

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

**SÍNTESE E SINTERIZAÇÃO EM MICRO-ONDAS, E  
CARACTERIZAÇÃO DA PEROVSKITA  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ .**

**Rafael Bianchini Nuernberg**

**SÃO CARLOS  
2014**



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

**SÍNTESE E SINTERIZAÇÃO EM MICRO-ONDAS, E  
CARACTERIZAÇÃO DA PEROVSKITA  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ .**

Rafael Bianchini Nuernberg

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como Requisito  
parcial à obtenção do Título de MESTRE EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

**Orientador: Dr. Márcio Raymundo Morelli**

**Agência Financiadora: CNPq**

**SÃO CARLOS**

**2014**

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

N964ss

Nuernberg, Rafael Bianchini.

Síntese e sinterização em micro-ondas, e caracterização da perovskita  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$  / Rafael Bianchini Nuernberg. -- São Carlos : UFSCar, 2014.  
111 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Sinterização. 2. Síntese. 3. Micro-ondas. 4. Perovskita.  
I. Título.

CDD: 671.373 (20ª)

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho aos meus avós,

**Gervásio Nuernberg e Gelma Baldessar Nuernberg.**

Aos meus pais,

**Marcelo Nuernberg e Zenilda Bianchini Nuernberg**

E ao meu irmão,

**Marcelo Bianchini Nuernberg,**

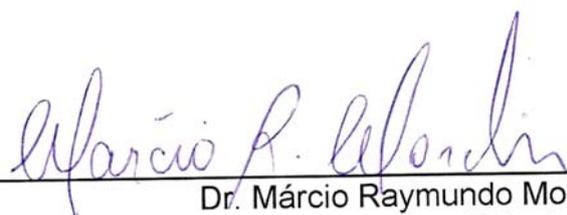
## **VITAE DO CANDIDATO**

Graduado em Engenharia de Materiais pela Universidade do Extremo sul  
Catarinense (UNESC).

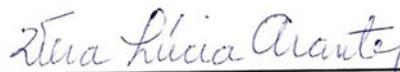


MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO  
DE  
RAFAEL BIANCHINI NUERNBERG  
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 27 DE FEVEREIRO DE 2014.

BANCA EXAMINADORA:



Dr. Márcio Raymundo Morelli  
Orientador  
PPG-CEM/UFSCar



Drª Vera Lúcia Arantes  
EESC/USP



Drª Ana Cândida Martins Rodrigues  
PPG-CEM/UFSCar



## AGRADECIMENTOS

À minha família, pelo apoio incondicional concedido durante todos os dias dessa jornada.

Aos meus avós, tios e primos, pelo apoio moral e motivacional transmitido em cada encontro familiar.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcio R. Morelli, pelo incentivo, compreensão, conselhos, orientações e acima de tudo condescendência para com o meu trabalho durante todo este período.

Ao Prof. Dr. Marcos M. da Silva Paula do DEMat/UNESC, por ter sido uma grande influência na escolha de minha trajetória acadêmica.

Ao Prof. Dr. Oscar R. Klegues Montedo do DEMat/UNESC com sua conduta extremamente disciplinada, por ter me permitido tentar absorver um pouco dessa conduta na formação do meu perfil profissional.

Ao Prof. Dr. Márcio Roberto da Rocha do DEMat/UNESC, por ter me demonstrado em aula o verdadeiro valor de um professor.

Aos técnicos do DEMa/UFSCar Walter Mariano, José Roberto Binotto, José Luiz dos Santos, Rover Belo e José Rodrigues da Silva e à Dr. Maria Regina Triques, pelo auxílio na parte experimental do trabalho.

À Prof. Dra. Ruth H. G. Aliaga Kiminami do LaDProM/DEMa/UFSCar, por disponibilizar seu laboratório e o forno de micro-ondas para o desenvolvimento do trabalho.

À Prof. Dra. Ana C. Martins Rodrigues do LaMav/DEMa/UFscar, por disponibilizar o equipamento de espectroscopia de impedância e auxiliar na condução deste experimento.

Aos companheiros e amigos do LaDProM/DEMa/UFSCar, Claudia Perdomo, Rodolfo Foster, e Marcio Freitas, pelo apoio concedido na parte experimental.

Aos amigos do DEMa/UFSCar Roger Piva, Bismark Silva, Diego Sandoval, Rodrigo Munõz, Fernando Minussi e Guilherme Zepon, pelas trocas de experiências e conhecimento.



“Dentro de todos nós, estão as sementes do crescimento e do aperfeiçoamento, contudo, essas sementes precisam ser cultivadas para dar frutos.”

Confúcio



## RESUMO

A perovskita  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$  (BSCF) é hoje um dos materiais mais promissores para aplicações em membranas de separação de oxigênio do ar. A síntese de pós BSCF tem recebido atenção, pois as características do pó são de extrema importância no processo de conformação e sinterização dessas membranas. Por outro lado, a etapa de sinterização é crucial na etapa de consolidação e desenvolvimento da microestrutura. Nesse estudo, a perovskita BSCF foi sintetizada e sinterizada utilizando aquecimento em micro-ondas. Pós da perovskita BSCF foram sintetizados pelo método de reação de combustão utilizando aquecimento em micro-ondas e convencional. Os pós obtidos foram caracterizados por DSC/TG, DRX, MEV e análise de área superficial específica pelo método BET. A sinterização de compactos obtidos por prensagem uniaxial foi conduzida em diferentes condições de tempo e temperatura, bem como, em aquecimento convencional e micro-ondas. A caracterização microestrutural das amostras BSCF foi realizada por MO e MEV. A caracterização mecânica foi realizada por meio de ensaio de compressão diametral e de dureza Vickers e a caracterização elétrica foi feita por espectroscopia de impedância. O pó BSCF sintetizado em micro-ondas apresentou homogeneidade de fase, alta área superficial específica ( $9.93 \text{ g/m}^2$ ) e tamanho de partícula submicrométrico. A caracterização microestrutural das amostras sinterizadas demonstrou que a sinterização em micro-ondas pode alcançar a mesma densidade relativa que a sinterização convencional com apenas 10% do tempo de patamar da sinterização convencional. Este menor tempo de patamar resultou em uma redução do tamanho médio de grão de  $6,94\mu\text{m}$  (convencional) para  $3,85\mu\text{m}$  (micro-ondas). As amostras sinterizadas em micro-ondas apresentaram dureza Vickers até 10% maior e resistência à tração por compressão diametral até 65% maior. As amostras sinterizadas em micro-ondas também apresentaram condutividade eletrônica até 15% maior, comparativamente as amostras sinterizadas convencionalmente. Por outro lado, os resultados de condutividade iônica mostraram uma condutividade 17 % menor para a amostra sinterizada em micro-ondas.



## ABSTRACT

### MICROWAVE-ASSISTED SYNTHESIS AND SINTERING AND CHARACTERIZATION OF $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\Delta}$ PEROVSKITE

$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) perovskite-type oxide is currently one of the most promising materials for applications in oxygen separation membranes. BSCF powder synthesis has received considerable attention because the powder characteristics are extremely important in shaping and sintering process of these membranes. On the other hand, the sintering stage is crucial in consolidation and microstructure development. In this study, BSCF perovskite has been synthesized and sintered using microwave heating. BSCF powders were synthesized by combustion method using conventional and microwave heating. The resulting BSCF powders were characterized by DSC/TG, BET, XRD and SEM. The sintering stage of pellets obtained by uniaxial pressing was conducted in different time and temperature conditions, as well as, in conventional and microwave heating. Microstructural characterization of BSCF samples was performed by OM and SEM. Mechanical characterization was made by diametral compression and Vickers hardness test and electrical characterization was carried out in impedance spectroscopy equipment. The BSCF powder that was synthesized in microwave, presented phase homogeneity, high specific surface area ( $9.93 \text{ g/m}^2$ ) and submicrometric particle size. The microstructural characterization of sintered samples showed that the microwave sintering can achieve a relative density as high as conventional sintering with only 10% of dwell time. This lower dwell time resulted in a grain size reduction from  $6,94 \text{ }\mu\text{m}$  (conventional) to  $3,85 \text{ }\mu\text{m}$  (microwave). The samples that were sintered in microwave presented Vickers hardness up to 10% higher and tensile strength up to 65% higher. The microwave sintered samples presented electronic conductivity up to 15% higher, comparatively to conventionally sintered samples. On the other hand, the ionic conductivity results show a conductivity 17% lower to microwave sintered samples.



## PUBLICAÇÕES

### Trabalhos submetidos a publicação:

**Nuernberg, R. B;** Morelli, M. R; *Microwave assisted synthesis and sintering of  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\Delta}$  perovskite.* Mat. Res. (Submitted).

### Trabalhos completos publicados em anais de congresso:

1. **Nuernberg, R. B;** Morelli, M. R; *Síntese da perovskita  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$  por reação de combustão assistida em micro-ondas.* In: 57° Congresso Brasileiro de Cerâmica e 5° Congresso Ibero-Americano de Cerâmica, 2013, Natal – RN. Anais do 57° Congresso Brasileiro de Cerâmica e 5° Congresso Ibero-Americano de Cerâmica, 2013.

2. **Nuernberg, R. B;** Morelli, M. R; *Síntese e sinterização da perovskita  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$  assistida por micro-ondas.* In: 1º Encontro de Ciência e Engenharia de Materiais de São Carlos: Energia, Sustentabilidade e Inovação, 2013, São Carlos – SP. Anais do 1º Encontro de Ciência e Engenharia de Materiais de São Carlos: Energia, Sustentabilidade e Inovação, 2013.



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

<b>BANCA EXAMINADORA.....</b>	<b>i</b>
<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>iii</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>vii</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>ix</b>
<b>PUBLICAÇÕES.....</b>	<b>xi</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>xvii</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS.....</b>	<b>xxi</b>
<b>ABREVIACÕES.....</b>	<b>xxiii</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1 Separação de Oxigênio.....</b>	<b>3</b>
2.1.1 Método de separação criogênico.....	3
2.1.2 Método de separação por adsorção .....	4
2.1.3 Método de separação por processos químicos .....	5
2.1.4 Método de separação por membranas poliméricas .....	5
2.1.5 Método de separação por membranas de transporte iônico..	5
<b>2.2 Membranas Cerâmicas na Tecnologia de Separação de Oxigênio.....</b>	<b>6</b>
<b>2.3 Membranas Condutoras Mistas .....</b>	<b>8</b>
<b>2.4 Teoria de Defeitos .....</b>	<b>9</b>
2.4.1 Defeitos atômicos pontuais e defeitos eletrônicos .....	10
2.4.2 Notação de defeitos.....	12
2.4.3 Reações entre defeitos .....	13
<b>2.5 Estrutura dos Óxidos Condutores.....</b>	<b>13</b>
2.5.1 Estrutura da fluorita .....	14
2.5.2 Estrutura da perovskita .....	15
<b>2.6 Origem da perovskita BSCF .....</b>	<b>19</b>

<b>2.7 Mecanismos de Transporte</b> .....	22
2.7.1 Transporte limitado pela etapa de difusão .....	25
2.7.2 Transporte controlado pela troca superficial .....	27
<b>2.8 Arquitetura das Membranas</b> .....	30
2.8.1 Membranas simétricas .....	31
2.8.2 Membranas assimétricas .....	31
<b>2.9 Síntese de Pós Cerâmicos</b> .....	32
2.9.1 Método convencional .....	33
2.9.2 Método sol-gel.....	33
2.9.3 Método hidrotermal .....	34
2.9.4 Método de co-precipitação .....	35
2.9.5 Método de combustão.....	35
2.9.6 Aquecimento por micro-ondas aplicado à síntese de pós cerâmicos.....	37
2.10 <b>Sinterização</b> .....	38
2.10.1 Sinterização convencional.....	40
2.10.2 Sinterização assistida em micro-ondas .....	41
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	47
<b>3.1 Síntese da Perovskita BSCF</b> .....	47
3.1.1 Pré-Characterização .....	49
3.1.1.1 Difração de raios X.....	49
3.1.1.2 Calorimetria diferencial exploratória / termogravimetria	50
3.1.2 Calcinação .....	50
3.1.3 Caracterização dos Pós BSCF.....	50
3.1.3.1 Difração de raios X.....	50
3.1.3.2 Microscopia eletrônica de varredura .....	51
3.1.3.3 Análise de área superficial específica .....	51

3.1.3.4	Análise dilatométrica.....	52
3.2	<b>Sinterização da perovskita BSCF</b> .....	52
3.2.1	Caracterização Microestrutural .....	54
3.2.1.1	Microscopia óptica .....	55
3.2.1.2	Microscopia eletrônica de varredura.....	55
3.2.2	Densidade Aparente .....	56
3.2.3	Caracterização Mecânica .....	56
3.2.3.1	Compressão Diametral .....	57
3.2.3.2	Dureza Vickers .....	58
3.2.4	Caracterização elétrica .....	59
3.3	<b>Arquitetura Assimétrica</b> .....	61
3.3.1	Conformação e sinterização .....	62
3.3.2	Caracterização Microestrutural .....	63
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	65
4.1	<b>Síntese</b> .....	65
4.1.1	Calorimetria Diferencial Exploratória / Termogravimetria.....	66
4.1.2	Difração de Raios X.....	69
4.1.3	Morfologia dos pós BSCF .....	71
4.1.4	Dilatometria.....	75
4.2	<b>Sinterização</b> .....	76
4.2.1	Densidade relativa e caracterização microestrutural .....	76
4.2.2	Caracterização Mecânica .....	83
4.2.3	Caracterização Elétrica.....	87
4.3	<b>Arquitetura Assimétrica</b> .....	94
5	<b>CONCLUSÃO</b> .....	99
6	<b>SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	101
7	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	103



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1- Representação esquemática de associações de defeitos pontuais cristalinos: (a) defeito Frenkel e (b) defeito Schottky [18]. .....	11
Figura 2.2 – Representação esquemática dos principais mecanismos de difusão em sólidos: (a) via vacâncias, (b) via sítios intersticiais e (c) átomo intersticial empurrando o átomo vizinho.....	11
Figura 2.3 - Representação ideal da estrutura cúbica da fluorita [16]. .....	14
Figura 2.4 - Representação ideal da estrutura da perovskita sob duas perspectivas: (a) perspectiva com o cátion B no centro, (b) perspectiva com o cátion A no centro [16]. .....	16
Figura 2.5 - Representação esquemática de vacâncias de oxigênio na estrutura da perovskita [21].....	18
Figura 2.6 - Dependência do fluxo de oxigênio com a temperatura para diversos óxidos condutores [9]. .....	22
Figura 2.7 – Representação esquemática do gradiente de concentração que se estabelece ao longo da espessura da membrana em função de uma diferença de potencial químico [9]. .....	24
Figura 2.8 – Dependência do fluxo de oxigênio com a espessura da membrana demonstrando uma mudança de regime.....	29
Figura 2.9 - Faixa de frequências das micro-ondas dentro do espectro eletromagnético.....	42
Figura 2.10 – Representação esquemática da perda dielétrica em função da frequência e da temperatura para os dois principais mecanismos de absorção em micro-ondas ( $T_1 < T_2$ ) [69].....	43
Figura 3.1 – Esquema de montagem do equipamento para sinterização em micro-ondas e seus principais componentes: espalhador de ondas (1), cavidade isolante térmica (2), material <i>susceptor</i> (3), amostras (4), suporte de alumina (5), mesa giratória (6) e termopar (7) [67]. .....	54
Figura 3.2 – Esquema de carregamento sob um corpo cilíndrico em ensaio de compressão diametral.....	57

Figura 3.3 – Esquema de aplicação de carga de um indentador Vickers e impressão resultante. ....	59
Figura 3.4 – Esquema de montagem das células de impedância utilizadas para a caracterização elétrica da fase BSCF: (a) montagem apenas com eletrodos de platina, em que a amostra se encontra entre eletrodos de platina; (b) montagem com eletrodo bloqueante, na qual a amostra se encontra entre um eletrodo de platina e um eletrólito de YSZ [72]. ....	60
Figura 4.1 - Fluxograma do processo de síntese por reação de combustão em solução. ....	65
Figura 4.2 – Análises DSC/TG para as quatro condições de síntese estudadas: (a) BSCF 1, (b) BSCF 2, (c) BSCF 3 e (d) BSCF 4. ....	67
Figura 4.3 - Difratomogramas de raios X do produto obtido direto da reação de combustão das quatro condições de síntese estudadas: (a) BSCF 1, (b) BSCF 2, (c) BSCF 3 e (d) BSCF 4. ....	69
Figura 4.4 - Difratomogramas de raios X dos pós BSCF preparados por reação de combustão e calcinados: (a) BSCF 1, (b) BSCF 2, (c) BSCF 3 e (d) BSCF 4. ....	70
Figura 4.5 - Micrografias obtidas por MEV dos pós BSCF após a etapa de calcinação sob magnificação de 10.000 vezes: (a) BSCF 1, (b) BSCF 2, (c) BSCF 3 e (d) BSCF 4. ....	72
Figura 4.6 - Micrografias obtidas por MEV dos pós BSCF após a etapa de calcinação sob magnificação de 60.000 vezes: (a) BSCF 1, (b) BSCF 2, (c) BSCF 3 e (d) BSCF 4. ....	73
Figura 4.7 – Análises dilatométricas de um compacto de cada um dos pós sintetizados e a derivada de primeira ordem para cada uma das curvas dilatométricas obtidas: (a) BSCF 1, (b) BSCF 2, (c) BSCF 3 e (d) BSCF 4. ....	75
Figura 4.8 - Dependência do tamanho de grão e da densidade relativa: com a temperatura em (a) aquecimento convencional e (b) aquecimento em micro-ondas; e com o tempo de patamar em (c) aquecimento convencional e (d) aquecimento em micro-ondas. ....	77
Figura 4.9 - Micrografias ópticas sob magnificação de 1.000 vezes das amostras sinterizadas nas condições: (a) C1000-300, (b) M1000-30, (c) C1050-300 e (d) M1025-60. ....	78

Figura 4.10 – Micrografia da amostra C1050-300 obtida por MEV sob magnificação de 8.000 vezes.....	79
Figura 4.11 - Micrografia da amostra M1025-60 obtida por MEV sob magnificação de 8.000 vezes.....	80
Figura 4.12 - Micrografia da superfície de fratura da amostra C1050-300 obtida por MEV sob magnificação de 16.000 vezes. ....	81
Figura 4.13 - Micrografia da superfície de fratura da amostra M1025-60 obtida por MEV sob magnificação de 16.000 vezes. ....	82
Figura 4.14 - Distribuição de tamanho de grão para as amostras sinterizadas nas condições: (a) C1000-300, (b) M1000-30, (c) C1050-300 e (d) M1025-60. ....	83
Figura 4.15 –Micrografias ópticas das impressões Vickers realizadas nas amostras: (a) C1000-300, (b) M1000-30, (c) C1050-300 e (d) M1025-60.....	85
Figura 4.16 – Dependência da condutividade elétrica com a temperatura para as amostras: (a) C1000-300, (b) M1000-30, (c) C1050-300 e (d) M1025-60.....	87
Figura 4.17 – Circuito equivalente para a célula de impedância Pt/BSCF/YSZ/Pt que apresenta: <i>i</i> ) capacitância química ( $C_q$ ) e resistência à troca superficial ( $R_s$ ) em BF; <i>ii</i> ) capacitância iônica ( $C_i$ ) e resistência iônica ( $R_i$ ) à transferência BSCF/YSZ em MF e <i>iii</i> ) resistência ( $R_E$ ) do eletrólito (YSZ) em AF [42].....	89
Figura 4.18 – Espectros de impedância no plano complexo $Z' \times Z''$ obtidos a temperatura de 550°C para as amostras: (a) C1000-300 e (b) M1000-30.....	90
Figura 4.19 – Espectros de impedância no plano complexo $Z' \times Z''$ obtidos a temperatura de 750°C para as amostras: (a) C1000-300 e (b) M1000-30.....	94
Figura 4.20 – Micrografias de MEV da membrana assimétrica BSCF sob magnificação de 250 vezes, para as amostras depositadas e sinterizadas: (a) convencionalmente e (b) em micro-ondas. ....	95
Figura 4.21 – Micrografias de MEV da membrana assimétrica BSCF sob magnificação de 2000 vezes, para as amostras depositadas e sinterizadas: (a) convencionalmente e (b) em micro-ondas. ....	96
Figura 4.22 – Micrografia de MEV sob magnificação de 8.000 vezes da camada de revestimento sinterizada convencionalmente.....	97
Figura 4.23 – Micrografia de MEV sob magnificação de 8.000 vezes da camada de revestimento sinterizada em micro-ondas.....	98



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Notação Kröger-Vink para alguns possíveis defeitos pontuais para o sólido iônico $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	12
Tabela 3.1 – Proporção molar e quantidade dos reagentes utilizadas na síntese. ....	48
Tabela 3.2 – Condições de sínteses estudadas variando combustível e método de aquecimento.....	49
Tabela 3.3 - Condições de tempo e temperatura para sinterização convencional e micro-ondas. ....	53
Tabela 3.4 – Composição percentual mássica dos componentes utilizados na formulação da suspensão do pó BSCF.....	63
Tabela 4.1 – Tempo de reação de combustão para as quatro condições de síntese estudadas. ....	66
Tabela 4.2 – Temperaturas de calcinação dos pós precursores da fase BSCF após reação de combustão. ....	68
Tabela 4.3 - Estimativa do tamanho de cristalito dos pós BSCF pela equação de Scherrer [58]. ....	71
Tabela 4.4 - Área superficial específica e estimativa de tamanho de partícula ( $D_{\text{BET}}$ ) dos pós BSCF. ....	74
Tabela 4.5 – Resistência à tração estimada pelo ensaio de compressão diametral e seu respectivo desvio padrão, para amostras sinterizadas em diferentes condições. ....	84
Tabela 4.6 - Dureza Vickers para amostras C1000-300, M1000-30, C1050-300 e M1025-60.....	86
Tabela 4.7 – Parâmetros estimados por intermédio do software <i>Z view</i> a partir dos espectros de impedância obtidos a temperatura de 550°C, para as amostras C1000-300 e M1000-30. ....	91



**ABREVIACOES**

<b>AF</b>	Alta frequencia
<b>BF</b>	Baixa frequencia
<b>BSCF</b>	Ferrita de Cobalto dopada com Bário e Estrôncio.
<b>CFC</b>	Cúbico de face centrada.
<b>CMIE</b>	Condutor misto iônico e eletrônico.
<b>DRX</b>	Difraco de raios X.
<b>DSC</b>	Calorimetria exploratória diferencial.
<b>LSCF</b>	Ferrita de Cobalto dopada com Lantânio e Estrôncio
<b>MEV</b>	Microscopia eletrônica de varredura.
<b>MF</b>	Média frequencia
<b>MO</b>	Microscopia ptica
<b>NC</b>	Número de coordenao
<b>SE</b>	Elétrons secundários.
<b>SC</b>	Cobaltita de Estrôncio
<b>SCF</b>	Ferrita de Cobalto dopada com Estrôncio
<b>SCS</b>	Síntese por combustão em soluço
<b>TG</b>	Análise termogravimétrica
<b>YSZ</b>	Zircônia estabilizada com tria.



## 1 INTRODUÇÃO

A separação do oxigênio do ar é um grande negócio, onde milhões de toneladas de oxigênio são produzidos a cada ano. O oxigênio está entre os produtos químicos *commodities* mais amplamente utilizados no mundo, com inúmeras aplicações em quase todos os setores industriais. Além dos processos de separação convencionais, há outra tecnologia potencial para a separação de oxigênio a partir do ar, que é baseada em membranas cerâmicas densas. As membranas cerâmicas usadas nessa tecnologia são membranas de transporte iônico, constituídas de óxidos inorgânicos condutores que separam oxigênio do ar pelo transporte de íons oxigênio através da estrutura do cristal. Sob um gradiente de concentração de oxigênio, as moléculas de oxigênio do lado concentrado se dissociam em íons na superfície da membrana, os íons adentram a estrutura, e são transportados através da membrana a fluxos elevados, produzindo oxigênio de elevada pureza no outro lado da membrana. No entanto, estima-se que o fluxo de oxigênio que permeia a membrana deve se aproximar de 10 mL/cm<sup>2</sup>.min para que essa tecnologia se torne competitiva com os processos convencionais.

O óxido condutor misto iônico-eletrônico Ba<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>Co<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub> (BSCF), com uma estrutura perovskita, vem sendo reportado como um dos materiais mais promissores para aplicação em membranas de separação de oxigênio. O sistema BSCF possui propriedades como alta cinética de troca na superfície e alta difusividade de oxigênio através de sua estrutura. Além disso, a perovskita BSCF possui maior estabilidade térmica comparada com outros materiais permeáveis ao oxigênio. Essas propriedades conferem a perovskita BSCF permeabilidade ao oxigênio superior a todos os sistemas conhecidos.

Enquanto a busca por novos materiais com alta permeabilidade ao oxigênio é laboriosa, os esforços na pesquisa foram voltados também para o estudo da microestrutura e arquitetura da membrana. Uma questão ainda em discussão é a influência da microestrutura na permeabilidade ao oxigênio. No caso da fase BSCF, há resultados contraditórios na literatura quanto a influência do tamanho de grão com relação a condutividade iônica. Quanto à arquitetura das membranas, as duas principais estratégias utilizadas para aumentar o fluxo

de oxigênio através das membranas é diminuir ao máximo a espessura da membrana densa para diminuir a resistência ao fluxo de oxigênio e utilizar um revestimento catalítico apropriado na superfície da membrana para aumentar a cinética das reações de troca superficiais. Ambos os casos são limitados por algumas dificuldades, tais como o comprometimento da resistência mecânica da membrana densa e a obtenção de um revestimento catalítico de alta superfície específica.

A partir do controle da microestrutura, tanto da membrana densa quanto do revestimento catalítico, essas dificuldades podem ser minimizadas. É sabido que algumas propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos, como o módulo de ruptura e tenacidade a fratura, tendem a aumentar com a diminuição do tamanho de grão. Com relação ao revestimento catalítico, o controle do tamanho de grão no sentido de evitar o crescimento pronunciado, resulta em um aumento da superfície específica da camada catalítica podendo assim melhorar a atividade catalítica da mesma.

O uso de energia na forma de micro-ondas na síntese e sinterização de materiais cerâmicos tem sido amplamente estudado nas últimas duas décadas. Uma importante vantagem do aquecimento por micro-ondas é a absorção de energia volumétrica em diversos materiais. A energia produzida pela fonte de micro-ondas pode ser totalmente gasta no produto ou na reação de síntese, sem a necessidade de aquecer todo o sistema. Outra vantagem é que taxas de aquecimento muito mais elevadas podem ser realizadas com micro-ondas, que é um dos parâmetros determinante em muitos processos. Dessa forma, a economia de energia é evidente devido à redução da duração do processo. Além disso, com menores tempos de processamento a microestrutura final pode ser melhor controlada, resultando em materiais com microestruturas mais refinadas e com melhores propriedades funcionais.

Assim, o presente trabalho tem como objetivo geral a síntese e sinterização da perovskita BSCF utilizando aquecimento em micro-ondas, com o intuito de desenvolver e controlar a microestrutura final tanto do pó sintetizado quanto das membranas sinterizadas, avaliando a influência da microestrutura nas propriedades mecânicas e elétricas desse material.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Separação de Oxigênio

O oxigênio constitui 21% do volume do ar e está entre os produtos químicos *commodities* mais amplamente utilizados no mundo, com inúmeras aplicações em quase todos os setores industriais. A separação de oxigênio a partir do ar é um grande negócio, onde cerca de 100 milhões de toneladas de oxigênio são produzidas a cada ano [1, 2]. A produção de oxigênio por separação seletiva do ar é usada em muitas aplicações em todo o mundo, tais como dispositivos médicos, a fabricação de aço, indústria química, e mais recentemente na captura de carbono da atmosfera [1, 3].

Inicialmente, houve duas abordagens fundamentais para a separação de ar, que são a destilação criogênica e não criogênica. A destilação criogênica é normalmente reservada para aplicações que requerem grandes quantidades de oxigênio a temperaturas extremamente baixas. Os sistemas não criogênicos são normalmente destinados à produção em baixa escala e de produtos de baixa pureza. Nos últimos anos, uma terceira categoria de separação de ar vem emergindo, a qual é baseada em membranas cerâmicas especiais que separam o oxigênio do ar a temperaturas elevadas, em contraste com as temperaturas de superarrefecimento exigidos pelo processo de destilação criogênica convencional [1, 4, 5].

#### 2.1.1 Método de separação criogênico

Esta tecnologia foi lançada no início dos anos 1900 e ainda hoje é usada para a produção de oxigênio de alta pureza. Atualmente milhares de toneladas de oxigênio com pureza maior que 99% são produzidas diariamente pelo processo de destilação criogênica. Esta tecnologia é conhecida por ser complexa, elevado custo e de consumo intensivo de energia. Apesar disso, a separação de ar criogênica, é ainda hoje a tecnologia mais eficiente e de menor custo para a produção de grandes quantidades de oxigênio, nitrogênio e argônio, sejam estes produtos gasosos ou líquidos. No processo de destilação criogênica, o ar de entrada deve ser filtrado, comprimido e arrefecido até cerca de  $-185^{\circ}\text{C}$ .

Na etapa seguinte o fluxo liquefeito é destilado em grandes torres de destilação para separar o ar nas fases que o compõem (78% vol. de nitrogênio, 21% vol. de oxigênio, 1% vol. de argônio e outros gases) de acordo com seus pontos de ebulição [1, 6].

Existe uma grande variedade de modelos de processo para a separação criogênica de ar. As principais diferenças estão relacionadas com o método usado para o fornecimento de refrigeração e com o método utilizado para pressurizar os produtos, com as pressões de operação e a configuração da coluna na secção de destilação. O tipo de processo que é geralmente escolhido depende das especificações de alimentação e das aplicações específicas dos produtos [4, 5].

#### 2.1.2 Método de separação por adsorção

Os processos de adsorção são baseados na capacidade de alguns materiais naturais ou sintéticos para adsorver preferencialmente nitrogênio. A tecnologia de adsorção é apropriada para plantas de produção de oxigênio de pequena e média escala (20-100 toneladas/dia), sendo pouco viável para aplicação em grande escala (mais que 100 toneladas/dia), o que é tipicamente realizado por processos de destilação criogênica. A maior parte dos sistemas de separação por adsorção é baseada em zeólitas como adsorvente de nitrogênio. No caso das zeólitas, campos elétricos não uniformes existentes nos espaços vazios do material causam a adsorção preferencial de moléculas que são mais polarizáveis. Assim, no processo de separação do ar, as moléculas de nitrogênio são mais fortemente adsorvidas do que moléculas de oxigênio ou de argônio. Como o ar é passado através de um leito de material zeolítico, o nitrogênio é adsorvido e um fluxo sai do leito rico em oxigênio [1, 6]. Devido as características do processo, a pureza de oxigênio tipicamente alcançada é na faixa de 93-95 vol.%. Mas a principal vantagem desse método é que os custos energéticos são evidentemente menores que no método criogênico [5, 6].

### 2.1.3 Método de separação por processos químicos

Uma série de materiais tem a capacidade de absorver oxigênio a um conjunto de condições de pressão e de temperatura e desabsorver em outro conjunto de condições. Já nos anos 1870, manganatos alcalinos submetidos a ciclos térmicos foram usados pela primeira vez buscando esse comportamento. No início de 1990, surgiu o processo denominado MOLTOX, o qual usa nitritos e nitratos de metais alcalinos. O processo baseia-se na absorção de oxigênio através de uma corrente circulante de sal fundido, seguido por desabsorção por meio de uma combinação de aquecimento e de redução da pressão da câmara onde se encontram os sais fundidos. Energeticamente, o processo se torna vantajoso uma vez que não são necessárias compressões elevadas do ar de alimentação. No entanto, o processo apresenta um problema de corrosão proporcionado pelos sais saturados em oxigênio [5, 6].

### 2.1.4 Método de separação por membranas poliméricas

O processo de separação utilizando membranas poliméricas é baseado na diferença entre as taxas de difusão do oxigênio e do nitrogênio através de uma membrana que separa os lados de alta e baixa pressão. A seletividade e o fluxo são as duas propriedades que determinam a viabilidade dos sistemas com membrana, e ambos são funções do material específico do qual é constituída a membrana. Os sistemas de membranas são geralmente limitados para a produção de ar enriquecido com oxigênio (25-50% vol. de oxigênio). Uma grande vantagem da separação por membrana é a simplicidade, a natureza contínua do processo e o funcionamento em condições próximas as ambientes [5, 6].

### 2.1.5 Método de separação por membranas de transporte iônico

Outra tecnologia em potencial para a separação de oxigênio a partir do ar surge como uma alternativa para substituir a separação de ar criogênica. Esta nova técnica é baseada em membranas cerâmicas densas, que efetuam a separação de oxigênio a partir do ar a temperaturas elevadas, tipicamente 800-900°C. As membranas de transporte iônico são materiais cerâmicos sólidos

constituídos de óxidos inorgânicos que separam oxigênio do ar pela passagem seletiva de íons oxigênio através da estrutura do cristal cerâmico. Na superfície da membrana, as moléculas de oxigênio se dissociam em íons que são transportados através da membrana, devido a uma diferença de potencial aplicado ou de uma diferença de pressão parcial de oxigênio entre os lados da membrana. Quando os íons de oxigênio alcançam o outro lado da membrana, eles se convertem novamente em moléculas produzindo oxigênio de elevada pureza [1, 2, 6].

Testes extensivos em escala de demonstração sugerem que esta abordagem irá conduzir ao desenvolvimento de sistemas compactos que produzem toneladas de oxigênio com vantagens significativas em termos de redução dos custos de capital investido e exigências energéticas. Indústrias de gás de nível mundial como a *Air Products and Chemicals* e a *Praxair* estão investindo no desenvolvimento de membranas cerâmicas para a separação de oxigênio do ar [1, 6, 7]. Portanto, devido à relevância e contemporaneidade do método, o estudo desse trabalho se atem na otimização dessas membranas visando uma aplicação em processos de separação.

## **2.2 Membranas Cerâmicas na Tecnologia de Separação de Oxigênio**

Uma membrana é uma estrutura com dimensões laterais muito maiores do que a sua espessura, através da qual a transferência de massa pode ocorrer sob uma grande variedade de forças motrizes, tais como, gradientes químicos e elétricos ou de pressão. As membranas podem ser definidas como uma barreira semipermeável entre diferentes fases que não estão em equilíbrio termodinâmico. A função principal de uma membrana é influenciar o movimento de diferentes espécies de um lado para o outro, facilitando assim o transporte de massa preferencial de uma ou mais espécies em particular [7, 8]. A tecnologia de membranas pode ser integrada em sistemas avançados, como na produção e purificação de água, separação de oxigênio, geração de energia com baixa emissão de CO<sub>2</sub>, na tecnologia do hidrogênio, células a combustível, baterias de estado sólido, entre outras. O largo espectro de aplicações requer sistemas de membranas muito diferentes para separar líquidos, sólidos e espécies gasosas

umas das outras. Por conseguinte, mecanismos de transporte de massa diferentes são usados de acordo com as características das fases que se deseja separar, por exemplo, a condutividade iônica e fluxo viscoso ou a difusão de gases ou líquidos [7].

Em muitos processos de separação, as membranas inorgânicas têm demonstrado diversas vantagens em relação às poliméricas, principalmente no que se refere à inércia química, estabilidade térmica e resistência a altas temperaturas e pressões. As vantagens nas propriedades térmicas, mecânicas e químicas das membranas inorgânicas sobre as membranas poliméricas as tornam forte candidatas para aplicações industriais em ambiente rigorosos [2, 7].

No processo de separação de oxigênio, a propriedade que destaca as membranas cerâmicas entre as demais é a sua total seletividade ao oxigênio. Enquanto as membranas poliméricas possuem seletividade ao oxigênio limitada pela diferença de difusividade entre as moléculas de oxigênio e de nitrogênio, as membranas cerâmicas, que transportam o oxigênio pela estrutura na forma iônica, apresentam permeabilidade apenas ao oxigênio [1, 7, 8].

Entre as membranas cerâmicas, há dois principais tipos de sistemas de separação de oxigênio, que são as membranas de condução unicamente de íons de oxigênio e as membranas de condução mista (condução iônica e eletrônica). Uma força motriz deve ser fornecida para o oxigênio permear através da membrana cerâmica, que pode ser tanto uma diferença de potencial elétrico quanto um gradiente de potencial químico (pressão parcial da espécie química). Como o oxigênio é transportado sob a forma iônica, para satisfazer os critérios de neutralidade elétrica, deve haver um fluxo simultâneo de elétrons na direção oposta para compensar o fluxo de oxigênio. Nos materiais que possuem apenas condutividade iônica, os elétrons para ionização do oxigênio são fornecidos por eletrodos que formam um circuito externo. Um benefício inerente de tal sistema é o controle sobre a quantidade de oxigênio gerado através da aplicação de uma corrente elétrica conhecida. Em contraste, uma membrana de condutividade mista iônico-eletrônica não necessita de eletrodos para operar, pois permite também a condução de elétrons pela estrutura, embora de qualquer forma

necessite de uma diferença de pressão parcial de oxigênio de um lado da membrana em relação ao outro [9].

### 2.3 Membranas Condutoras Mistas

Óxidos condutores mistos iônico-eletrônicos (CMIE) são caracterizados por apresentarem condutividade iônica de oxigênio e condutividade eletrônica em temperaturas normalmente superiores a 800°C, além de apresentarem estabilidade mecânica e química apreciável. Devido a estas propriedades promissoras, as membranas a base de óxidos CMIE tem atraído a atenção para muitas aplicações, incluindo a separação de oxigênio do ar, a oxidação parcial de metano para produção de gás de síntese e a decomposição térmica de CO<sub>2</sub> [10, 11].

Os materiais que apresentam as propriedades de condutividade mista são óxidos com estrutura do tipo fluorita ou perovskita. Devido a sua condução eletrônica, esse tipo de material quando aplicado em membranas, dispensa o uso de um circuito externo para transportar elétrons de um lado da membrana para outro. Sendo assim, tais materiais permitem a difusão de oxigênio através da membrana apenas com a imposição de um gradiente químico obtido pela diferença de pressão parcial de oxigênio entre as duas faces de operação [12, 13, 14, 15].

A condução iônica nesses materiais se deve principalmente pela presença de defeitos pontuais que normalmente possuem cargas associadas. A difusão desses defeitos quando submetidos a um gradiente químico ou elétrico gera tanto um fluxo de massa quanto um fluxo de cargas. Portanto, a condutividade iônica nesses materiais dependerá da concentração de defeitos, da carga associada ao defeito e da mobilidade desses defeitos. Já a condutividade eletrônica, acontece por um mecanismo chamado *hopping*, na qual normalmente íons de metais de transição de valência variável estão envolvidos. Alternando o estado de valência, esses íons transferem elétrons para o íon vizinho da rede dando condição para que o elétron se propague pela estrutura cristalina do material. [16].

## 2.4 Teoria de Defeitos

Os sólidos cristalinos são constituídos de estruturas não ideais. A qualquer temperatura eles contêm várias imperfeições que são frequentemente chamadas de defeitos. Os defeitos ocorrem em sólidos cristalinos por razões estruturais, porque os átomos ou íons não são idealmente arranjados no cristal quando os sítios da rede são preenchidos, e por razões químicas, porque compostos inorgânicos podem desviar da composição fixa determinada pela valência dos átomos [17]. Outra abordagem para explicar a presença de defeitos em sólidos é encontrada na termodinâmica. A criação de defeitos pode resultar na redução de energia livre de Gibbs do sistema. Em outras palavras, exibindo defeitos, um composto em particular pode alcançar sua mínima energia livre de Gibbs a uma dada temperatura maior que 0 K (Equação 2.1) [9, 18].

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.1)$$

A criação de defeitos causaria um aumento considerável na entropia, porque há muitas posições possíveis que podem ser ocupados por tais defeitos. Em altas temperaturas, uma elevada concentração de defeitos seria favorecida por exibir um valor elevado de entropia [9, 18].

Há diversos tipos de imperfeições que podem ocorrer em um sólido cristalino. Um primeiro tipo ocorre pelo aumento da amplitude de vibração dos átomos em torno da sua posição de equilíbrio com o aumento da temperatura. Outro tipo são as imperfeições eletrônicas que ocorrem pela excitação de elétrons a níveis de maior energia, deixando posições vacantes nas bandas de valência normalmente preenchidas, dando origem a pares de cargas chamados elétron-buraco. Um terceiro tipo seriam os defeitos atômicos pontuais causados pela substituição de um átomo regular da rede por um átomo de impureza, pela ocupação de átomos regulares da rede em posições intersticiais e pela presença de sítios de átomos vacantes (vacâncias). Finalmente, nós podemos também considerar como defeitos as imperfeições em linhas e planos de átomos e a superfície dos cristais e contorno de grãos [16]. No escopo desse trabalho, cabe

principalmente a discussão dos defeitos eletrônicos e dos defeitos atômicos pontuais.

#### 2.4.1 Defeitos atômicos pontuais e defeitos eletrônicos

Os defeitos pontuais em materiais cerâmicos, em contraste com os materiais metálicos, podem ser eletricamente carregados. Para um composto puro com fórmula estequiométrica  $MO$ , consistindo de um metal  $M$  (com valência  $+2$ ) e oxigênio  $O$  (com valência  $-2$ ), os tipos de defeitos possíveis de ocorrerem, podem ter cargas associadas de acordo com suas valências e associações de defeitos. Um sítio vazio, que deveria estar preenchido por um átomo de oxigênio, por exemplo, teria uma carga  $+2$  associada, pois a ausência de um oxigênio com carga  $-2$  causa esse desbalanceamento pontual de carga [17].

Defeitos pontuais envolvem apenas um único sítio da rede e sua vizinhança imediata. A formação de vacâncias (sítios regulares da rede ausentes de íons), ou intersticiais (íons localizados nos interstícios entre os sítios regulares), bem como a presença de impurezas substituindo íons da rede, são exemplo de defeitos pontuais. A Figura 2.1 mostra duas associações de defeitos pontuais.

Estas associações de defeitos são comumente conhecidas como, desordem Frenkel (Figura 2.1a), em que uma vacância é formada por íons que deixam seu sítio regular para se tornar um íon intersticial e desordem Schottky (Figura 2.1b), em que igual número de vacâncias de cátions e ânions se formam com a ocupação de novas posições regulares da rede [9].

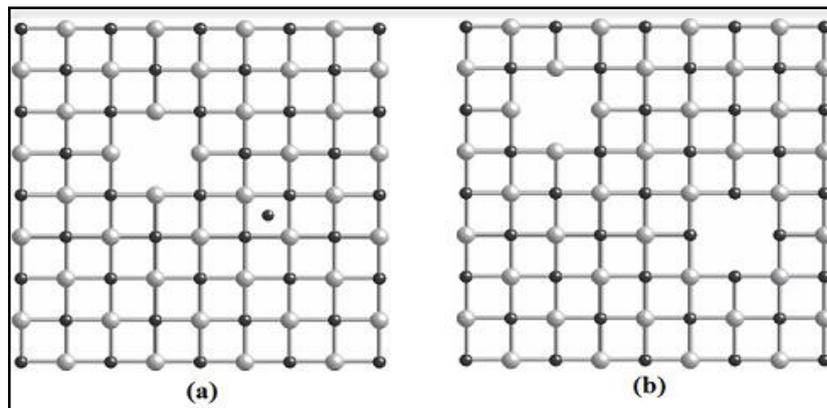


Figura 2.1- Representação esquemática de associações de defeitos pontuais cristalinos: (a) defeito Frenkel e (b) defeito Schottky [18].

Tais defeitos podem causar movimentação das espécies atômicas pela rede cristalina, através de alguns mecanismos de difusão. Na Figura 2.2 estão indicados os três principais mecanismos de difusão dentre muitos que foram propostos por diversos autores: (a) Via vacâncias, (b) Via sítios intersticiais e (c) átomo intersticial empurrando o átomo vizinho [9].

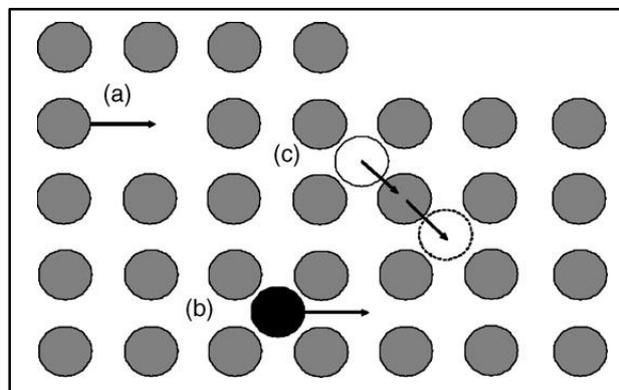


Figura 2.2 – Representação esquemática dos principais mecanismos de difusão em sólidos: (a) via vacâncias, (b) via sítios intersticiais e (c) átomo intersticial empurrando o átomo vizinho.

Os defeitos eletrônicos, por outro lado, consistem de elétrons ou buracos *quase-livres*. Em materiais fortemente iônicos, os elétrons são normalmente localizados em um sítio atômico particular de uma maneira que podem ser descritos como valência. Contudo, esse nem sempre é o caso, e alguns elétrons

(e), podem não estar localizados em um sítio em particular. Similarmente, a falta de um elétron em um sítio particular gera um buraco ( $h$ ) [16].

#### 2.4.2 Notação de defeitos

Uma notação padrão, referida como *notação Kröger-Vink*, é usada para descrição de defeitos pontuais em sólidos iônicos. Nessa notação, os defeitos são definidos em relação à rede ideal sendo descrita em três partes: o símbolo central, o subscrito e o sobrescrito. Na notação  $M_L^C$  o símbolo central M denota um tipo particular de átomo ou no caso de uma vacância o símbolo central é denotado por V. O subscrito L denota o sítio em relação à rede ideal na qual o defeito está localizado e o sobrescrito C denota a carga efetiva (ou relativa) associada ao defeito, resultante da diferença de valência entre a espécie localizada no sítio L e os átomos que ocupam o sítio L na rede ideal. A carga efetiva é representada da seguinte forma [17]:

- Carga efetiva positiva:  $C = \bullet$
- Carga efetiva negativa:  $C = '$
- Carga efetiva neutra:  $C = \times$

A concentração de defeitos é então denotada pela notação de defeitos entre colchetes ( $[M_L^C]$ ). A Tabela 2.1 apresenta alguns exemplos de possíveis defeitos para o sólido iônico  $Al_2O_3$ .

Tabela 2.1 - Notação Kröger-Vink para alguns possíveis defeitos pontuais para o sólido iônico  $Al_2O_3$ .

Notações	Defeitos
$Al_i^{\bullet\bullet}$	Íon alumínio em sítio intersticial
$V_O^{\bullet\bullet}$	Vacância de oxigênio
$Mg'_{Al}$	Íon dopante de magnésio em sítio normal de
$Ti^{\bullet}_{Al}$	Íon dopante de titânio em sítio normal de alumínio
$e'$	Elétron quase-livre
$h^{\bullet}$	Elétron vacante ou buraco

### 2.4.3 Reações entre defeitos

Cada tipo de defeito e sua concentração no material podem ser descritos em termos de energia de formação associada e outras propriedades termodinâmicas, sendo possível tratar todas as imperfeições pontuais como entidades químicas [16]. Assim a formação e reação entre defeitos podem ser vista como uma reação química, e por essa analogia, pode-se escrever reações de defeitos de uma maneira similar a reações químicas, seguindo três regras de conservação [17]:

- *Conservação de massa:* Um balanço de massa deve ser mantido de modo que não seja nem criado nem destruído massa. Vacâncias não possuem massa e a massa de elétrons e buracos não são consideradas.
- *Eletroneutralidade:* O cristal deve permanecer eletricamente neutro. Isso significa que para a reação global, a soma das cargas efetivas positivas deve ser igual a soma das cargas efetivas negativas.
- *Conservação da razão de sítios:* A razão entre o número de sítios regulares de cátions e o número de sítios regulares de ânions no cristal deve ser mantida. Por exemplo, para um composto MO, a razão regular de sítios de cátions e ânions é 1:1. Sítios podem ser criados ou destruídos nas reações defeitos, mas isso deve ocorrer de tal maneira que a relação 1:1 não se altere.

Nesse trabalho, pretende-se fazer o uso da notação Kröger-Vink e das reações de defeitos no entendimento da estrutura da fase que compõe a membrana BSCF e no entendimento dos mecanismos de transporte através de membranas MIEC.

## 2.5 Estrutura dos Óxidos Condutores

Entre muitas estruturas disponíveis, a maioria dos melhores compostos em termos de propriedades de permeabilidade ao oxigênio, exibe a estrutura cristalina da fluorita ou da perovskita. Alguns compostos com outras estruturas também apresentam condutividade do íon oxigênio, no entanto por

apresentarem propriedades inferiores, ênfase será dada aos compostos que possuem estrutura da fluorita e perovskita [9].

### 2.5.1 Estrutura da fluorita

A estrutura da fluorita possui fórmula química  $MX_2$  onde M representa o cátion ou o metal e X o ânion ou o não metal. O nome da estrutura é proveniente da fase cerâmica fluoreto de cálcio ( $CaF_2$ ), mineralogicamente conhecida como fluorita. A Figura 2.3 mostra uma representação ideal da estrutura cúbica da fluorita.

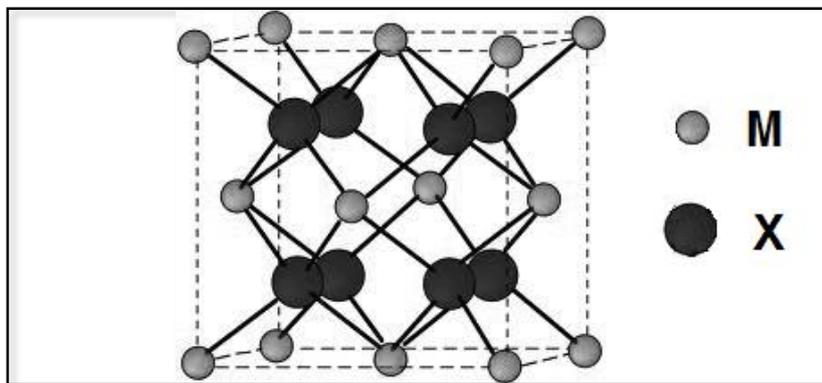


Figura 2.3 - Representação ideal da estrutura cúbica da fluorita [16].

Com raios iônicos de 0,1 nm para o cátion Cálcio ( $r_{Ca} = 0,1nm$ ) e 0,13 nm para o ânion Flúor ( $r_F = 0,13nm$ ), resulta em uma razão raio cátion/raio ânion ( $r_M/r_X$ ) próxima a 0,8 ( $r_{Ca} / r_F = 0,77$ ), o que sugere um número de coordenação (NC) de oito para o cátion e um NC de quatro para o ânion. Sua célula unitária que possui um empacotamento cúbico de faces centradas (CFC) é constituída de doze íons, sendo quatro  $Ca^{+2}$  e oito  $F^-$ . Como pode ser visto na Figura 2.3, ao contrário do que acontece na maioria das estruturas cristalinas de sólidos iônicos, os cátions é que formam o empacotamento CFC enquanto os íons flúor ocupam os oito interstícios tetraedrais da célula unitária. Essa inversão acontece devido à razão de raios iônicos e à fórmula química que tem proporção de dois ânions para um cátion. Assim, os óxidos que apresentam a estrutura da fluorita ( $ZrO_2$ ,  $ThO_2$ ,  $UO_2$ , entre outros) são normalmente constituídos de cátions de grande raio [18, 19].

Como na estrutura da fluorita os ânions possuem NC igual a quatro, apenas os interstícios tetraedrais do arranjo de cátions CFC são ocupados. Dessa forma, os interstícios octaedrais não ocupados, resultam em um grande vazio no centro da célula unitária. Esse vazio pode ser muito conveniente dependendo da aplicação. No óxido de urânio (U<sub>2</sub>O), por exemplo, ele pode acomodar produtos de fissão nuclear (como He) sem deformar a rede. Ainda, em aplicações que se exige alta difusão de espécies iônicas, os interstícios octaedrais não ocupados contribuem para o aumento do coeficiente de difusividade [16].

Um composto com a estrutura da fluorita, de extrema importância para tecnologias de geração de energia, é a zircônia estabilizada. A zircônia estabilizada na forma cúbica através de dopagem possui elevada condutividade iônica e é hoje o condutor de oxigênio mais comercializado no mundo. Uma solução sólida de zircônia com dopantes, tal como (ZrO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(CaO)<sub>1-x</sub> com estrutura fluorita, tem condutividade elétrica elevada, principalmente pela mobilidade de íons de oxigênio [9]. Devido à diferença de valência entre os cátions Zr<sup>+4</sup> e Ca<sup>+2</sup>, a cada íon Ca<sup>+2</sup> que substitui um íon Zr<sup>+4</sup> uma vacância de oxigênio é criada para que a eletroneutralidade seja mantida. A Equação 2.2 mostra a reação de equilíbrio entre defeitos para a dopagem de zircônia com CaO.



Além da zircônia estabilizada, outros óxidos com a estrutura da fluorita como (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.75</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.2</sub>, Bi<sub>1,5-x</sub>Y<sub>0.5</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>, Bi<sub>2.02</sub>Co<sub>0.13</sub>V<sub>0.85</sub>O<sub>z</sub>, Ce<sub>0.8</sub>Pr<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub>, Gd<sub>x</sub>Ce<sub>0.8-x</sub>Pr<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> entre outros, vêm sendo amplamente estudados e apresentam propriedades satisfatórias em termos de permeabilidade ao oxigênio [9, 12, 13].

### 2.5.2 Estrutura da perovskita

Dentro das cerâmicas com três espécies atômicas, tendo fórmula química M'M''X<sub>3</sub> ou ABO<sub>3</sub>, encontra-se a importante família de cerâmicas eletrônicas com a estrutura da perovskita. O nome da estrutura é proveniente do mineral

composto pelo óxido titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ), conhecido mineralogicamente como perovskita. A estrutura da perovskita pode ser descrita como uma combinação da estrutura cúbica simples com uma estrutura CFC. A Figura 2.4 mostra duas perspectivas da estrutura da perovskita idealizada.

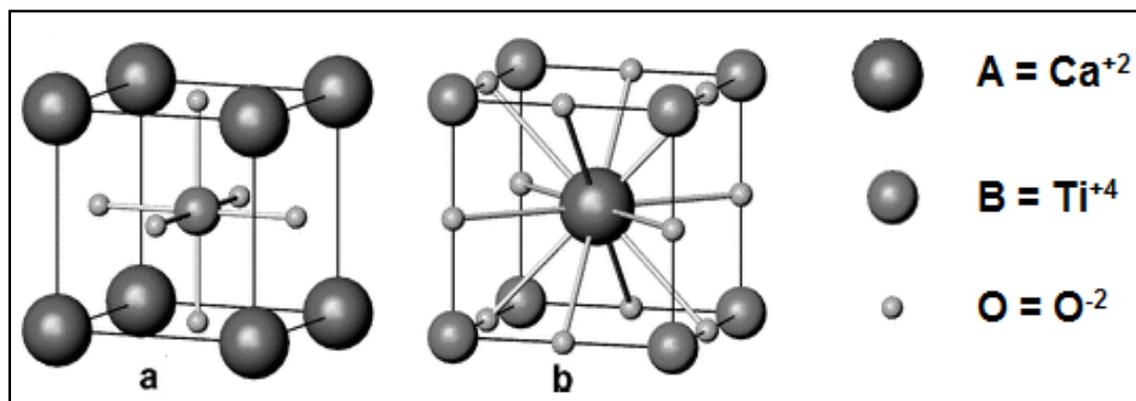


Figura 2.4 - Representação ideal da estrutura da perovskita sob duas perspectivas: (a) perspectiva com o cátion B no centro, (b) perspectiva com o cátion A no centro [16].

Espécies atômicas diferentes ocupam os vértices A ( $\text{Ca}^{+2}$ ), o centro B ( $\text{Ti}^{+4}$ ) e as faces O ( $\text{O}^{-2}$ ) da estrutura (Figura 2.4a). O cátion B no centro do cubo possui um NC igual a seis, sendo rodeado pelos seis ânions das faces do cubo. Em outra perspectiva (Figura 2.4b), pode ser visto um NC de doze para o cátion A, que nessa representação se encontra no centro da célula, coordenado pelos ânions localizados nas arestas do cubo. Por consequência, o ânion O apresenta um NC igual a seis, sendo coordenados por quatro cátions A e dois cátions B. A célula unitária compreende um total de cinco íons, sendo um A, um B e três O [16, 19].

A estrutura da perovskita é observada para uma grande quantidade de óxidos, tais como  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SrSnO}_3$ ,  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{LaFeO}_3$  entre outros. Alguns desses óxidos possuem aplicações nobres:  $\text{BaTiO}_3$  e  $(\text{ZrTi})\text{PbO}_3$  que possuem propriedades ferroelétrica e/ou piezelétrica, perovskitas com propriedades magnéticas excepcionais como é o caso da  $(\text{SrCaLa})\text{MnO}_3$ , conhecida pela sua elevada magneto resistência, ou  $\text{LiNbO}_3$

comutador óptico e ainda  $(\text{Li}_{0.5-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$  utilizado em baterias, entre outras aplicações [20].

As regularidades que regem a formação de estruturas do tipo perovskita são investigadas por métodos empíricos em um total de 197 sistemas de óxidos binários. Cada um dos 197 sistemas pertence a um dos três seguintes grupos. Sendo que desses apenas 121 sistemas têm uma estrutura do tipo perovskita [20].

- $\text{A}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_5$  ( $\text{A}^{+1}\text{B}^{+5}\text{O}_3$ );
- $\text{AO}-\text{BO}_2$  ( $\text{A}^{+2}\text{B}^{+4}\text{O}^3$ );
- $\text{A}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  ( $\text{A}^{+3}\text{B}^{+3}\text{O}^3$ ).

No início de 1920, Goldschmidt [20] propôs um fator de tolerância ( $t$ ) para o estudo de estabilidade de perovskitas, dado pela Equação 2.3:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2} (R_B + R_O)} \quad (2.3)$$

Onde  $R_A$ ,  $R_B$  e  $R_O$  são os raios iônicos de A, B e O, respectivamente. Geometricamente, para uma perovskita ideal, a razão da distância da ligação A-O e a distância da ligação B-O é  $\sqrt{2}$ . Assim, se o comprimento de ligação é aproximadamente assumido como sendo a soma dos dois raios iônicos, o valor  $t$  de uma perovskita ideal deve ser igual a 1,0. Contudo, experimentalmente Goldschmidt encontrou que a maioria das perovskitas cúbicas possuem um valor de  $t$  entre 0,8 e 0,9 e perovskitas distorcidas possuíam uma ampla faixa de valores de  $t$  [20].

O fato de a perovskita acomodar diferentes íons de diferentes tamanhos torna-a preservada somente se o fator  $t$  estiver compreendido entre 0,8 e 1. Devido esse fator de tolerância os íons podem ser acomodados em combinações variadas se a razão de tamanhos  $R_B/R_A$  se encontrar na gama de 0,45-0,75. Assim, o fator  $t$  propicia a vantagem de uma grande flexibilidade e estabilidade química, o que permite adaptar as propriedades do material através da dopagem dos sítios A ou B com diferentes elementos e estequiometrias [9].

Os compostos com a estrutura da perovskita que possuem elevada condutividade iônica são aqueles que possuem alta deficiência de ânions oxigênio e frequentemente são representados pela fórmula  $ABO_{3-\delta}$ . Onde  $\delta$  indica o desvio ou a deficiência de oxigênio em relação à composição estequiométrica. No caso em que a vacância de oxigênio é o defeito com menor energia de formação então  $\delta = [V_O^{\bullet\bullet}]$ . A Figura 2.5 mostra esquematicamente, vacâncias de oxigênio dispostas em posições regulares do íon oxigênio na estrutura da perovskita [9].

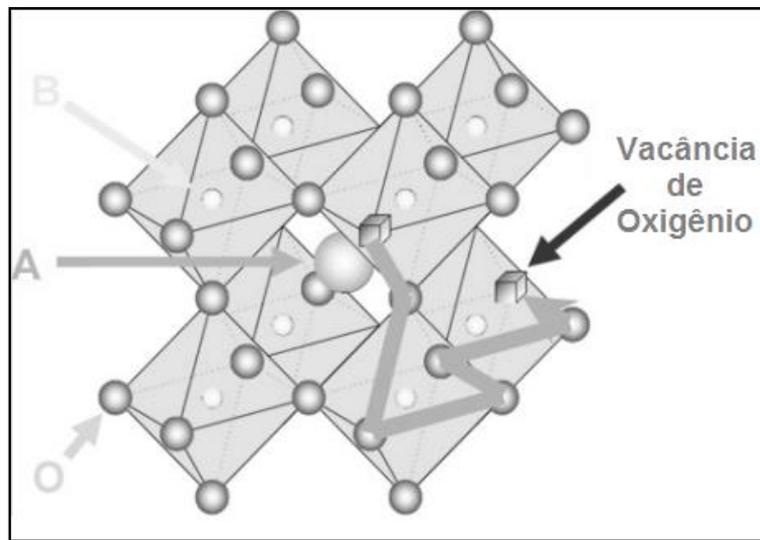
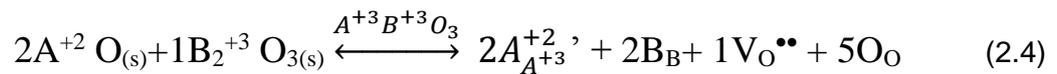


Figura 2.5 - Representação esquemática de vacâncias de oxigênio na estrutura da perovskita [21].

Alguns aspectos importantes das perovskitas  $ABO_{3-\delta}$  referem-se aos íons de terras raras ou alcalino-terrosos ocupando os sítios A, que são normalmente usados para ajustar a concentração de vacâncias de oxigênio. De uma forma geral, tomando-se um composto do tipo perovskita do grupo  $A_2O_3-B_2O_3$  ( $A^{+3}B^{+3}O_3$ ) e adicionando-se cátions divalentes ( $A^{+2}$ ) em substituição aos cátions trivalentes ( $A^{+3}$ ), vacâncias de oxigênio são geradas para que seja mantida a neutralidade elétrica [22, 23]. Usando as notações de *Kröger-Vink* para representar a reação de defeito genérica causada por essa substituição, tem-se a reação de defeitos apresentada na Equação 2.4.



Por outro lado, o sítio B é ocupado por íons de metais de transição que são geralmente responsáveis pela condutividade eletrônica. Devido a sua configuração eletrônica, os cátions de metais de transição podem regularmente alternar seu estado de valência. Em alguns casos, os cátions B podem ocorrer em três formas:  $B^{+(n-1)}$ ,  $B^{+n}$  e  $B^{+(n+1)}$ , tal como observado para os íons ferro ( $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$  e  $Fe^{+4}$ ,  $n = 3$ ). Portanto, a condução eletrônica nesses materiais ocorre por mecanismo *hopping* através de pares de condução do tipo  $B^{+n} - O - B^{+(n+1)}$ , na qual o elétron mais fracamente ligado ao cátion B migra para o cátion B vizinho, alterando o estado de valência de ambos, possibilitando assim, que o elétron se propague por toda rede [9].

Dentre diversas perovskitas que apresentam condutividade mista, algumas delas atraíram maior atenção dos pesquisadores por possuírem maior estabilidade térmica. Entre elas encontra-se a perovskita  $SrFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$  [24], a  $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  [25] e a  $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  [26].

## 2.6 Origem da perovskita BSCF

O surgimento da fase BSCF ocorreu a partir de tentativas de estabilizar a estrutura cúbica do tipo perovskita do composto  $SrCoO_{3-\delta}$  (SC). A perovskita SC é importante no desenvolvimento de uma série de materiais funcionais. No entanto, dependendo da temperatura de operação e pressão parcial de oxigênio do ambiente, pode exibir diferentes estruturas, tais como, brownmillerita, hexagonal, cúbica (perovskita), romboédrica, entre outras. Entre as várias estruturas do composto SC, a fase cúbica é a que apresenta maiores valores de condutividade eletrônica e iônica, com uma condutividade elétrica total de  $\sim 160 \text{ Scm}^{-1}$  ( $\sim 950 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e uma condutividade iônica de oxigênio de  $\sim 2.5 \text{ Scm}^{-1}$  ( $\sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ), o que é algumas ordens de grandeza maior que a condutividade de oxigênio do típico eletrólito de Zircônia estabilizada com Ítria (YSZ). Como as condutividades iônicas das demais estruturas do composto SC são substancialmente menores comparadas com a da estrutura cúbica, uma

estratégia de substituição parcial dos sítios A e B passou a ser adotada a fim de estabilizar a estrutura cúbica do composto SC [21].

Teraoka e colaboradores [25] foram os primeiros a identificar  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) como um condutor misto com taxas de permeação de oxigênio elevadas. A partir de um estudo esquemático, eles investigaram a influência da dopagem do composto SC na permeabilidade de membranas cerâmicas, baseada em uma composição  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Co}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{3-\delta}$  (A = Sr, Ca, Ba; B = Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu) [14, 21]. Foi observado que a condutividade mista aumenta com o teor de estrôncio (Sr) e de cobalto (Co). Um elevado teor de Co aumenta a condutividade eletrônica, devido sua maior capacidade em alterar o estado de valência. A introdução de cátions bivalentes, tais como  $\text{Sr}^{+2}$ , aumenta a concentração de vacâncias de oxigênio devido ao fato de cátions como ferro ( $\text{Fe}^{+3}$ ) e cobalto ( $\text{Co}^{+3}$ ) exibirem apenas um potencial muito limitado para mudar para um estado de valência +4, que seria necessário para a compensação de carga. A permeabilidade ao oxigênio mais elevada foi encontrada para a perovskita  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (SCF), em que o íon  $\text{La}^{+3}$  foi totalmente substituído pelo íon  $\text{Sr}^{+2}$ . Os compostos a base de estrôncio tipicamente exibem um fluxo mais elevado de oxigênio em comparação com compostos à base de lantânio, embora em termos de estabilidade os compostos LSCF são mais favorecidos [9, 22, 21, 24].

O composto SCF é um material que exibe a típica estrutura perovskita e possui uma das maiores permeabilidade ao oxigênio entre os compostos disponíveis. No entanto, estudos posteriores revelaram que a fase cúbica não era estável abaixo de  $800^\circ\text{C}$  em pressões parciais de oxigênio inferiores a 0,1 atm. Devido a uma indesejável ordenação de vacâncias de oxigênio, uma mudança de fase ocorre resultando em uma estrutura do tipo brownmillerita que possui baixa condutividade de oxigênio a baixo de  $790^\circ\text{C}$  [27, 28, 29].

Mais tarde, Shao e seus colaboradores [26] sugeriram que a estabilidade estrutural e química das membranas SFC podia ser grandemente melhorada pela substituição do estrôncio ( $\text{Sr}^{+2}$ ) por cátions de mesma valência e maior raio iônico como o bário ( $\text{Ba}^{+2}$ ). Com base nos resultados de Shao [26], a substituição de 50% de  $\text{Sr}^{+2}$  por  $\text{Ba}^{+2}$  resultou em uma melhor estabilidade garantindo ainda

assim, uma alta permeabilidade ao oxigênio. Assim,  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  (BSCF) foi proposto como um novo material para aplicação em membranas de separação de oxigênio [21, 30].

O sistema BSCF tem recebido atenção especial na última década, por causa de sua alta cinética de troca na superfície (redução do gás  $O_2$  para adentrar a estrutura como íon) e alta taxa de difusão de oxigênio através de sua estrutura. Muitos pesquisadores têm investigado as propriedades e desempenho de membranas cerâmicas BSCF não só do ponto de vista de desenvolvimento de um novo material, mas também tendo em vista aplicações de engenharia [21, 31].

A membrana BSCF provou ter permeabilidade ao oxigênio superior comparada com outras membranas cerâmicas permeáveis ao oxigênio. A Figura 2.6 ilustra a dependência do fluxo permeado com a temperatura para vários sistemas cerâmicos baseados em estruturas da fluorita e perovskita [9]. Indicado na Figura 2.6 com um retângulo vermelho, o sistema BSCF apresenta um melhor desempenho em permeabilidade de oxigênio comparado a outros sistemas cerâmicos importantes.

A influência da microestrutura nas propriedades elétricas do sistema BSCF ainda permanece como um ponto de discussão. Na literatura há resultados contraditórios com relação à influência do tamanho de grão na condutividade eletrônica e iônica deste material. Alguns autores relataram aumento da permeabilidade ao oxigênio com o aumento do tamanho de grão [32], outros relatam um aumento da condutividade elétrica (eletrônica + iônica) com a diminuição do tamanho de grão [33, 34] e finalmente, alguns autores não encontraram influência do tamanho de grão na permeabilidade ao oxigênio [22, 27]. Assim, as promissoras propriedades desta fase somadas a algumas questões ainda não respondidas a respeito do composto BSCF fazem desse material o principal objetivo de pesquisa deste trabalho.

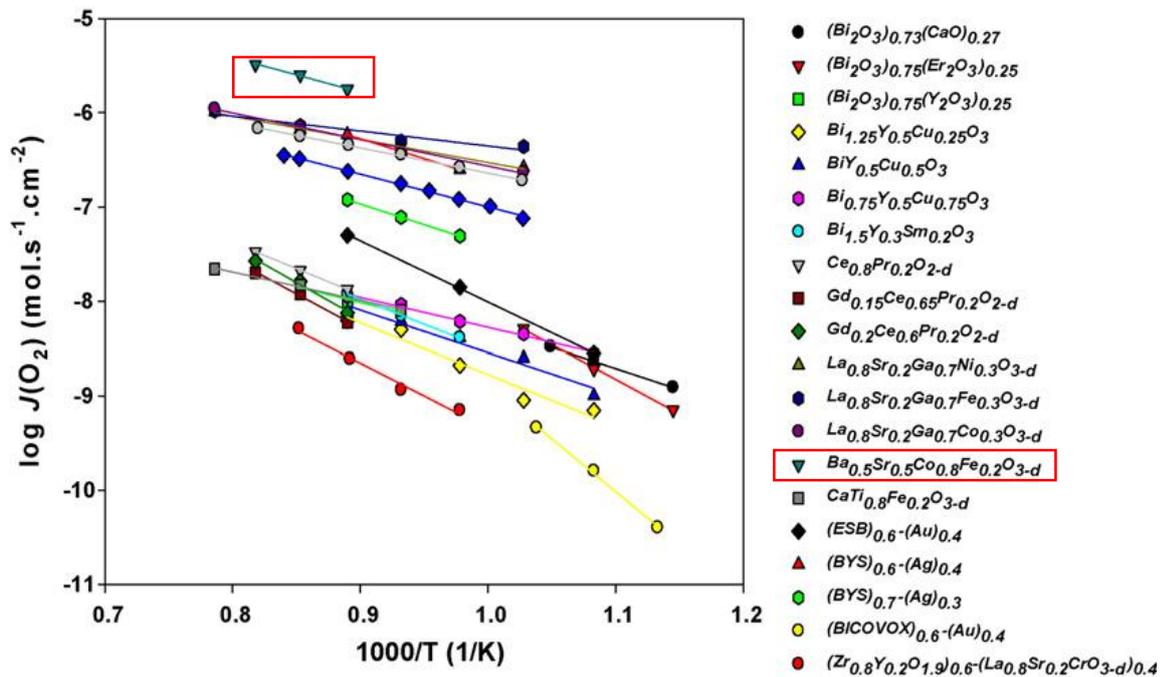


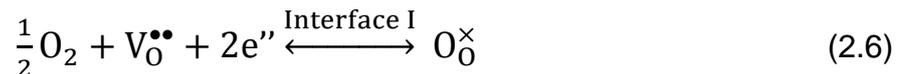
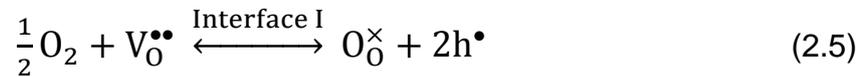
Figura 2.6 - Dependência do fluxo de oxigênio com a temperatura para diversos óxidos condutores [9].

## 2.7 Mecanismos de Transporte

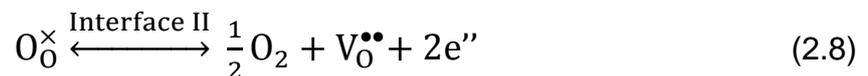
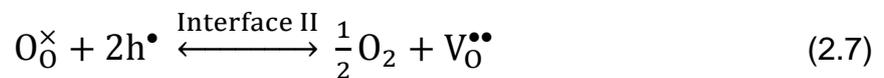
O transporte de oxigênio através de uma membrana condutora mista envolve o chamado transporte ambipolar de íons de oxigênio e elétrons (em direções opostas). Os íons de oxigênio movem-se por vacâncias de oxigênio, mecanismos intersticiais, ou ambos. Já o transporte de elétrons pode ocorrer por bandas de condução ou por buracos em bandas de valência. Dessa forma, pares opostos de cargas como vacâncias de oxigênio ( $V_O^{\bullet\bullet}$ ) / elétrons ( $e'$ ) e íons oxigênio intersticiais ( $O_i''$ ) / buracos ( $h^{\bullet}$ ) fornecem um caráter ambipolar a difusão de espécies através da membrana [35].

Por outro lado, os mecanismos de transporte de oxigênio nessas membranas não se limitam somente a difusão de espécies através da membrana, mas também a etapa de incorporação do oxigênio gasoso a membrana e a etapa de recombinação dos íons oxigênio em moléculas. Sendo assim, os mecanismos de transporte são geralmente divididos em três etapas distintas que ocorrem progressivamente [9]:

- Reação de troca na superfície da membrana (interface I), onde as moléculas de  $O_2$  se dissociam em íons  $O^{2-}$  reagindo com vacâncias de oxigênio e adentram a estrutura (Equação 2.5 e Equação 2.6).



- Difusão simultânea de espécies carregadas ( $O^{2-}$ ) e de pares elétrons/buracos através da rede;
- Reação de troca na superfície da membrana (interface II), onde os oxigênios em posição regular da rede recombina-se formando moléculas de  $O_2$  e gerando vacâncias de oxigênio (Equação 2.7 e Equação 2.8).



Assim, um de gradiente de concentração ao longo da espessura da membrana se estabelece em função da diferença de potencial químico entre os lados da membrana. A Figura 2.7 mostra esquematicamente o gradiente de concentração desenvolvido ao longo da espessura da membrana [9].

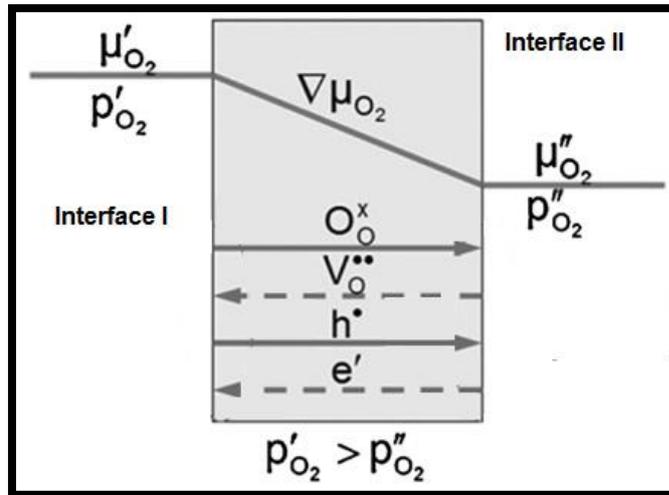


Figura 2.7 – Representação esquemática do gradiente de concentração que se estabelece ao longo da espessura da membrana em função de uma diferença de potencial químico [9].

O fluxo de oxigênio  $J_{O_2}$  ( $\text{mol/s.cm}^2$ ) através da membrana pode ser representado pela razão entre a força motriz resultante de um gradiente de potencial químico  $\Delta\mu$  ( $\text{J/mol}$ ) e a resistência total  $R_{\text{total}}$  ( $\text{J.s/mol}^2$ ) imposta pela membrana a permeação de oxigênio por uma área  $A$  ( $\text{cm}^2$ ), de acordo com a Equação 2.9 [10]:

$$J_{O_2} = \frac{\Delta\mu}{A \cdot R_{\text{total}}} \quad (2.9)$$

Uma vez que o gradiente de potencial químico é resultado da diferença de pressão parcial de oxigênio entre os lados da membrana,  $\Delta\mu$  pode ser escrito de acordo com a Equação 2.10 [10]:

$$\Delta\mu = \mu' - \mu'' = RT (\ln P_{O_2}' - \ln P_{O_2}'') \quad (2.10)$$

Onde  $R$  ( $\text{J/mol.K}$ ) é a constante dos gases,  $T$  ( $\text{K}$ ) é a temperatura e  $P_{O_2}'$  e  $P_{O_2}''$  ( $\text{Pa}$ ) são as pressões parciais de oxigênio do lado alimentado e do lado permeado da membrana, respectivamente [10]. Já  $R_{\text{total}}$  é dependente das dimensões e arquitetura da membrana, propriedades catalíticas da fase, condutividade iônica e eletrônica, entre outras [10, 36].

### 2.7.1 Transporte limitado pela etapa de difusão

Para membranas relativamente espessas, o processo de difusão de íons oxigênio através da membrana é geralmente a etapa mais lenta comparativamente com as reações de troca superficial. Nesse caso, baseado nas teorias de transporte em sólidos iônicos propostas por Wagner [9], assume-se que a difusão de oxigênio através da rede é a etapa limitante do processo de permeação e o fluxo de oxigênio através da membrana condutora mista pode ser descrito pela então chamada equação de Wagner (Equação 2.11) [9, 35].

$$J_{O_2} = \frac{RT}{16 \cdot F^2 L} \int_{p''_{O_2}}^{p'_{O_2}} t_i t_e \sigma_t d \ln(p_{O_2}) \quad (2.11)$$

Onde  $F$  é a constante de Faraday (C/mol),  $L$  é a espessura da membrana,  $\sigma_t$  é a condutividade total e,  $t_i$  e  $t_e$  são os números de transferência de cada portador de carga (iônico e eletrônico, respectivamente) [35], definidos como a fração de contribuição de cada portador para a condutividade total de acordo com a Equação 2.12 e Equação 2.13 [18].

$$t_i = \left( \frac{\sigma_i}{\sigma_t} \right) \quad (2.12)$$

$$t_e = \left( \frac{\sigma_e}{\sigma_t} \right) \quad (2.13)$$

Onde  $\sigma_i$  e  $\sigma_e$  representam a condutividade iônica e eletrônica respectivamente. Substituindo a Equação 2.12 e a Equação 2.13 na Equação 2.11 e simplificando obtemos a Equação 2.14 [9, 35, 37]:

$$J_{O_2} = \frac{RT}{16 \cdot F^2 L} \int_{p''_{O_2}}^{p'_{O_2}} \left( \frac{\sigma_i \cdot \sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e} \right) d \ln(p_{O_2}) \quad (2.14)$$

Como a condutividade ambipolar ( $\sigma_{amb}$ ) pode ser expressa em termos de condutividade iônica ( $\sigma_i$ ) e eletrônica ( $\sigma_e$ ) de acordo com a Equação 2.15 [9, 35]:

$$\sigma_{\text{amb}} = \left( \frac{\sigma_i \cdot \sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e} \right) \quad (2.15)$$

Assim, a forma mais comum da equação de Wagner é representada pela Equação 2.16 [7, 22, 36]:

$$J_{\text{O}_2} = \frac{RT}{16 \cdot F^2 L} \int_{p''_{\text{O}_2}}^{p'_{\text{O}_2}} (\sigma_{\text{amb}}) d \ln(p_{\text{O}_2}) \quad (2.16)$$

Por outro lado, na maioria dos condutores mistos, como é o caso da maioria das perovskitas, inclusive da perovskita BSCF, a condutividade eletrônica é muito maior que a condutividade iônica ( $\sigma_e \gg \sigma_i$ ) e o número de transferência eletrônica se aproxima da unidade ( $t_e \cong 1$ ). Assim, a condutividade ambipolar pode ser reduzida somente à condutividade iônica e a Equação 2.16 pode ser simplificada na forma da Equação 2.17 [9, 24, 28, 30].

$$J_{\text{O}_2} = \frac{RT}{16 \cdot F^2 L} \int_{p''_{\text{O}_2}}^{p'_{\text{O}_2}} \sigma_i d \ln(p_{\text{O}_2}) \quad (2.17)$$

A condutividade iônica, por sua vez, é proporcional à concentração de vacâncias ( $[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ ) e é geralmente representada na forma mais geral da equação de Nernst-Einsten (Equação 2.18), onde  $D_v$  é a difusividade de vacâncias de oxigênio e  $V_m$  o volume molar [9, 35]:

$$\sigma_i = \frac{4F^2 [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] D_v}{RT V_m} \quad (2.18)$$

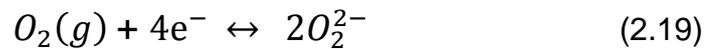
A difusividade de vacâncias de oxigênio pode ser considerada constante, exceto em casos que ocorre o fenômeno de ordenação de vacâncias que é geralmente acompanhado por uma mudança de fase. Já a concentração de vacâncias pode ser ajustada em função da composição química de acordo com a teoria de defeitos. Substituindo cátions trivalentes localizados nos sítios A por cátions divalentes pode se alcançar um  $\delta=0,65-0,85$ , dependendo da temperatura e atmosfera [9, 22].

Portanto, uma vez definida a composição da fase e as condições de trabalho da membrana, o aumento do fluxo de oxigênio pelo aumento da

condutividade iônica se torna difícil. Em geral, isto é conseguido muito mais facilmente reduzindo-se a espessura da membrana, que é inversamente proporcional ao fluxo de oxigênio (Equação 2.17). Considerando constante a força motriz e a condutividade iônica, tem-se uma dependência linear do fluxo de oxigênio em função da espessura recíproca (1/L) [24].

### 2.7.2 Transporte controlado pela troca superficial

A reação global de troca superficial é geralmente dividida em várias etapas para melhor entendimento do fenômeno, tais como, a adsorção e dissociação das moléculas de O<sub>2</sub>, incorporação dos produtos da dissociação a estrutura cristalina da membrana e reações reversas do lado permeado da membrana. Para óxidos condutores mistos a reação de troca superficial global pode ser escrita na forma da Equação 2.19 [9, 35].



Se tratando de um condutor misto os elétrons para essa reação são fornecidos pela própria membrana. A partir da reação global algumas possíveis reações têm sido propostas para explicar a incorporação de oxigênio na estrutura cristalina das membranas condutoras mistas (Equação 2.20 á Equação 2.25) [9, 35].



A determinação da cinética da etapa limitante das reações de troca é uma tarefa difícil. Cada etapa terá a sua própria taxa e resistência específica para o transporte de massa. Na falta de conhecimento detalhado da cinética de reação da etapa limitante normalmente tem se relacionado à cinética de troca apenas com a reação global [35].

Quando a resistência ao transporte de oxigênio através da rede torna-se muito pequena devido a um aumento na condutividade iônica ou pela diminuição da espessura da membrana, as reações de troca superficial se tornam a etapa limitante no processo de permeação de oxigênio. A equação de Wagner não é aplicável quando o fluxo de oxigênio é limitado pelas reações de troca superficial, pois não considera essa etapa do processo de permeação [9]. Portanto, diminuindo-se a espessura  $L$ , o fluxo de oxigênio aumentará progressivamente até que as reações de troca superficial se tornem a etapa limitante e a taxa de permeação de oxigênio se torne independente da espessura da membrana. A partir de uma espessura crítica ( $L_c$ ), a redução da espessura da membrana não resulta mais em um aumento do fluxo de oxigênio [24, 35]. A Figura 2.8 mostra a dependência do fluxo de oxigênio com a espessura da membrana. Aumentando a espessura da membrana, a partir da espessura  $L_c$  (Figura 2.8) ocorre uma mudança do regime controlado pelas reações de troca na superfície da membrana para o regime controlado pela difusão de oxigênio através da estrutura cristalina da membrana [9].

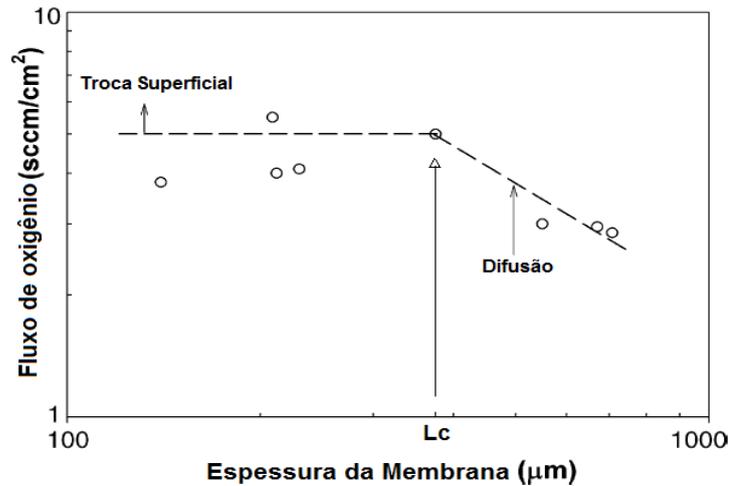


Figura 2.8 – Dependência do fluxo de oxigênio com a espessura da membrana demonstrando uma mudança de regime.

Com o intuito de se estudar o efeito da espessura da membrana para sistemas baseados em estruturas do tipo perovskita,  $L_c$  é frequentemente definida como a espessura da membrana em que a permeabilidade de oxigênio é igualmente determinada pela cinética das reações de troca superficial e pela difusão de íons oxigênio pela estrutura cristalina do material (Equação 2.26) [9, 24, 37].

$$L_c = \frac{D_v}{K} \quad (2.26)$$

Nessa definição,  $K$  é o coeficiente médio de troca superficial e  $D_v$  é a difusividade de vacâncias de oxigênio [9, 36]. Para óxidos condutores mistos com estrutura da perovskita,  $L_c$  tem sido relatada em um intervalo entre 20 e 3000 μm, dependendo da composição, da temperatura e do gradiente de pressão parcial de oxigênio [24]

Um dos fatores que governam as reações de troca superficial é a área superficial específica que pode efetivamente participar da troca superficial. De acordo com essa definição, um fator de correção para as características da arquitetura da membrana foi sugerido (Equação 2.27) [36].

$$\beta = \frac{A_{Real}}{A_{Geom}} \quad (2.27)$$

Onde  $A_{real}$  a área superficial real da membrana e  $A_{geom}$  é a área superficial hipotética de uma membrana plana. Esse fator de correção é adicionado a Equação 2.26 obtendo-se a Equação 2.28 [36].

$$L_C = \frac{D_v}{\beta K} \quad (2.28)$$

A Equação 2.28 aponta claramente que  $L_C$  decresce com a rugosidade e a porosidade superficial. O decréscimo de  $L_C$  pode significar um decréscimo na espessura da membrana e conseqüentemente um aumento de permeabilidade, enfatizando assim, a importância da área superficial específica nas propriedades de transporte da membrana [35, 36].

Portanto, as variáveis que descrevem a dependência da permeação de oxigênio, sugerem além da otimização da condutividade iônica da fase, uma configuração adequada na construção da membrana visando sempre um aumento da permeabilidade ao oxigênio sem prejudicar a seletividade da membrana.

## 2.8 Arquitetura das Membranas

Apesar da busca por novos materiais com alta permeabilidade ao oxigênio e melhores propriedades mecânicas ainda ser constante, os esforços na pesquisa foram voltados também na otimização da arquitetura da membrana [7, 38]. De acordo com os mecanismos de transporte, dois meios podem ser empregados para aumentar os fluxos de oxigênio das membranas. Quando a membrana é mais fina do que  $L_C$ , as reações de troca superficial são a etapa limitante do processo de permeação. Nesse caso, um revestimento catalítico apropriado de alta superfície específica pode aumentar o seu desempenho. Por outro lado, quando a membrana é mais espessa do que  $L_C$ , a difusão de oxigênio controla o processo de permeação e se torna a etapa limitante. Em contraste com uma membrana que controla o processo de permeação pela troca superficial, reduzindo-se a espessura da membrana neste caso, pode-se aumentar o fluxo de oxigênio de forma significativa. No entanto, como a espessura da membrana diminui, as propriedades mecânicas podem ser

deterioradas [9, 14, 39]. Essas duas situações sugerem dois tipos de arquiteturas na confecção das membranas.

### 2.8.1 Membranas simétricas

As membranas a base de óxidos CMIE compostas por uma única camada densa são frequentemente chamadas de membranas simétricas e apresentam propriedades como estabilidade mecânica e química com uma elevada permeabilidade ao oxigênio. Devido ao mecanismo de permeação ser baseado na difusão de íons oxigênio, teoricamente apenas oxigênio pode passar através das membranas quando elas são bem densas e livres de trincas e poros abertos [10, 40].

A principal vantagem de uma arquitetura simétrica, com apenas uma camada densa e de espessura constante, é sua simplicidade na manufatura. No entanto, uma membrana relativamente espessa, que possui resistência mecânica suficiente para resistir às solicitações de operação, acaba sendo um obstáculo para se obter altas taxas de permeação de oxigênio. A fim de aumentar a taxa de permeação e reduzir a resistência à difusão através da seção transversal da membrana, a espessura é normalmente diminuída. Contudo, a resistência mecânica da membrana acaba sendo comprometida e essa diminuição da espessura acaba ficando limitada a esse fator [31, 40]. Dessa forma, qualquer ganho nas propriedades mecânicas do material do qual são constituídas essas membranas, pode significar indiretamente um aumento na permeabilidade ao oxigênio. Sendo assim, a obtenção de microestruturas refinadas a partir do processamento por micro-ondas, visando um ganho nas propriedades mecânicas desse material, compreende um dos objetivos desse trabalho.

### 2.8.2 Membranas assimétricas

Um novo conceito que vem se demonstrando promissor para melhorar a taxa de permeação de oxigênio das membranas cerâmicas a base de óxidos CMIE, sugere uma configuração assimétrica. Essa arquitetura compreende uma camada fina e densa de alta seletividade e uma camada porosa de alta atividade

catalítica. Como citado anteriormente, para aumentar o fluxo de oxigênio através de membranas densas, a espessura da membrana é reduzida, até que a cinética das reações de troca superficial em ambos os lados das membranas torne-se a taxa limitante do processo de permeação. Neste caso, uma arquitetura assimétrica é sugerida para aumentar a cinética das reações troca superficial. Essa camada porosa de alta atividade catalítica e alta superfície específica pode auxiliar diminuindo a energia de ativação das reações de troca e aumentar a área útil para essas reações [14, 15, 38].

Por outro lado, o conceito de assimetria leva a um novo problema de compatibilidade no processo de fabricação da membrana. Em condições de temperatura elevada a diferença no comportamento de expansão entre a camada fina densa e a camada porosa pode gerar tensões, levando à formação de fissuras e instabilidade mecânica de todo o sistema [9, 38]. Uma alternativa para este problema é utilizar o mesmo material para desenvolver a camada porosa e a camada densa. Dessa forma, pode-se assegurar a estabilidade química e mecânica da estrutura da membrana assimétrica [39]. Particularmente, a fase BSCF tem demonstrado excelentes propriedades catalíticas. Em um recente estudo, foi encontrado que a fase BSCF possui uma resistência a troca superficial 50 vezes menor do que sua similar a LSCF [41, 42].

Felizmente, existem muitas técnicas de síntese de pós cerâmicos que podem resultar em pós extremamente finos com alta área superficial específica para serem utilizados na preparação do revestimento catalítico. Por outro lado, a etapa de sinterização também deve ser controlada quando se deseja obter alta área superficial específica. Esses desafios exigem esforços adicionais a serem focados principalmente na síntese e sinterização de pós BSCF utilizando a técnica de micro-ondas como uma alternativa para reter o tamanho de grão do revestimento catalítico e conseqüentemente uma alta superfície específica.

## **2.9 Síntese de Pós Cerâmicos**

Diferentes métodos de síntese de pós cerâmicos, em particular óxidos CMIE, vêm sendo registrados na literatura, tais como: reação em estado sólido

[10, 29, 43, 44], sol-gel e método de complexação [11, 14, 28, 31, 37], co-precipitação [34, 33], hidrotermal [45, 46], síntese por reação de combustão [39, 45, 47, 48], e outros que vem emergindo, dentre os quais se destaca a técnica de aquecimento por micro-ondas aliada a algumas dessas técnicas de síntese [45, 49, 50].

### 2.9.1 Método convencional

O processo de síntese mais comum para produzir pós cerâmicos emprega a reação completa de óxidos mistos, carbonatos, hidróxidos ou sais a uma temperatura de síntese de pelo menos dois terços do ponto de fusão, por períodos de até 10 h. Compostos baseados na estrutura da fluorita e perovskita vêm sendo preparados extensivamente usando as chamadas reações no estado sólido [9].

Embora o processo de reação em estado sólido seja muito simples, não é inteiramente satisfatório devido a vários inconvenientes inerentes ao processo, tais como: temperatura de reação elevada, tempos de calcinação extensos, introdução de impurezas durante os prolongados tempos de moagem exigidos, homogeneidade química limitada, tamanhos de partículas grandes e produtos com baixa facilidade de sinterização [45]. Mesmo com muitas desvantagens, essa ainda é a rota de síntese mais utilizada comercialmente para a maioria dos pós cerâmicos, pelo seu preço e simplicidade de síntese em larga escala [51].

### 2.9.2 Método sol-gel

O método de processamento sol-gel também tem sido considerado como um método atraente para sintetizar pós homogêneos e ultrafinos. O método parte de precursores moleculares em solução que formam uma rede de óxidos polimerizada via reações inorgânicas. O processo envolve a produção de um gel amorfo, seguido por desidratação a baixa temperatura. Em particular, o processo sol-gel tem sido intensivamente estudado porque é muito eficaz na produção de pós cerâmicos de alta pureza, com tamanho de partícula pequeno e com boa uniformidade na distribuição. Outra vantagem do processamento via sol-gel é o

fato dos reagentes e matérias primas serem homogeneizados em solução [45, 52, 53, 54].

Dentro da abordagem sol-gel, uma rota de síntese conhecida como método de complexação vem se destacando pela obtenção de óxidos de alta densidade relativa, livres de carbonatos e de excelente homogeneidade química [37]. Ácido cítrico, ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) ou glicina podem ser utilizados como agente quelantes [9]. Esta rota envolve a complexação de íons metálicos, comumente utilizando EDTA/ácido cítrico, seguido de evaporação do solvente água e decomposição térmica do complexo com formação subsequente da fase [11, 14, 28, 31].

No entanto, para obter-se a estrutura da perovskita em compostos BSCF a partir do método sol-gel alguns autores relatam temperaturas e tempos de calcinação elevados, tais como, 950 °C e 5 horas, respectivamente [11, 31], enquanto outros métodos como co-precipitação [33] e combustão [47] utilizam de temperaturas de até 850 °C e tempo de 2 horas.

### 2.9.3 Método hidrotermal

A técnica hidrotermal vem se tornando uma das ferramentas mais importantes para o processamento de materiais avançados, particularmente devido às suas vantagens no processamento de materiais nanoestruturados para uma ampla variedade de aplicações tecnológicas. O processamento hidrotérmico pode ser definido como qualquer reação heterogênea, na presença de solventes sob condições de alta pressão e temperatura para dissolver e recristalizar (recuperar) materiais que são relativamente insolúveis em condições normais [46]. Uma vez que, em uma reação hidrotérmica geralmente obtém-se óxidos cristalinos diretamente precipitados da solução, dispensa-se assim o processo de calcinação exigido por outras rotas já discutidas anteriormente. Assim, esta técnica é capaz de produzir pós cerâmicos livres de aglomerados [9, 45].

Devido a relevância da técnica, vários óxidos simples ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$ ) [46] e algumas perovskitas ( $\text{LaCrO}_3$ ) têm sido sintetizadas por essa técnica [45]. No entanto, a técnica fica

limitada pela precipitação não simultânea dos óxidos, quando se trata de perovskitas com muitos cátions, como é o caso da perovskita  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{2.815}$ , que só pôde ser obtida pelo método depois de uma calcinação [45]. Nesses casos, como é o caso também da fase BSCF, a técnica perde seu principal diferencial que é a obtenção da fase diretamente na solução.

#### 2.9.4 Método de co-precipitação

Em comparação com outros métodos, tais como, método sol-gel e hidrotermal, o método de co-precipitação é uma técnica atrativa porque os materiais de partida são de baixo custo, envolve um processo de síntese simples e sem o uso de equipamentos especiais [55, 56].

A técnica consiste em uma mistura em solução aquosa contendo os cátions desejados e outra solução que atua como agente de precipitação. Para adquirir os produtos desejados, a precipitação é seguida de filtragem, secagem e uma respectiva decomposição térmica. Os produtos desejados e as suas propriedades físicas são ajustados controlando o pH da solução, a temperatura e as concentrações dos cátions em solução [9, 45]. Apesar das vantagens eminentes da técnica, um controle cuidadoso da temperatura e do pH de precipitação é exigido para se obter um material com uma condição estequiométrica exata. Além disso, taxas de precipitação diferentes podem resultar em falta de homogeneidade [9, 34].

#### 2.9.5 Método de combustão

A síntese por reação de combustão é um método eficaz e de baixo custo para a produção de vários materiais utilizados industrialmente. Recentemente, um grande número de descobertas importantes neste campo tem sido feito, visando o desenvolvimento de novos catalisadores e nanopartículas com propriedades catalíticas.

A síntese por combustão pode ser subdividida baseado na natureza física do meio reacional [48]:

- Síntese por reação de combustão convencional, na qual os reagentes iniciais se encontram no estado sólido;

- Síntese por reação de combustão em solução, na qual o meio de reação inicial é uma solução aquosa;
- Síntese por reação de combustão em chamas, a qual ocorre em fase gasosa.

Das três subdivisões, o método de síntese por combustão em solução (SCS) é o único que reúne simplicidade de síntese e capacidade de produzir óxidos nanométricos garantindo ainda homogeneidade química [48]. O método SCS envolve a autoignição de uma solução aquosa contendo nitratos metálicos e um combustível orgânico. A principal vantagem desse método é que o calor necessário para a síntese é obtido a partir da própria reação de combustão. O nitrato metálico atua tanto como oxidante quanto como fonte de cátions, enquanto compostos orgânicos enquadram-se como o combustível. Quando uma solução aquosa contendo nitratos metálicos e um combustível orgânico é submetida à aquecimento, a solução inicialmente ferve, desidrata e em seguida inicia-se a decomposição dos nitratos com a evolução de uma grande quantidade de gases. Quando a solução atinge o ponto de combustão espontânea, inicia-se a queima e a liberação de calor, toda a solução vaporiza de imediato e torna-se um sólido [57].

Compostos orgânicos tais como, glicina, ureia, ácido cítrico, alanina e carbohidrazida, têm sido usados como um combustível melhorando a eficiência da síntese de combustão [48]. Os combustíveis mais comumente utilizados no processo de combustão são glicina ( $C_2H_5NO_2$ ) e ureia ( $CO(NH_2)_2$ ) [48]. A glicina vem recebendo atenção devido ao seu alto calor de combustão (-252,15 kcal/mol), menos carbono residual e baixo custo. Além de combustível, a glicina é conhecida por atuar como um agente complexante para um certo número de íons metálicos, uma vez que tem um grupamento ácido carboxílico em uma extremidade e um grupo amino na outra. Estes complexos ajudam a manter a homogeneidade de composição entre os constituintes, impedindo a sua precipitação seletiva [45, 47, 58]. O uso de glicina vem sendo relatado na síntese por combustão de pós BSCF [39, 45, 47]. A ureia também é extensivamente usada para síntese de vários óxidos [57, 59, 60] devido ao seu baixo custo e

disponibilidade comercial. Atualmente, a ureia tem sido usada em reações de síntese como combustível, agente precipitador e como uma primeira resina formada de formaldeído [59].

Em relação a quantidade de combustível, a reação de combustão é mais vigorosa e atinge temperaturas mais elevadas, quando a razão molar combustível/nitrato está próximo do seu valor estequiométrico (1:1). Geralmente essas condições tendem a resultar em grandes partículas ou aglomerados. Contudo, a rápida evolução de um grande volume de gases durante o processo resfria imediatamente os produtos, limitando a ocorrência de aglomeração pronunciada, conduzindo geralmente a pós nanocristalinos. O conjunto de características dos pós obtidos após a combustão é comumente constituído de partículas muito finas, da estequiometria desejada e ligadas entre si formando uma rede tridimensional [45, 57].

#### 2.9.6 Aquecimento por micro-ondas aplicado à síntese de pós cerâmicos

Síntese assistida por micro-ondas é um novo método para produzir materiais de dimensões nanométricas. Uma vez que o aquecimento por micro-ondas é um modo *in situ* de conversão de energia, o processo de aquecimento por micro-ondas se torna fundamentalmente diferente dos processos de aquecimento convencionais [57]. As micro-ondas são uma classe de radiação eletromagnética com frequência de 0,3-300 GHz. Assim, interagem com alguns materiais e substâncias em nível atômico (inclusive com a água) onde essa energia eletromagnética é transferida e rapidamente convertida em calor pelo aumento da energia cinética média das espécies atômicas [58, 60]. Dessa forma o calor é gerado a partir do interior do material, em contraste com métodos convencionais de aquecimento, onde o calor é transferido por condução a partir do aquecimento de fontes externas. Assim, gradientes térmicos intensos podem ser evitados durante o aquecimento em micro-ondas, proporcionando um meio reacional mais uniforme [57, 59, 61, 62].

O método de aquecimento por micro-ondas tornou-se progressivamente uma nova rota de síntese e um campo de pesquisa em rápido desenvolvimento. Ao contrário de outros métodos de preparação, o aquecimento por micro-ondas

é geralmente silencioso, mais rápido, simples e muito eficiente em termos de conversão de energia. Portanto, fornece uma nova técnica de processamento para a síntese de vários materiais inorgânicos.

Alguns autores relatam a obtenção de perovskitas partindo de óxidos simples por meio da síntese por reação em estado sólido ativada pelo aquecimento em micro-ondas [45]. O aquecimento por micro-ondas pode ainda ser utilizado para induzir a autoignição no processo de combustão em solução [57, 58, 59, 60]. Outros autores fizeram uso da técnica de aquecimento em micro-ondas para decomposição de compostos bimetálicos [63], utilizando método hidrotermal [62], utilizando técnica sol-gel [50, 61], etc. Com relação à preparação da fase BSCF, não há relatos na literatura da utilização do aquecimento por micro-ondas em conjunto com as principais rotas de síntese, por exemplo, hidrotermal, combustão em solução e sol-gel.

Devido a essa escassez de estudos ligando métodos de síntese com aquecimento por micro-ondas para obtenção da fase BSCF, um dos objetivos do presente estudo é a utilização do aquecimento por micro-ondas na síntese da perovskita BSCF por reação de combustão em solução. A utilização da técnica visa alcançar homogeneidade, tamanhos de partículas em escala nanométrica, baixas temperaturas de calcinação, pós de alta superfície específica e livre de aglomerados duros. As características dos pós obtidos são essenciais para as etapas seguintes de consolidação da membrana, em especial, para a etapa de sinterização.

## **2.10 Sinterização**

A sinterização é o termo usado para descrever a consolidação do corpo cerâmico durante a queima. Na prática, os ceramistas desejando preparar um material com uma gama de propriedades particulares, identificam os requisitos microestruturais e tentam desenvolver condições de processamento e queima que produzirão essa microestrutura requerida [17, 51]. A ideia geral do processo de sinterização é “colar” partículas justapostas sem fundi-las. Podendo-se, contudo, utilizar um aditivo que funda e que junte essas partículas [18].

O processo de conformação de um material cerâmico inicia-se normalmente com a moagem das matérias primas para garantir que estas alcancem à forma de pós muito finos que possuem alta relação área/volume. Só assim, as partículas podem preencher as formas e formatos pré-determinados de acordo com o produto e possuirão alta energia disponível para o processo de consolidação do corpo cerâmico. Como os átomos da superfície de uma partícula não possuem todas as ligações satisfeitas, eles possuem uma maior energia livre de Gibbs do que os átomos no volume da partícula e até mesmo do que os átomos presentes em regiões de contorno de grão. Dessa forma, a energia ou a força motriz para o processo de sinterização é a redução da área superficial [64].

O fenômeno de sinterização se dá pelo transporte de massa resultante da difusão de espécies atômicas. A temperatura é importante no processo de sinterização por que a difusão é um processo termoativado. Geralmente a temperatura de sinterização é tomada como aproximadamente  $2/3$  da temperatura de fusão da fase. A energia disponível para o processo de sinterização se dá localmente por um gradiente de potencial químico. Este é resultado dos diferentes raios de curvatura entre as partículas e, entre as partículas e os pontos de contatos entre elas. A diferença de potencial químico é formada por que superfícies côncavas são favoráveis a desenvolverem altas concentrações de vacâncias enquanto superfícies convexas desenvolvem altas pressões de vapor das espécies atômicas. O contato de duas partículas gera um raio de curvatura de concavidade aguda, fonte de altas concentrações de vacâncias que resultarão em uma região de depósito de material. Por outro lado, as superfícies convexas que são fontes de material, serão depósitos de vacâncias. Isso diminui os gradientes de potencial químico e a área superficial das partículas e leva o sistema em direção a uma condição termodinâmica de menor energia [18, 64].

A redução do excesso de energia associado com superfícies pode ser alcançada por intermédio de dois fenômenos distintos: a densificação e o coalescimento. O fenômeno de densificação reduz a área superficial pela redução de interfaces sólido/vapor e a criação de área de contorno de grão. Esse fenômeno resulta em preenchimento dos poros e na aproximação entre o centro

geométrico de uma partícula em relação ao de outra. Isso causa a retração do corpo cerâmico e aumenta a densidade do mesmo. Por outro lado, o fenômeno de coalescimento busca a redução da superfície total pelo aumento do tamanho médio das partículas. Esse fenômeno causa um aumento da resistência mecânica do corpo cerâmico, no entanto não leva a um aumento de densidade. Tanto o fenômeno de densificação quanto o de coalescimento possuem sua inclinação termodinâmica assegurada em condições normais. O que determinará a predominância de um fenômeno ou de outro será basicamente a cinética dos mecanismos de transporte de massa de cada fenômeno. Na prática, uma série de condições pode influenciar na cinética destes mecanismos tais como: temperatura, tempo, atmosfera, características do pó como tamanho e distribuição de partículas, entre várias outras [18, 64].

#### 2.10.1 Sinterização convencional

A maioria dos sistemas cerâmicos precisa de altas temperaturas ( $> 1200^{\circ}\text{C}$ ) para que ocorra o processo de sinterização, uma vez que, os coeficientes de difusão no estado sólido geralmente são baixos. Para alcançar essas temperaturas, os fornos convencionalmente empregados possuem elementos de aquecimento de elevado custo e um isolamento eficiente. Além disso, os componentes dos fornos expostos a essas temperaturas devem ser refratários o suficiente para resistir a essas elevadas temperaturas [18].

O aquecimento convencional é normalmente dividido em dois principais tipos de fornos: combustão e resistivos. Os fornos a combustão usam a queima de hidrocarbonetos gasosos como fonte de energia para o aquecimento. Por outro lado, os fornos resistivos usam o princípio Joule, que consiste em uma corrente fluindo através de um resistor produzindo aquecimento [18]. Devido à natureza de aquecimento desses fornos, o calor é transferido para o corpo cerâmico de forma indireta através dos mecanismos de radiação, condução e convecção [18, 65]. Isso torna o aquecimento eminentemente lento, resultando em longos tempos de queima o que propicia um crescimento de grão mais pronunciado. Dessa forma, reter uma microestrutura de grãos em escala

submicrométrica, mesmo que partindo de pós nanométricos, se torna um verdadeiro desafio [66].

Em adição, no aquecimento convencional, a superfície do material é primeiramente aquecida e posteriormente o calor se dissipa aquecendo o centro. Isto significa que um gradiente de temperatura se estabelece entre a superfície e o interior do material. Em altas taxas de aquecimento esses gradientes podem gerar trincas e variações de propriedades ao longo das secções da peça. Apesar de algumas limitações, estes são os sistemas usados em grande parte da indústria cerâmica mundial, pois esta é uma tecnologia muito bem desenvolvida [18, 65, 67].

#### 2.10.2 Sinterização assistida em micro-ondas

O uso de energia na forma de micro-ondas no processamento de materiais tem sido estudado nas últimas duas décadas e agora encontra aplicação em uma grande variedade de materiais [68]. A energia micro-ondas é uma forma de energia eletromagnética com a faixa de frequência de 300 MHz a 300 GHz e um comprimento de onda correspondente de 1m - 1mm [69]. A Figura 2.9 mostra a faixa de frequências das micro-ondas no espectro de ondas eletromagnéticas.

As frequências mais utilizadas para fins de aquecimento são 915MHz e 2,45 GHz com uma eficiência de transformação de cerca de 85% e 50%, respectivamente [65]. Fornos de micro-ondas domésticos operam geralmente com frequência de 2,45 GHz. A principal diferença entre os fornos de micro-ondas domésticos e os fornos de aplicações industriais é a potência. A potência máxima de um forno micro-ondas doméstico é de cerca de 700 W enquanto alguns sistemas industriais possuem potências de até 5 kW [18].

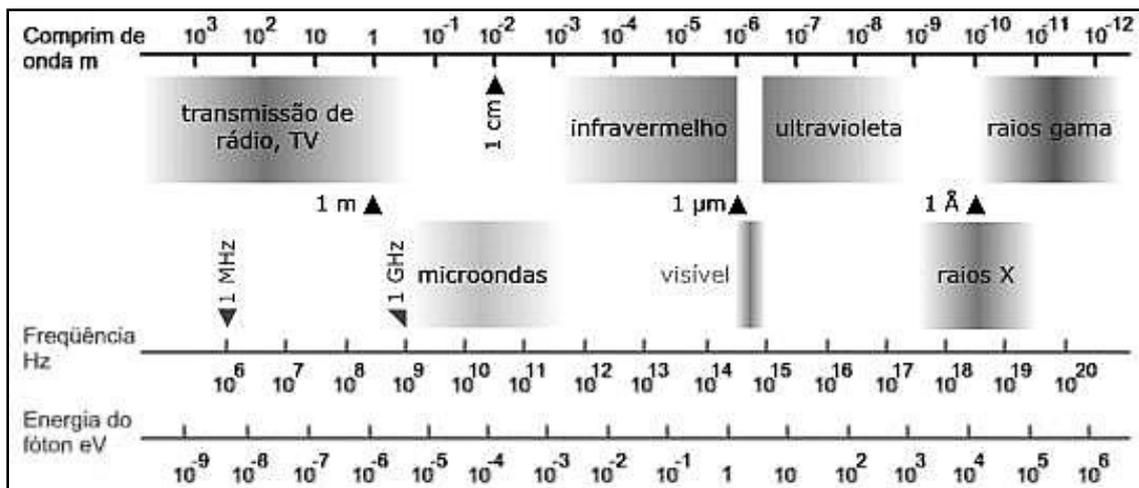


Figura 2.9 - Faixa de frequências das micro-ondas dentro do espectro eletromagnético.

O aquecimento por micro-ondas de materiais dielétricos tais como cerâmicos, é resultado da absorção pela vibração molecular e condução iônica de uma parcela da energia transportada por um campo elétrico oscilante. Os materiais susceptíveis a micro-ondas tendem a absorver essa energia e a transformar em calor [65, 70]. Infelizmente, à temperatura ambiente, a maioria dos materiais cerâmicos não absorve a energia de micro-ondas na frequência de 2.45GHz. No entanto, a absorção de micro-ondas em materiais cerâmicos com baixa absorção também pode ser melhorada aumentando a sua temperatura. Devido este fenômeno, um aquecimento híbrido passou a ser utilizado como alternativa. Um aquecimento inicial pode ser obtido, por exemplo, empregando aquecimento convencional [69].

Uma vez que o material cerâmico é aquecido até à sua temperatura crítica,  $T_c$ , a absorção de micro-ondas torna-se suficiente para provocar um autoaquecimento do corpo. Essa absorção se dá através de processos de polarização ou condução. A polarização envolve o deslocamento de curto alcance de carga por meio da formação e rotação de dipolos elétricos (ou dipolos magnéticos, se houver). A condução exige um transporte de carga de longo alcance (em comparação com a rotação de dipolos). Ambos os processos resultam em perdas dielétricas que geram absorção de micro-ondas em determinadas faixas de frequências. A Figura 2.10 mostra uma representação

esquemática de curvas de perdas dielétricas relacionadas aos mecanismos de absorção de micro-ondas.

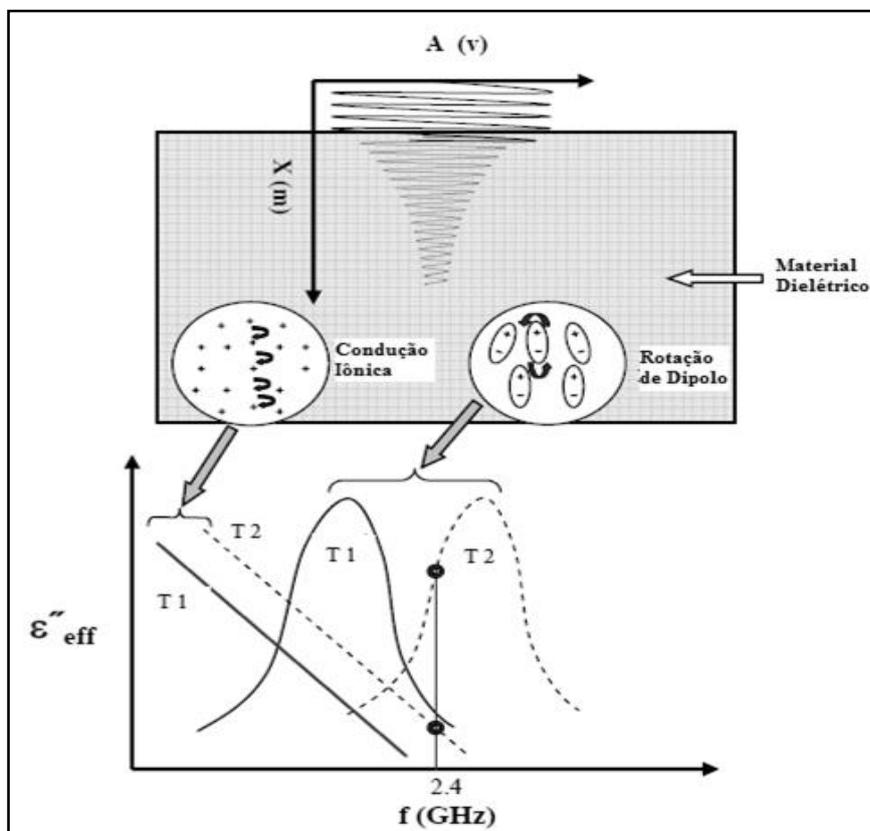


Figura 2.10 – Representação esquemática da perda dielétrica em função da frequência e da temperatura para os dois principais mecanismos de absorção em micro-ondas ( $T_1 < T_2$ ) [69].

Como pode ser visto na Figura 2.10, a perda dielétrica,  $\epsilon''_{eff}$ , é resultado da condução iônica e rotação de dipolos. As perdas causadas por condução iônica são devidas às conhecidas perdas ôhmicas que ocorrem quando os íons se movem através do material e colidem com outras espécies. Este tipo de perda é geralmente dominante em baixas frequências. Por outro lado, a perda por rotação de dipolos tende a ocorrer a frequências mais altas. A dependência das curvas de perda com a temperatura também fica evidenciada na Figura 2.10, onde está representada as curvas de perda dielétrica para duas temperaturas ( $T_1 < T_2$ ). O aumento da temperatura causa um aumento da condutividade iônica e também na energia cinética dos dipolos, isso proporciona uma melhor resposta

dos mecanismos de perdas e faz com que as curvas de absorção de ambos os mecanismos desloquem-se em direção a maiores frequências [69].

De uma forma mais geral, o processo de aquecimento em micro-ondas combina a propagação e a absorção de micro-ondas no material e, a interação dielétrica dos materiais com micro-ondas é função da potência absorvida (P) e da profundidade de penetração das micro-ondas (D). A potência média absorvida (P) é a energia de micro-ondas absorvida pelo material por unidade de volume e tempo (J/s.m<sup>3</sup>), podendo ser descrita pela equação de perda de energia (Equação 2.28) [65, 71].

$$P = 2\pi\varepsilon_0\varepsilon_r' \tan\delta|E|^2 + 2\pi\mu_0\mu_r' \tan\phi|H|^2 \quad (2.28)$$

Onde  $\varepsilon_0$  e  $\mu_0$  são a permissividade elétrica e magnética no vácuo,  $\varepsilon_r'$  e  $\mu_r'$  são a permissividade elétrica e magnética do material a ser processado,  $\tan\delta$  e  $\tan\phi$  são os fatores de perda dielétrico e magnético e  $|E|$  e  $|H|$  são o campo elétrico e magnético incididos na amostra [65, 71]. Em termos mais simplificados, os fatores de perda são uma medida da capacidade do material para transformar a energia eletromagnética em calor e as constantes dielétricas medem a capacidade do material a ser polarizado. Para materiais paramagnéticos e diamagnéticos que possuem permissividade magnética muito baixa (permissividade magnética relativa próxima a um) a segunda parte da equação pode não ser considerada, restando apenas a componente elétrica (Equação 2.29) [65].

$$P = 2\pi\varepsilon_0\varepsilon_r' \tan\delta|E|^2 \quad (2.29)$$

Posteriormente, a potência na forma de micro-ondas absorvida pelo material é convertida em aquecimento, levando a um aumento na temperatura que é função também da densidade do material e de sua capacidade calorífica (Equação 2.30) [65]:

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{2\pi\nu\varepsilon_0\varepsilon_r' \tan\delta|E|^2}{\rho C_p} \quad (2.30)$$

A profundidade de penetração  $D$  (m) é outro parâmetro importante no processo de sinterização por micro-ondas. Isso é especificamente verdade quando a peça a ser processada tem dimensões relativamente grandes. Por convenção, a profundidade de penetração foi definida como a profundidade em que a potência absorvida por unidade de volume cai para  $e^{-1}$  (37% de  $P$ ). A profundidade de penetração pode ser expressa pela Equação 2.31 [65].

$$D = \frac{\lambda_0}{2\pi(2\varepsilon')^{1/2}} \left[ \left( 1 + \left( \frac{\varepsilon_r'}{\varepsilon'} \right)^2 \right)^{1/2} - 1 \right]^{-1/2} \quad (2.31)$$

Onde  $\lambda_0$  é o comprimento de onda da radiação incidida ( $\lambda_0 = 12,2\text{cm}$  para 2.45 GHz) e  $\varepsilon'$  é a constante dielétrica. Assim como no parâmetro de potência absorvida, o fator de perda e a constante dielétrica são parâmetros importantes que determinarão a profundidade de penetração. Constantes dielétricas e fatores de perda elevados resultarão em baixas profundidades de penetração. Além disso,  $P$  e  $D$  serão sempre parâmetros concorrentes, ou seja, absorção extremamente alta implicará em pequenas profundidades de penetração e aquecimentos superficiais, enquanto profundidades de penetração muito elevadas significarão menor absorção [65, 71].

Em contraste com um aquecimento convencional, a deposição direta de energia no volume do material através da interação com a micro-onda elimina o desperdício de energia pela necessidade de aquecimento simultâneo de fornos ou paredes de reatores, de outros componentes massivos e trocadores de calor. Assim, o método de aquecimento via micro-ondas reduz drasticamente o consumo de energia, principalmente em processos de alta temperatura em que as perdas de calor aumentam drasticamente. Outra vantagem importante no aquecimento por micro-ondas é que o calor é gerado no interior do material, ocasionando assim menores gradientes de temperatura [65, 67].

Dessa forma, a maioria dos pós cerâmicos podem ser sinterizados por micro-ondas a temperaturas mais baixas, tempos mais curtos e sob taxas de aquecimento mais altas comparado a sinterização convencional o que permite que microestruturas mais finas e mais uniformes sejam obtidas [66]. Um estudo

canadense tem mostrado uma economia de energia de até dez vezes na sinterização utilizando micro-ondas [69]. No entanto, a principal desvantagem da técnica está no fato de que a maioria dos materiais cerâmicos não é susceptível as frequências normalmente usadas em baixas temperaturas e apresentam baixíssima absorção. Isso pode dificultar o início do aquecimento e inviabilizar o uso desse método. Nesses casos, a alternativa mais usada é um aquecimento híbrido. Por intermédio de um substrato susceptível a micro-ondas (*susceptor*) o aquecimento inicial é feito até que o material a ser sinterizado alcance a temperatura em que a absorção é o suficiente para que o aquecimento se processe [65, 67, 69, 70].

A sinterização da fase BSCF utilizando micro-ondas ainda não tem sido relatada na literatura. A aplicação dessa técnica na sinterização de pós BSCF pode ajudar a reter uma microestrutura submicrométrica, melhorando as propriedades mecânicas da camada densa e a atividade catalítica das membranas assimétricas.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Síntese da Perovskita BSCF

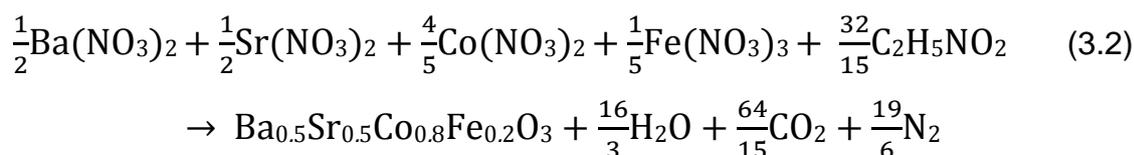
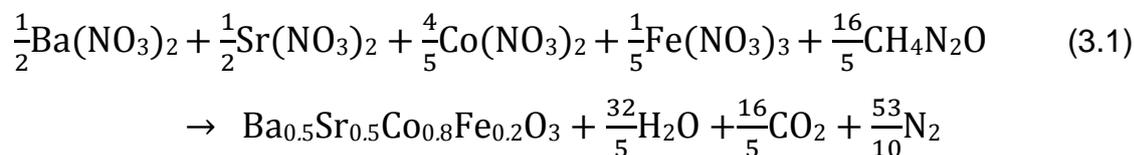
O método de aquecimento por micro-ondas na síntese de materiais inorgânicos tem sido utilizado com sucesso na obtenção de pós cerâmicos nanométricos. O método é, geralmente, mais rápido, simples e possui alta eficiente energética [57, 58, 59, 60]. Por essas razões, um dos objetivos deste trabalho foi comparar a síntese utilizando aquecimento em micro-ondas com a síntese utilizando aquecimento convencional.

Dentre os diversos métodos de síntese relatados para obtenção de pós BSCF, a síntese por combustão é a única que reúne vantagens como homogeneidade química, simplicidade, precursores de baixo custo e ainda permite obter tamanho de partículas em escala nanométrica [48, 58, 59]. Sendo assim, foi o método de síntese utilizado nesse trabalho.

Todos os reagentes foram adquiridos da Synth reagentes analíticos e foram usados sem purificação prévia. A síntese foi realizada utilizando como precursores os nitratos metálicos correspondentes à fase BSCF, a saber:  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Dois combustíveis diferentes foram utilizados com o propósito de verificar a influência do combustível nas características dos pós obtidos. O combustível ureia ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ) foi escolhido pelo seu amplo uso em sínteses por reação de combustão para diversos sistemas cerâmicos [45, 57, 59, 60]. Já o combustível glicina ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ ) foi utilizado, pois seu uso na síntese por reação de combustão da fase BSCF já foi relatado em alguns trabalhos [39, 45, 47].

A quantidade do combustível foi calculada com base em uma queima estequiométrica e o número de oxidação (NOX) de cada espécie foi determinado de acordo com a química dos propelentes. De acordo com a química dos propelentes e cálculos termodinâmicos,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{N}_2$  são os produtos mais estáveis da reação de síntese por combustão. O carbono e o hidrogênio são considerados elementos redutores com suas valências finais de +4 e +1, respectivamente. Por outro lado, o oxigênio e o nitrogênio são considerados como elementos oxidantes com valências finais de -2 e 0, respectivamente. Sendo assim, considerando que os gases presentes na atmosfera não

participam da reação de combustão, temos as seguintes equações de queima para a ureia (Equação 3.1) e para a glicina (Equação 3.2):



De acordo com as equações de reação de combustão de cada combustível, foram definidas as quantidades de reagentes a serem utilizadas em cada condição de síntese. A Tabela 3.1 mostra a proporção molar de cada reagente e as quantidades de reagentes utilizadas.

Tabela 3.1 – Proporção molar e quantidade dos reagentes utilizadas na síntese.

Reagentes	Massa Molar (g/mol)	Proporção Molar	Quantidade para um mol (g)	Quantidade utilizada (g)
<b>Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	261,37	0,50	130,69	6,53
<b>Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	211,63	0,50	105,82	5,29
<b>Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>	291,04	0,80	232,83	11,64
<b>Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O</b>	404,00	0,20	80,80	4,04
<b>CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O</b>	60,06	3,20	192,19	9,61
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub></b>	75,07	2,13	159,90	7,99

As quantidades de nitratos metálicos e de um dos combustíveis foram misturadas com 40 ml de água deionizada em um cadinho de sílica vítrea. Os reagentes foram aquecidos a uma temperatura de 80°C sob agitação mecânica para facilitar a dissolução. Foram utilizados dois métodos distintos de aquecimento a fim de avaliar também o efeito do método de aquecimento na síntese da perovskita BSCF. O aquecimento convencional foi feito utilizando uma

chapa térmica e o aquecimento por micro-ondas foi feito por intermédio de um forno micro-ondas doméstico sob frequência de 2.45GHz. Nos dois métodos de aquecimento, foi utilizada a potência máxima do equipamento, 575W para a placa de aquecimento e 900W para o forno de micro-ondas. Alternando os dois combustíveis com os dois métodos de aquecimento obteve-se quatro condições de síntese, de acordo com a Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Condições de sínteses estudadas variando combustível e método de aquecimento.

<b>Condições</b>	<b>Combustível</b>	<b>Método de Aquecimento</b>
<b>BSCF 1</b>	Ureia	Convencional
<b>BSCF 2</b>	Ureia	Micro-ondas
<b>BSCF 3</b>	Glicina	Convencional
<b>BSCF 4</b>	Glicina	Micro-ondas

### 3.1.1 Pré-Characterização

A etapa de pré-caracterização teve como objetivo a avaliação dos pós obtidos diretamente da reação de combustão. Essa avaliação foi feita pelas técnicas de difração de raios X (DRX) e de calorimetria diferencial exploratória / termogravimetria (DSC/TG). Para tal, os pós foram macerados em almofariz e passados em peneira malha 400 mesh.

#### 3.1.1.1 Difração de raios X

Os produtos obtidos diretamente das reações de combustão foram analisados pela técnica de DRX com o intuito de verificar a formação da fase perovskita BSCF. As análises foram realizadas por intermédio de um difratômetro de raios X Siemens D5005, usando radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,15418$  nm), em um intervalo de  $5^\circ$  a  $90^\circ$  sob passo de  $0,02^\circ$ . A partir dessas análises detectou-se que não ocorreu a formação completa da fase perovskita BSCF, indicando que uma etapa de calcinação seria necessária.

### 3.1.1.2 Calorimetria diferencial exploratória / termogravimetria

Uma vez que não houve a formação da fase perovskita BSCF diretamente da reação de combustão, os pós foram submetidos a análises DSC/TG a fim de se determinar a temperatura de calcinação para a cristalização da fase perovskita BSCF. Esta análise foi conduzida em um equipamento Netzsch Sta 449c com resolução de 0,1µg para TG e 1µW para DSC e foi executada sob taxa de aquecimento de 10°C/mim até a temperatura de 1000°C.

### 3.1.2 Calcinação

As amostras foram calcinadas em um forno elétrico convencional do tipo mufla. As temperaturas usadas foram extraídas das análises DSC/TG, utilizando o pico exotérmico referente à cristalização da fase, e o tempo de calcinação foi fixado em 2 horas de acordo com o que foi utilizado em alguns relatos [39, 47]. Após a calcinação, os pós foram submetidos a 12 horas de moagem a úmido em moinho de bolas para desagregação. Posteriormente os pós foram secos e desaglomerados em almofariz e passados em peneira de malha 400 mesh para serem submetidos à etapa de caracterização.

### 3.1.3 Caracterização dos Pós BSCF

#### 3.1.3.1 Difração de raios X

A estrutura cristalina dos pós foi novamente analisada pela técnica de DRX com o intuito de verificar a formação da fase perovskita BSCF após a etapa de calcinação. As análises foram realizadas por intermédio de um difratômetro de raios X Siemens D5005, usando radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,15418$  nm), em um intervalo de 5° a 90° sob passo de 0,02°.

A partir dos difratogramas de raios X foi calculado o tamanho de cristalito (t) utilizando a fórmula de Scherrer dada pela Equação 3.3 [58].

$$t = \frac{0.9\lambda}{\sqrt{(B^2 - b^2)} \cos \theta} \quad (3.3)$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio X utilizado,  $\theta$  é o ângulo de difração,  $B$  e  $b$  são as larguras em meia altura da máxima reflexão basal, do pó BSCF em questão e de cristais BSCF maiores que 100nm, respectivamente. O valor de  $b$  foi extraído de um difratograma de raios X da fase BSCF após sinterização, para garantir que os grãos estivessem maiores que 100nm.

### 3.1.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

Para avaliar e comparar a morfologia e o tamanho de partícula dos pós sintetizados, foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises de MEV foram realizadas utilizando o equipamento Fei Inspect s50 (resolução máxima de 3nm) sob tensão de aceleração de 10.000 kV, equipado com detector de elétrons secundários (SE).

### 3.1.3.3 Análise de área superficial específica

A área superficial específica dos pós foi estimada baseada na teoria de adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida. As amostras foram analisadas em um equipamento Micromeritics Asap 2020 alimentado por gás nitrogênio. A área superficial específica da amostra é determinada pelo método B.E.T a partir do volume de gás adsorvido fisicamente na superfície da amostra.

A partir da área superficial específica estimada, o diâmetro B.E.T ( $D_{BET}$ ) foi calculado pela Equação 3.4 [63].

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho \cdot S} \quad (3.4)$$

Onde  $\rho$  é a densidade teórica da fase do pó em questão e  $S$  é a área superficial específica estimada.

#### 3.1.3.4 Análise dilatométrica

Análises dilatométricas foram realizadas a fim de determinar a temperatura de máxima taxa de retração para cada um dos pós obtidos em cada condição de síntese estudada. Para tal, pastilhas dos pós BSCF foram prensadas uniaxialmente a 250 MPa. Os compactos apresentaram densidade aparente a verde em torno de 65%. As análises foram conduzidas em um dilatômetro de contato Netzsch 402C sob taxa de aquecimento de 5°C/min até a temperatura de 1050°C. A partir dos dados de retração e o tamanho inicial de cada amostra foi determinada a curva de retração percentual para cada compacto dos diferentes pós estudados.

### 3.2 Sinterização da perovskita BSCF

A sinterização da perovskita BSCF foi realizada nesse trabalho sob dois métodos de aquecimento diferente. O método de sinterização convencional vem sendo usado na maioria dos trabalhos de processamento da membrana BSCF. Por outro lado, não foram encontrados relatos da sinterização da perovskita BSCF em micro-ondas. Além disso, a sinterização em micro-ondas vem apresentando uma série de vantagens sobre a sinterização convencional em outros sistemas cerâmicos. Assim, a sinterização por micro-ondas da perovskita BSCF foi realizada e comparada com a sinterização convencional.

A escolha do pó utilizado na etapa de sinterização foi feita com base nos resultados da caracterização dos pós sintetizados. O pó BSCF 2 foi selecionado devido a completa formação da fase BSCF, tamanho de partícula submicrométrico e alta área superficial específica.

O pó foi prensado uniaxialmente na forma de pastilhas cilíndricas de 10 mm de diâmetro a uma pressão de 250 MPa para dar-se início a etapa de sinterização. A etapa de sinterização foi conduzida em diferentes combinações de tempo e temperatura e foi utilizado aquecimento convencional e aquecimento por micro-ondas. A Tabela 3.3 mostra as combinações de tempo e temperatura utilizadas nesse estudo.

Tabela 3.3 - Condições de tempo e temperatura para sinterização convencional e micro-ondas.

<b>Método de Aquecimento</b>	<b>Amostra</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (min)</b>
<b>Convencional</b>	C975-300	975	300
	C1000-300	1000	300
	C1025-300	1025	300
	C1050-300	1050	300
	C1025-60	1025	60
	C1025-120	1025	120
	C1025-600	1025	600
<b>Micro-Ondas</b>	M975-30	975	30
	M1000-30	1000	30
	M1025-30	1025	30
	M1050-30	1050	30
	M1025-6	1025	6
	M1025-12	1025	12
	M1025-60	1025	60

As temperaturas utilizadas na sinterização em aquecimento convencional foram baseadas na análise dilatométrica do pó BSCF 2. Quatro temperaturas foram utilizadas com intervalos de 25°C partindo da temperatura de 975°C. Os tempos de sinterização utilizados para aquecimento convencional foram determinados de acordo com o que foi relatado em alguns trabalhos [11, 27, 32, 36]. As temperaturas utilizadas na sinterização por micro-ondas foram as mesmas utilizadas em aquecimento convencional. Contudo, o tempo utilizado na sinterização por micro-ondas foi definido em apenas 10% do tempo de sinterização convencional. A taxa de aquecimento também foi definida por um fator de dez vezes, sendo 5°C/mim para aquecimento convencional e 50°C/mim para aquecimento em micro-ondas.

A sinterização convencional foi conduzida em um forno elétrico tipo mufla. A sinterização em micro-ondas foi realizada em um equipamento MS6K *Cober electronics* com cavidade multimodal e sob frequência de 2,45 GHz. A potência de pulso de aquecimento foi mantida em 2,1 KW para todas as condições de sinterização. A fim de auxiliar no aquecimento inicial da amostra e minimizar gradientes térmicos, foi utilizado aquecimento híbrido, fazendo uso de um material *susceptor*. A Figura 3.1 mostra o esquema de montagem do equipamento indicando seus principais componentes [67].

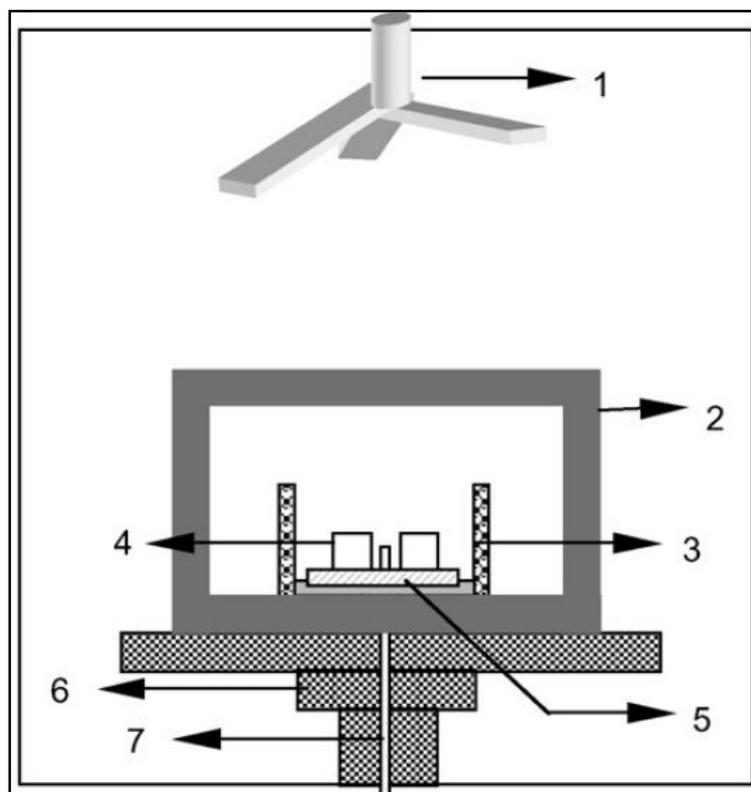


Figura 3.1 – Esquema de montagem do equipamento para sinterização em micro-ondas e seus principais componentes: espalhador de ondas (1), cavidade isolante térmica (2), material *susceptor* (3), amostras (4), suporte de alumina (5), mesa giratória (6) e termopar (7) [67].

### 3.2.1 Caracterização Microestrutural

A caracterização microestrutural das amostras sinterizadas foi feita utilizando microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A técnica de MO foi utilizada para se observar a superfície polida da amostra

enquanto a técnica de MEV foi utilizada para analisar a superfície de fratura das amostras.

#### 3.2.1.1 Microscopia óptica

A técnica de MO foi utilizada por ser um método prático e versátil permitindo uma avaliação instantânea das amostras. Além disso, a fase BSCF apresenta um comportamento elétrico semiconductor, apresentando um brilho metálico a temperatura ambiente, facilitando assim a visualização da microestrutura por MO. Através da técnica de MO, foram avaliados a distribuição e tamanho de grãos das amostras sinterizadas. Para tal, as amostras foram embutidas em baquelite, lixadas empregando lixas com granas de 600 e 1200 mesh, e posteriormente polidas, utilizando pasta de diamante com diâmetro médio de partícula de 1 e 0,25 micrometro. As amostras foram atacadas termicamente em forno convencional a 25°C abaixo da temperatura de sinterização, sem tempo de patamar e taxa de aquecimento de 15°C/mim. As micrografias foram obtidas através de um microscópio ótico Olympus modelo BX41M-LED sob magnificação de 1000 vezes. As imagens obtidas foram avaliadas utilizando o *software Image J*. Seis imagens de diferentes regiões da amostra foram obtidas para cada amostra. A partir destas imagens foram medidos 100 grãos por imagem, resultando em uma quantia de 600 grãos por amostra. A distribuição e tamanho médio de grão foram estimados utilizando o diâmetro da área projetada medida pelo *software*, normalizando possíveis interferências da orientação e formato dos grãos.

#### 3.2.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

A utilização da técnica de MEV tem como principais razões sua alta profundidade de foco e resolução. Sendo assim, esta técnica é ideal para avaliar a superfície de fratura das amostras sinterizadas. Para tal, as amostras foram fraturadas e atacadas termicamente nas mesmas condições que foram atacadas para a caracterização por MO. A superfície de fratura foi analisada por intermédio de um equipamento *Fei Inspect s50* (resolução máxima de 3nm) equipado com detector de elétrons secundários (SE) com tensão de aceleração de 25.000 kV.

### 3.2.2 Densidade Aparente

A densidade relativa das amostras foi estimada utilizando a técnica de imersão em água baseada no princípio de Arquimedes. As amostras foram pesadas: a seco ( $M_s$ ), a úmido (após 2 horas imersas em água fervente) ( $M_u$ ), e sobre efeito de empuxo quando imersas em água ( $M_i$ ). A partir desses dados e com a densidade da água ( $\rho_{H_2O}$ ) na temperatura de aquisição de  $M_i$ , a densidade aparente ( $\rho_a$ ) pode ser determinada de acordo com a Equação 3.5.

$$\rho_a = \left( \frac{M_s}{M_u - M_i} \right) \cdot \rho_{H_2O} \quad (3.5)$$

A determinação da densidade relativa ( $\rho_r$ ) foi feita utilizando a densidade aparente e a densidade teórica da fase BSCF ( $\rho_0$ ) utilizando a Equação 3.6.

$$\rho_r = \frac{\rho_a}{\rho_0} \quad (3.6)$$

A densidade teórica da fase BSCF foi calculada de acordo com a Equação 3.7.

$$\rho_0 = \frac{M}{N \cdot a^3} \quad (3.7)$$

Onde  $M$  é a massa molar da fase BSCF,  $N$  é a constante de Avogadro, e  $a$  é o parâmetro de rede da estrutura cúbica da fase.

### 3.2.3 Caracterização Mecânica

Como relatado anteriormente, as propriedades mecânicas dos óxidos CMIE são de extrema importância para aplicação em membranas na tecnologia de separação de oxigênio. Sendo assim, a resistência mecânica à tração e a dureza das amostras sinterizadas foram determinadas por ensaio de compressão diametral e indentação Vickers, respectivamente. Quatro condições de sinterização (duas convencional e duas em micro-ondas) foram escolhidas com base na densidade aparente apresentada. As condições de sinterização C1000-300, M1000-30, C1050-300 e M1025-60 foram selecionadas tanto para

os ensaios de compressão diametral quanto para as medidas de indentação Vickers.

### 3.2.3.1 Compressão Diametral

Os ensaios de compressão diametral foram conduzidos de acordo com as especificações da NBR 7222:2011 da Associação Brasileira de Normas Técnicas que trata da determinação resistência à tração por intermédio de um carregamento diametral em corpos de prova cilíndricos. A Figura 3.2 mostra um corpo cilíndrico de dimensões  $D$  (diâmetro) X  $L$  (comprimento) sob um carregamento  $P$  no ensaio de compressão diametral.

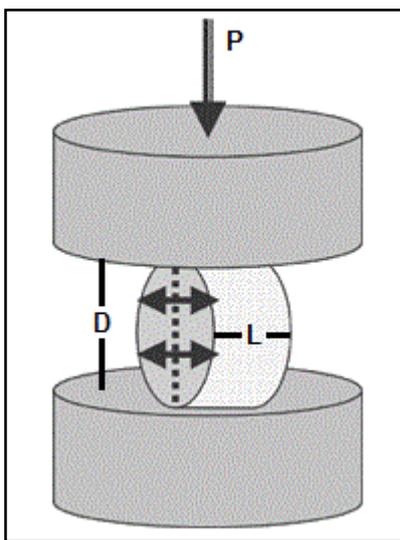


Figura 3.2 – Esquema de carregamento sob um corpo cilíndrico em ensaio de compressão diametral.

Amostras de 5mm de diâmetro e 10mm de espessura foram pré-prensadas uniaxialmente sob pressão de 20 MPa e posteriormente prensadas isotaticamente sob pressão de 200 MPa. Quatro amostras para cada uma das condições de sinterização foram sinterizadas para serem utilizadas no ensaio de compressão diametral. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente por intermédio de um equipamento para ensaio mecânico Instron modelo 5500R, com célula de carga de 500 kg e taxa de ensaio de 0,5mm/mim. De acordo com

o que é recomendado pela norma NBR 7222:201, duas placas duras de fibra de madeira de 0,5 mm de espessura foram utilizadas para melhor distribuição da carga sobre a amostra. A aquisição de dados foi feita por intermédio do *software Blue Hill* até a ruptura da amostra.

Por intermédio da Equação 3.8 foi determinada a resistência à tração ( $R_m$ ) por compressão diametral.

$$R_m = \frac{2P}{\pi DL} \quad (3.8)$$

Onde  $P$  é a força de compressão aplicada,  $D$  é o diâmetro da amostra e  $L$  a altura.

#### 3.2.3.2 Dureza Vickers

A microdureza Vickers é uma maneira rápida e versátil de medir a resistência à deformação superficial dos materiais. Como a resistência a deformação superficial está diretamente relacionada com a resistência mecânica do material, a microdureza é também uma forma de comparar a resistência mecânica dos mesmos. A microdureza Vickers é calculada através da medida de uma impressão feita na superfície do material por uma carga  $P$  aplicada sobre um penetrador indeformável de diamante, com uma geometria piramidal e ângulo de  $136^\circ$  entre as faces da pirâmide. A Figura 3.3 mostra de forma esquemática a carga aplicada sobre o indentador Vickers e a vista superior da impressão resultante. Os ensaios de dureza Vickers foram conduzidos em um microdurômetro *Stiefelmayer* modelo KL 2, equipado com um indentador de diamante do tipo Vickers, lentes ópticas *Zeiss* e réguas com escalas micrométricas para medição da impressão. A superfície das amostras, utilizadas na caracterização microestrutural, foi novamente lixada e polida. Para cada condição de sinterização foram realizadas quatro indentações. As indentações foram realizadas sob carga de 1kg e tempo de aplicação de 15 segundos.

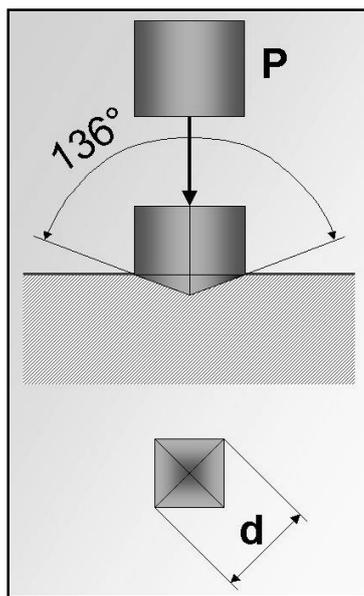


Figura 3.3 – Esquema de aplicação de carga de um indentador Vickers e impressão resultante.

#### 3.2.4 Caracterização elétrica

A caracterização elétrica das amostras foi realizada utilizando a técnica de espectroscopia de impedância. Os espectros de impedância foram obtidos por meio de um equipamento *Solatron SI 1260* equipado com interface dielétrica 1296. O aquecimento das amostras foi realizado em um forno tubular equipado com controlador e termopar com ponta fria tipo K.

Como a perovskita BSCF é um condutor misto, a caracterização elétrica por espectroscopia de impedância foi feita utilizando-se duas montagens diferentes de célula de impedância. A Figura 3.4 mostra as montagens de células de impedância utilizadas nesse trabalho.

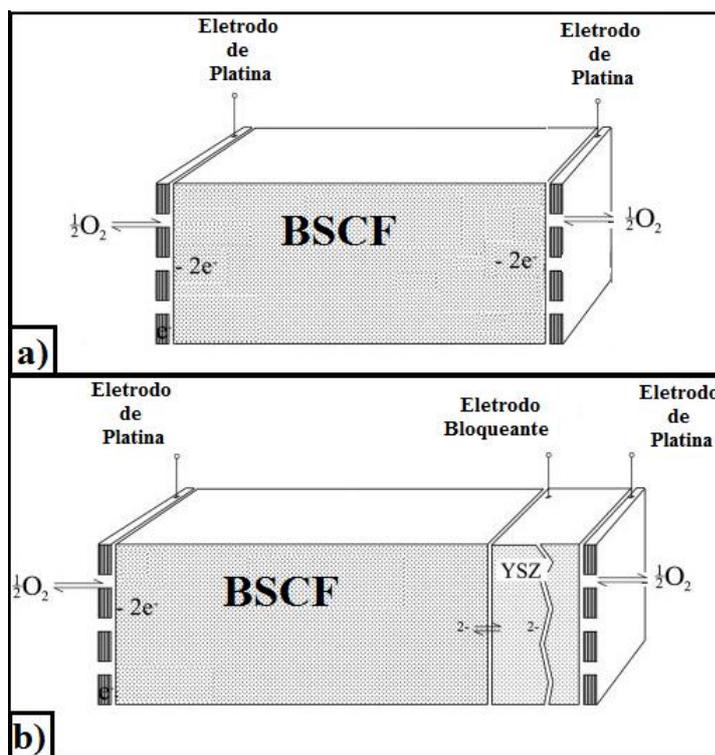


Figura 3.4 – Esquema de montagem das células de impedância utilizadas para a caracterização elétrica da fase BSCF: (a) montagem apenas com eletrodos de platina, em que a amostra se encontra entre eletrodos de platina; (b) montagem com eletrodo bloqueante, na qual a amostra se encontra entre um eletrodo de platina e um eletrólito de YSZ [72].

A montagem mais simples (Figura 3.4a) consiste apenas na amostra entre eletrodos de platina (Pt/BSCF/Pt). Esta montagem, no entanto, permite apenas medir a condutividade elétrica total (iônica + eletrônica) da fase BSCF, não sendo possível separar a contribuição das condutividades iônica e eletrônica. A segunda montagem (Figura 3.4b) utiliza um eletrólito de zircônia estabilizada com ítria (YSZ) com a função de bloquear a condutividade eletrônica, uma vez que a YSZ é um condutor iônico quase ideal (Pt/BSCF/YZS/Pt) [72].

Quatro amostras foram selecionadas para a caracterização por espectroscopia de impedância da montagem Pt/BSCF/Pt, sendo duas sinterizadas em micro-ondas e duas convencionalmente (C1000-300, M1000-30, C1050-300 e M1025-60). As amostras foram lixadas e polidas para serem preparadas para a montagem Pt/BSCF/Pt. Após preparadas, apresentaram

dimensões finais de 0,8mm de espessura e entre 7 e 8 mm de diâmetro. Para se obter um bom contato entre os eletrodos de platina e as amostras, eletrodos de platina foram depositados utilizando-se tinta de platina em ambos os lados da amostra. Após a secagem da tinta, as amostras foram tratadas a uma temperatura de 900°C por 30 minutos, para a fixação da tinta de platina. Após a cura da tinta, as superfícies já com os eletrodos depositados, foram novamente lixadas e polidas para garantir superfícies planas. As análises de espectroscopia de impedância para a montagem Pt/BSCF/Pt foram conduzidas na faixa de frequência de  $10^0$  -  $10^6$  Hz sob tensão de 200 mV. A faixa de temperatura utilizada para as medidas foi 50 – 600°C com intervalos de 50°C.

Para a montagem Pt/BSCF/YZS/Pt, utilizou-se um filme de YSZ cúbica com espessura de 200µm e seção transversal retangular de dimensões de 5mm X 6mm. O filme foi lixado e polido para garantir o máximo contato com a amostra a ser analisada. As C1000-300 e M1000-30 foram selecionadas para a caracterização desta montagem por terem sido sinterizadas na mesma temperatura. Para tal, foram cortadas nas dimensões da seção transversal do eletrodo de YSZ e foram lixadas e polidas mais uma vez. Um dos lados do eletrodo de YSZ foi pintado com tinta de platina e o outro lado foi posto em contato com a amostra. Após a deposição, o eletrodo foi tratado a uma temperatura de 1100°C por 30 minutos. Para a montagem Pt/BSCF/YZS/Pt, as medidas de espectroscopia de impedância foram conduzidas na faixa de frequência de  $10^{-1}$  -  $10^6$  Hz sob tensão de 500 mV. A faixa de temperatura utilizada foi 550 – 750°C, também com intervalos de 50°C.

### **3.3 Arquitetura Assimétrica**

Uma das razões para o desenvolvimento de membranas assimétricas é a obtenção de altas áreas superficiais específicas na superfície da membrana, a fim de aumentar a área disponível para as reações de troca superficial. Uma vez que a técnica de sinterização por micro-ondas permite controlar melhor a microestrutura e crescimento de grão, devido aos seus menores tempos de processamento, esta técnica pode desempenhar um papel importante no processamento destas membranas. Neste contexto, este trabalho também

avaliou a sinterização por micro-ondas, comparativamente com a sinterização convencional, na elaboração de membranas assimétricas, por meio de deposição de um revestimento catalítico sobre membranas densas. O revestimento escolhido foi a própria fase BSCF, por apresentar baixa resistência às reações de troca superficial [41] e por ser a mesma fase da camada densa, evitando assim o problema de compatibilidade entre revestimento e camada densa.

### 3.3.1 Conformação e sinterização

O desenvolvimento de uma arquitetura assimétrica pode ser feito por meio de diversos métodos de processamento, tais como prensagem [14, 38, 39], *tape casting* [36, 40], serigrafia [28], entre outros. A técnica de serigrafia foi escolhida pela sua simplicidade e versatilidade, uma vez que, o objetivo desta seção é apenas comparar os métodos de aquecimento na sinterização do revestimento sobre a camada densa.

A técnica de serigrafia consiste em forçar uma espátula de borracha ou espátula de plástico sobre uma suspensão, através de uma tela, de modo que a suspensão se deposite sobre o substrato de base. A suspensão cerâmica para deposição por serigrafia é geralmente composta pelo pó cerâmico, solventes, dispersantes, ligantes e plastificantes [51]. Sendo assim, o pó BSCF foi disperso em uma suspensão utilizando etilenoglicol como um solvente, conhecido também por desempenhar um papel de plastificante. Utilizou-se dextrina como ligante que também pode auxiliar na dispersão de partículas em suspensão. Como o pó BSCF apresenta excelente sinterabilidade, além dos componentes comuns, foi adicionado também grafite como um agente formador de poro. Três formulações foram empregadas variando apenas a relação pó BSCF/Grafite. A Tabela 3.4 mostra a composição em percentual mássico das três suspensões formuladas.

Para receber o revestimento, pastilhas densas da fase BSCF foram lixadas em lixa 240 mesh a fim de melhorar a aderência do revestimento depositado. A conformação por serigrafia foi feita através da deposição da suspensão sobre uma pastilha densa utilizando uma peneira malha 175 mesh.

Duas amostras foram depositadas para cada formulação de suspensão (uma para sinterização convencional e outra para micro-ondas). Após a deposição, as pastilhas foram levadas a uma estufa a 200°C para a etapa de secagem.

Tabela 3.4 – Composição percentual mássica dos componentes utilizados na formulação da suspensão do pó BSCF.

Componente	Percentual em massa (%)		
	Formulação 1	Formulação 2	Formulação 3
<b>Pó BSCF</b>	50	40	30
<b>Grafite</b>	10	20	30
<b>Etilenoglicol</b>	38	38	38
<b>Dextrina</b>	2	2	2

A etapa de sinterização foi conduzida utilizando uma única condição de tempo e temperatura para cada método de aquecimento. A sinterização convencional foi realizada a temperatura de 1025°C e tempo de patamar de 60 minutos. A sinterização em micro-ondas foi realizada a mesma temperatura com tempo de patamar de 6 minutos. As taxas de aquecimento foram de 5°C/min para sinterização convencional e 50°C/min para sinterização em micro-ondas.

### 3.3.2 Caracterização Microestrutural

A caracterização microestrutural do revestimento depositado foi feita utilizando a técnica de MEV. Uma vez que o objetivo desta caracterização é analisar a adesão do revestimento depositado a camada densa e verificar a microestrutura do revestimento depositado, a técnica de MEV é ideal para tal avaliação, devido a características como profundidade de foco e alta resolução. As amostras foram fraturadas e sua superfície de fratura, com ênfase na interface, foi analisada por intermédio de um equipamento *Fei Inspect s50* (resolução máxima de 3nm) equipado com detector SE com tensão de aceleração de 25.000 kV.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Síntese

A reação de combustão ocorreu de maneira similar, independentemente do método de aquecimento e do combustível utilizado. Quando a solução de combustível/oxidante é submetida a aquecimento, começa a ferver e desidratar, aumentando a concentração dos reagentes em solução obtendo aspecto de um gel viscoso de coloração roxa. O gel segue desidratando até que uma autoignição dá início a reação de combustão e em poucos segundos o gel viscoso se transforma em um pó escuro de aspecto esponjoso. Na Figura 4.1 está representado o fluxograma do processo de síntese por reação de combustão em solução.

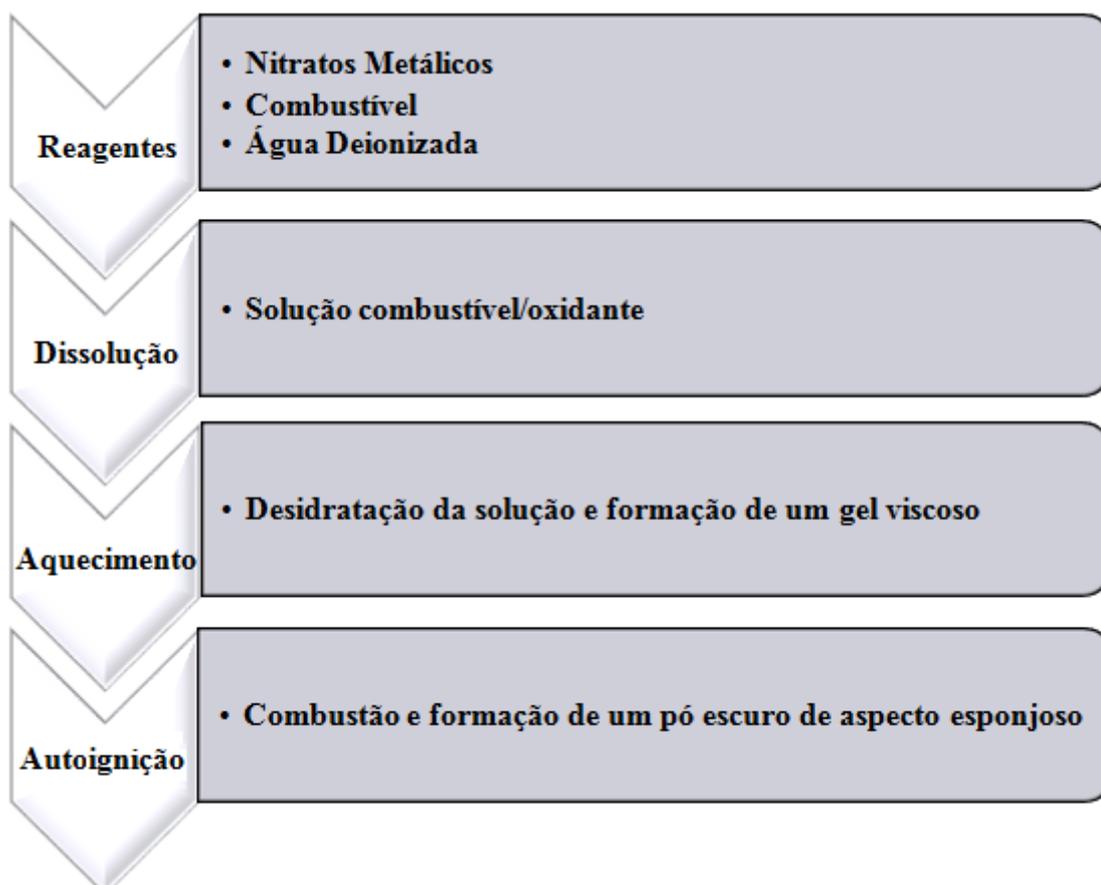


Figura 4.1 - Fluxograma do processo de síntese por reação de combustão em solução.

Embora a reação de combustão tenha se processado de forma similar para as quatro condições de síntese, o tempo de síntese para cada condição variou de acordo com o método de aquecimento e do combustível. A Tabela 4.1 mostra o tempo de reação para cada condição de síntese.

Tabela 4.1 – Tempo de reação de combustão para as quatro condições de síntese estudadas.

<b>Condições</b>	<b>Combustível/Aquecimento</b>	<b>Tempo de reação</b>
<b>BSCF1</b>	Ureia/ Convencional	35
<b>BSCF2</b>	Ureia/ Micro-ondas	8
<b>BSCF3</b>	Glicina/ Convencional	44
<b>BSCF4</b>	Glicina/ Micro-ondas	14

Como pode ser visto na Tabela 4.1, a reação de combustão utilizando aquecimento em micro-ondas pode ser de 3 a 4 vezes mais rápida comparada a síntese convencional. Isso pode ser explicado pela maior potência utilizada no aquecimento por micro-ondas e também pelas diferenças fundamentais na natureza do aquecimento. Como o aquecimento por micro-ondas é volumétrico e a energia é depositada diretamente no meio reacional, a potência utilizada é melhor aproveitada comparado ao aquecimento convencional.

Outro fato importante observado é que a reação de combustão é muito mais vigorosa quando se utiliza glicina como combustível. Nesse caso, o meio reacional entra em combustão de forma explosiva ejetando parte do produto da reação para fora do cadinho. Por outro lado, utilizando-se ureia, a autoignição se dá pontualmente e uma frente em combustão se propaga lentamente por todo meio reacional. Essa diferença pode ser explicada pela diferença de calor de combustão entre os dois combustíveis, que é cerca de 70% maior para glicina.

#### 4.1.1 Calorimetria Diferencial Exploratória / Termogravimetria

O principal objetivo das análises de DSC/TG nesse trabalho foi o de identificar a temperatura de calcinação necessária para obter a fase BSCF, uma vez, que a fase não é totalmente formada diretamente pela reação de

combustão. A temperatura ideal de calcinação pode ser considerada a menor temperatura possível para que haja a formação da fase em questão. Portanto, através do pico exotérmico de cristalização é possível estimar a temperatura ideal de calcinação.

As análises de DSC/TG mostraram alguns padrões nas curvas DSC de acordo com o combustível utilizado. Na Figura 4.2, podem ser vistas as análises DSC/TG para as quatro condições de síntese estudadas.

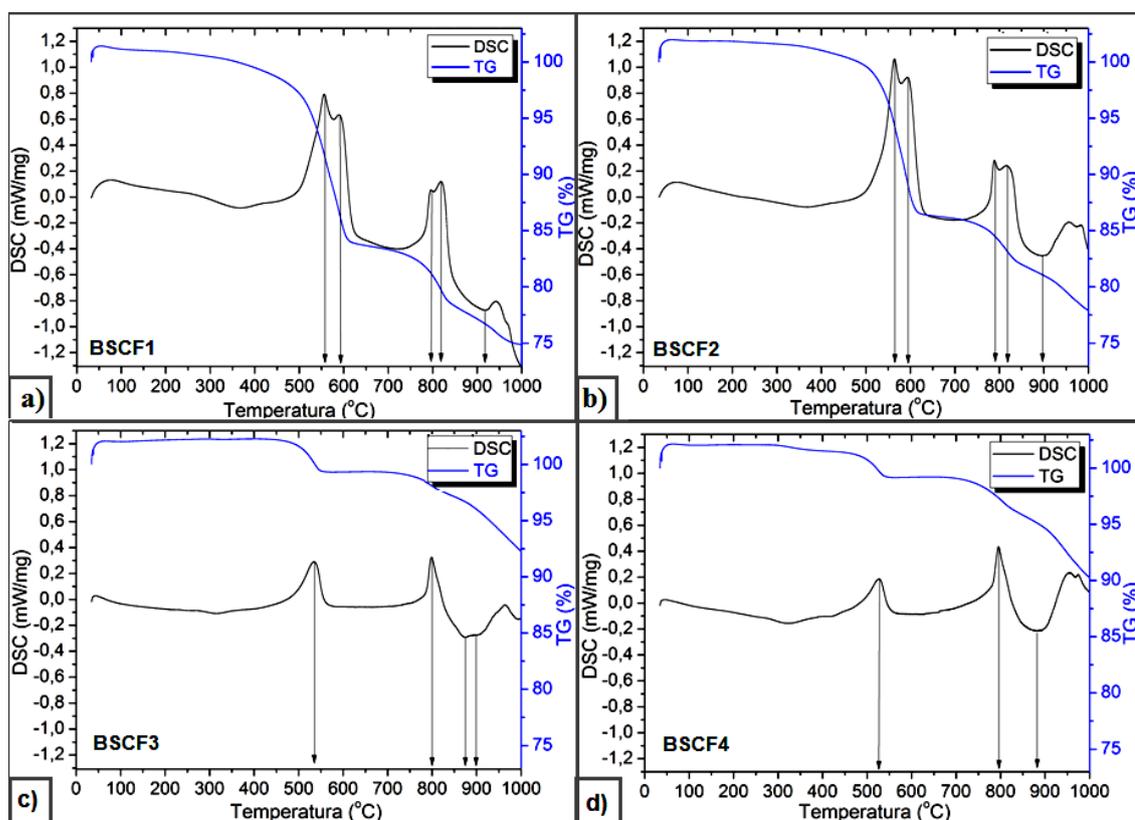


Figura 4.2 – Análises DSC/TG para as quatro condições de síntese estudadas: (a) BSCF 1, (b) BSCF 2, (c) BSCF 3 e (d) BSCF 4.

Independentemente do método de aquecimento, os pós sintetizados utilizando ureia como combustível (Figura 4.2a e Figura 4.2b) apresentam quatro picos endotérmicos provavelmente resultante da decomposição de alguns produtos da reação, sendo dois na faixa de 550 a 600°C e dois na faixa de 800 a 850°C. Por outro lado, os pós sintetizados com glicina apresentam apenas dois picos endotérmicos (Figura 4.2c e Figura 4.2d), porém, na mesma faixa de temperatura dos picos endotérmicos dos pós sintetizados com ureia. Em adição,

as curvas de TG da Figura 4.2 apontam as maiores perdas de massa na mesma faixa de temperatura dos picos endotérmicos das curvas de DSC, evidenciando mais uma vez, eventos relacionados à decomposição química que culminam na perda de massa pela liberação de gases.

Outra diferença observada, está relacionada com o percentual de massa perdido. Os pós BSCF1 e BSCF2, sintetizados com ureia, perderam cerca de 25% de massa até a temperatura de 1000°C, enquanto os pós BSCF3 e BSCF4, sintetizados com glicina, perderam menos que 10% da sua massa inicial. Mais uma vez essas diferenças podem ser explicadas pelo calor de combustão dos combustíveis. Com sua alta entalpia de combustão, a glicina pode atingir uma maior temperatura de combustão e proporcionar uma melhor queima dos subprodutos da reação.

O pico exotérmico referente à reação de cristalização variou em função do combustível e do método de aquecimento utilizado. As temperaturas médias de cristalização foram extraídas em função do pico exotérmico e utilizadas na etapa de calcinação. A Tabela 4.2 mostra as temperaturas utilizadas na calcinação de cada um dos pós.

Tabela 4.2 – Temperaturas de calcinação dos pós precursores da fase BSCF após reação de combustão.

<b>Amostras</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
BSCF 1	920
BSCF 2	900
BSCF 3	900
BSCF 4	880

As temperaturas de calcinação encontradas neste trabalho ficaram dentro da faixa relatada em outros trabalhos publicados para outros métodos de síntese; combustão (850-900°C) [39, 47], complexação (800-950°C) [11, 28, 37], Pechini (900 °C) [22] e co-precipitação (900-1000°C) [33, 34].

#### 4.1.2 Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X dos pós obtidos como sintetizados mostraram que em nenhuma das condições estudadas a fase perovskita BSCF foi totalmente cristalizada durante a reação de combustão. A Figura 4.3 mostra os difratogramas de raios X para os pós obtidos diretamente da reação de combustão para as quatro condições de síntese estudadas.

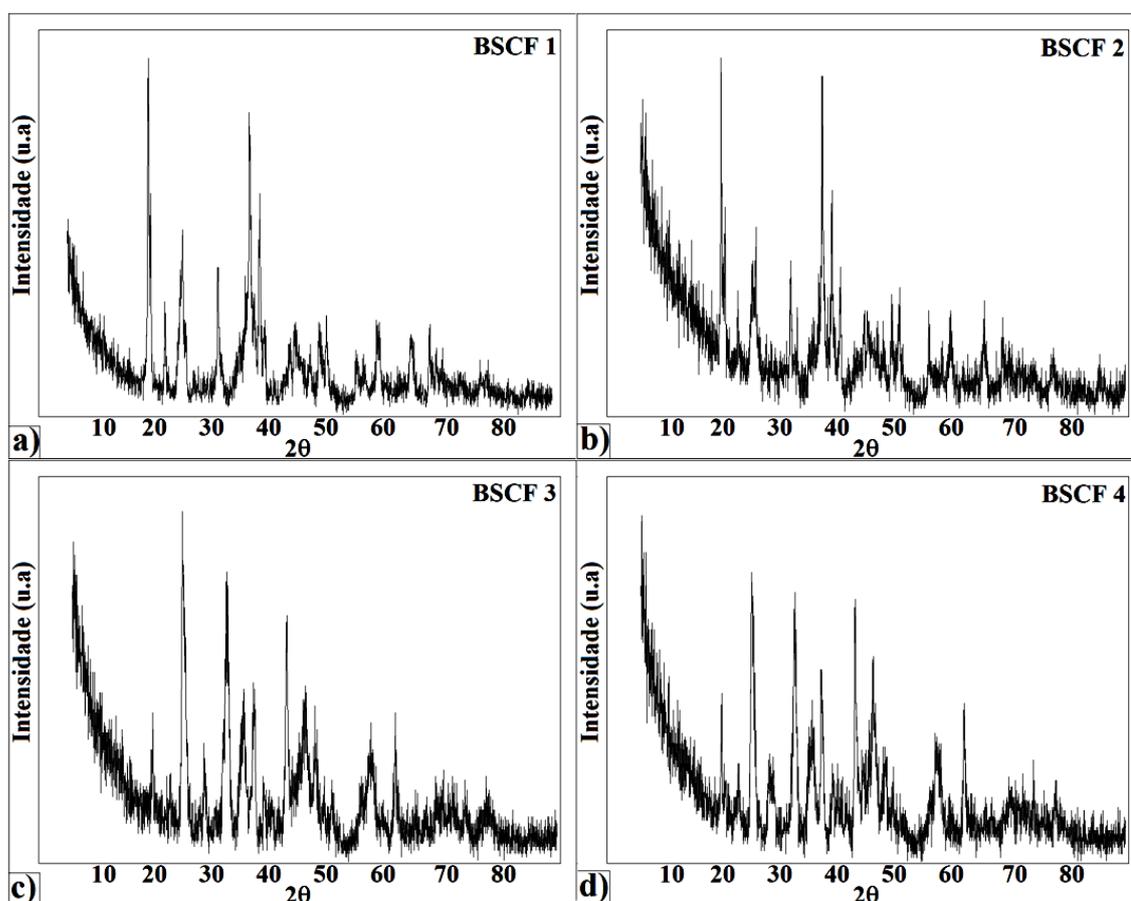


Figura 4.3 - Difratogramas de raios X do produto obtido direto da reação de combustão das quatro condições de síntese estudadas: (a) BSCF 1, (b) BSCF 2, (c) BSCF 3 e (d) BSCF 4.

É possível observar diversas reflexões basais para todas condições de síntese estudadas (Figura 4.3a, Figura 4.3b, Figura 4.3c e Figura 4.3d), o que torna difícil a identificação das fases, certamente correspondentes à fase principal, fases secundárias e/ou dos precursores utilizados. Portanto, nenhuma das condições de sínteses estudada, resultou na formação completa da fase

perovskita BSCF. Esse resultado, assim como relatado em outros trabalhos [39, 47], mostra a necessidade da etapa de calcinação na obtenção da perovskita BSCF quando sintetizada pelo método de reação de combustão.

Depois de calcinados, os pós foram novamente submetidos à análise de difração de raios X a fim de verificar a formação da perovskita BSCF. A Figura 4.4 mostra os difratogramas de raios X dos pós BSCF depois da etapa de calcinação.

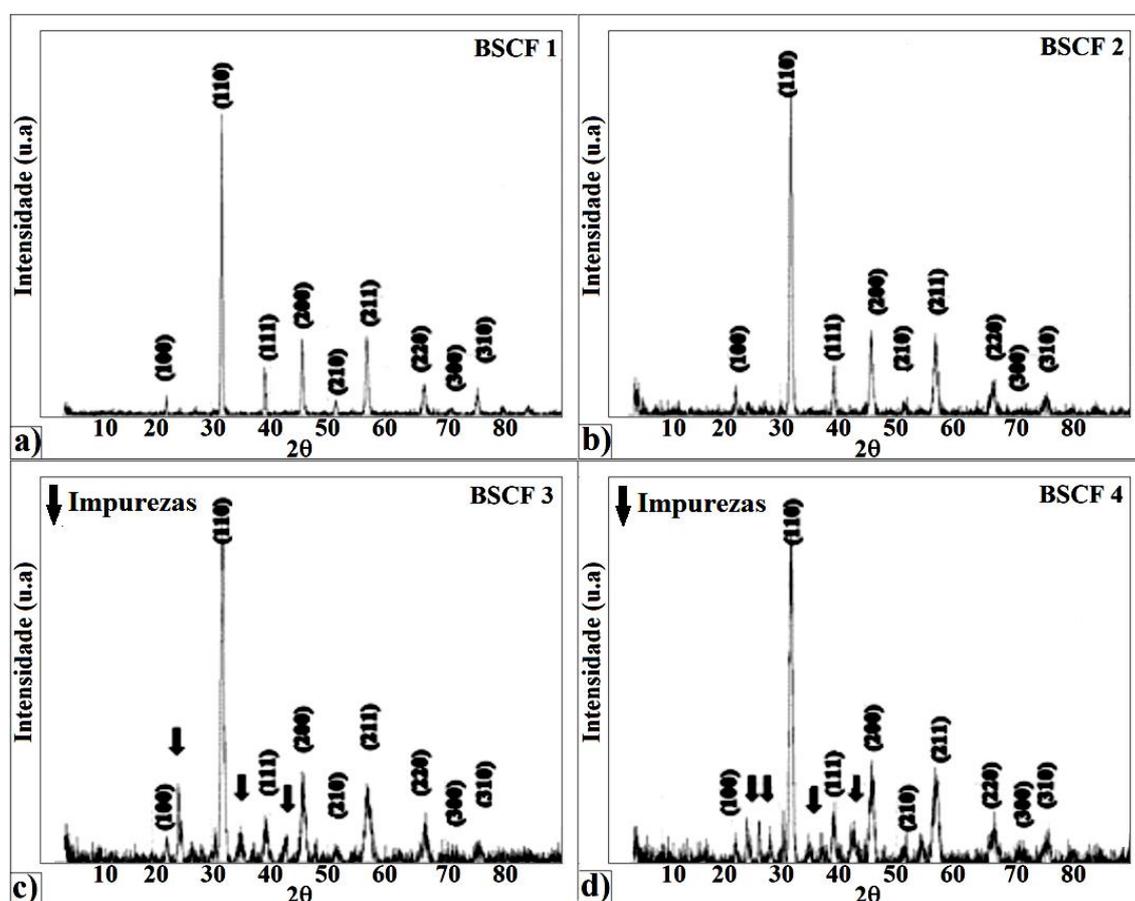


Figura 4.4 - Difratogramas de raios X dos pós BSCF preparados por reação de combustão e calcinados: (a) BSCF 1, (b) BSCF 2, (c) BSCF 3 e (d) BSCF 4.

Os pós que foram sintetizados utilizando ureia como combustível tiveram a formação completa da perovskita BSCF. Os principais planos de difração da perovskita cúbica BSCF estão indicados na Figura 4.4a e Figura 4.4b de acordo com relatos encontrados na literatura [34, 47]. A formação da fase BSCF nos pós sintetizados com glicina também ocorreu após a calcinação. No entanto, como

pode ser visto na Figura 4.4c e Figura 4.4d, entre as reflexões basais da fase perovskita BSCF indicadas, resta ainda a presença de uma pequena quantidade de segunda fase. Uma vez, que a temperatura de calcinação foi definida através das análises DSC/TG, a presença de segunda fase pode ser atribuída a um tempo de calcinação insuficiente.

A partir dos difratogramas dos pós calcinados, foi estimado o tamanho de cristalito ( $t$ ) para cada pó, utilizando a fórmula de Scherrer [58]. A Tabela 4.3 mostra os dados utilizados no cálculo de  $t$ , bem como, o valor de  $t$  estimado.

Tabela 4.3 - Estimativa do tamanho de cristalito dos pós BSCF pela equação de Scherrer [58].

<b>Amostra / T<sub>Calcinação</sub></b>	<b>B (<math>\theta</math>)</b>	<b>b (<math>\theta</math>)</b>	<b>t (nm)</b>
<b>BSCF 1 / 920°C</b>	0.30	0.26	55
<b>BSCF 2 / 900°C</b>	0.45	0.26	22.5
<b>BSCF 3 / 900°C</b>	0.55	0.26	17
<b>BSCF 4 / 880°C</b>	0.64	0.26	14

Os valores de  $t$  encontrados demonstram que o tamanho médio de cristalito aumenta com a temperatura de calcinação. Contudo os menores valores de  $t$  encontrados para os pós BSCF 3 e BSCF 4 podem ser justificados pelo fato de que não houve a formação completa da fase BSCF.

#### 4.1.3 Morfologia dos pós BSCF

A morfologia dos pós BSCF foi avaliada pelas técnicas de MEV e análise de área superficial específica utilizando o método B.E.T. A técnica de MEV foi escolhida por proporcionar uma análise visual qualitativa da morfologia dos pós. Por outro lado, a técnica de análise de área superficial foi escolhida com o intuito de se obter uma análise quantitativa do tamanho de partícula e estado de aglomeração dos pós.

As micrografias dos pós calcinados obtidas por MEV sob magnificação de 10.000 vezes são apresentadas na Figura 4.5.

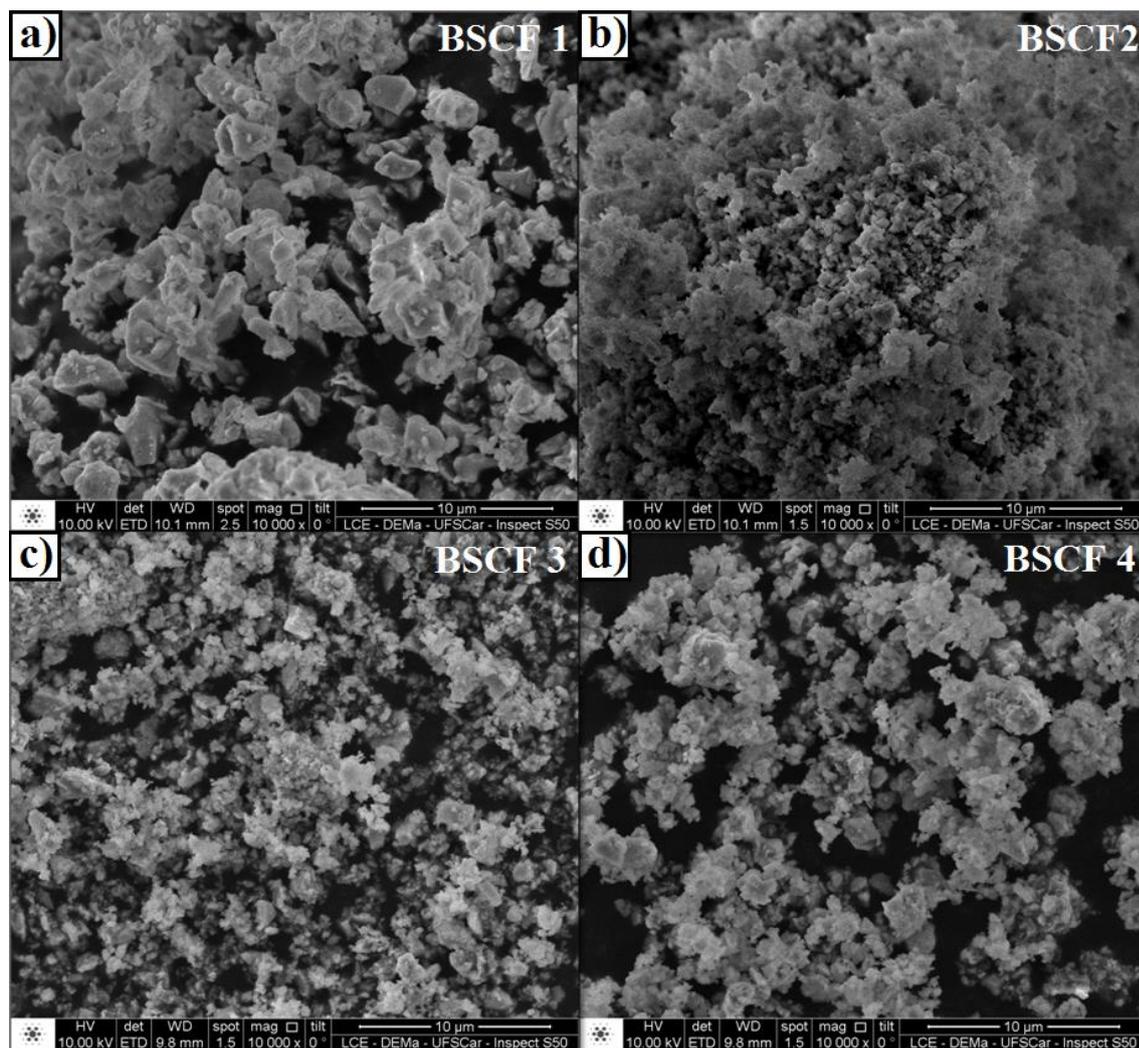


Figura 4.5 - Micrografias obtidas por MEV dos pós BSCF após a etapa de calcinação sob magnificação de 10.000 vezes: (a) BSCF 1, (b) BSCF 2, (c) BSCF 3 e (d) BSCF 4.

Apesar do aumento de 10.000 vezes ainda ser insuficiente para visualização do tamanho das partículas dos pós BSCF 2 (Figura 4.5b), BSCF3 (Figura 4.5c) e BSCF 4 (Figura 4.5d), já é possível visualizar o tamanho de partícula do pó BSCF 1 (Figura 4.5a), no qual podem ser observadas partículas na ordem de alguns micrometros.

Por outro lado, sob aumento de 60.000 vezes, já é possível observar o tamanho das partículas dos quatro pós sintetizados. As micrografias obtidas por MEV apresentadas na Figura 4.6 mostram diferentes tamanhos de partículas, morfologias e graus de aglomeração para as diferentes condições de síntese.

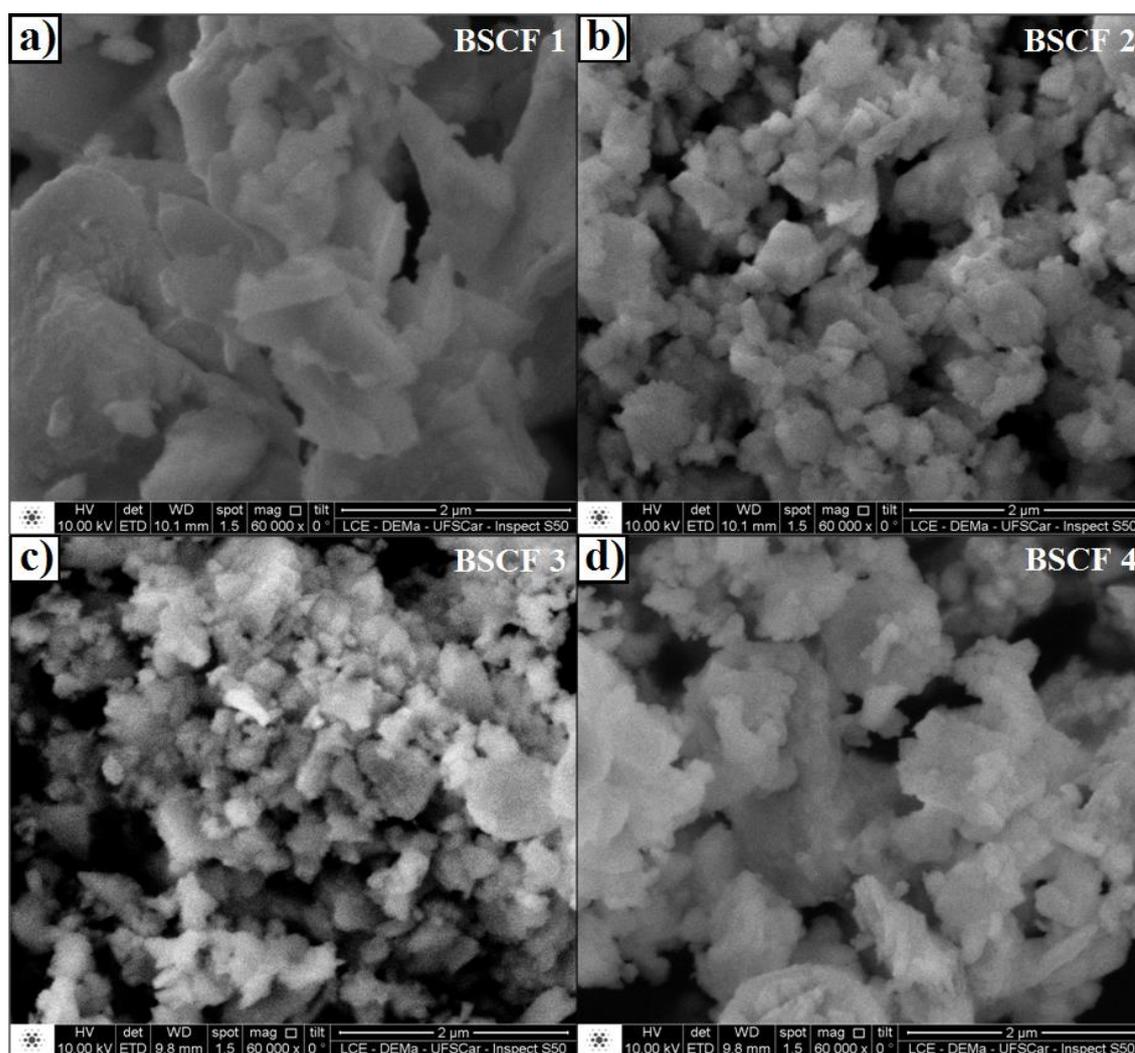


Figura 4.6 - Micrografias obtidas por MEV dos pós BSCF após a etapa de calcinação sob magnificação de 60.000 vezes: (a) BSCF 1, (b) BSCF 2, (c) BSCF 3 e (d) BSCF 4.

A Figura 4.6a, correspondente ao pó BSCF 1, sintetizado com ureia sob aquecimento convencional, mostra partículas bem desenvolvidas e ligadas umas às outras. Já o pó BSCF 2 (Figura 4.6b), sintetizado com ureia em micro-ondas, apresenta partículas mais individualizadas com tamanhos submicrométricos. Essa diferença significativa no tamanho de partículas e morfologia dos pós BSCF 1 e BSCF 2, se deve à diferença nas temperaturas de calcinação utilizadas e às diferenças fundamentais entre os dois métodos de aquecimento. Quanto aos pós BSCF 3 (Figura 4.6c) e BSCF 4 (Figura 4.6d), sintetizados com glicina, também apresentaram partículas com tamanhos submicrométricos. Contudo, os pós

BSCF 3 e BSCF 4 aparentam estar em um estado de aglomeração mais pronunciado comparativamente ao pó BSCF 2.

Os resultados obtidos nas análises de área superficial específica, de uma forma geral, confirmaram quantitativamente as observações feitas através das imagens de MEV. A área superficial específica dos pós sintetizados estimada pelo método B.E.T são apresentadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Área superficial específica e estimativa de tamanho de partícula ( $D_{BET}$ ) dos pós BSCF.

<b>Amostra</b>	<b>Área Superficial Específica (<math>m^2/g</math>)</b>	<b>Estimativa do tamanho de partícula (<math>D_{BET}</math>) pela área superficial (nm)</b>
<b>BSCF 1</b>	3.000	360,4
<b>BSCF 2</b>	9.927	107,8
<b>BSCF 3</b>	7.943	136,1
<b>BSCF 4</b>	5.515	196,0

O pó BSCF 1 que apresentou maior tamanho de partícula apresentou a menor área específica. Por outro lado, o pó BSCF 2 que demonstrou o menor tamanho de partícula e o menor estado de aglomeração, apresentou a maior área superficial específica. Os pós sintetizados com glicina apresentaram área superficial específica intermediária, evidenciando mais uma vez um maior estado de aglomeração.

Na Tabela 4.4, também está representada a estimativa do tamanho de partícula pela área superficial específica ou diâmetro BET. Essa estimativa leva em consideração um caso ideal em que todas as partículas são esféricas e completamente isoladas umas das outras. Apesar dessa consideração estar muito longe da situação real, como pode ser visto nas micrografias obtidas por MEV, o diâmetro B.E.T ( $D_{BET}$ ) pode dar uma informação quantitativa do tamanho médio de partícula. O pó BSCF 2 apresentou o menor  $D_{BET}$  entre os pós sintetizados, sendo o que mais se aproximou de um pó com dimensões nanométricas. Esse resultado é extremamente satisfatório, uma vez que os principais relatos de síntese da perovskita BSCF encontrados apontam áreas

superficiais específicas entre 3,8 a 4,8 m<sup>2</sup>/g [22] e diâmetros médios de partícula entre 3,99 a 4,27 μm [44].

#### 4.1.4 Dilatometria

O intuito das análises dilatométricas é o de se determinar a temperatura de máxima taxa de retração para os compactos obtidos a partir dos quatro pós sintetizados. A máxima taxa de retração pode ser obtida através da derivada de primeira ordem da curva de retração em função da temperatura. A partir desta informação, é possível ter um indicativo da faixa ótima para a densificação dos pós. A Figura 4.7 mostra a curva dilatométrica de um compacto de cada um dos pós sintetizados e a derivada de primeira ordem para cada uma das curvas dilatométricas obtidas, indicando a temperatura de máxima taxa de retração.

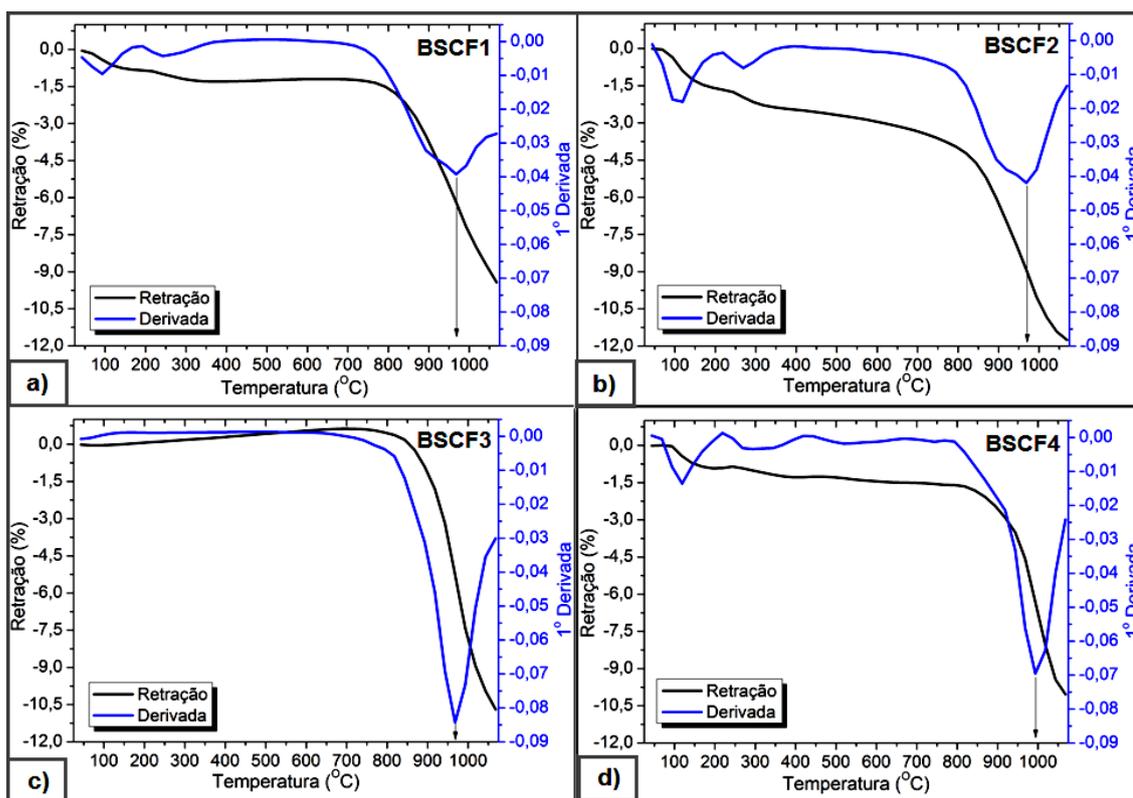


Figura 4.7 – Análises dilatométricas de um compacto de cada um dos pós sintetizados e a derivada de primeira ordem para cada uma das curvas dilatométricas obtidas: (a) BSCF 1, (b) BSCF 2, (c) BSCF 3 e (d) BSCF 4.

## 4.2 Sinterização

As condições de tempo e temperatura utilizadas neste estudo permitiram determinar a faixa ótima de sinterização para o pó BSCF sintetizado, tanto na sinterização convencional como na sinterização por micro-ondas. O pó BSCF sintetizado apresentou boa sinterabilidade, alcançando densidades relativas superiores a 97% a temperatura de 1050°C, para ambos métodos de sinterização. Esta temperatura é relativamente baixa, comparada as temperaturas que tem sido relatadas na literatura (1100°C - 1200°C) [11, 32, 36, 39].

### 4.2.1 Densidade relativa e caracterização microestrutural

A partir da densidade aparente das amostras sinterizadas e a densidade teórica da fase perovskita BSCF, foram determinadas as densidades relativas de todas as amostras. A caracterização microestrutural da amostra permitiu avaliar a distribuição e tamanho de grão das amostras sinterizadas. Através da técnica de Microscopia Óptica e o *software Image J*, foi quantificado o tamanho médio de grão para cada uma das amostras sinterizadas. A Figura 4.8 mostra para os dois métodos de sinterização, a dependência da densidade relativa e do tamanho médio de grão com o tempo de patamar (temperatura de 1025 °C) e com a temperatura (tempos de patamares de 300 e 30 mim para sinterização convencional e micro-ondas, respectivamente). Comparando a Figura 4.8a (convencional) e a Figura 4.8b (micro-ondas) pode ser visto que a dependência com a temperatura, tanto do tamanho de grão quanto da densidade relativa, segue uma tendência que parece ser independente do método de sinterização. Contudo, embora a densidade relativa para os dois métodos de aquecimento se encontre na mesma faixa, o tamanho de grão alcançado na sinterização em micro-ondas na temperatura de 1050°C é de 5,42  $\mu\text{m}$  enquanto na sinterização convencional, na mesma temperatura, é de 9,66 $\mu\text{m}$ .

No caso em que a variável é o tempo de patamar, em tempos curtos, há uma diferença significativa dos valores de densidade relativa entre a sinterização convencional (Figura 4.8c) e a sinterização por micro-ondas (Figura 4.8d) (88,8% na sinterização em micro-ondas e 94,1% na convencional. Porém, essa

diferença é reduzida quando são usados tempos de patamares mais longos. Para o valor de tempo de patamar máximo estudado (600 minutos para convencional e 60 minutos para micro-ondas), a densidade relativa na sinterização por micro-ondas supera a densidade na sinterização convencional (97,3% na sinterização em micro-ondas e 96% na convencional). Quanto ao tamanho de grão, em tempos longos, a sinterização por micro-ondas retém o tamanho de grão até 46,5% menor, comparada a sinterização convencional.

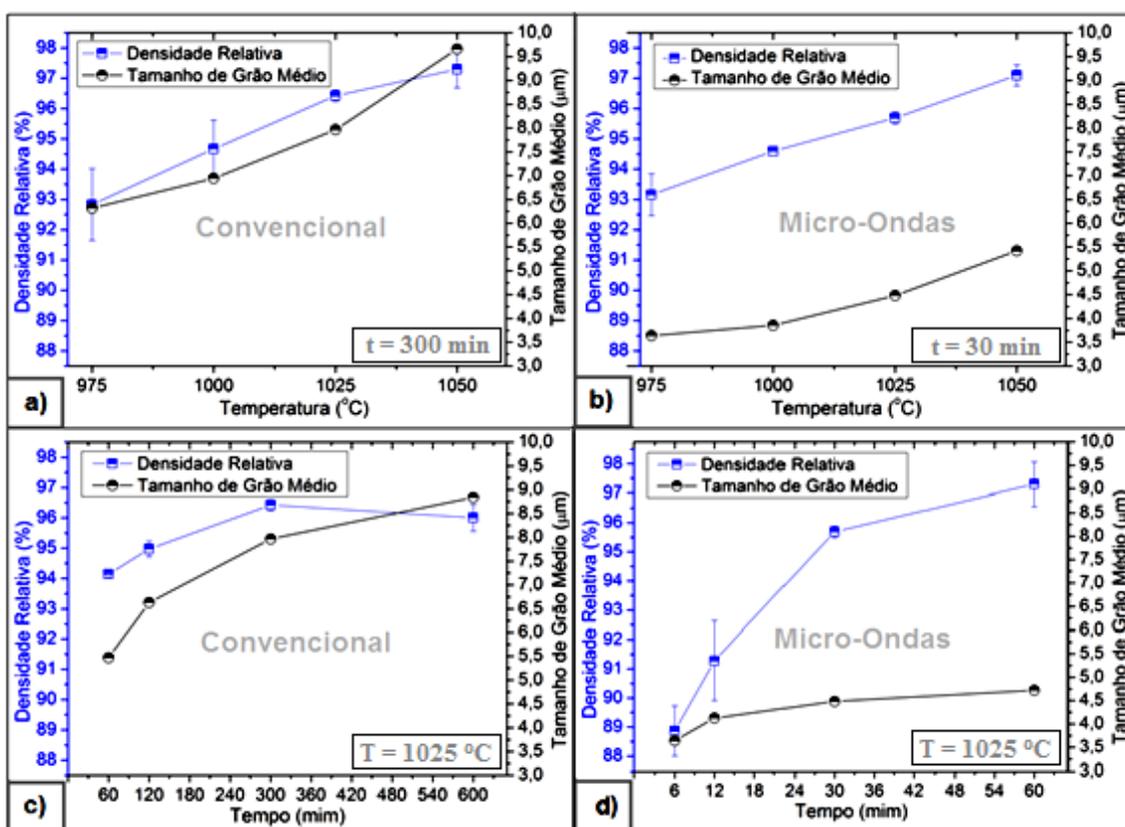


Figura 4.8 - Dependência do tamanho de grão e da densidade relativa: com a temperatura em (a) aquecimento convencional e (b) aquecimento em micro-ondas; e com o tempo de patamar em (c) aquecimento convencional e (d) aquecimento em micro-ondas.

A diferença de tamanho de grão entre as amostras sinterizadas convencionalmente e em micro-ondas fica evidente quando as microestruturas de ambas são comparadas. Utilizou-se como critério comparar amostras de densidade relativas aproximadas. A Figura 4.9 mostra quatro micrografias

ópticas sob magnificação de 1.000 vezes correspondente as amostras C1000-300 (Figura 4.9 a), M1000-30 (Figura 4.9 b), C1050-300 (Figura 4.9 c) e M1025-60 (Figura 4.9 d).

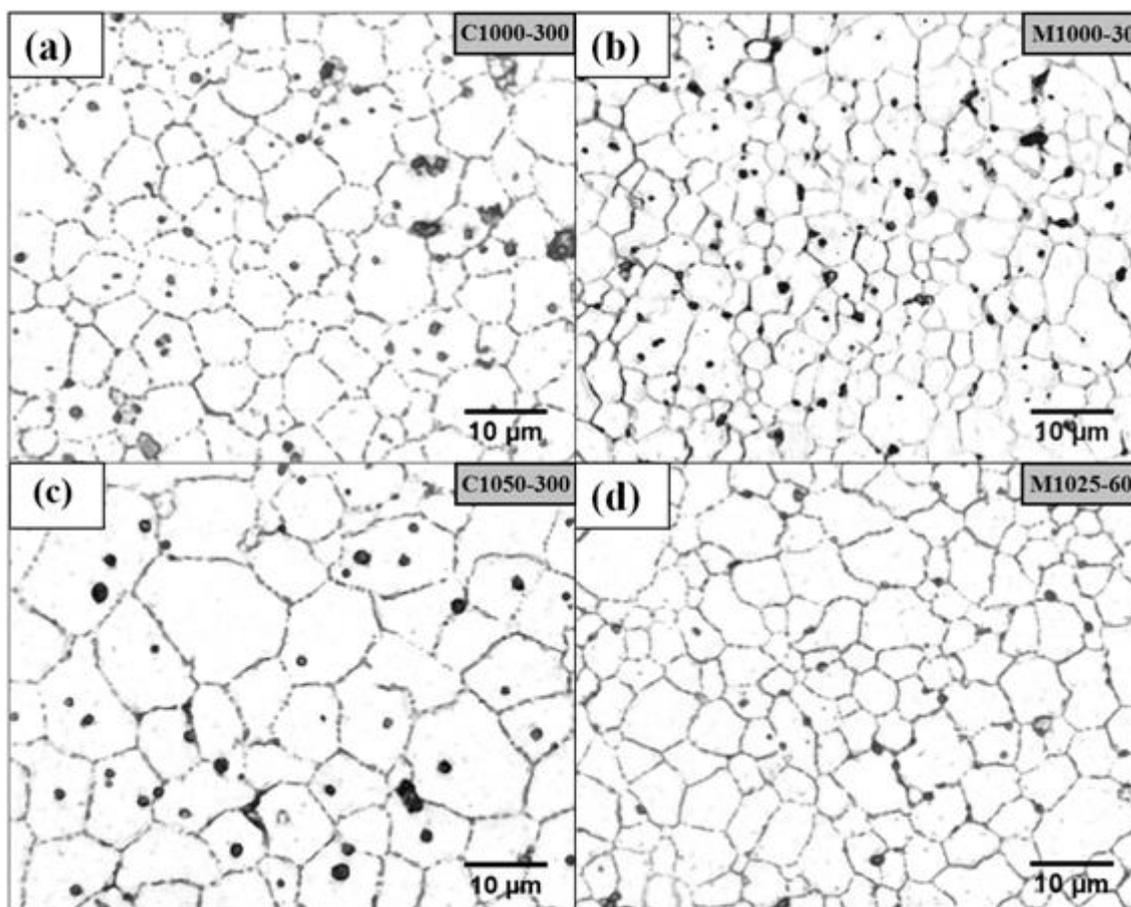


Figura 4.9 - Micrografias ópticas sob magnificação de 1.000 vezes das amostras sinterizadas nas condições: (a) C1000-300, (b) M1000-30, (c) C1050-300 e (d) M1025-60.

As amostras C1000-300 e M1000-30 apresentaram densidade relativa média de 94,7 e 94,6% respectivamente. Comparando as micrografias destas amostras (Figura 4.9a e Figura 4.9b) pode ser visto nitidamente o efeito da sinterização por micro-ondas no controle da microestrutura final da fase BSCF. Os tamanhos médios de grão da amostra C1000-300 e M1000-30 foram de 6,94 e 3,85 $\mu\text{m}$ , respectivamente. Neste caso, como a temperatura de sinterização é a mesma, o tempo e o tipo de aquecimento utilizado se tornam as únicas variáveis. Sendo assim, a sinterização por micro-ondas mostrou ter uma taxa de

densificação muito maior, atingindo a mesma densidade relativa com 10% do tempo de patamar usado na sinterização convencional. A redução de tamanho de grão na sinterização por micro-ondas pode ser atribuída ao menor tempo de patamar. O mesmo pode ser constatado quando se comparam as amostras C1050-300 e M1025-60 com densidades relativas média de 97,3% e tamanhos médios de grão de 9,66 e 4,72 $\mu\text{m}$ , respectivamente.

A microestrutura das amostras C1050-300 e M1025-60 também foram avaliadas por MEV. As Figuras 4.10 e 4.11 mostram as micrografias sob magnificação de 8.000 vezes obtidas por MEV das amostras C1050-300 e M1025-60, respectivamente.

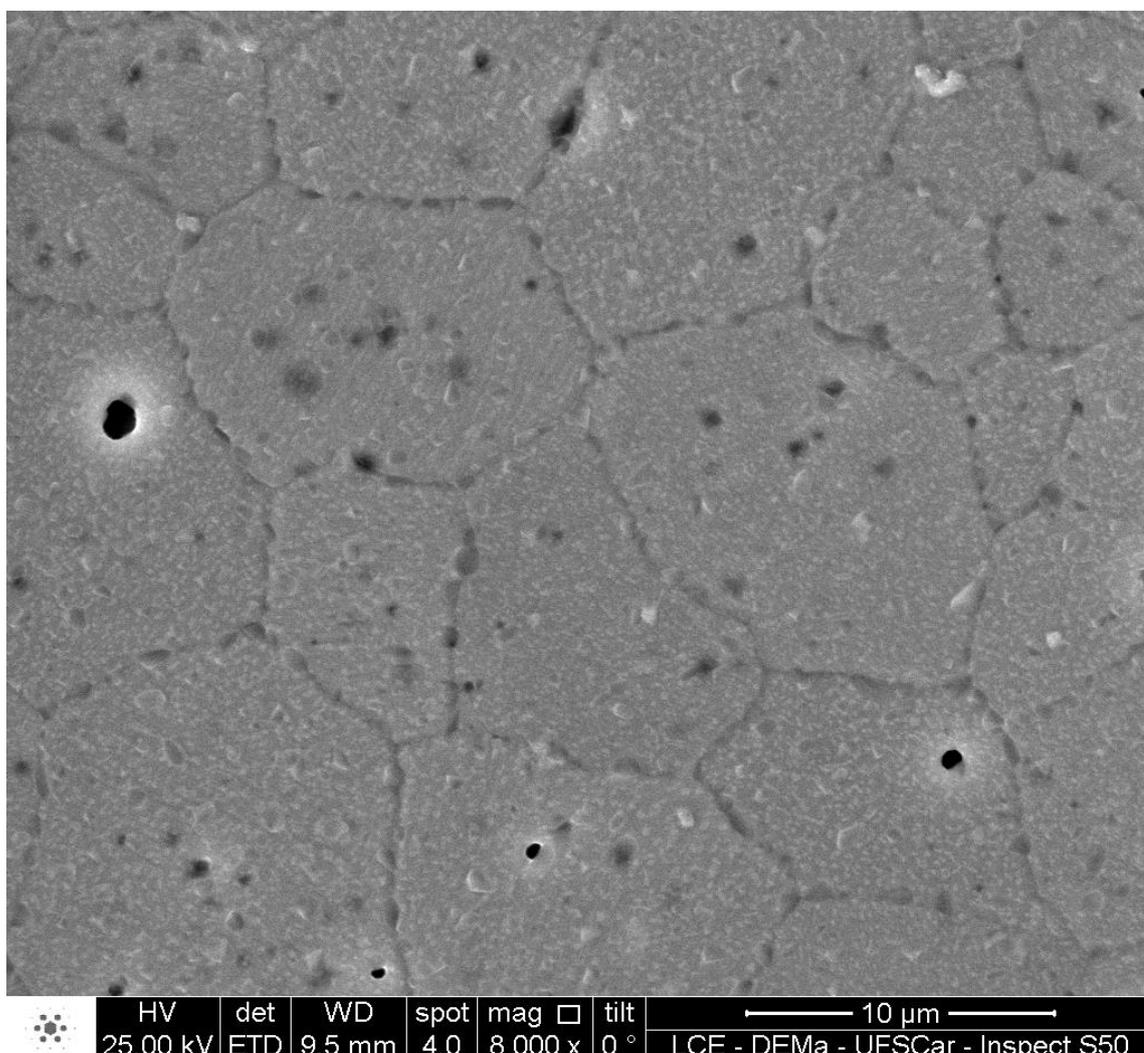


Figura 4.10 – Micrografia da amostra C1050-300 obtida por MEV sob magnificação de 8.000 vezes.

As micrografias de MEV apresentadas na Figura 4.10 e Figura 4.11 mostraram uma boa densificação da fase BSCF. Além disso, pode ser visto que a amostra C1050-300 (Figura 4.10) apresenta grãos de tamanhos próximos aos 10  $\mu\text{m}$ , enquanto a amostra M1025-60 apresenta grãos de tamanhos por volta de 5  $\mu\text{m}$ .

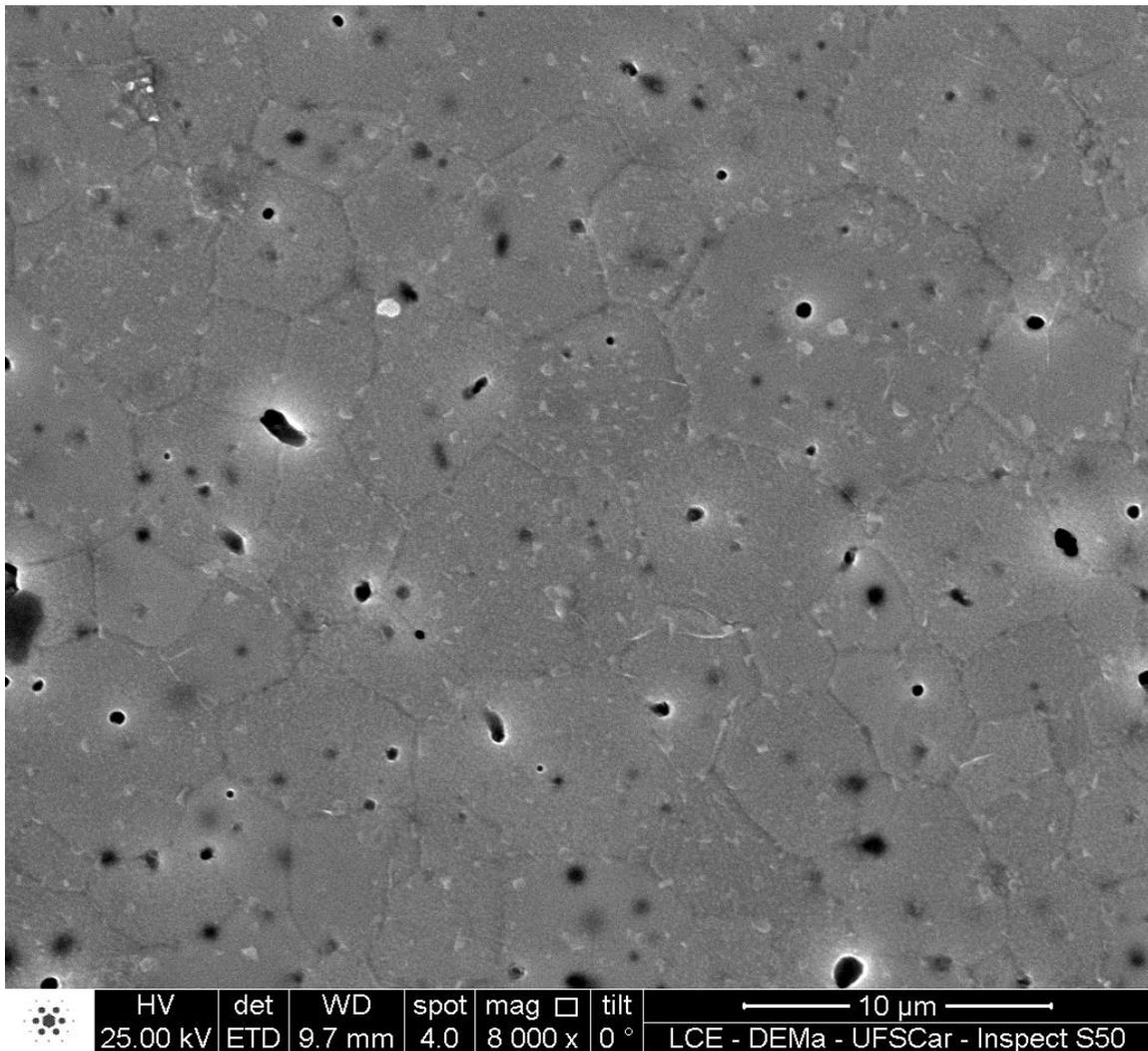


Figura 4.11 - Micrografia da amostra M1025-60 obtida por MEV sob magnificação de 8.000 vezes.

A superfície de fratura das amostras C1050-300 e M1025-60 também foram avaliadas por MEV sob magnificação de 16.000 vezes e são apresentadas na Figura 4.12 e Figura 4.13 respectivamente.

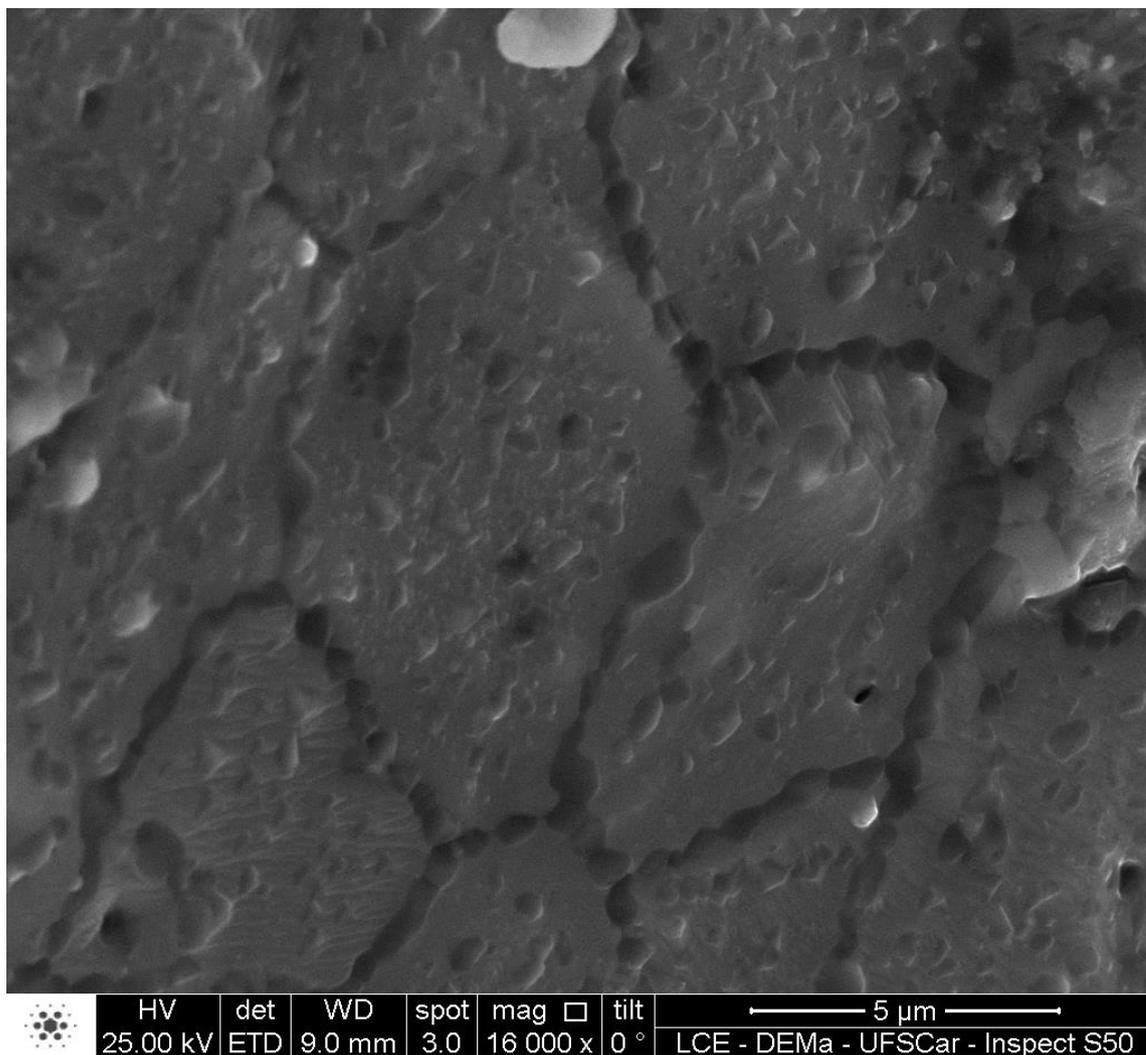


Figura 4.12 - Micrografia da superfície de fratura da amostra C1050-300 obtida por MEV sob magnificação de 16.000 vezes.

Mais uma vez, a diferença entre as microestruturas é nítida, a amostra C1050-300 (Figura 4.12) apresenta grãos muito mais desenvolvidos, inclusive em relação a sua forma, sendo muito mais regulares que os grãos vistos na amostra M1025-60 (Figura 4.13). Essas diferenças microestruturais entre as amostras C1050-300 e a amostra M1025-60 podem ser justificadas pelo menor tempo de patamar e menor temperatura utilizada na sinterização por micro-ondas.

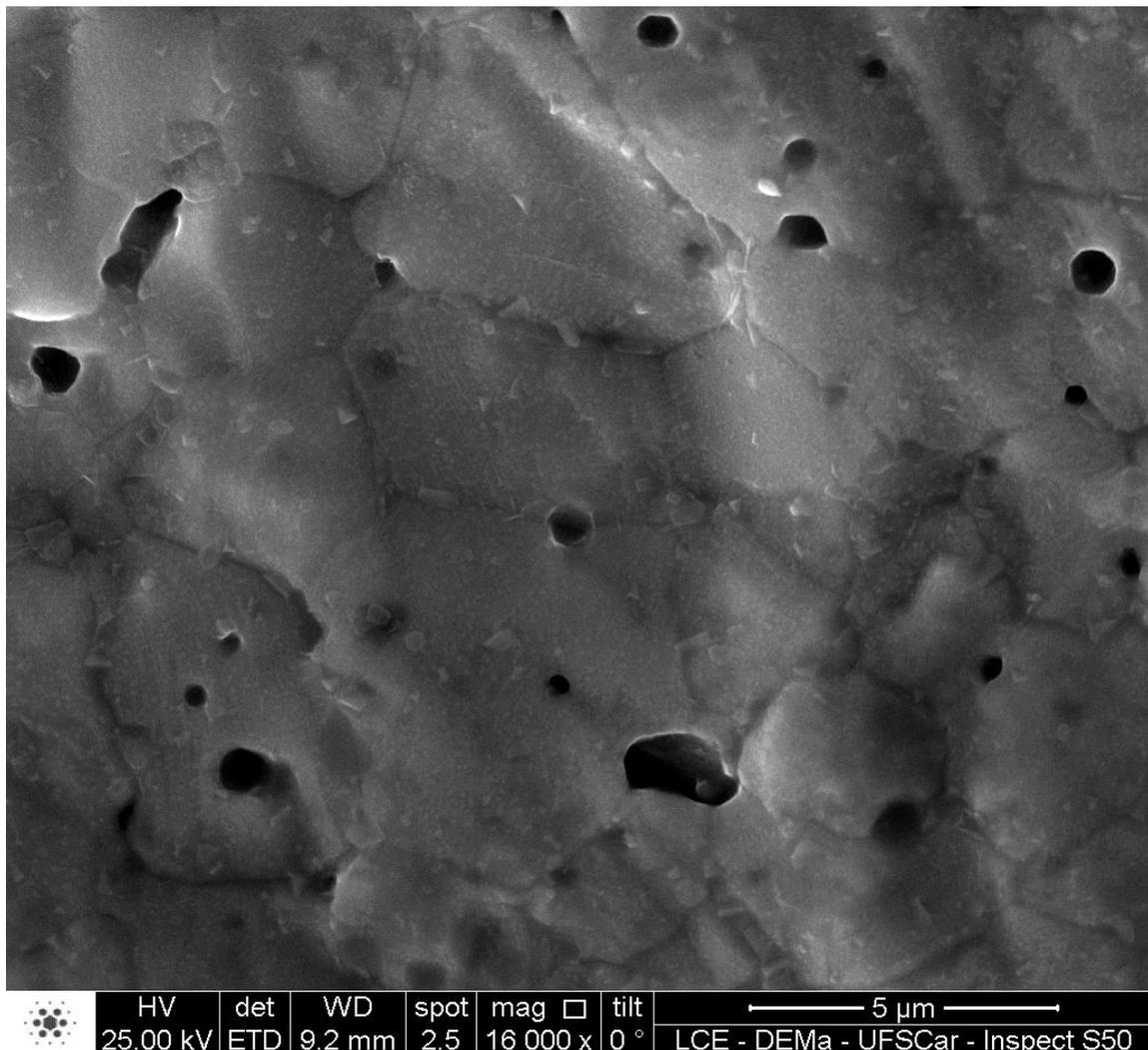


Figura 4.13 - Micrografia da superfície de fratura da amostra M1025-60 obtida por MEV sob magnificação de 16.000 vezes.

Outra vantagem observada na sinterização por micro-ondas, além de reter o tamanho de grão, é que o uso da técnica resultou em uma distribuição de tamanho de grãos mais estreita comparativamente a sinterização convencional. A Figura 4.14 apresenta as curvas de distribuição de tamanho de grãos para cada uma das microestruturas apresentadas na Figura 4.9. Esse fato foi observado tanto em temperaturas e tempos mais baixos (Figura 4.10a e Figura 4.10b) quanto em temperaturas e tempos mais elevados (Figura 4.10c e Figura 4.10d). Essa diferença na distribuição de tamanho de grãos pode ser quantitativamente observada pelo desvio padrão da média de cada curva de distribuição. As amostras C1000-300 e M1000-30 apresentaram desvio padrão

da média de 2,30 e 1,09 $\mu\text{m}$ , enquanto as amostras C1050-300 e M1025-60 apresentaram desvio padrão de 3,30 e 1,57 $\mu\text{m}$ , respectivamente. Esses resultados apontam que a sinterização por micro-ondas pode resultar em uma microestrutura mais homogênea em termos de distribuição e tamanho de grão, o que geralmente conduz a melhores propriedades funcionais.

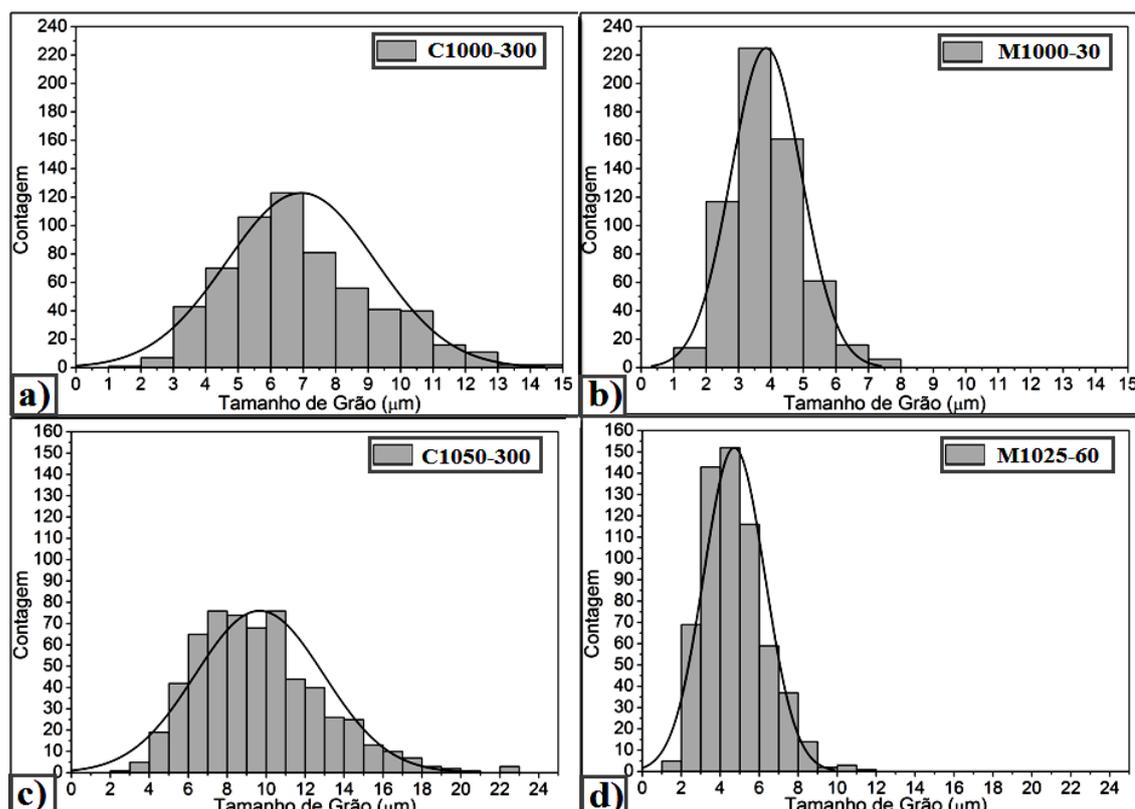


Figura 4.14 - Distribuição de tamanho de grão para as amostras sinterizadas nas condições: (a) C1000-300, (b) M1000-30, (c) C1050-300 e (d) M1025-60.

#### 4.2.2 Caracterização Mecânica

Como discutido anteriormente, as propriedades mecânicas da perovskita BSCF são de extrema importância para aplicação em membranas de separação de oxigênio. Sendo assim, o principal objetivo da caracterização mecânica das amostras BSCF sinterizadas é o de avaliar a influência das condições de sinterização nas propriedades mecânicas deste material.

A resistência à tração das amostras sinterizadas foi determinada a partir das curvas carga de compressão versus deformação fornecidas pelo *software*

*Blue Hill*. A carga máxima suportada por cada amostra foi relacionada com suas dimensões de acordo com a Equação 3.8. A Tabela 4.5 mostra a resistência à tração determinada por compressão diametral para amostras sinterizadas em diferentes condições, bem como o desvio padrão da média.

Tabela 4.5 – Resistência à tração estimada pelo ensaio de compressão diametral e seu respectivo desvio padrão, para amostras sinterizadas em diferentes condições.

<b>Amostra</b>	<b>Resistência à Tração (MPa)</b>	<b>Desvio Padrão (MPa)</b>
<b>C1000-300</b>	17,14	1,65
<b>M1000-30</b>	16,87	2,52
<b>C1050-300</b>	12,98	2,47
<b>M1025-60</b>	21,44	3,93

Comparando as amostras C1000-300 e M1000-30, que apresentaram densidades relativas equivalentes (94,7%) e uma diferença de tamanho de grão médio de 44,5%, pode ser visto que estas apresentaram também valores resistência à tração muito próximos e equivalentes, dentro do desvio padrão da média. A princípio, esse resultado sugere que não houve influência do tamanho médio de grão e a resistência à tração das amostras. Por outro lado, comparando as amostras C1050-300 e M1025-60, também com os mesmos valores de densidade relativa (97,3%) e com uma diferença de tamanho de grão médio de 51,1%, pode ser constatada uma diferença significativa de resistência a tração. A amostra M1025-60, sinterizada em micro-ondas, apresentou uma resistência média 65% maior que a amostra C1050-300, sugerindo uma forte dependência da resistência a tração com o tamanho de grão médio.

A explicação mais plausível para essa diferença de comportamento pode estar na diferença de densidade relativa entre as amostras C1000-300 e M1000-30 (94,7%) e as amostras C1050-300 e M1025-60 (97,3%). No caso das amostras C1000-300 e M1000-30 a maior porosidade (>5%) pode ter sido determinante na resistência a tração dessas amostras, fazendo com que o tamanho de grão não exerça influência sobre a mesma. No caso das amostras

C1050-300 e M1025-60 que possuem maior densidade relativa, a menor porosidade (<3%) teve menor influência nas propriedades mecânicas fazendo com que a diferença de tamanho de grão entre as amostras fosse determinante na resistência a tração das mesmas.

Assim como os ensaios de compressão diametral, as amostras escolhidas para o ensaio de dureza Vickers foram as amostras: C1000-300, M1000-30, C1050-300 e M1025-60. Os resultados de dureza Vickers variaram ligeiramente de uma condição de sinterização para outra. A Figura 4.15 mostra micrografias ópticas das impressões Vickers feitas para medida de dureza Vickers, para as quatro condições selecionadas.

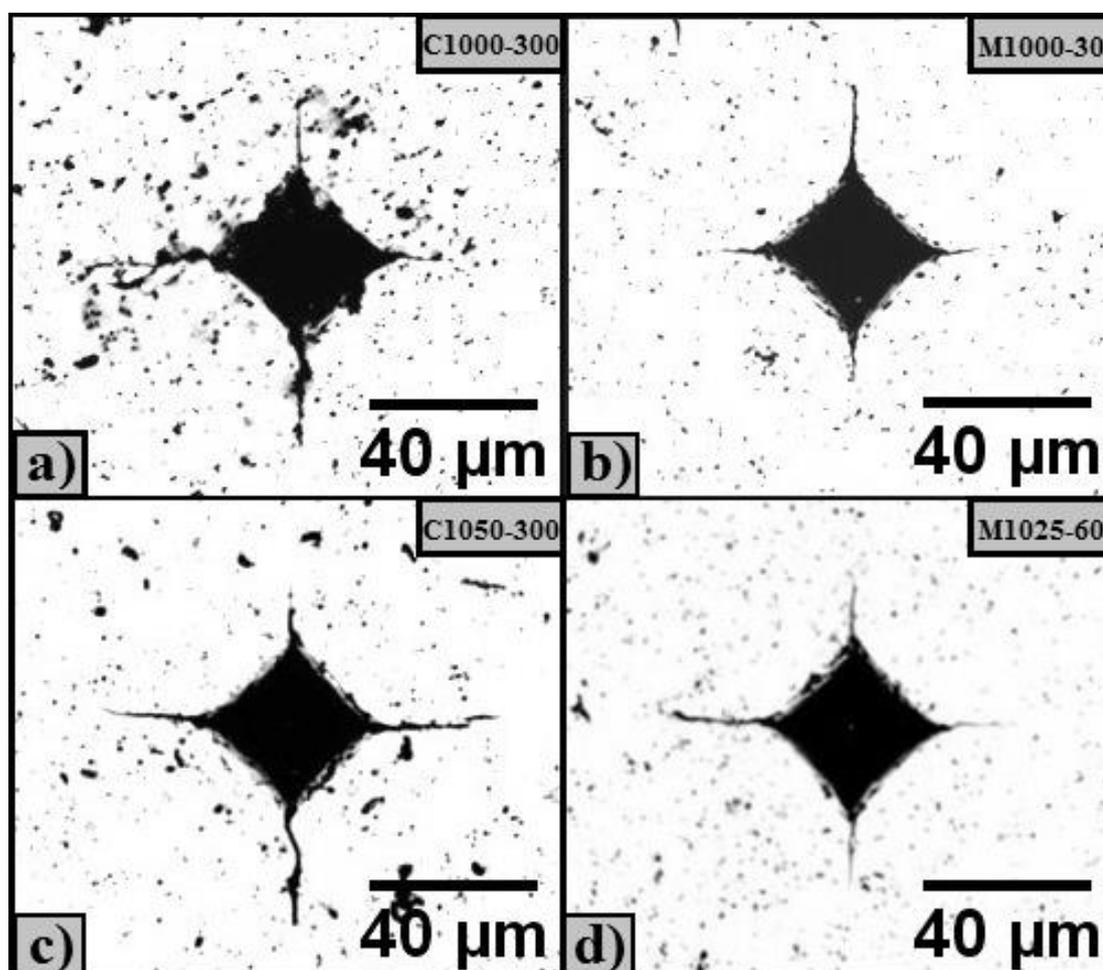


Figura 4.15 –Micrografias ópticas das impressões Vickers realizadas nas amostras: (a) C1000-300, (b) M1000-30, (c) C1050-300 e (d) M1025-60.

Apesar das diferenças nas dimensões das impressões Vickers não serem facilmente percebidas sem as réguas de medição micrométricas, o principal fato a ser observado, é que as impressões feitas nas amostras sinterizadas em micro-ondas (Figura 4.15b e Figura 4.15d) apresentaram em geral uma menor propagação da trinca causada pela indentação.

A Tabela 4.6 apresenta os valores médios de dureza Vickers em unidade de dureza Vickers (HV) e unidade de resistência mecânica (GPa), para as condições de sinterização C1000-300, M1000-30, C1050-300 e M1025-60.

Tabela 4.6 - Dureza Vickers para amostras C1000-300, M1000-30, C1050-300 e M1025-60.

<b>Amostra</b>	<b>Dureza Vickers (HV)</b>	<b>Dureza (GPa)</b>
<b>C1000-300</b>	$590 \pm 7$	$5,79 \pm 0,07$
<b>M1000-30</b>	$622 \pm 8$	$6,10 \pm 0,08$
<b>C1050-300</b>	$550 \pm 13$	$5,40 \pm 0,13$
<b>M1025-60</b>	$606 \pm 4$	$5,94 \pm 0,04$

Os resultados de dureza demonstraram que as amostras sinterizadas em micro-ondas apresentam uma maior resistência a deformação superficial ainda que esta diferença seja pequena. Comparando as amostras de acordo com suas densidades relativas, C1000-300 com M1000-30 e C1050-300 com M1025-60, a diferença de dureza é de aproximadamente 5 e 10%, respectivamente. Mesmo quando se considera o erro padrão das medidas, as amostras sinterizadas em micro-ondas ainda apresentam uma dureza ligeiramente maior. Os resultados de dureza Vickers encontrados neste trabalho (5,4 – 6,1 GPa) também foram maiores do que os resultados encontrados em outro trabalho (4,5 – 4,7 GPa) [39].

### 4.2.3 Caracterização Elétrica

As medidas elétricas para a célula de impedância Pt/BSCF/Pt foram conduzidas na faixa de temperatura de 50 a 600°C em intervalos de temperatura de 50°C. Os espectros de impedância obtidos apresentaram um comportamento típico de um material condutor, em que nenhuma capacitância está associada. Sendo assim, somente a resistência elétrica das pastilhas foram obtidas das medidas de espectroscopia para a montagem Pt/BSCF/Pt. Para o cálculo da condutividade elétrica utilizou-se a resistência elétrica obtida em baixas frequências ( $10^0 - 10^1$ Hz). Como citado anteriormente, a coexistência de pares elétron-buraco e de vacâncias de oxigênio na perovskita BSCF leva ao desenvolvimento de condutividade iônica e eletrônica nesse material. Contudo, em geral, a condutividade iônica é muito menor que a condutividade eletrônica, principalmente em temperaturas menores que 600°C. Assim, a condutividade elétrica medida pode ser atribuída somente à contribuição eletrônica [33, 73]. A Figura 4.16 mostra a dependência da condutividade elétrica com a temperatura para as amostras C1000-300, M1000-30, C1050-300 e M1025-60.

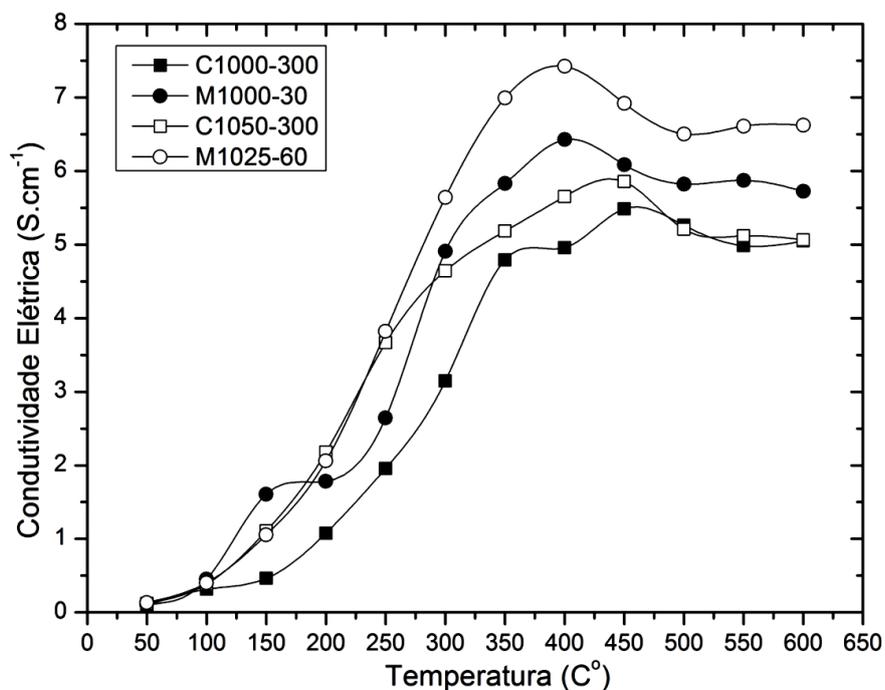


Figura 4.16 – Dependência da condutividade elétrica com a temperatura para as amostras: (a) C1000-300, (b) M1000-30, (c) C1050-300 e (d) M1025-60.

De uma forma geral, a dependência da condutividade elétrica ou com a temperatura demonstrou um comportamento similar entre as quatro amostras estudadas. A condutividade elétrica aumenta com a temperatura até a temperatura de 400°C para as amostras sinterizadas em micro-ondas (M1000-30 e M1025-60) e até 450°C (C1000-300 e C1050-300) para as amostras sinterizadas convencionalmente. A partir dessa temperatura a condutividade elétrica diminui sensivelmente. Esse mesmo comportamento foi relatado em um estudo que avalia a influência da proporção Ba/Sr na perovskita BSCF. Para a proporção Ba/Sr=1 (mesma composição utilizada no presente trabalho) a temperatura de máxima condutividade encontrada foi de 475 °C [73].

A explicação para esse comportamento já foi proposta. Abaixo da temperatura de máxima condutividade, o comportamento da condutividade elétrica é dominado pela contribuição eletrônica atribuída a um pequeno *polaron* tipo-p que se propaga pela rede por mecanismo *hopping* ( $B^{+n} - O - B^{+(n+1)}$ ). Acima da temperatura de condutividade máxima, quando a condutividade começa a cair, o comportamento é explicado pelo aumento da concentração de vacâncias que são geradas de acordo com a reação de defeitos da Equação 4.1. Assim, o aumento da concentração de vacâncias gera elétrons que aniquilam buracos diminuindo a contribuição da condutividade eletrônica do tipo-p na condutividade elétrica [73].



Comparativamente, as amostras sinterizadas em micro-ondas apresentaram condutividade elétrica ligeiramente maior que as amostras sinterizadas convencionalmente. Utilizando a densidade relativa das amostras como critério de comparação, a amostra M1000-30 apresentou condutividade máxima de 6,43 S.cm<sup>-1</sup> enquanto a amostra C1000-300 apresentou 5,47 S.cm<sup>-1</sup> (~17%). Da mesma forma, a amostra M1025-60 apresentou condutividade máxima de 7,42 S.cm<sup>-1</sup>, enquanto a amostra C1050-300 apresentou 5,86 S.cm<sup>-1</sup> (~27%). Os valores de condutividade encontrados foram muito inferiores aos valores encontrados em literatura. Em trabalhos que foram realizadas medidas elétricas pelo método de quatro pontas, foram relatados valores de

condutividade elétrica em torno de  $40 \text{ S.cm}^{-1}$  [31, 73]. No entanto, apesar das diferenças encontradas nos valores de condutividade, os resultados estão em acordo com a literatura no que concerne ao aumento da condutividade elétrica em função da diminuição do tamanho de grãos da fase BSCF [33, 34].

As medidas elétricas para a célula de impedância Pt/BSCF/YZS/Pt foram conduzidas na faixa de temperatura de 550 a 750°C em intervalos de temperatura de 50°C. Os espectros de impedância obtidos apresentaram dois semicírculos típicos da montagem Pt/BSCF/YZS/Pt, um de média frequência (MF) e outro de baixa frequência (BF). O semicírculo MF tem sido associado à transferência iônica entre o eletrodo de YSZ e o condutor misto BSCF. Por outro lado, o semicírculo BF tem sido atribuído às reações de troca superficial entre o condutor misto BSCF e o oxigênio atmosférico. Além dos dois semicírculos, é atribuída também uma resistência a altas frequências (AF), correspondente ao eletrólito usado como eletrodo bloqueante [41, 42, 72, 74]. A Figura 4.17 mostra um circuito equivalente para uma célula Pt/BSCF/YZS/Pt, em que a espessura da amostra BSCF é extremamente fina, de tal forma que a célula de impedância apresenta: *i*) capacitância química ( $C_q$ ) e resistência à troca superficial ( $R_s$ ) em baixas frequências (BF); *ii*) capacitância iônica ( $C_i$ ) e resistência iônica ( $R_i$ ) à transferência BSCF/YSZ em médias frequências (MF) e *iii*) resistência ( $R_E$ ) do eletrólito (YSZ) em altas frequências (AF).

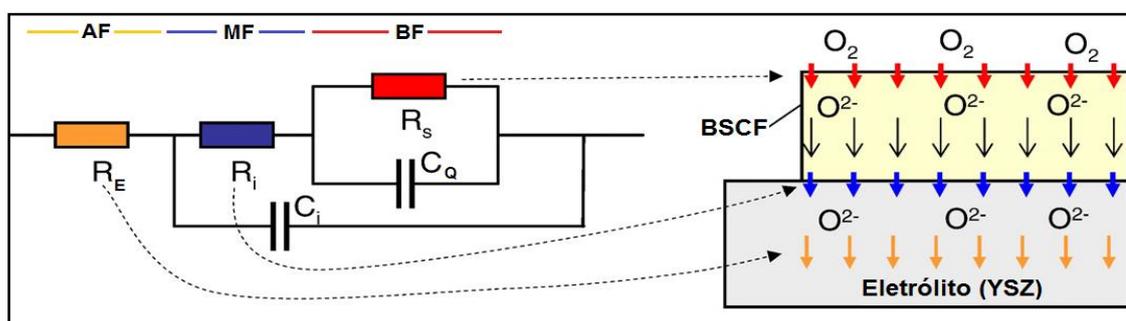


Figura 4.17 – Circuito equivalente para a célula de impedância Pt/BSCF/YZS/Pt que apresenta: *i*) capacitância química ( $C_q$ ) e resistência à troca superficial ( $R_s$ ) em BF; *ii*) capacitância iônica ( $C_i$ ) e resistência iônica ( $R_i$ ) à transferência BSCF/YSZ em MF e *iii*) resistência ( $R_E$ ) do eletrólito (YSZ) em AF [42].

Por outro lado, nos casos em que a espessura da amostra é considerável e a condução iônica através do material passa a atuar como limitante, outros elementos resistivos e capacitivos são introduzidos ao circuito da Figura 4.17. A Figura 4.18 mostra os espectros de impedância no plano complexo  $Z' \times Z''$  obtidos a temperatura de  $550^{\circ}\text{C}$  para as amostras C1000-300 e M1000-30.

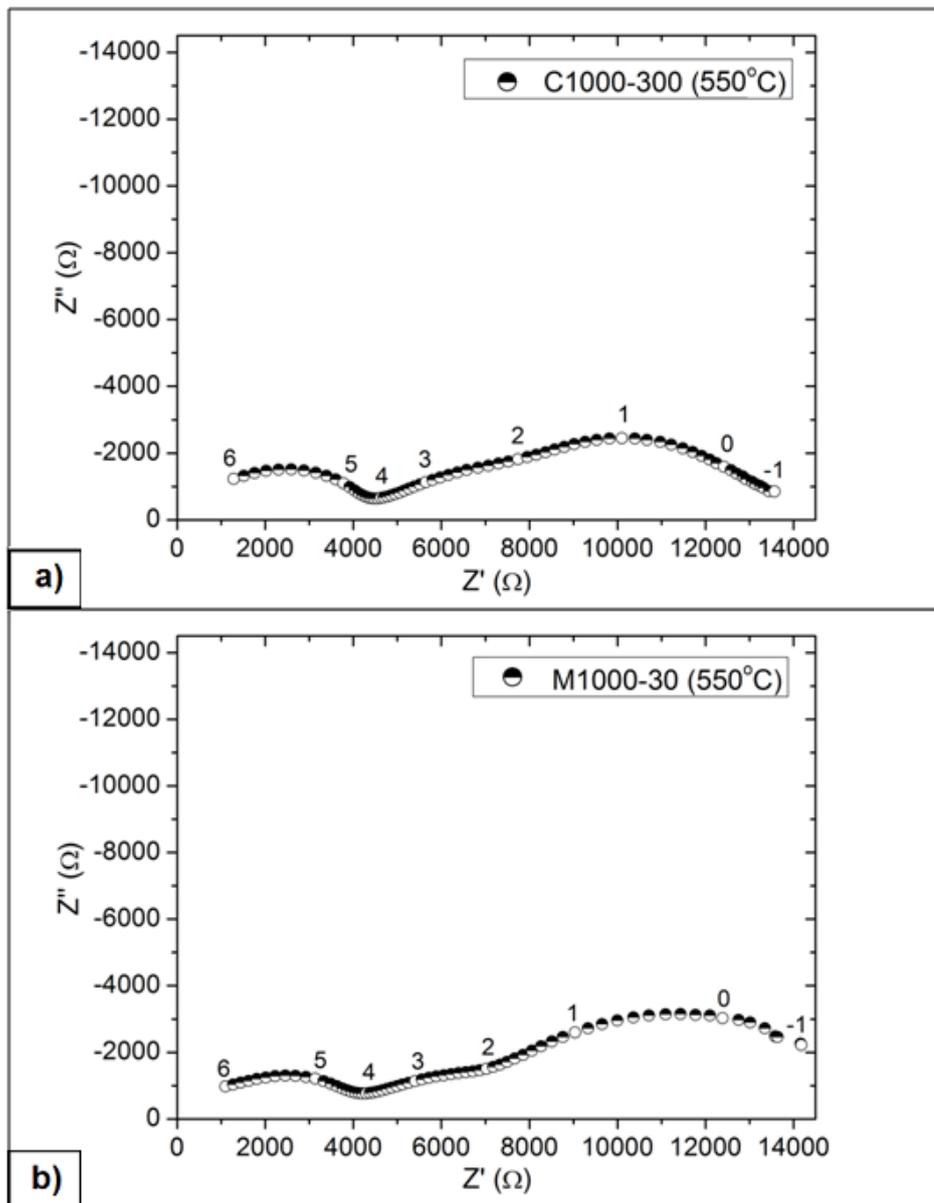


Figura 4.18 – Espectros de impedância no plano complexo  $Z' \times Z''$  obtidos a temperatura de  $550^{\circ}\text{C}$  para as amostras: (a) C1000-300 e (b) M1000-30.

Os espectros de impedância obtidos para as amostras C1000-300 (Figura 4.18a) e M1000-30 (Figura 4.18b) tiveram uma grande similaridade e apresentaram além do semicírculo MF e BF, um semicírculo em frequências intermediárias a essas. Como as amostras BSCF utilizadas nesse estudo são relativamente espessas (800 $\mu$ m) comparativamente aos filmes finos (100 nm de espessura) utilizados em outros estudos [41, 42, 74], esse semicírculo pode ser atribuído à resistência iônica total da amostra ( $R_t$ ) [72, 74].

A estimativa da resistência, capacitância e frequência de relaxação, bem como interceptos dos semicírculos MF e BF foi feita utilizando o *software Z view* por meio da função *Fitting*. A Tabela 4.7 mostra os parâmetros dos semicírculos MF e BF estimado pelo *software Z view* para os espectros de impedância das amostras C1000-300 e M1000-30 obtidos a 550°C.

Tabela 4.7 – Parâmetros estimados por intermédio do software *Z view* a partir dos espectros de impedância obtidos a temperatura de 550°C, para as amostras C1000-300 e M1000-30.

Amostra	Fenômeno Físico	Parâmetros Estimados	Valores
C1000-300	Transferência YSZ/BSCF (MF)	Intercepto de Alta Frequência ( $\Omega$ )	354,60
		Intercepto de Baixa Frequência ( $\Omega$ )	4587,80
		Frequência de Relaxação (Hz)	3,48E <sup>+05</sup>
		Resistência - $R_i$ ( $\Omega$ )	4233,20
		Capacitância - $C_i$ (F)	1,02E <sup>-10</sup>
	Troca Superficial (BF)	Intercepto de Alta Frequência ( $\Omega$ )	6487,20
		Intercepto de Baixa Frequência ( $\Omega$ )	13644,00
		Frequência de Relaxação (Hz)	10,29
		Resistência - $R_s$ ( $\Omega$ )	7156,70
		Capacitância - $C_Q$ (F)	2,01E <sup>-06</sup>
M1000-30	Transferência YSZ/BSCF (MF)	Intercepto de Alta Frequência ( $\Omega$ )	346,25
		Intercepto de Baixa Frequência ( $\Omega$ )	4572,70
		Frequência de Relaxação (Hz)	12,5E <sup>+05</sup>
		Resistência - $R_i$ ( $\Omega$ )	4226,40
		Capacitância - $C_i$ (F)	1,69E <sup>-10</sup>
	Troca Superficial (BF)	Intercepto de Alta Frequência ( $\Omega$ )	6875,10
		Intercepto de Baixa Frequência ( $\Omega$ )	15689,00
		Frequência de Relaxação (Hz)	2,21
		Resistência - $R_s$ ( $\Omega$ )	8813,80
		Capacitância - $C_Q$ (F)	7,75E <sup>-06</sup>

Consultando a Tabela 4.7 pode ser visto que a resistência iônica ( $R_i$ ) no semicírculo MF (transferência YSZ/BSCF) é praticamente a mesma para as amostras C1000-300 e M1000-30. Esse resultado era esperado uma vez que o fenômeno de transferência YSZ/BSCF é dependente, acima de tudo, do contato entre o eletrodo de YSZ e a amostra. Como os eletrodos de YSZ usados possuem a mesma área e foram lixados e polidos da mesma forma, o contato YSZ/BSCF deveria ser o mesmo para as amostras C1000-300 e M1000-30. Utilizando o fator geométrico da amostra para calcular a condutividade iônica através da interface YSZ/BSCF, obteve-se um valor de condutividade de  $6,3 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ . O valor de condutividade encontrado é quase uma ordem de magnitude maior que o valor encontrado em outro trabalho para a mesma temperatura ( $\sim 9 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ ) [41].

Ao contrário dos valores de resistência encontrados para o semicírculo MF, a diferença entre os valores de resistência a troca superficial ( $R_s$ ) para as amostras C1000-300 e M1000-30 obtidos no semicírculo BF foi considerável. A resistência a troca superficial ( $R_s$ ) da amostra C1000-300 é aproximadamente 19% menor, comparativamente a  $R_s$  obtida para a amostra M1000-30. Utilizando as dimensões da amostra para calcular a área das amostras e para normalizar  $R_s$ , obtém-se valores  $R_s$  de  $2,15 \text{ K}\Omega.\text{cm}^2$  para a amostra C1000-300 e  $2,64 \text{ K}\Omega.\text{cm}^2$  para a amostra M1000-30. Esses valores são uma ordem de magnitude maior do que o valor de  $R_s$  a  $550^\circ\text{C}$  encontrado em outro estudo ( $\sim 0,1 \text{ K}\Omega.\text{cm}^2$ ) [41]. Essa diferença, pode ser explicada pela diferença na área superficial específica das amostras medidas. Enquanto nesse estudo as amostras foram polidas para serem analisadas, no estudo citado, os autores estudam as propriedades da fase BSCF usando microeletrodos de BSCF depositados sobre um eletrodo de YSZ, resultando em uma superfície de alta rugosidade e conseqüentemente alta área superficial específica.

Através do intercepto de baixa frequência do semicírculo MF e o intercepto de alta frequência do semicírculo BF pode ser estimada a resistência do semicírculo que se encontra entre os semicírculos MF e BF, atribuída à resistência iônica total da amostra ( $R_t$ ). Utilizando os dados da Tabela 4.7 obteve-se um  $R_t$  de  $1,90 \text{ K}\Omega$  para a amostra C1000-300 e um  $R_t$  de  $2,30 \text{ K}\Omega$  para a

amostra M1000-30. A condutividade iônica da amostra ( $\sigma_i$ ) foi calculada utilizando o fator geométrico das amostras obtendo-se valores de  $1,4 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  para a amostra C1000-300 e  $1,16 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  para a amostra M1000-30, o que equivale a uma condutividade iônica 17% menor para a amostra sinterizada em micro-ondas. Esse resultado sugere que um menor tamanho de grão pode aumentar a resistência iônica da amostra, o que seria desfavorável para as propriedades de permeação. Vale ressaltar que as amostras C1000-300 e M1000-30 apresentaram a mesma densidade relativa, sendo assim, a única diferença microestrutural entre as duas amostras é o tamanho de grão. Este controle da microestrutura só foi possível pelo uso da técnica de micro-ondas. Alguns autores já têm relatando um aumento da condutividade iônica com o aumento do tamanho de grão [27, 32]. No entanto, nesses relatos, a densidade relativa das amostras varia junto com o tamanho de grão. Geralmente, o tamanho de grão é controlado pelo tempo ou temperatura de patamar. Aumentando esses parâmetros para aumentar o tamanho de grão, normalmente, culmina em um aumento da densidade relativa das amostras. A porosidade nas membranas densas é conhecida por prejudicar o processo de permeação [40]. Assim, o aumento da condutividade iônica pelo aumento do tamanho de grão acompanhado de um aumento da densidade relativa, pode ser atribuído também a menor porosidade e não somente ao tamanho de grão.

Os espectros de impedância obtidos em altas temperaturas apresentaram somente o semicírculo de BF. A Figura 4.19 mostra os espectros de impedância no plano complexo  $Z' \times Z''$  para as amostras C1000-300 e M1000-30 a temperatura de 750°C. Como a frequência de relaxação dos mecanismos tende a aumentar com o aumento da temperatura, o semicírculo MF não aparece nos espectros de impedância obtidos em alta temperatura, pois sua frequência de relaxação se encontra fora da faixa de frequências contemplada pelo equipamento.

Observando a Figura 4.19, pode ser visto que a resistência total da célula de impedância, para ambas as amostras, cai mais que uma ordem de magnitude comparativamente a resistência total observada para temperatura de 550 °C. Outro fato a ser notado, é que o semicírculo que a 550°C aparece entre os

semicírculos MF e BF, não fica evidente a 750°C. Como a definição dos semicírculos não é clara, a identificação e a estimativa dos parâmetros dos mesmos podem levar a erros de interpretação.

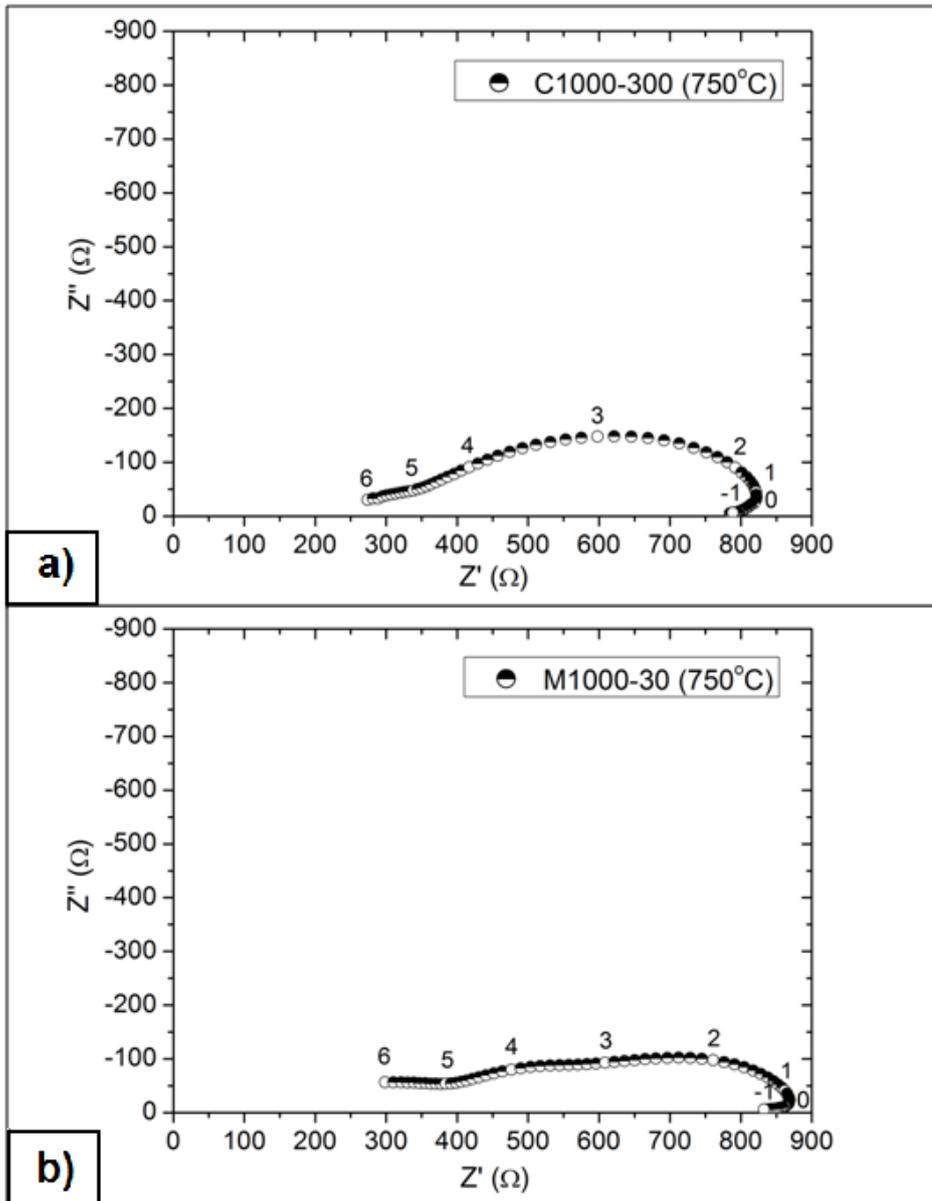


Figura 4.19 – Espectros de impedância no plano complexo  $Z' \times Z''$  obtidos a temperatura de 750°C para as amostras: (a) C1000-300 e (b) M1000-30.

### 4.3 Arquitetura Assimétrica

A deposição das suspensões por serigrafia foi feita com sucesso para todas as formulações de suspensão proposta. Em geral, as deposições

consistiram em uma camada homogênea de espessura constante. No entanto, após a etapa de sinterização, somente a formulação com 10% de grafite resultou em um revestimento catalítico que apresentou boa aderência à pastilha densa. Este fato foi constatado no momento da fratura das amostras para posterior avaliação utilizando MEV. As amostras depositadas com suspensões de formulações contendo 20 e 30% de grafite tiveram a camada destacada próxima à região de fratura. Dessa forma a caracterização microestrutural das arquiteturas assimétricas conformadas se ateve aos revestimentos obtidos com a suspensão de formulação contendo 10% de grafite.

A primeira característica observada nas arquiteturas assimétricas desenvolvidas foi a regularidade na espessura da camada do revestimento depositado. A Figura 4.20 mostra micrografias de MEV sob magnificação de 250 vezes, das duas amostras depositadas e sinterizadas, sendo uma sinterizada convencionalmente e outra em micro-ondas. Apesar das camadas depositadas apresentarem pequenas variações de espessura ao longo da extensão da membrana (Figura 4.20a e Figura 4.20b), a deposição pela técnica de serigrafia foi bem sucedida o suficiente para avaliação das demais características do revestimento depositado.

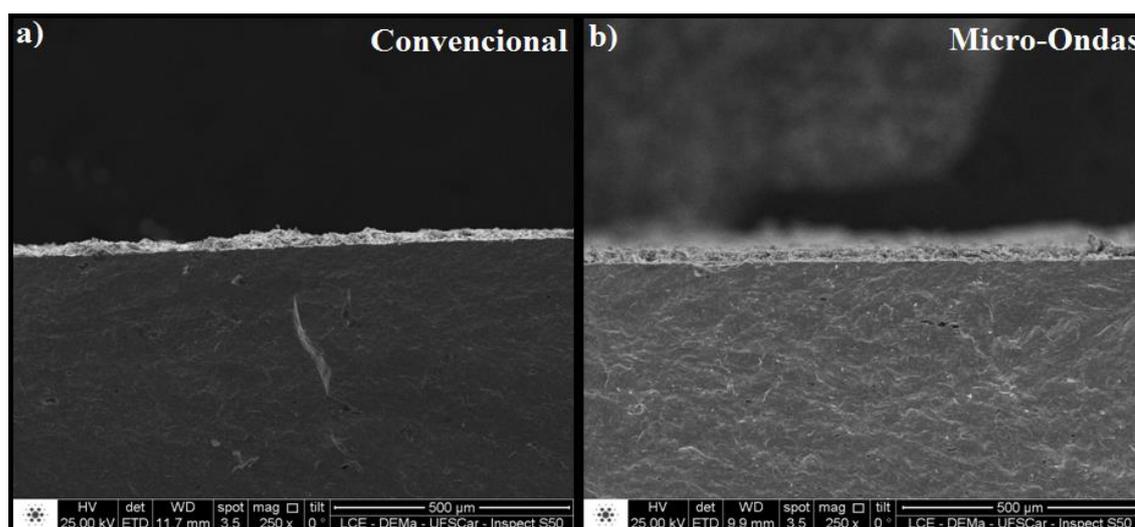


Figura 4.20 – Micrografias de MEV da membrana assimétrica BSCF sob magnificação de 250 vezes, para as amostras depositadas e sinterizadas: (a) convencionalmente e (b) em micro-ondas.

A segunda característica observada foi a aderência da camada de revestimento depositada à pastilha densa após a sinterização. A Figura 4.21 mostra micrografias de MEV sob magnificação de 2.000 vezes das amostras depositadas e sinterizadas convencionalmente e em sinterizadas em micro-ondas. A aderência da camada depositada pode ser observada tanto para o revestimento sinterizado convencionalmente (Figura 4.21a) quanto para o revestimento sinterizado em micro-ondas (Figura 4.21b). Em ambos os casos, a camada de revestimento depositado se estende até a região de fratura, evidenciando a aderência do revestimento. Além disso, também pode ser observada a espessura da camada do revestimento, que se encontra em uma faixa de 30 - 40 $\mu$ m.

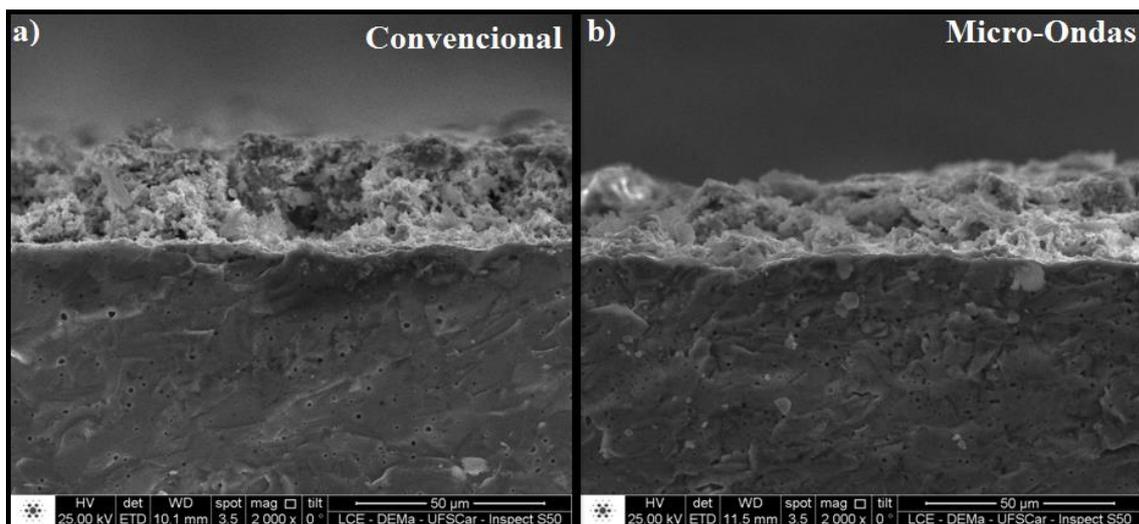


Figura 4.21 – Micrografias de MEV da membrana assimétrica BSCF sob magnificação de 2000 vezes, para as amostras depositadas e sinterizadas: (a) convencionalmente e (b) em micro-ondas.

A terceira característica a ser observada, se trata da microestrutura da camada porosa. Para tal, a avaliação por MEV foi conduzida em aumentos maiores. A Figura 4.22 e a Figura 4.23 mostram micrografias de MEV sob magnificação de 8.000 vezes, da camada de revestimento sinterizada convencionalmente e em micro-ondas, respectivamente. Comparando as micrografias da Figura 4.22 e Figura 4.23, pode ser observado que a diferença

entre as microestruturas é nítida. A amostra sinterizada convencionalmente (Figura 4.22) apresenta uma microestrutura bem desenvolvida, com aglomerados sólidos formando blocos densos (indicado por um retângulo vermelho). Por outro lado, a amostra sinterizada em micro-ondas (Figura 4.23), apresenta uma microestrutura mais aberta, menos densa, com as regiões de contato entre as partículas menos desenvolvidas e conseqüentemente de maior área superficial específica. Em alguns pontos (indicado por um retângulo vermelho), pode ser visto partículas das mesmas dimensões do pó BSCF 2 sintetizado (Figura 4.6) ligadas por “pescoços”, típicos do fenômeno de sinterização.

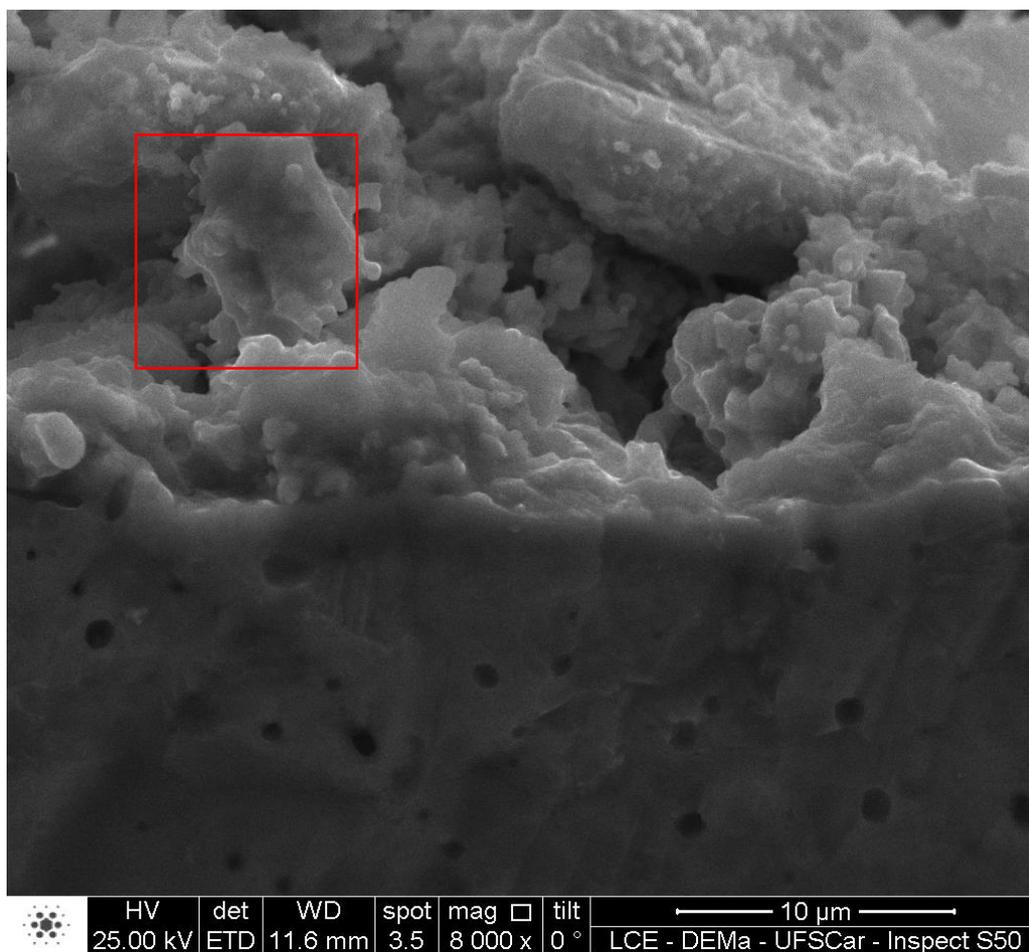


Figura 4.22 – Micrografia de MEV sob magnificação de 8.000 vezes da camada de revestimento sinterizada convencionalmente.

De acordo com a Equação 2.27 a troca superficial na superfície da membrana pode ser aumentada quando a área superficial específica que pode efetivamente participar das reações de troca superficial, é aumentada. Esse resultado sugere que a sinterização em micro-ondas pode ser útil no desenvolvimento de arquiteturas com melhores propriedades, relativas à cinética das reações de trocas superficiais que acontecem no processo de permeação de oxigênio.

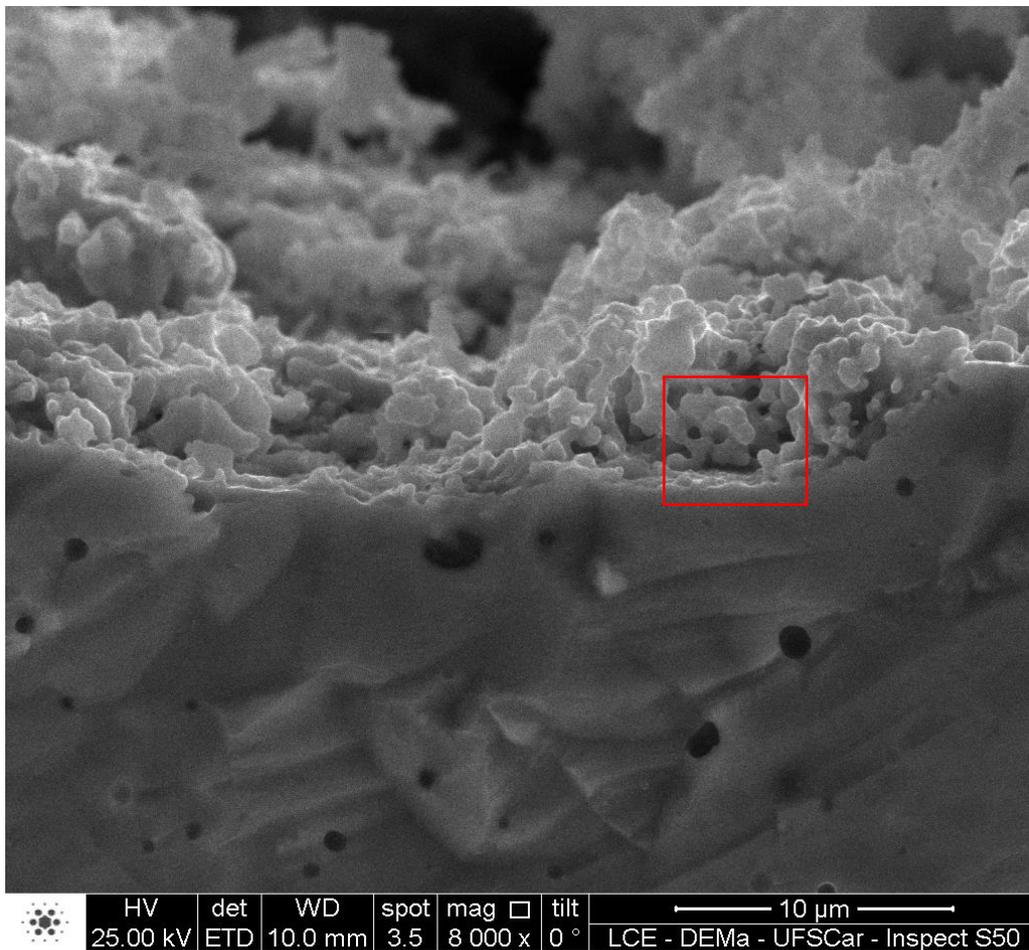


Figura 4.23 – Micrografia de MEV sob magnificação de 8.000 vezes da camada de revestimento sinterizada em micro-ondas.

## 5 CONCLUSÃO

A perovskita BSCF foi sintetizada com sucesso utilizando o método de combustão assistido em micro-ondas seguido de calcinação. O pó sintetizado apresentou um conjunto de características interessantes para o desenvolvimento de membranas de permeação de oxigênio, como: homogeneidade de fase, alta área superficial específica e tamanho de partícula submicrométrico.

Os resultados demonstraram que o pó sintetizado pode ser sinterizado a partir de 975°. A sinterização em micro-ondas se demonstrou extremamente eficiente na densificação da perovskita BSCF. Na maioria das condições de sinterização utilizadas, a sinterização em micro-ondas alcançou, com apenas 10% do tempo de processamento, a mesma densificação obtida por sinterização convencional. Esse resultado além de significar uma economia energética também produz microestruturas mais refinadas e mais homogêneas com relação a tamanho e distribuição de grão.

As propriedades mecânicas das membranas BSCF também foram melhoradas utilizando a sinterização em micro-ondas. Para membranas densas, obteve-se um aumento de dureza Vickers de 10% e um aumento de resistência à tração por compressão diametral de 65%, comparativamente a sinterização convencional. Esse resultado é importante, uma vez que uma das estratégias empregadas para aumentar o fluxo de oxigênio é a redução da camada densa até o limite em que sua resistência mecânica não seja prejudicada. Assim, um aumento da resistência mecânica da membrana permite o desenvolvimento de camadas densas mais finas o que pode significar um aumento no fluxo de oxigênio permeado através da membrana.

Com relação as propriedades elétricas, a dependência da condutividade eletrônica com a temperatura mostrou que a condutividade eletrônica atinge seu valor máximo na faixa de temperatura de 400 a 450°C. Em adição, as amostras sinterizadas em micro-ondas também apresentaram condutividade eletrônica superior às amostras sinterizadas convencionalmente. Por outro lado, avaliando a condutividade iônica isoladamente, foi constatado que a amostra sinterizada convencionalmente apresentou uma condutividade iônica superior à da amostra sinterizada em micro-ondas.

O uso da sinterização em micro-ondas no desenvolvimento de uma arquitetura assimétrica também apresentou resultados interessantes. O revestimento catalítico depositado mostrou boa adesão à membrana densa. Em adição, a camada de revestimento sinterizada em micro-ondas apresentou uma microestrutura mais refinada, comparativamente a camada de revestimento sinterizada convencionalmente. Uma microestrutura mais fina aumenta a área superficial específica do revestimento, aumentando a área disponível para as reações de troca superficial. Nos casos em que o fluxo de oxigênio é limitado pelas reações de troca superficial, essa diferença de microestrutura da camada de revestimento deve levar a um aumento do fluxo de oxigênio através da membrana.

## 6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a influência da microestrutura da camada densa na permeabilidade ao oxigênio utilizando uma célula de permeação.

- Avaliar a influência da microestrutura da camada densa na espessura crítica  $L_c$  a partir de medidas de permeabilidade.

- Conformar membranas de arquitetura assimétrica utilizando diferentes métodos de conformação e diferentes espessuras de camada.

- Sinterizar diferentes arquiteturas em micro-ondas e estimar a área superficial específica de cada membrana utilizando análise de área superficial específica pelo o método B.E.T ou utilizando porosimetria por intrusão de mercúrio.

- Avaliar a permeabilidade ao oxigênio de membranas assimétricas sinterizadas em micro-ondas com diferentes espessuras e área superficial específica, utilizando célula de permeação.



## 7 REFERÊNCIAS

- [1] S.S. Hashim, A.R. Mohamed, S. Bhatia, "Oxygen separation from air using ceramic-based membrane technology," ***Renewable and Sustainable Energy Reviews***, vol. 15, p. 1284–1293, 2011.
- [2] S.M. Hashim, A.R. Mohamed, S. Bhatia, "Current status of ceramic-based membranes for oxygen separation from air," ***Advances in Colloid and Interface Science***, vol. 160, pp. 88-100, 2010.
- [3] T. Burdyny, H. Struchtrup, "Hybrid membrane/cryogenic separation of oxygen from air for use in the," ***Energy***, vol. 35 , p. 1884–1897, 2010.
- [4] L.V. Van der Ham, S. Kjelstrup, "Exergy analysis of two cryogenic air separation processes," ***Energy*** , vol. 35 , pp. 4731-4739, 2010.
- [5] W.F. Castle, "Air separation and liquefaction: Recent developments and prospects for the beginning of the new millennium," ***International Journal of Refrigeration***, vol. 25, pp. 158-172, 2002.
- [6] A.R. Smith, J. Klosek, "A review of air separation technologies and their integration with energy conversion processes," ***Fuel Processing Technology***, vol. 70, pp. 115-134, 2001.
- [7] S. Baumann, W.A. Meulenber, H.P. Buchkremer, "Manufacturing strategies for asymmetric ceramic membranes for efficient separation of oxygen from air," ***Journal of the European Ceramic Society***, vol. 33, pp. 1251-1261, 2013.
- [8] R.R. Bhave, ***Book Review: Inorganic membranes - synthesis, characteristics and applications***, vol. 166, New York: Van Nostrand Reinhold, 1991, p. 163–169.
- [9] J. Sunarso, S. Baumann, J.M. Serra, W.A. Meulenber, S. Liu, Y.S. Lin, J.C.D. Costa, "Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation," ***Journal of Membrane Science*** 320, vol. 320, pp. 13-41, 2008.

- [10] X. Chang, C. Zhang, Y. He, X. Dong, W. Jin, N. Xu, "A Comparative Study of the Performance of Symmetric and Asymmetric Mixed-conducting Membranes," **Chinese Journal of Chemical Engineering**, vol. 17, pp. 562-570, 2009.
- [11] Q. Jiang, S. Faraji, K.J. Nordheden, S.M. Stagg-Williams, "CO<sub>2</sub> reforming reaction assisted with oxygen permeable Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> ceramic membranes," **Journal of Membrane Science**, vol. 368, pp. 69-77, 2011.
- [12] V.V. Zyryanov, V.A. Sadykov, N.F. Uvarov, G.M. Alikina, A.I. Lukashevich, S. Neophytides, J.M. Criado, "Mechanosynthesis of complex oxides with fluorite and perovskite-related structures and their sintering into nanocomposites with mixed ionic–electronic conductivity," **Solid State Ionics** 176 (2005) 2813–2818, vol. 176, pp. 2813-2818, 2005.
- [13] D.P. Fagg, A.L. Shaula, V.V. Kharton, J.R. Frade, "High oxygen permeability in fluorite-type Ce<sub>0.8</sub>Pr<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> via the use of sintering aids," **Journal of Membrane Science**, vol. 299, pp. 1-7, 2007.
- [14] Q. Jiang, K. J. Nordheden, S. M. Stagg-Williams, "Oxygen permeation study and improvement of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskite ceramic membranes," **Journal of Membrane Science**, vol. 369, p. 174–181, 2011.
- [15] A. Julian, E. Juste, P.M. Geffroy, V. Coudert, S. Degot, P. Del Gallo, N. Richet, T. Chartier, "Elaboration of La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>O<sub>3-δ</sub> / La<sub>0.8</sub>M<sub>0.2</sub>FeO<sub>3-δ</sub> (M= Ca, Sr and Ba) asymmetric membranes by tape-casting and co-firing," **Journal of Membrane Science**, vol. 333, pp. 132-140, 2009.
- [16] W. Kingery, **Physical Ceramic**, London: WTF, 1950.
- [17] M.N. Rahaman, **Ceramic processing and sintering**, New York: Taylor e Francis, 2003.
- [18] C.B. Carte, M.G. Norton, **Ceramic Materials: Science and Engineering**, New York: Springer, 2007.
- [19] J. Shakelford, **Science and Engineering**, Chigago: Adventure, 2001.

- [20] C. Li, K.C. Kwan Soh, P. Wu, "Formability of  $ABO_3$  perovskites," ***Journal of Alloys and Compounds***, vol. 372, pp. 40-48, 2004.
- [21] W. Zhou, R. Ran, Z. Shao, "Progress in understanding and development of  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  based cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells: A review," ***Journal of Power Sources***, vol. 192, pp. 231-246, 2009.
- [22] S. Baumann, F. Schulze-Küppers, S. Roitsch, M. Betz, M. Zwick, E.M. Pfaff, W.A. Meulenberg, J. Mayer, D. Stöver, "Influence of sintering conditions on microstructure and oxygen permeation of  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  (BSCF) oxygen transport membranes," ***Journal of Membrane Science***, vol. 359, pp. 102-109, 2010.
- [23] C. Niedrig, S. Taufal, M. Burrie, W. Menesklou, S.F. Wagner, S. Baumann, E. Ivers-Tiffée, "Thermal stability of the cubic phase in  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  (BSCF)," ***Solid State Ionics***, vol. 197, pp. 25-31, 2011.
- [24] K. Wiik, S. Aasland, H.L. Hansen, I.L. Tangen, R. Odegard, "Oxygen permeation in the system  $SrFeO_{3-x} - SrCoO_{3-y}$ ," ***Solid State Ionics***, Vols. 152-153, pp. 675-680, 2002.
- [25] Y. Teraoka, H.M. Zhang, K. Okamoto, N. Yamazoe, "Mixed Ionic - Electronic Conductivity of  $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  Perovskite-Type Oxides," ***Materials Research***, vol. 23, pp. 51-58, 1988.
- [26] Z. Shao, W. Yang, Y. Cong, H. Dong, J. Tong, G. Xiong, "Investigation of the permeation behavior and stability of a  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  oxygen membrane," ***Journal of Membrane Science***, vol. 172, pp. 177-188, 2000.
- [27] M. Salehi, F. Clemens, E.M. Pfaff, S. Diethelm, C. Leach, T. Graule, B. Grobety, "A case study of the effect of grain size on the oxygen permeation flux of BSCF disk-shaped membrane fabricated by thermoplastic processing," ***Journal of Membrane Science***, vol. 382, pp. 186-193, 2011.
- [28] M. Burrie, C. Niedrig, W. Menesklou, S.F. Wagner, J. Santiso, E. Ivers-Tiffée, "BSCF epitaxial thin films: Electrical transport and oxygen surface exchange," ***Solid State Ionics***, vol. 181, pp. 602-608, 2010.

- [29] P. Zenga, Z. Chena, W. Zhoua, H. Gua, Z. Shao, S. Liu, "Re-evaluation of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite as oxygen semi-permeable membrane," ***Journal of Membrane Science***, vol. 291, pp. 148-156, 2007.
- [30] R. Ran, Y. Guo, D.i Gao, S. Liu, Z. Shao., "Effect of foreign oxides on the phase structure, sintering and transport properties, of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  as ceramic membranes for oxygen separation" ***Separation and Purification Technology***, vol. 81, p. 384–391, 2011.
- [31] M. Burrie, C. Niedrig, W. Menesklou, S.F. Wagner, J. Santiso, E. Ivers-Tiffée,, "BSCF epitaxial thin films: Electrical transport and oxygen surface exchange," ***Solid State Ionics***, vol. 181, pp. 602-608, 2010.
- [32] H. Wang, C. Tablet, A. Feldhoff, J. Caro, "Investigation of phase structure, sintering, and permeability of perovskite-type  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  membranes," ***Journal of Membrane Science***, vol. 262, pp. 20-26, 2005.
- [33] M. Ahmadrezaei, A. iMughtar, N. Muhamad, C.Y. Tan, E.H. Majlan, "Electrochemical and microstructural characteristics of nanoperovskite oxides  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) for solid oxide fuel cells," ***Ceramics International***, vol. 39, pp. 439-444, 2013.
- [34] M.S. Toprak, M. Darab, G.E. Syvertsen, M. Muhammed, "Synthesis of nanostructured BSCF by oxalate co-precipitation - As potential cathode material for solid oxide fuels cells," ***International Journal Hydrogen Energy***, vol. 35, pp. 9448-9454, 2010.
- [35] M.L. Fontaine, T. Norby, Y. Larring, T. Grande ,R. Bredesen, "Oxygen and Hydrogen Separation Membranes Based on Dense Ceramic Conductors" ***Membrane Science and Technology***, vol. 13, pp. 401- 458, 2008.
- [36] P. Niehoff, S. Baumann, F. Schulze-Küppers, R.S. Bradley, I. Shapiro, W.A. Meulenber, P.J. Withers, R. Vaßen, "Oxygen transport through supported  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  membranes," ***Separation and Purification Technology***, vol. 121, pp. 60- 67, 2014.
- [37] A. Behrouzifar, A.A. Asadi, T. Mohammadi, A. Pak, "Experimental investigation and mathematical modeling of oxygen permeation through

- dense  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) perovskite-type ceramic membranes,” *Ceramics International*, vol. 38, pp. 4797-4811, 2012.
- [38] A.V. Kovalevsky, V.V. Kharton, F.M.M. Snijkers, J.F.C. Coymans, J.J. Luyten, F.M.B. Marques, “Oxygen transport and stability of asymmetric  $\text{SrFe}(\text{Al})\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  composites membranes,” *Journal of Membrane Science*, vol. 301, pp. 238-244, 2007.
- [39] A. Behrouzifar, A.A. Asadi, T. Mohammadi, A. Pak, “Experimental investigation and mathematical modeling of oxygen permeation through dense  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) perovskite-type ceramic membranes,” *Ceramics International*, vol. 38, pp. 4797-4811, 2012.
- [40] A.V. Kovalevsky, V.V. Kharton, F.M.M. Snijkers, J.F.C. Coymans, J.J. Luyten, F.M.B. Marques, “Oxygen transport and stability of asymmetric  $\text{SrFe}(\text{Al})\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  composites membranes,” *Journal of Membrane Science*, vol. 301, pp. 238-244, 2007.
- [41] A. Behrouzifar, A.A. Asadi, T. Mohammadi, A. Pak, “Experimental investigation and mathematical modeling of oxygen permeation through dense  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) perovskite-type ceramic membranes,” *Ceramics International*, vol. 38, pp. 4797-4811, 2012.
- [42] F.S. Baumann, J. Maier, J. Fleig, “The polarization resistance of mixed conducting SOFC cathodes: A comparative study using thin film model electrodes”. *Solid State Ionics*, vol. 179, pp. 1198–1204, 2008.
- [43] X. Chang, C. Zhang, X. Dong, C. Yang, W. Jin, N. Xu, “Experimental and modeling study of oxygen permeation modes for asymmetric mixed-conducting membranes,” *Journal of Membrane Science*, vol. 322, pp. 429-435, 2008.
- [44] L. Tan, X. Gao, L. Yang, W. Jin, L. Zhang, N. Xu, “Influence of powder synthesis methods on microstructure and oxygen permeation performance of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite-type membranes,” *Journal of Membrane Science*, vol. 212, pp. 157-165, 2003.

- [45] Z. Sha, W. Zhou, Z. Zhu, "Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells," ***Progress in Materials Science***, vol. 57, pp. 804-874, 2012.
- [46] K. Byrappa, T. Adschiri, "Hydrothermal technology for nanotechnology," ***Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials***, vol. 53, pp. 117-166, 2007.
- [47] B. Liu, Y. Zhang, L. Zhang, "Characteristics of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  –  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  composite cathode for solid oxide fuel cell," ***Journal of Power Sources***, vol. 175, pp. 189-195, 2008.
- [48] S. T. Aruna, A. S. Mukasyan, "Combustion synthesis and nanomaterials," ***Current Opinion in Solid State and Materials Science***, vol. 12, pp. 44-50, 2008.
- [49] S. Farhadi, S. Sepahvand, "Microwave-assisted solid-state decomposition of  $\text{La}[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  precursor: A simple and fast route for the synthesis of single-phase perovskite-type  $\text{LaCoO}_3$  nanoparticles," ***Journal of Alloys and Compounds***, vol. 489, pp. 586-591, 2010.
- [50] L. Combemale, G. Caboche, D. Stuerger, "Flash microwave synthesis and sintering of nanosized  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.93}\text{Ru}_{0.07}\text{O}_{3-\delta}$  for fuel cell application," ***Journal of Solid State Chemistry***, vol. 182, pp. 2829-2834, 2009.
- [51] J. S. Reed, ***Principles of ceramics processing***, New York: John Wiley, 1995.
- [52] P. Yu, X. Wang, B. Cui, "Preparation and characterization of  $\text{BaTiO}_3$  powders and ceramics by the sol–gel process using organic monoacid as surfactant," ***Scripta Materialia***, vol. 57, pp. 623-626, 2007.
- [53] J. Gao, H. Xiao, H. Du, "Effect of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  addition on ammono sol–gel synthesis and sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ – $\text{SiC}$  nanocomposite powder," ***Ceramics International***, vol. 29, pp. 655-661, 2003.
- [54] F. Heshmatpour, Z. Khodaiy, R.B. Aghakhanpour, "Synthesis and characterization of pure tetragonal nanocrystalline sulfated 8YSZ powder by sol–gel route," ***Powder Technology***, vol. 224, pp. 12-18, 2012.

- [55] G. Xu, X. Zhang, W. He, H. Liu, H. Li, R.I. Boughton, "Preparation of highly dispersed YAG nano-sized powder by co-precipitation method," **Materials Letters**, vol. 60, pp. 962-965, 2006.
- [56] X. Li, H. Liu, J. Wang, X. Zhang, H. Cui, "Preparation and properties of YAG nano-sized powder from different precipitating agent," **Optical Materials**, vol. 25, pp. 407-412, 2004.
- [57] L.H. Ai, J. Jiang, "Rapid synthesis of nanocrystalline  $\text{Co}_3\text{O}_4$  by a microwave-assisted combustion method," **Powder Technology**, vol. 195, pp. 11-14, 2009.
- [58] H. Mohebbi, T. Ebadzadeh, F.A. Hesari, "Synthesis of nano-crystalline NiO-YSZ by microwave-assisted combustion synthesis," **Powder Technology**, vol. 188, pp. 183-186, 2009.
- [59] M. Sertkol, Y. Koseoglu, A. Baykal, H. Kavas, M.S. Toprak, "Synthesis and magnetic characterization of  $\text{Zn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoparticles via microwave-assisted combustion route," **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 322, pp. 866-871, 2010.
- [60] N.C.S. Selvam, R.T. Kumar, K. Yogeenth, L.J. Kennedy, G. Sekaran, J.J. Vijaya, "Simple and rapid synthesis of Cadmium Oxide (CdO) nanospheres by a microwave-assisted combustion method," **Powder Technology**, vol. 211, pp. 250-255, 2011.
- [61] R. Dwivedi, A. Maurya, A. Verma, R. Prasad, K.S. Bartwal, "Microwave assisted sol-gel synthesis of tetragonal zirconia nanoparticles," **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 509, pp. 6848-6851, 2011.
- [62] M. Zawadzki, "Microwave-assisted synthesis and characterization of ultrafine neodymium oxide particles," **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 451, pp. 297-300, 2008.
- [63] S. Farhadi, Z. Momeni, M. Taherimehr, "Rapid synthesis of perovskite-type  $\text{LaFeO}_3$  nanoparticles by microwave-assisted decomposition of bimetallic  $\text{La}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  compound," **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 471, pp. 15-18, 2009.

- [64] M.W. Barsoum, ***Fundamentals of ceramics***, New York: Taylor e Francis, 2003.
- [65] M. Oghbaei, O. Mirzaee, "Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications," ***Journal of Alloys and Compounds***, vol. 189, p. 175, 2010.
- [66] E. Savary, S. Marinel, H. Colder, C. Harnois, F.X. Lefevre, R. Retoux, "Microwave sintering of nano-sized ZnO synthesized by a liquid route," ***Powder Technology***, vol. 508, pp. 521-525, 2011.
- [67] R. R. Menezes, P. M. Souto, R. H.G.A. Kiminami, "Microwave hybrid fast sintering of porcelain bodies," ***Journal of Materials Processing Technology***, vol. 190, pp. 223-229, 2007.
- [68] D. Demirsky, A. Ragulya, D. Agrawal, "Initial stage sintering of binderless tungsten carbide powder under microwave radiation," ***Ceramics International***, vol. 37, p. 505–512, 2011.
- [69] D.E. Clark, D.C. Folz, C.E. Folga, M.M. Mahmoud, *Microwave Solutions for Ceramic Engineers*, Ohio: ***The American Ceramic Society***, 2005.
- [70] S. Charmond, C.P.I Carry, D. Bouvard, "Densification and microstructure evolution of Y-Tetragonal Zirconia. Polycrystal powder during direct and hybrid microwave sintering in a single-mode cavity," ***Journal of the European Ceramic Society***, vol. 30, pp. 1211-1221, 2010.
- [71] K. Darcovich, P.S. Whitfield, G. Amow, K. Shinagawa, R.Y. Miyahara, "A microstructure based numerical simulation of microwave sintering of specialized SOFC materials," ***Journal of the European Ceramic Society***, vol. 25, p. 2235–2240, 2005.
- [72] J. Jamnik, J. Maier, "Generalised equivalent circuits for mass and charge transport: chemical capacitance and its implications," ***Physical Chemistry Chemical Physics***, vol. 3 , pp. 1668-1678, 2001.
- [73] H. Patra, S.K. Rout, S.K. Pratihari, S. Bhattacharya, "Thermal, electrical and electrochemical characteristics of  $Ba_{1-x}Sr_xCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells," ***international journal of hydrogen energy*** , vol. 36, pp. 11904 - 11913, 2011.

- [74] F. S. Baumann, J. Fleig, H-U. Habermeier, J. Maier, "Impedance spectroscopic study on well-defined (La,Sr)(Co,Fe)O<sub>3-δ</sub> model electrodes," ***Solid State Ionics***, vol. 177, p. 1071–1081, 2006.