) 10 °C/min, c) 15 °C/min e d) 20 °C/min.

Os tamanhos de grãos calculados foram entre 10,8 e 7,4 μm, com densidade relativa entre 72 e 70%. Observa-se que o aquecimento por micro-ondas leva a menores tamanhos de grãos, e densidades similares.

Nesse caso, uma comparação direta dos tamanhos de grãos do material que foi sintetizado por sol-gel e com tamanho médio de partículas de 200 nm não foi realizada, uma vez que o pó sintetizado por crescimento mediado por sementes necessitou de maior temperatura final de sinterização. Indicando uma menor sinterabilidade.

Na figura 4.78 é apresentado o comparativo entre tamanho médio de grãos e densidade relativa da hematita sintetizada previamente por crescimento mediado por sementes e submetida às dilatometrias por micro-ondas a 30 GHz e convencional.

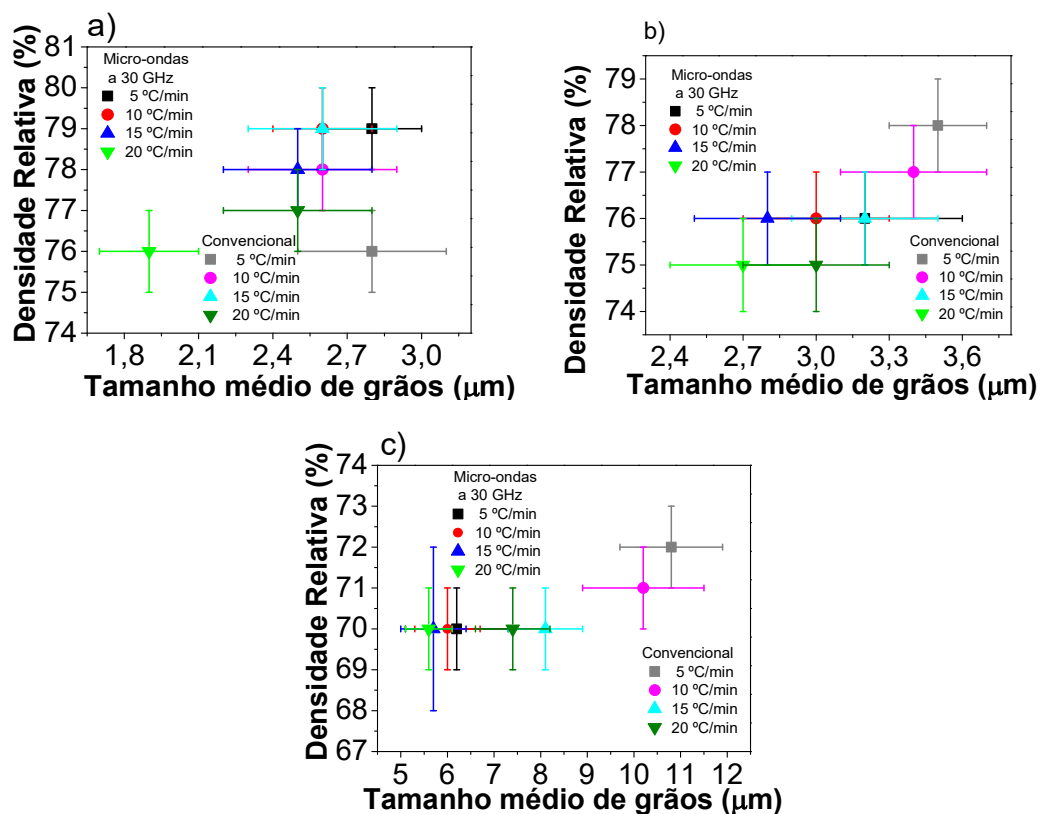


Figura 4.78 - Densidade relativa em função do tamanho médio de grãos da hematita com tamanho inicial de partículas de a) 70 nm, b) 100 nm e c) 200 nm e sinterizada por micro-ondas a 30 GHz e convencional com taxas de aquecimento de 5 a 20 °C/min.

O efeito da distribuição de tamanho de partículas na cinética de sinterização pode ser observado no maior crescimento de grãos na hematita com tamanho inicial de partículas de 70 e 200 nm, valores análogos aos obtidos por sol-gel. Sabe-se que a distribuição mais larga de tamanho de partículas possui maior taxa de sinterização quando comparada aos pós com distribuição mais estreita, conforme observado também nesse estudo. Isso ocorre devido ao fato de que a presença de partículas menores, na distribuição mais larga, gera, após o início da retração, uma tensão compressiva das partículas menores para com as partículas maiores [147]. Chappell *et al.* [162] também observaram que a distribuição mais estreita de tamanho de partículas diminui a sinterabilidade dos materiais, e esse efeito ocorre mais acentuadamente no estágio intermediário, no crescimento dos grãos. Esse efeito, que não foi visto nos cálculos de energia

de ativação para densificação, pôde ser visto nesses resultados microestruturais apresentados, uma vez que a distribuição mais estreita apresentou menor densidade aparente final e maior crescimento de grãos.

#### 4.5 Propriedades magnéticas

Foram realizadas as medidas de magnetização (emu/g) em função do campo magnético aplicado (MxH). As amostras utilizadas foram as que possuíam inicialmente tamanho inicial de partículas de 30 nm, 200 nm e 1500 nm obtidas por sol-gel. Assim como, as amostras que foram sintetizadas por crescimento mediado por sementes com tamanho inicial de partículas de 70 nm e 200 nm. Após a dilatométrica por micro-ondas a 30 GHz, essas amostras apresentaram tamanho médio de grãos de 1,9  $\mu\text{m}$ , 4,2  $\mu\text{m}$ , 16,6  $\mu\text{m}$ , 2,5  $\mu\text{m}$  e 3,9  $\mu\text{m}$ , respectivamente, e suas densidades aparentes foram calculadas em aproximadamente 4,8 g/cm<sup>3</sup>, 4,5 g/cm<sup>3</sup>, 3,7 g/cm<sup>3</sup>, 4,0 g/cm<sup>3</sup> e 4,1 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente, correspondendo a 91%, 85%, 78%, 76% e 70% da densidade relativa à densidade teórica, segundo sumarizado na tabela 4.41.

Tabela 4.39 – Densidade relativa e tamanho de grãos das amostras submetidas aos ensaios magnéticos.

<b>Tamanho inicial de partículas (nm)</b>	<b>Síntese</b>	<b>Densidade relativa (%)</b>	<b>Tamanho final de grãos (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>30</b>	Sol-gel	86	1,9
<b>200</b>		85	4,2
<b>1500</b>		78	16,1
<b>70</b>	Crescimento mediado por sementes	76	2,5
<b>200</b>		70	5,6

Os resultados das medidas de propriedades magnéticas são apresentados na figura 4.79.

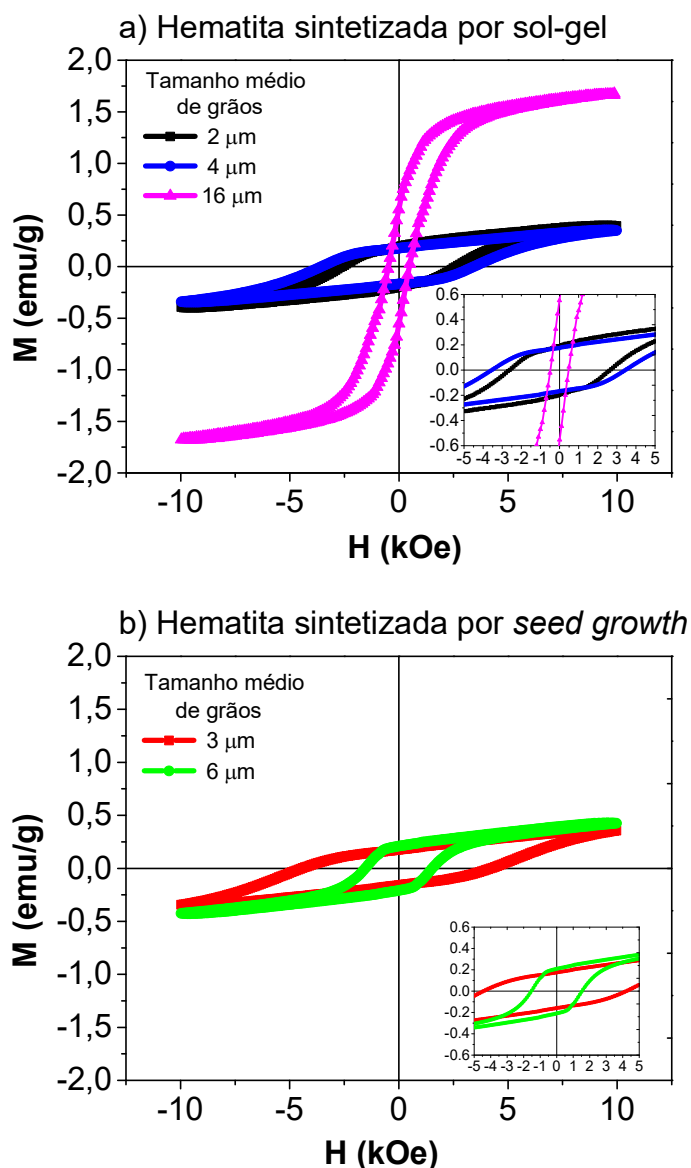


Figura 4.79 – Gráficos de  $M \times H$  das amostras de hematita sinterizada por microondas a 30 GHz, e sintetizada por a) sol-gel e b) crescimento mediado por sementes.

O comportamento observado para a hematita em todos os casos é o ferromagnético fraco, com diferenças principais nos valores de magnetização de saturação e coercividade. Lee *et al.* [26] reportaram o estudo das propriedades magnéticas da hematita, e observaram um comportamento ferromagnético, descrito como fraco.

Na tabela 4.42 são apresentados os valores de magnetização de saturação, magnetização de remanência e coercividade em função do tamanho médio de grãos e da densidade aparente. Foi possível inferir que a densidade aparente, não afetou significativamente as propriedades magnéticas. No entanto, o tamanho médio de grãos exerceu influência crucial no comportamento magnético do material.

Tabela 4.40 – Parâmetros magnéticos da hematita após dilatométrica por micro-ondas a 30 GHz.

<b>Tamanho médio de grãos (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Densidade aparente (<math>\text{g}/\text{cm}^3</math>)</b>	<b>Magnetização de saturação (<math>\text{emu}/\text{g}</math>)</b>	<b>Magnetização de remanência (<math>\text{emu}/\text{g}</math>)</b>	<b>Coercividade (kOe)</b>
<b>1,9</b>	4,8	0,40	0,20	$\pm 2,6$
<b>2,5</b>	4,0	0,36	0,17	$\pm 4,4$
<b>3,4</b>	4,5	0,35	0,17	$\pm 3,5$
<b>3,9</b>	3,7	0,46	0,21	$\pm 1,5$
<b>16,6</b>	4,1	1,68	0,55	$\pm 0,5$

Foi possível observar a tendência de maior magnetização de saturação com o aumento do tamanho médio de grãos, assim, como o aumento da magnetização de remanência. Quanto ao campo coercitivo, foi possível perceber um decréscimo de seus valores com o aumento do tamanho médio de grãos, estreitando assim, a histerese.

Tadic *et al.* [27,28] observaram o comportamento magnético de nanopartículas de hematita em uma matriz de sílica e concluíram que o tamanho e a distribuição do tamanho influenciam diretamente as propriedades magnéticas do material. Com o decréscimo no tamanho de partículas, os autores observaram um estado superparamagnético, onde quando se cessa o campo magnético aplicado, a média do momento magnético tende a zero, além de que não há histerese.

A mudança abrupta nos valores de magnetização de saturação para a hematita com maiores tamanhos de grãos, aliado ao fato de que a temperatura



final de dilatométrica foi entre 1350 °C e 1400 °C, poderiam indicar a transformação de fase da hematita. É sabido que entre 1350 °C – 1400 °C a hematita pode transformar para a fase magnetita [163]. A análise dos difratogramas de raios X das amostras sinterizadas é apresentada na figura 4.80, a fim de comprovação se houve mudança de fase.

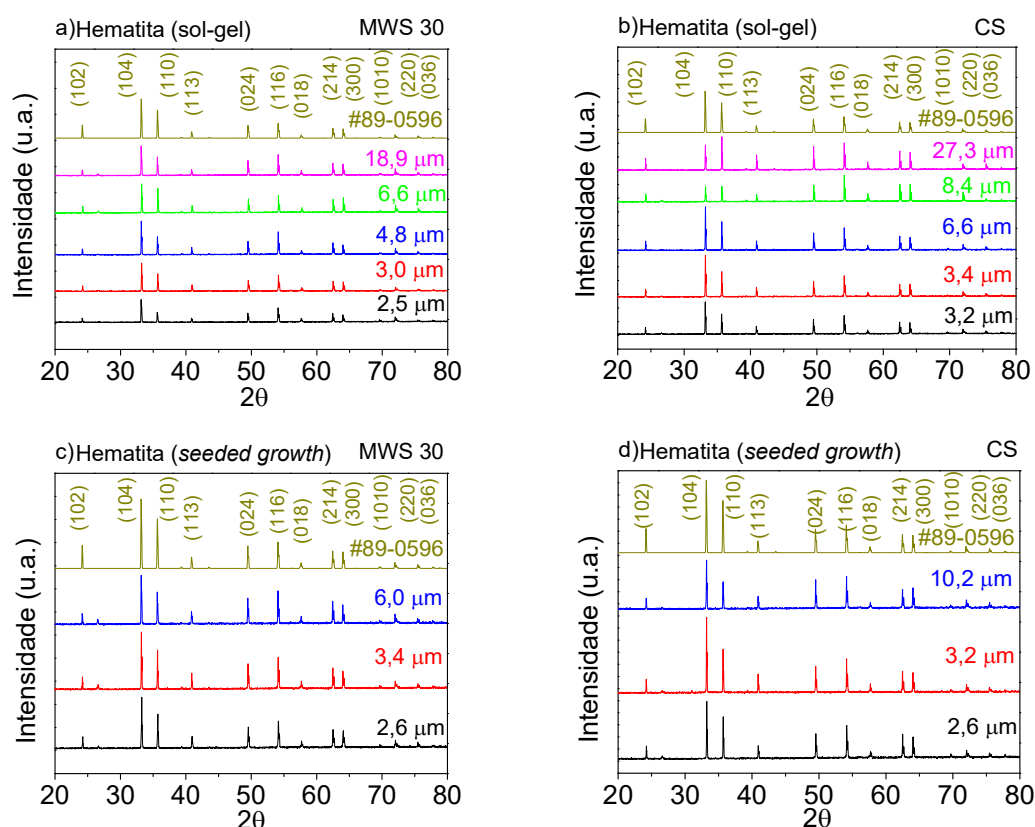


Figura 4.80 – Difratogramas de raios X da hematita previamente sintetizada por sol-gel (a-b) e por crescimento mediado por sementes (c-d) após as dilatométricas por micro-ondas a 30 GHz (MWS 30) e convencional (CS).

É possível concluir que não houve transformação de fase. E ao final das dilatométricas, as amostras sinterizadas reteram a fase hematita. Mesmo com as temperaturas de processamento de 1350 °C e 1400 °C, tanto por processamento convencional, quanto por micro-ondas a 2,45 GHz.



## 5 CONCLUSÕES

A partir deste trabalho verificou-se o efeito do tamanho e distribuição de tamanho inicial das partículas de hematita na cinética de sinterização assistida por micro-ondas. As duas rotas de síntese propostas: sol-gel e crescimento mediado por sementes possibilitaram a obtenção de tamanhos e distribuições de tamanho médio inicial de partículas de forma controlada. A rota sol-gel resultou em partículas de 30 nm até 1500 nm e distribuição larga de partículas e a rota por crescimento mediado por sementes, de 70 nm até 200 nm e distribuição estreita de partículas.

Além disso, os métodos clássicos não isotérmicos, como os de Woolfrey-Bannister e de Dorn, para o estágio inicial da sinterização, e o de Wang-Raj, para o estágio intermediário, foram eficientes no estudo da cinética de sinterização em micro-ondas e em taxas de aquecimento variando de 5 a 20 °C/min.

O estudo comparativo entre as frequências 2,45 GHz e 30 GHz e com o aquecimento convencional, para os nanopós de hematita de 30 nm, ressaltou o comportamento do aquecimento híbrido na frequência de 2,45 GHz. Inicialmente um comportamento similar à curva de aquecimento convencional foi observado, e a partir da temperatura crítica para a condição estudada, o material passou a absorver a energia de micro-ondas, se assemelhando à curva do aquecimento por micro-ondas a 30 GHz.

Houve uma inversão na tendência de valores de temperaturas com o aumento da taxa de aquecimento. No aquecimento por micro-ondas a 30 GHz, houve tendência de menores valores de temperaturas de início de retração, de faixa de estágios inicial e intermediário e de taxa de máxima retração linear, comparada com o aquecimento híbrido por micro-ondas a 2,45 GHz e convencional.

Os efeitos do tamanho médio inicial das partículas e sua distribuição apresentaram diferenças marcantes na cinética de sinterização por micro-ondas a 30 GHz, comparada à sinterização convencional. Quanto menor o tamanho médio das partículas, houve maior taxa de densificação, acelerando assim, a taxa de sinterização da hematita. O menor tamanho inicial de partículas também foi capaz de diminuir as temperaturas de sinterização, de início de retração, de

taxa de máxima retração linear e faixas de estágios inicial e intermediário. As menores energias de ativação para densificação em ambos estágios evidenciaram a maior facilidade para o processo de densificação durante a sinterização de nanopós. O mesmo efeito foi observado comparando o uso do aquecimento assistido por micro-ondas a 30 GHz e convencional. Assim, não apenas a energia de micro-ondas a 30 GHz, como também os menores tamanhos iniciais de partículas favoreceram a aceleração da sinterização da hematita.

A distribuição do tamanho de partículas mais estreita promoveu maior crescimento dos grãos e menor densidade final. Isso se deve à menor sinterabilidade e menor taxa de densificação. Com o aumento da taxa de aquecimento de 5 a 20 °C/min, menores valores de tamanho de grãos e densidade relativa foram obtidos tanto com o uso da energia de micro-ondas a 30 GHz quanto por aquecimento convencional, indicando uma tendência atrelada à própria taxa de aquecimento.

Das medidas de resistência elétrica *in situ*, foi verificada a tendência de menores valores de resistividade elétrica em função do aumento da densidade das amostras. Conseqüentemente, maiores valores da condutividade elétrica foram observados com o aumento do tamanho inicial de partículas. Durante o recozimento das amostras no segundo ciclo de aquecimento, os valores de resistividade diminuíram, conseqüentemente, revelando o comportamento semicondutor da hematita, independentemente do tamanho inicial de partículas.

Por fim, pode-se afirmar que as propriedades magnéticas demonstraram o comportamento ferromagnético fraco das amostras sinterizadas por micro-ondas a 30 GHz. Ademais, maiores valores de magnetização foram aferidos com o aumento do tamanho de grãos.

## **6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS**

Estudo do efeito do tamanho inicial das partículas e sua distribuição de tamanho na cinética de sinterização por micro-ondas a 2,45 GHz.

Estudo do efeito do tamanho inicial das partículas na cinética de sinterização por micro-ondas com cavidade monomodal, em frequência de 2,45 GHz.

Utilização dos modelos isotérmicos para o estudo da sinterização por micro-ondas nas frequências de 2,45 GHz e 30 GHz.

Aplicação dos conhecimentos obtidos nessa pesquisa na sinterização de outros materiais cerâmicos em micro-ondas monomodal a 2,45 GHz e convencional.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Sudiana, I.N., Mitsudo, S., Inagaki, S., Ngkoimani, L.O., Rianse, U., Aripin, H. Apparent Activation Energy in High Frequency Microwave Sintering of Alumina Ceramic. *Advanced Materials Research*, v. 1123, p. 391–396, 2015.
- [2] Sudiana, I.N., Ito, R., Inagaki, S., Ngkoimani, L.O., Kuwayama, K., Sako, K., Mitsudo, S. Densification of alumina ceramics sintered by using submillimeter wave gyrotron. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, v. 34, p. 627-638, 2013.
- [3] Bykov, Y., Gusev, S., Ereemeev, A., Holoptsev, V., Malygin, N., Pivarunas, S., Sorokin, A., Shurov, A. Sintering of nanophase oxide ceramics by using millimeter-wave radiation. *Nanostructured Materials*, v. 6, n. 5-8, p. 855–858, 1995.
- [4] Bykov, Y., Holoptsev, V., Makino, Y., Miyake, S., Plotnikov, I., Ueno, T. Kinetics of Densification and Phase Transformation at Microwave Sintering of Silicon Nitride with Alumina and Yttria or Ytterbia as Additives. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, v. 48, n. 6, p. 558-564, 2001.
- [5] Link, G., Rhee, S., Thumm, M. Dilatometer measurement in a mm-wave oven. In: Willert-Porada, M. (Ed.), *Advances in Microwave and Radio Frequency Processing*, Springer-Verlag, p. 506-513, 2006.
- [6] Link, G., Mahmoud, M.M., Thumm, M. Dilatometric Study and in Situ Resistivity Measurements during Millimeter Wave Sintering of Metal Powder Compacts. In: Singh, J.P, Bansal, N.P., Goto, T., Lamon, J., Choi, S.R., Mahmoud, M.M., Link, G. (Eds.), *Processing and Properties of Advanced Ceramics and Composites IV, Ceramic transactions*, v. 234, John Wiley & Sons, Inc., p. 145-149, 2012.
- [7] Karmazsin, E. Thermodilatometre à micro-ondes, FR2565348A1, 1984. (<https://patents.google.com/patent/FR2565348A1/fr?q=Thermodilatometre&q=à&q=micro-ondes&inventor=KARMAZSIN>).
- [8] Kimrey, H.D., Ferber, M.K., Janney, M.A. Microwave furnace having microwave compatible dilatometer, US5099096A, 1992. (<http://www.google.com/patents/US5099096>).

- [9] Thridandapani, R.R., Folz, D.C., Clark, D.E. Development of a microwave dilatometer for generating master sintering curves. *Measurement Science and Technology*, v. 22, n. 10, 2011.
- [10] Aschero, G., Mango, F., Gizdulich, P. Microwave differential dilatometer measures  $10^{-12}$  m, at 1 Hz. *Review of Scientific Instruments*, v. 67, p.4347-4352, 1996.
- [11] Ceron, D.M.S. *Desenvolvimento de um dilatômetro por micro-ondas e estudo da cinética de sinterização por método não isotérmico de materiais multiferroicos*. Tese de Doutorado, Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.
- [12] Rahaman, M.N. Kinetics and mechanisms of densification. In: Fang, Z.Z. (Ed.), *Sintering of Advanced Materials*, Woodhead Publishing, p. 33-64, 2010.
- [13] Woolfrey, J.L., Bannister, M.J. Nonisothermal Techniques for Studying Initial-Stage Sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 55, n. 8, p. 390-394, 1972.
- [14] Wang, J., Raj, R. Estimate of the Activation Energies for Boundary Diffusion from Rate-Controlled Sintering of Pure Alumina, and Alumina Doped with Zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 73, n. 5, p. 1172-1175, 1990.
- [15] Bykov, Y.V., Rybakov, K.I., Semenov, V.E. High-temperature microwave processing of materials. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 34, p. R55-R75, 2001.
- [16] Menezes, R.R., Souto, P.M., Kiminami, R.H.G.A. Microwave Fast Sintering of Ceramic Materials. In: Lakshmanan, A. (Ed.), *Sintering of Ceramics: New Emerging Techniques*, IntechOpen, p. 3-26, 2012.
- [17] Sutton, H. Microwave Processing of Ceramics – An overview. *MRS Online Proceedings Library*, v. 269, p. 3–20, 1992.
- [18] Link G., Rhee, S. Feher, L., Thumm, M. Millimeter wave sintering of ceramics. In: Heinrich, J.G., Aldinger, F. (Eds.), *Ceramic Materials and Components for Engines*, Wiley-VCH Verlag GmbH, p. 457-461, 2001.



- [19] Rybakov, K.I., Olevsky, E.A., Krikun, E.V. Microwave sintering: Fundamentals and Modeling. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 96, n. 4, p. 1003–1020, 2013.
- [20] Ramya, S.I.S., Mahadevan, C.K. Effect of calcination on the electrical properties and quantum confinement of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *IJRET: International Journal of Research in Engineering and Technology*, v. 3, n. 3, p. 570–581, 2014.
- [21] Shinde, S.S., Bansode, R.A., Bhosale, C.H., Rajpure, K.Y. Physical properties of hematite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films: application to photoelectrochemical solar cells. *Journal of semiconductors*, v. 32, n. 1, p. 013001-1-013001-8, 2011.
- [22] Li, J., Chu, D. Energy band engineering of metal oxide for enhanced visible light absorption. In: Lin, Z., Ye, M., Wang, M. (Eds.), *Multifunctional Photocatalytic Materials for Energy*, Woodhead Publishing, p. 49-78, 2018.
- [23] Muhajir, M., Puspitasari, P., Razak, J.A. Synthesis and Applications of Hematite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: a Review. *Journal of Mechanical Engineering Science and Technology (JMEST)*, v. 3, n. 2, p. 51–58, 2019.
- [24] Oliveira, L.C.A., Fabris, J.D., Pereira, M.C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. *Química nova*, v. 36, n. 1, p. 123–130, 2013.
- [25] Momma, K., Izumi, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, v. 44, n. 6, p. 1272–1276, 2011.
- [26] Lee, J.B., Kim, H.J., Lužnik, J., Jelen, A., Pajić, D., Wencka, M., Jagličić, Z., Meden, A., Dolinšek, J. Synthesis and Magnetic Properties of Hematite Particles in a “Nanomedusa” Morphology. *Journal of Nanomaterials*, v. 2014, p. 1-9, 2014.
- [27] Tadic, M., Panjan, M., Damjanovic, V., Milosevic, I. Magnetic properties of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles prepared by hydrothermal synthesis method. *Applied Surface Science*, v. 320, p. 183–187, 2014.
- [28] Tadic, M., Panjan, M., Tadic, B.V., Lazovic, J., Damjanovic, V., Kopani, M., Kopanja, L. Magnetic properties of hematite ( $\alpha$  - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles

- synthesized by sol-gel synthesis method: The influence of particle size and particle size distribution. *Journal of Electrical Engineering*, v. 70, n. 7, p. 71–76, 2019.
- [29] Barba, A.A., d'Amore, M. Relevance of Dielectric Properties in Microwave Assisted Processes. In: Costanzo, S. (Ed.), *Microwave Materials Characterization*, IntechOpen, p. 91–118, 2012.
- [30] Marinel, S., Choi, D.H., Heuguet, R., Agrawal, D., Lanagan, M. Broadband dielectric characterization of TiO<sub>2</sub> ceramics sintered through microwave and conventional processes. *Ceramics International*, v. 39, n. 1, p. 299–306, 2013.
- [31] Lanje, A.S, Sharma, S.J., Ningthoujam, R.S., Ahn, J.-S., Pode, R.B. Low temperature dielectric studies of zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by precipitation method. *Advanced Powder Technology*, v. 24, n. 1, p. 331–335, 2013.
- [32] Shin, S., Kim, S.W., Jang, J.-H., Kim, J.-B. A simple maskless process for the fabrication of vertically aligned high density hematite and graphene/magnetite nanowires. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 5, n. 6, p. 1313–1320, 2017.
- [33] Rahaman, M.N. *Ceramic processing and sintering*, Boca Raton – FL: CRC Press, 2<sup>nd</sup> Ed., 2003, 875p.
- [34] Barsoum, M.W. *Fundamentals of ceramics*, Boca Raton – FL: CRC Press, 2<sup>nd</sup> Ed., 2019, 648p.
- [35] Kingery, W.D. Firing: the proof test for ceramic processing. In: Onoda, G.Y., Lench, L.L. (Eds.), *Ceramic Processing before Firing*, Wiley–Blackwell, p. 291 – 306, 1978.
- [36] Basu, B., Balani, K. *Advanced structural ceramics*, New Jersey - NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2011, 504p.
- [37] Eliche-Quesada, D., Pérez-Villarejo, L., Sánchez-Soto, P.J. Introductory chapter: Ceramic Materials – Synthesis, Characterization, Applications and Recycling. In: Eliche-Quesada, D. (Ed.) *Ceramic Materials – Synthesis, Characterization, Applications and Recycling*, IntechOpen, p. 1-5, 2019.
- [38] Abdulkadir, A., Aliyu, A.B. Some wet routes for synthesis of hematite

- nanostructures. *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, v. 7, n. 3, p. 114-121, 2013.
- [39] Polte, J. Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles - a new perspective. *CrystEngComm*, v. 17, n. 36, p. 6809–6830, 2015.
- [40] Roy, R. Ceramics by the solution sol-gel route. *Science*, v. 238, n. 4834, p. 1664–1669, 1987.
- [41] Kakihana, M. Invited review “sol-gel” preparation of high temperature superconducting oxides. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 6, p. 7–55, 1996.
- [42] Perdomo, C.P.F., Suarez, A. V., Gunnewiek, R.F.K., Kiminami, R.H.G.A. Low temperature synthesis of high purity nanoscaled BiFeO<sub>3</sub> by a fast polymer solution method and their ferromagnetic behavior. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 849, p. 156564-1-156564-14, 2020.
- [43] Chen, D.-H., He, X.-R. Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel method. *Materials Research Bulletin*, v. 36, n. 7-8, p. 1369–1377, 2001.
- [44] Gunnewiek, R.F.K., Mendes, C.F., Kiminami, R.H.G.A. Synthesis of spinel cobalt oxide nanoparticles using a modified polymeric precursor method. *Advanced Powder Technology*, v. 27, n. 4, p. 1056–1061, 2016.
- [45] Suarez, A. V., Togashi, M.M., Perdomo, C.P.F., Gunnewiek, R.F.K., Kiminami, R.H.G.A. Síntese Pelo Método Do Precursor Polimérico Modificado Da Ferrita De Bismuto. *Journal of the Engineering and Exact Sciences*, v. 3, n. 8, p. 1131–1135, 2017.
- [46] Togashi, M.M. *Estudo da cinética de sinterização assistida por micro-ondas de pós cerâmicos nano e submicrométricos, com diferentes propriedades dielétricas*. Dissertação de Mestrado, Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 2017.
- [47] Gunnewiek, R.F.K., Mendes, C.F., Kiminami, R.H.G.A. Synthesis of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles via thermal decomposition of polyacrylate/chromium complex. *Materials Letters*, v. 129, p.54-56, 2014.
- [48] Brinker, C.J., Scherer, G.W. *Sol-Gel Science. Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, San Diego – Ca: Academic Press, 1<sup>st</sup> Ed.,1990, 924p.

- [49] Rasheed, R.T., Al-Algawi, S.D., Kareem, H.H., Mansoor, H.S. Preparation and Characterization of Hematite Iron Oxide ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) by Sol-Gel Method. *Chemical Sciences Journal*, v. 9, n. 4, p. 1–8, 2018.
- [50] Lassoued, A., Lassoued, M.S., Dkhil, B., Ammar, S., Gadri, A. Synthesis, photoluminescence and Magnetic properties of iron oxide ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles through precipitation or hydrothermal methods. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, v. 101, p. 212-219, 2018.
- [51] Wang, C., Cui, Y., Tang, K. One-pot synthesis of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanospheres by solvothermal method. *Nanoscale Research Letters*, v. 8, n. 213, p. 1–4, 2013.
- [52] Khalil, M.I. Co-precipitation in aqueous solution synthesis of magnetite nanoparticles using iron(III) salts as precursors. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 8, n. 2, p. 279–284, 2015.
- [53] Fouad, D.E., Zhang, C., El-Didamony, H., Yingnan, L., Mekuria, T.D., Shah, A.H. Improved size, morphology and crystallinity of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles synthesized *via* the precipitation route using ferric sulfate precursor. *Results in Physics*, v. 12, p. 1253–1261, 2019.
- [54] Lassoued, A., Dkhil, B., Gadri, A., Ammar, S. Control of the shape and size of iron oxide ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles synthesized through the chemical precipitation method. *Results in Physics*, v. 7, p. 3007-3015, 2017.
- [55] Lassoued, A., Lassoued, M.S., Dkhil, B., Ammar, S., Gadri, A. Synthesis, structural, morphological, optical and magnetic characterization of iron oxide ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles by precipitation method: Effect of varying the nature of precursor. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, v. 97, p. 328-334, 2018.
- [56] Fouad, D.E., Zhang, C., Mekuria, T.D., Bi, C., Zaidi, A.A., Shah, A.H. Effects of sono-assisted modified precipitation on the crystallinity, size, morphology, and catalytic applications of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles: A comparative study. *Ultrasonics sonochemistry*, v. 59, p. 104713-1-104713-15, 2019.
- [57] Cao, Z., Qin, M., Jia, B., Gu, Y., Chen, P., Volinsky, A.A., Qu, X. One pot solution combustion synthesis of highly mesoporous hematite for

- photocatalysis. *Ceramics International*, v. 41, n. 2, part B, p. 2806–2812, 2015.
- [58] Kopanja, L., Milosevic, I., Panjan, M., Damnjanovic, V., Tadic, M. Sol-gel combustion synthesis, particle shape analysis and magnetic properties of hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) nanoparticles embedded in an amorphous silica matrix. *Applied Surface Science*, v. 362, p. 380–386, 2016.
- [59] Darezereshki, E. One-step synthesis of hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) nano-particles by direct thermal-decomposition of maghemite. *Materials Letters*, v. 65, n. 4, p. 642–645, 2011.
- [60] Asoufi, H.M., Al-Antary, T.M., Awwad, A.M. Green route for synthesis hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) nanoparticles: Toxicity effect on the green peach aphid, *Myzus persicae* (Sulzer). *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, v. 9, 107–111, 2018.
- [61] Parveen, K., Banse, V., Ledwani, L. Green synthesis of nanoparticles: Their advantages and disadvantages. *AIP Conference Proceedings*, v. 1724, n. 1, p. 020048-1-020048-7, 2016.
- [62] Niu, W., Zhang, L., Xu, G. Seed-Mediated growth of noble metal nanocrystals: crystal growth and shape control. *Nanoscale*, v. 5, n. 8, p. 3172–3181, 2013.
- [63] Messing, G.L. Seeding of Transformations. In: Brook, R.J. (Ed.), *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*, Pergamon, p. 409-411, 1991.
- [64] Jana, N.R., Gearheart, L., Murphy, C.J. Seeding growth for size control of 5-40 nm diameter gold nanoparticles. *Langmuir*, v. 17, n. 22, p. 6782–6786, 2001.
- [65] Jana, N.R., Gearheart, L., Murphy, C.J. Seed-mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template. *Advanced Materials*, v. 13, n. 18, p. 1389–1393, 2001.
- [66] Liu, T., Li, D., Yang, D., Jiang, M. An improved seed-mediated growth method to coat complete silver shells onto silica spheres for surface-

- enhanced Raman scattering. *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 387, n. 1-3, p. 17–22, 2011.
- [67] Schwaminger, S.P., Surya, R., Filser, S., Wimmer, A., Weigl, F., Fraga-García, P., Berensmeier, S. Formation of iron oxide nanoparticles for the photooxidation of water: Alteration of finite size effects from ferrihydrite to hematite. *Scientific Reports*, v. 7, n. 12609, p. 1-9, 2017.
- [68] Jia, B., Gao, L. Growth of Well-Defined Cubic Hematite Single Crystals: Oriented Aggregation and Ostwald Ripening. *Crystal Growth & Design*, v. 8, n. 4, p. 1372–1376, 2008.
- [69] McArdle, J.L., Messing, G.L. Transformation and Microstructure Control in Boehmite-Derived Alumina by Ferric Oxide Seeding. *Advanced Ceramic Materials*, v. 3, n. 4, p. 387-392, 1988.
- [70] Becker, R. Döring, W. Kinetic treatment of the nucleation in supersaturated vapors. National advisory committee for aeronautics: Technical memorandum 1374, 1954. Traduzido de: Becker, R. Döring, W. Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen. *Annalen der Physik*, v. 5, n. 24, 1935.
- [71] Ostwald, W.Z. Blocking of Ostwald ripening allowing long-term stabilization. *Physical Chemistry*, v. 37, p. 385, 1901.
- [72] Thanh, N.T.K., Maclean, N., Mahiddine, S. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. *Chemical Reviews*, v. 114, n. 15, p. 7610–7630, 2014.
- [73] LaMer, V.K., Dinegar, R.H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*, v. 72, n. 11, p. 4847–4854, 1950.
- [74] LaMer, V.K. Nucleation in Phase Transitions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, n. 6, p. 1270–1277, 1952.
- [75] Wypych, G. (Ed.), *Handbook of Nucleating Agents*, ChemTech Publishing, 2016, 246 p.
- [76] Atkins, P., De Paula, J. *Físico-Química*, v. 1, Rio de Janeiro – RJ: LTC, 9ª Ed., 2012, 512p.

- [77] Dodds, J. Particle packing characteristics. *Powder Technology*, v. 61, n. 1, p. 101, 1990.
- [78] Belyakov, A.V. High-density Micro- and Nano-Grain Size Ceramics. Transition from Open into Closed Pores. Part 1. Powder Preparation, Molding Mixture, Molding. *Refractories and Industrial Ceramics*, v. 60, p. 574–581, 2020.
- [79] Zheng, J., Carlson, W.B., Reed, J.S. Dependence of Compaction Efficiency in Dry Pressing on the Particle Size Distribution. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 78, n. 9, p. 2527-2533, 1995.
- [80] Zheng, J., Reed, J.S. Effects of Particle Packing Characteristics on solid-State Sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 72, n. 5, p. 810-817, 1989.
- [81] Reed, J.S. *Principles of Ceramics Processing*, New York – NY: John Wiley & Sons, Inc., 2<sup>nd</sup> Ed., 1995, 688p.
- [82] German, R.M. Thermodynamics of sintering. In: Fang, Z.Z. (Ed.), *Sintering of Advanced Materials*, Woodhead Publishing, p. 3-32, 2010.
- [83] Tebcheran, S.M., Varela, J.A., Brankovic, Z., Brankovic, G., Spagnol, P.D., Cilense, M., Perazolli, L., Longo, E. Cinética de sinterização para sistemas à base de SnO<sub>2</sub> por taxa de aquecimento constante (Sintering kinetics for SnO<sub>2</sub>-based systems by constant heating rate). *Cerâmica*, v. 49, n. 310, p. 99–109, 2003.
- [84] Kang, S.-J.L. *Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure*. Oxford – OX: Butterworth-Heinemann, 1<sup>st</sup> Ed., 2005, 280p.
- [85] Bjørk, R., Tikare, V., Frandsen, H.L., Pryds, N. The effect of particle size distributions on the microstructural evolution during sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 96, n. 1, p. 103–110, 2013.
- [86] Kothari, N.C. The effect of particle size on sintering kinetics in alumina powder. *Journal of Nuclear Materials*, v. 17, n.1, p. 43–53, 1965.
- [87] Yan, W., Li, N., Li, Y., Liu, G., Han, B., Xu, J. Effect of particle size on microstructure and strength of porous spinel ceramics prepared by pore-forming *in situ* technique. *Bulletin of Materials Science*, v. 34, p. 1109-1112, 2011.

- [88] Ma, J., Lim, L.C. Effect of particle size distribution on sintering of agglomerate-free submicron alumina powder compacts. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 22, n. 13, p. 2197–2208, 2002.
- [89] Ting, J.-M, Lin, R.Y. Effect of particle size distribution on sintering. Part II Sintering of alumina. *Journal of Materials Science*, v. 30, p. 2382–2389, 1995.
- [90] Clark, D.E., Sutton, W.H. Microwave Processing of Materials. *Annual Review of Materials Science*, v. 26 p. 299–331, 1996.
- [91] Hitchcock, R.T. *Radio-frequency microwave radiation*. Fairfax – VA: AHIA, 2004, 51p.
- [92] Ghoutia, N., Sabri, S. Production of high power by using gyrotron device for electron cyclotron resonance heating in tokamak reactor. *Energy Procedia*, v. 18, p. 944–953, 2012.
- [93] Mishra, R.R., Sharma, A.K. Microwave-material interaction phenomena: Heating mechanisms, challenges and opportunities in material processing. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 81, p. 78-97, 2016.
- [94] Menezes, R.R., Souto, P.M., Kiminami, R.H.G.A. Sinterização de cerâmicas em micro-ondas. Parte I: Aspectos fundamentais (Microwave sintering of ceramics. Part I: Fundamental aspects). *Cerâmica*, v. 53, p. 1–10, 2007.
- [95] Wang, J., Binner, J., Vaidhyanathan, B., Joomun, N., Kilner, J., Dimitrakis, G., Cross, T.E. Evidence for the Microwave Effect During Hybrid Sintering, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 89, n. 6, p. 1977–1984, 2006.
- [96] Link, G., Feher, L., Thumm, M., Ritzhaupt-Kleissl, H.-J., Bohme, R., Weisenburger, A. Sintering of advanced ceramics using a 30-GHz, 10-kW, CW industrial gyrotron. *IEEE Transactions on Plasma Science*, v. 27, n. 2, p. 547–554, 1999.
- [97] Birnboim, A., Gershon, D., Calame, J., Birman, A., Carmel, Y., Rodgers, J., Levush, B., Bykov, Y.V., Ereemeev, A.G., Holoptsev, V.V., Semenov, V.E., Dadon, D., Martin, P.L., Rosen, M., Hutcheon, R. Comparative study of microwave sintering of zinc oxide at 2.45, 30, and 83 GHz. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 81, n. 6, p. 1493-1501, 1998.



- [98] Sudiana, I.N., Mitsudo, S., Sako, K., Inagaki, S., Ngkoimani, L.O., Usman, I., Aripin, H. The microwave effects on the properties of alumina at high frequencies of microwave sintering. *AIP Conference Proceedings*, v. 1719, n. 1, p. 030014-1-030014–5, 2016.
- [99] Rybakov, K.I., Semenov, V.E. Mass transport in ionic crystals induced by the ponderomotive action of a high-frequency electric field. *Physical Review B*, v. 52, n. 5, 3030–3033 1995.
- [100] Rybakov, K.I., Olevsky, E.A., Semenov, V.E. The microwave ponderomotive effect on ceramic sintering. *Scripta Materialia*, v. 66, n. 12, p. 1049-1052, 2012.
- [101] Birnboim, A., Calame, J.P., Carmel, Y. Microfocusing and polarization effects in spherical neck ceramic microstructures during microwave processing. *Journal of Applied Physics*, v. 85, n. 1, p. 478–482, 1999.
- [102] Badev, A., Heuguet, R., Marinel, S. Induced electromagnetic pressure during microwave sintering of ZnO in magnetic field. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 33, n. 6, p. 1185–1194, 2013.
- [103] Whittaker, A.G. Diffusion in microwave-heated ceramics. *Chemistry of Materials*, v. 17, n. 13, p. 3426–3432, 2005.
- [104] Raj, R., Cologna, M., Francis, J.S.C. Influence of externally imposed and internally generated electrical fields on grain growth, diffusional creep, sintering and related phenomena in ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 94, n. 7, p. 1941-1965, 2011.
- [105] Zuo, F., Saunier, S., Marinel, S., Chanin-Lambert, P., Peillon, N., Goeuriot, D. Investigation of the mechanism(s) controlling microwave sintering of  $\alpha$ -alumina: Influence of the powder parameters on the grain growth, thermodynamics and densification kinetics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 35, n. 3, p. 959–970, 2015.
- [106] Gamit, D.N., Chudasama, M.K. Size-effect in microwave processing of engineering materials - A review. *Journal of Mechanical Engineering and Sciences*, v. 14, n. 2, p. 6770–6788, 2020.

- [107] Crane, C.A., Pantoya, M.L., Weeks, B.L., Saed, M. The effects of particle size on microwave heating of metal and metal oxide powders. *Powder Technology*, v. 256, p. 113–117, 2014.
- [108] Zhu, J., Ouyang, C., Xiao, S., Gao, Y. Microwave sintering versus conventional sintering of NiCuZn ferrites. Part I: Densification evolution. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 407, p. 308–313, 2016.
- [109] Chu, M.-Y., Rahaman, M.N., De Jonghe, L.C., Brook, R.J. Effect of Heating Rate on Sintering and Coarsening. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 74, n. 6, p. 1217–1225, 1991.
- [110] Han, J., Mantas, P.Q., Senos, A.M.R. Grain Growth in Mn-doped ZnO. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 20, n. 16, p. 2753–2758, 2000.
- [111] Gupta, T.K., Coble, R.L. Sintering of ZnO: I, Densification and Grain Growth. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 51, n. 9, p. 521-525, 1968.
- [112] Gunnewiek, R.F.K., Kiminami, R.H.G.A. Effect of heating rate on microwave sintering of nanocrystalline zinc oxide. *Ceramics International*, v. 40, n. 7, part B, p. 10667–10675, 2014.
- [113] Kupchak, L., Antunes, S.R.M., Parizotto, M.V., Tebcherani, S.M., Setti, D., Pianaro, S.A., Antunes, A.C. Investigação da cinética de sinterização para o estágio inicial no sistema SnO<sub>2</sub>:ZnO (Investigation of the sintering kinetics for initial stage in SnO<sub>2</sub>:ZnO system). *Cerâmica*, v. 51, n. 319, p. 308–312, 2005.
- [114] Costa, A.C.F.M., Tortella, E., Fagury Neto, E., Morelli, M.R., Kiminami, R.H.G.A. Sintering of Ni-Zn ferrite nanopowders by the constant heating rate (CHR) method. *Materials Research*, v. 7, n. 4, p. 523–528, 2004.
- [115] Young, W.S., Cutler, I.B. Initial Sintering with Constant Rates of Heating. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 53, n. 12, p. 659-663, 1970.
- [116] Johnson, D.L. New method of obtaining volume, grain-boundary, and surface diffusion coefficients from sintering data. *Journal of Applied Physics*, v. 40, n. 1, p. 192–200, 1969.
- [117] Kim, B.-N., Suzuki, T.S., Morita, K., Yoshida, H., Li, J.-G., Matsubara, H. Evaluation of densification and grain-growth behavior during isothermal

- sintering of zirconia. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, v. 125, n. 4, p. 357-363, 2017.
- [118] Michael, H., Jervis, R., Brett, D.J.L., Shearing, P.R. Developments in Dilatometry for Characterisation of Electrochemical Devices. *Batteries & Supercaps*, v. 4, n. 9, p. 1378-1396, 2021.
- [119] Croquesel, J., Bouvard, D., Chaix, J.-M., Carry, C.P., Saunier, S., Marinel, S. Direct microwave sintering of pure alumina in a single mode cavity: Grain size and phase transformation effects. *Acta Materialia*, v. 116, p. 53–62, 2016.
- [120] Callister Jr., W.D. *Ciência e Engenharia de materiais. Uma introdução*. Rio de Janeiro – RJ: LTC, 7ª Ed., 2008, 724p.
- [121] Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica Section A*, v. 32, p. 751–767, 1976.
- [122] De Paula, L.F., Alves, A.C., Alves, H.C.S., Ribeiro, E.A., Madurro, A.G.B., Madurro, J.M. Diretrizes para a construção de um moinho de bolas para a moagem de sólidos em laboratórios. *Química Nova*, v. 37, n. 4, p. 736–739, 2014.
- [123] Schneider, C.A., Rasband, W.S., Eliceiri, K.W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature Methods*, v. 9, p. 671–675, 2012.
- [124] Abràmoff, M.D., Magalhães, P.J., Ram, S.J. Image processing with imageJ. *Biophotonics International*, v. 11, n. 7, p. 36–41, 2004.
- [125] Standard Test Methods for Determining Average Grain Size - *ASTM E112 - 96*, n. 26, 2004.
- [126] Soldatov, S., Kayser, T., Link, G., Seitz, T., Layer, S., Jelonnek, J. Microwave cavity perturbation technique for high-temperature dielectric measurements. *2013 IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest (MTT)*, p. 1-4, 2013.
- [127] Soldatov, S., Umminger, M., Heinzl, A., Link, G., Lepers, B., Jelonnek, J. Dielectric characterization of concrete at high temperatures. *Cement and Concrete Composites*, v. 73, p. 54-61, 2016.

- [128] Menezes, R.R. *Desenvolvimento de sistemas susceptores para sinterização de cerâmicas em micro-ondas*. Tese de Doutorado, Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.
- [129] Togashi, M.M., Perdomo, C.P.F., Kiminami, R.H.G.A. Densification kinetics of nano-hematite using microwave assisted dilatometry. *Ceramics International*, v. 46, n. 18, p. 28546–28560, 2020.
- [130] Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products - ASTM C373-88, 2006.
- [131] Ismunandar, Nurdini, N., Ilmi, M.M., Maryanti, E., Kadja, G.T.M. Investigation on the Crystal Structures of Hematite Pigments at Different Sintering temperatures. *Key Engineering Materials*, v. 874, p. 20-27, 2021.
- [132] Khoiroh, L.M., Mardiana, D., Sabarudin, A., Ismuyanto, B. Synthesis of hematite pigments ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) by thermal transformations of FeOOH. *The Journal of Pure and Applied Chemistry Research*, v. 2, n. 1, p. 27-34, 2013.
- [133] Gawali, S.R., Zagade, B.S., Jayashree, P. Study of Temperature Dependence for Iron oxide Nanoparticles. *International Research Journal of Science & Engineering*, Special Issue A2, p. 217-220, 2018.
- [134] Alves, T.M.L. *Modelagem física e simulação em nanopós e filmes finos magnéticos*. Tese de Doutorado, Física, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.
- [135] Lee, D.C., Mikulec, F.V., Pelaez, J.M., Koo, B., Korgel, B.A. Synthesis and magnetic properties of silica-coated FePt nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 23, p. 11160–11166, 2006.
- [136] Zenotchkin, M., Shuba, R., Kim, J.S., Chen, I.W. Synthesis of  $\alpha$ -SiAlON Seed Crystals. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 84, n. 7, p. 1651–1653, 2001.
- [137] Didenko, Y.V., Poplavko, Y.M., Tatarchuk, D.D. Temperature Dependences of Losses in High Frequency Dielectrics. *Electronics and Communications*, v. 19, n. 4 (81), p. 28–35, 2014.

- [138] Thumm, M., Feher, L., Link, G. Micro- and millimeter-wave processing of advanced materials at Karlsruhe research center. In: Miyake, S. (Ed.), *Novel Materials Processing by Advanced Electromagnetic Energy Sources*, Elsevier Science, p. 93-98, 2005.
- [139] Perazolli, L., Longo, E., Varela, J.A. Sintering kinetics of ZnO during initial stages. In: German, R.M., Messing, G.L., Cornwall, R.G. (Eds.), *Sintering Technology*, Marcel Dekker, Inc., p. 77–84, 1996.
- [140] Thomazini, D., Gelfuso, M.V., Chinelatto, A.S.A., Chinelatto, A.L., Sanson, F.K., Teixeira Neto, F. Alumina ceramics obtained by chemical synthesis using conventional and microwave sintering (Cerâmicas de alumina obtidas por síntese química e sinterizadas em forno convencional e por microondas). *Cerâmica*, v. 57, n. 341, p. 45–49, 2011.
- [141] Touzin, M., Goeriot, D., Guerret-Piécourt, C., Juvé, D., Fitting, H.-J. Alumina based ceramics for high-voltage insulation. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 30, n. 4, p. 805–817, 2010.
- [142] Borrell, A., Salvador, M.D. Advanced Ceramic Materials Sintered by Microwave Technology. In: Liu, M. (Ed.), *Sintering Technology - Method Application*, InTechOpen, p. 3-24, 2018.
- [143] Liu, T., Zhang, X., Wang, X., Yu, J., Li, L. A review of zirconia-based solid electrolytes. *Ionics*, v. 22, p. 2249–2262, 2016.
- [144] Olevsky, E.A., Maximenko, A.L., Grigoryev, E.G. Ponderomotive effects during contact formation in microwave sintering. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, v. 21, n. 5, p. 055022–1-055022-10, 2013.
- [145] Zuo, F., Saunier, S., Meunier, C., Goeriot, D. Non-thermal effect on densification kinetics during microwave sintering of  $\alpha$ -alumina. *Scripta Materialia*, v. 69, n. 4, p. 331-333, 2013.
- [146] Lange, F.F. Approach to reliable powder processing. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 72, n. 1, p. 3-15, 1989.
- [147] Coble, R.L. Effects of Particle-Size Distribution in Initial-Stage Sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 56, n. 9, p. 461–466, 1973.

- [148] Zheng, J., Johnson, P.F., Reed, J.S. Improved Equation of the Continuous Particle Size Distribution for Dense Packing. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 73, n. 5, p. 1392–1398, 1990.
- [149] Sohn, H.Y., Moreland, C. The effect of particle size distribution on packing density. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 46, n. 3, p. 162–167, 1968.
- [150] Shiau, F.-S., Fang, T.-T., Leu, T.-H. Effect of particle-size distribution on the microstructural evolution in the intermediate stage of sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 80, n. 2, p. 286–290, 1997.
- [151] Yeh, T.-S., Sacks, M.D. Effect of Particle Size Distribution on the Sintering of Alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 71, n. 12, p. C-484-C-487, 1988.
- [152] Heaney, M.B. Electrical conductivity and resistivity. In: Webster, J.G. (Ed.), *Electrical Measurement, Signal Processing, and Displays*, CRC, p.7-1-7-14, 2003.
- [153] El Khal, H. Cordier, A., Batis, N., Siebert, E., Georges, S., Steil, M.C. Effect of porosity on the electrical conductivity of LAMOX materials. *Solid State Ionics*, v. 304, p. 75–84, 2017.
- [154] Kultayeva, S., Ha, J.-H., Malik, R., Kim, Y.-W., Kim, K.J. Effects of porosity on electrical and thermal conductivities of porous SiC ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 40, n. 4, p. 996-1004, 2020.
- [155] Sun, T.-M, Dong, L.-M., Wang, C., Guo, W.-L., Wang, L., Liang, T.-X. Effect of porosity on the electrical resistivity of carbon materials. *New Carbon Materials*, v. 28, n. 5, p. 349–354, 2013.
- [156] Montes, J.M., Cuevas, F.G., Cintas, J. Porosity effect on the electrical conductivity of sintered powder compacts. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, v. 92, p. 375–380, 2008.
- [157] Montes, J.M., Cuevas, F.G., Rodriguez, J.A., Herrera, E.J. Electrical conductivity of sintered powder compacts. *Powder Metallurgy*, v. 48, n. 4, p. 343-344, 2005.
- [158] Sudha, L.K., Roy, S., Rao, U. Evaluation of Activation Energy ( $E_a$ ) Profiles of Nanostructured Alumina Polycarbonate Composite Insulation Materials.

- International Journal of Materials, Mechanics and Manufacturing*, v. 2, n. 1, p. 96-100, 2014.
- [159] Sharma, M., Yashonath, S. Correlation between conductivity or diffusivity and activation energy in amorphous solids. *The Journal of Chemical Physics*, v. 129, n. 14, p. 144103-1-144103–11, 2008.
- [160] Lange, F.F. Sinterability of Agglomerated Powders. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 67, n. 2, p. 83-89, 1984.
- [161] Hassan, M.N., Mahmoud, M.M., Link, G., El-Fattah, A.A., Kandil, S. Sintering of naturally derived hydroxyapatite using high frequency microwave processing. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 682, p. 107–114, 2016.
- [162] Chappell, J.S., Ring, T.A. Particle size distribution effects on sintering rates. *Journal of Applied Physics*, v. 60, n. 1, p. 383–391, 1986.
- [163] Higuchi, K., Heerema, R.H. Influence of sintering conditions on the reduction behaviour of pure hematite compacts. *Minerals Engineering*, v. 16, p. 463-477, 2003.





## APÊNDICE A

Tamanhos médios de grãos da hematita com as diferentes granulometrias de partida em função da taxa de aquecimento, previamente sintetizadas por sol-gel.

Tabela A.1 - Tamanho médio de grão da hematita com tamanho inicial de partículas de 30 nm após dilatometrias por micro-ondas a 30 GHz e convencional.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Tamanho médio de grãos (µm)		Densidade relativa (%)	
	Micro-ondas a 30 GHz	Convencional	Micro-ondas a 30 GHz	Convencional
5	2,8 ± 0,3	3,6 ± 0,3	88 ± 2	92 ± 3
10	2,5 ± 0,3	3,4 ± 0,4	87 ± 1	91 ± 3
15	2,3 ± 0,2	3,4 ± 0,3	86 ± 3	91 ± 2
20	1,9 ± 0,2	3,2 ± 0,3	84 ± 3	91 ± 2

Tabela A.2 - Tamanho médio de grão da hematita com tamanho inicial de partículas de 70 nm após dilatometrias por micro-ondas a 30 GHz e convencional.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Tamanho médio de grão (µm)		Densidade relativa (%)	
	Micro-ondas a 30 GHz	Convencional	Micro-ondas a 30 GHz	Convencional
5	3,2 ± 0,4	3,4 ± 0,5	84 ± 3	87 ± 2
10	3,0 ± 0,3	3,4 ± 0,3	85 ± 1	85 ± 1
15	3,0 ± 0,3	3,1 ± 0,3	84 ± 2	85 ± 1
20	2,8 ± 0,2	3,1 ± 0,3	82 ± 3	85 ± 1

Tabela A.3 - Tamanho médio de grão da hematita com tamanho inicial de partículas de 200 nm após dilatações por micro-ondas a 30 GHz e convencional.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Tamanho médio de grão (µm)		Densidade relativa (%)	
	Micro-ondas a 30 GHz	Convencional	Micro-ondas a 30 GHz	Convencional
5	5,4 ± 0,4	7,0 ± 0,8	86 ± 2	90 ± 1
10	4,8 ± 0,4	6,6 ± 0,8	85 ± 2	89 ± 1
15	4,3 ± 0,4	6,3 ± 0,9	85 ± 3	88 ± 1
20	4,2 ± 0,6	6,1 ± 0,7	84 ± 3	88 ± 1

Tabela A.4 - Tamanho médio de grão da hematita com tamanho inicial de partículas de 500 nm após dilatações por micro-ondas a 30 GHz e convencional.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Tamanho médio de grão (µm)		Densidade relativa (%)	
	Micro-ondas a 30 GHz	Convencional	Micro-ondas a 30 GHz	Convencional
5	6,7 ± 0,7	8,9 ± 0,8	89 ± 1	92 ± 2
10	6,6 ± 0,7	8,4 ± 0,7	88 ± 1	92 ± 1
15	6,4 ± 0,6	8,0 ± 1,0	87 ± 1	91 ± 1
20	6,1 ± 0,5	7,8 ± 0,8	85 ± 1	90 ± 1

Tabela A.5 - Tamanho médio de grão da hematita com tamanho inicial de partículas de 1500 nm após dilatometrias por micro-ondas a 30 GHz e convencional.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Tamanho médio de grão (µm)		Densidade relativa (%)	
	Micro-ondas a 30 GHz	Convencional	Micro-ondas a 30 GHz	Convencional
5	21,3 ± 2,3	27,6 ± 5,1	79 ± 2	78 ± 1
10	18,9 ± 2,7	27,3 ± 4,8	78 ± 2	76 ± 2
15	16,7 ± 1,8	26,4 ± 4,8	78 ± 4	75 ± 2
20	16,1 ± 2,9	20,0 ± 2,8	73 ± 2	73 ± 2

Tamanhos médios de grãos da hematita com as diferentes granulometrias de partida em função da taxa de aquecimento, previamente sintetizadas por crescimento mediado por sementes.

Tabela A.6 - Tamanho médio de grão da hematita com tamanho inicial de partículas de 70 nm após dilatometrias por micro-ondas a 30 GHz e convencional.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Tamanho médio de grão (µm)		Densidade relativa (%)	
	Micro-ondas a 30 GHz	Convencional	Micro-ondas a 30 GHz	Convencional
5	2,8 ± 0,2	2,8 ± 0,3	79 ± 1	76 ± 1
10	2,6 ± 0,2	2,6 ± 0,3	79 ± 1	78 ± 1
15	2,5 ± 0,3	2,6 ± 0,3	78 ± 1	79 ± 1
20	1,9 ± 0,2	2,5 ± 0,3	76 ± 1	77 ± 1

Tabela A.7 - Tamanho médio de grão da hematita com tamanho inicial de partículas de 100 nm após dilatações por micro-ondas a 30 GHz e convencional.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Tamanho médio de grão (µm)		Densidade relativa (%)	
	Micro-ondas a 30 GHz	Convencional	Micro-ondas a 30 GHz	Convencional
5	3,5 ± 0,2	3,3 ± 0,4	78 ± 1	76 ± 1
10	3,4 ± 0,3	3,2 ± 0,3	77 ± 1	76 ± 1
15	3,2 ± 0,3	2,9 ± 0,3	76 ± 1	76 ± 1
20	3,0 ± 0,3	2,8 ± 0,3	75 ± 1	75 ± 1

Tabela A.8 - Tamanho médio de grão da hematita com tamanho inicial de partículas de 200 nm após dilatações por micro-ondas a 30 GHz e convencional.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Tamanho médio de grão (µm)		Densidade relativa (%)	
	Micro-ondas a 30 GHz	Convencional	Micro-ondas a 30 GHz	Convencional
5	6,2 ± 1,1	10,8 ± 1,1	70 ± 1	72 ± 1
10	6,0 ± 0,7	10,2 ± 1,3	70 ± 1	71 ± 1
15	5,7 ± 0,7	8,1 ± 0,8	70 ± 2	70 ± 1
20	5,6 ± 0,5	7,4 ± 0,8	70 ± 1	70 ± 1

## APÊNDICE B

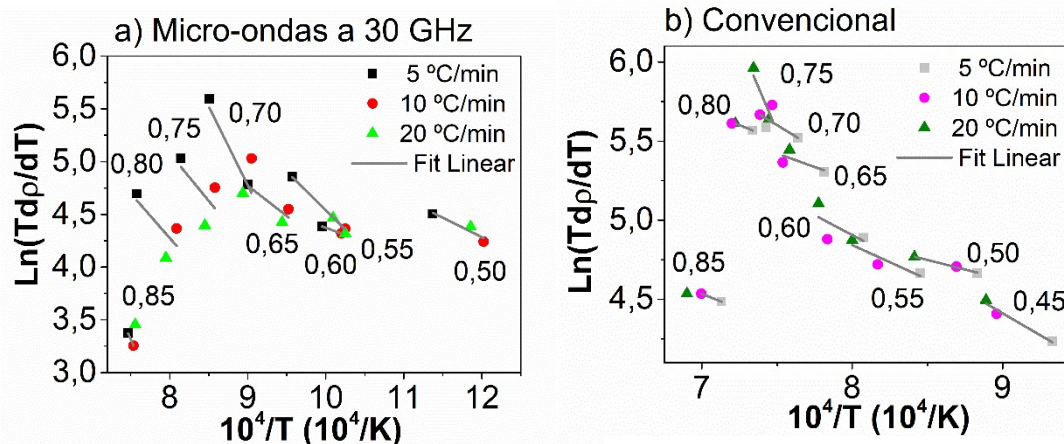


Figura B.1 - Gráficos de  $\ln(T_{dp}/dT)$  vs  $10^4/T$  dos pós de hematita sintetizados por sol-gel e com tamanho inicial de partículas de 70 nm e submetidos às dilatométricas a) assistida por micro-ondas a 30 GHz e b) convencional.

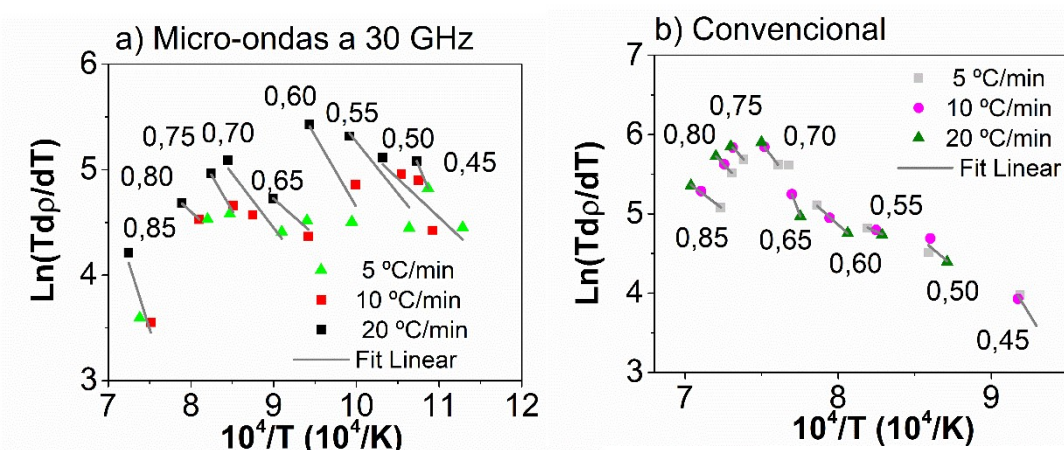


Figura B.2 - Gráficos de  $\ln(T_{dp}/dT)$  vs  $10^4/T$  dos pós de hematita sintetizados por sol-gel e com tamanho inicial de partículas de 200 nm e submetidos às dilatométricas a) assistida por micro-ondas a 30 GHz e b) convencional.

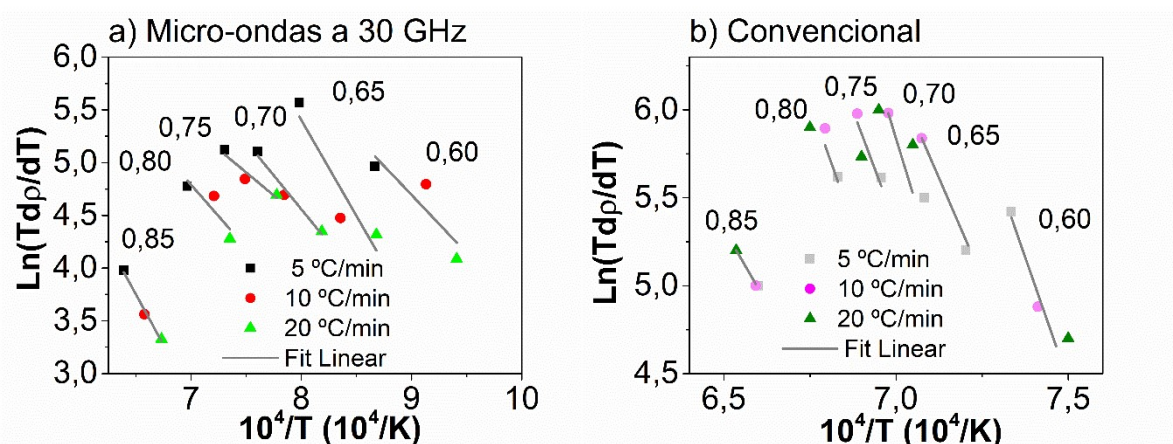


Figura B.3 - Gráficos de  $\ln(T_{dp}/dT)$  vs  $10^4/T$  dos pós de hematita sintetizados por sol-gel e com tamanho inicial de partículas de 500 nm e submetidos às dilatométricas a) assistida por micro-ondas a 30 GHz e b) convencional.

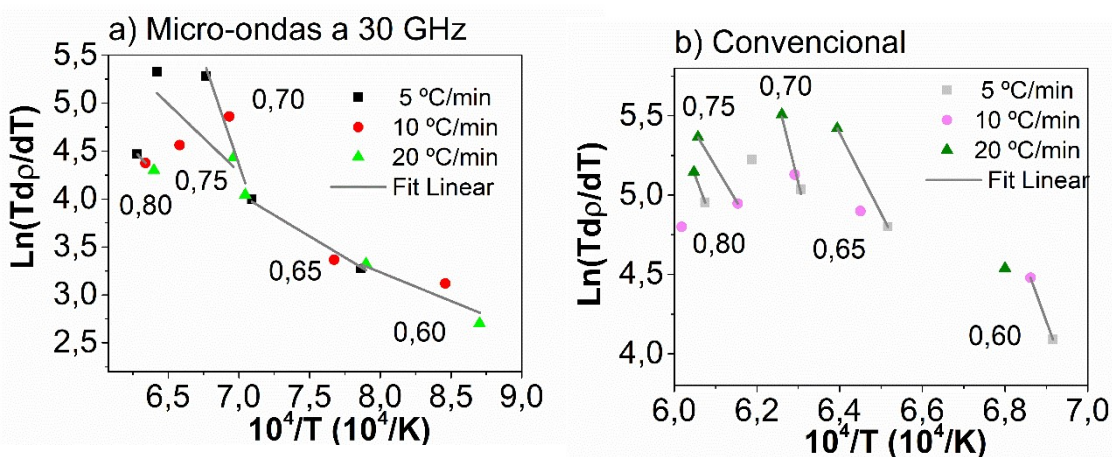


Figura B.4 - Gráficos de  $\ln(T_{dp}/dT)$  vs  $10^4/T$  dos pós de hematita sintetizados por sol-gel e com tamanho inicial de partículas de 1500 nm e submetidos às dilatométricas a) assistida por micro-ondas a 30 GHz e b) convencional.

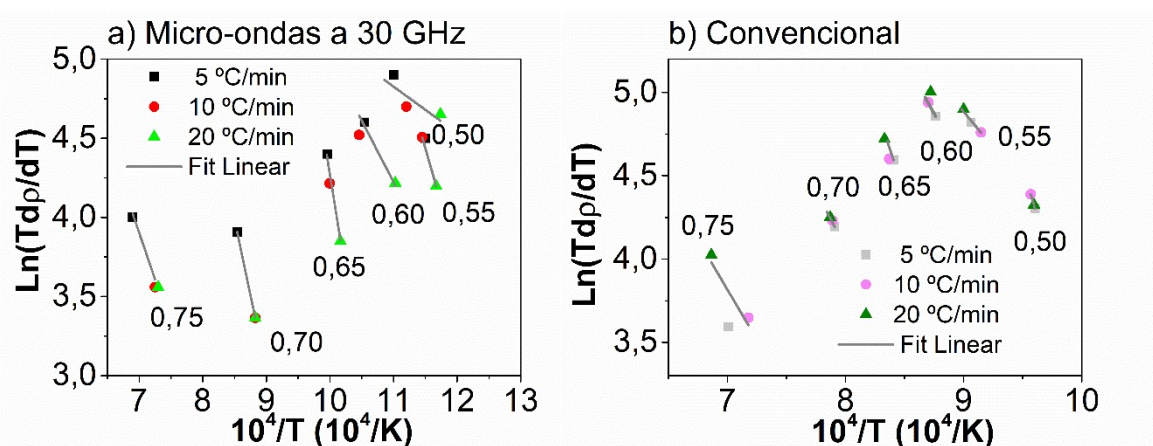


Figura B.5 - Gráficos de  $\text{Ln}(T_{dp}/dT)$  vs  $10^4/T$  dos pós de hematita sintetizados por crescimento mediado por sementes e com tamanho inicial de partículas de 100 nm e submetidos às dilatométrias a) assistida por micro-ondas a 30 GHz e b) convencional.

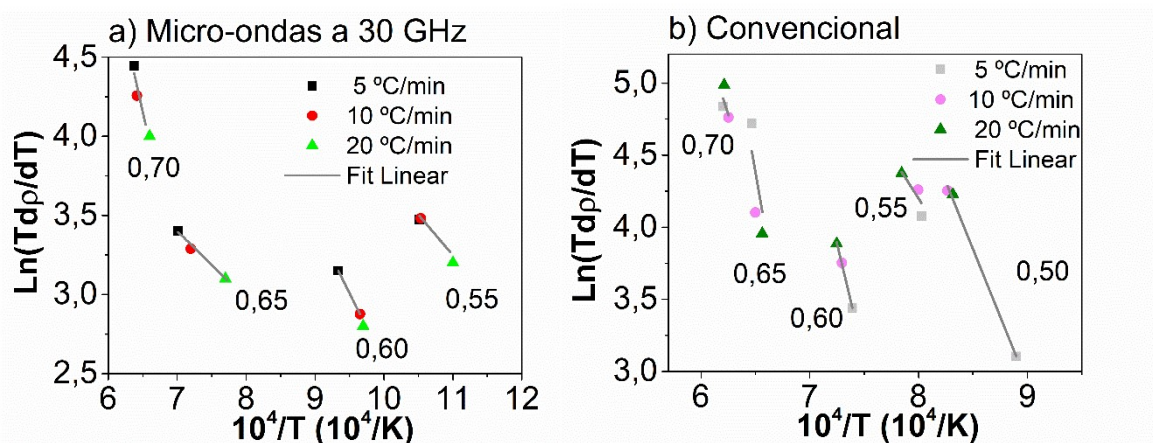


Figura B.6 - Gráficos de  $\text{Ln}(T_{dp}/dT)$  vs  $10^4/T$  dos pós de hematita sintetizados por crescimento mediado por sementes e com tamanho inicial de partículas de 200 nm e submetidos às dilatométrias a) assistida por micro-ondas a 30 GHz e b) convencional.