

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

ESTUDO DA CINÉTICA DE SINTERIZAÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-
ONDAS DE PÓS CERÂMICOS NANO E SUBMICROMÉTRICOS, COM
DIFERENTES PROPRIEDADES DIELÉTRICAS

Marina Magro Togashi

São Carlos

2017

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

ESTUDO DA CINÉTICA DE SINTERIZAÇÃO ASSISTIDA POR MICRO-
ONDAS DE PÓS CERÂMICOS NANO E SUBMICROMÉTRICOS, COM
DIFERENTES PROPRIEDADES DIELÉTRICAS

Marina Magro Togashi

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

Orientador: Dr^a Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami

Coorientador: Dr^a Claudia Patrícia Fernandez Perdomo

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2017

VITAE DO CANDIDATO

Engenheira de Materiais com ênfase em Materiais Cerâmicos pela UFSCar (2015).

“Contudo, seja qual for o grau a que chegamos,

o que importa é prosseguir decididamente.”

(FI 3, 16)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Marina Magro Togashi, realizada em 30/08/2017:

Prof. Dr. Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami
UFSCar

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli
UFSCar

Prof. Dr. Carlos Alberto Fortulan
USP

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus o dom da vida, por ser o princípio e fim de tudo. À minha família - aos meus pais, Marcio e Margarida, e à minha irmã Marília, por todo suporte, amor, paciência e dedicação,

À professora Dra. Ruth Kiminami e à Dra. Claudia Perdomo, por toda a convivência ao longo desses anos, pelas conversas, pelo incentivo, conselhos, orientação e supervisão nesse trabalho,

Aos colegas de laboratório Juan Pablo, Mario, Ana Laura, Ariane, Haruan, pelo companheirismo e ajuda. E ao Diego, por todo o tempo dispendido em me ensinar os conteúdos de seu doutorado e a operar os equipamentos.

À Lívia e Bruna, por dividirem comigo casa, laboratório, alegrias, risadas, tristezas, e, acima de tudo, um tempo de muito crescimento. À Valéria, André Felipin, Flávio, Fer e Mineiro, por serem meu refúgio seguro, aonde eu sei que sempre posso correr em qualquer momento.

À Anelisa Fugita, Natália Tecedor, Renata Arruda, Gisele Gomes, Paulo Tokobaro, Renato Takeya, Kátia Sakaguti, André Neves, que me ensinam a cada dia que a amizade é feita de distâncias, gratuidades e momentos inesquecíveis.

Aos amigos de São Carlos e Jaú, em especial aos amigos do MUR e do GOU Sopro de Deus, que me ajudam a sonhar com a civilização do amor.

À agência financiadora CNPq, pela bolsa.

RESUMO

Estudos de cinética de sinterização assistida por micro-ondas de materiais cerâmicos são escassos na literatura, tanto em escala nanométrica quanto submicrométrica. Assim, o objetivo desta dissertação foi estudar a cinética de sinterização assistida por micro-ondas por método isotérmico de crescimento de grãos, de materiais com diferentes propriedades dielétricas. Os materiais escolhidos (ZnO, Fe₂O₃ e TiO₂) possuem importância tecnológica e industrial, com ampla gama de aplicações. Os pós nanométricos foram sintetizados pelo método sol-gel e os pós submicrométricos foram adquiridos comercialmente. Inicialmente, todos foram conformados e analisados por dilatométrica convencional em diferentes taxas de aquecimento, obtendo-se valores de energia de ativação do estágio inicial da sinterização, utilizando métodos não isotérmicos. Após esse estudo, os mesmos pós foram sinterizados por micro-ondas, em diferentes taxas de aquecimento, e o estudo da cinética de sinterização foi realizado a partir do método isotérmico de crescimento de grãos, permitindo o cálculo da energia de ativação de crescimento de grãos. Os resultados foram confrontados para cada material, em relação ao nano e submicrométrico, ao efeito da taxa de aquecimento e ao tipo de aquecimento. Os resultados obtidos na sinterização assistida por micro-ondas revelaram a tendência de diminuição do tamanho de grão final com o aumento da taxa de aquecimento, e, para os sistemas submicrométricos, a tendência foi de menores valores de energia de ativação de crescimento de grãos, demonstrando que a energia fornecida nos sistemas submicrométricos favoreceu a densificação. Foi observado, ainda, que em materiais com boas propriedades dielétricas ocorreu rápida densificação, em temperaturas menores que as observadas no aquecimento convencional, e no caso do ZnO, os altos coeficientes de difusão auxiliaram na densificação. No caso do TiO₂, a densificação foi comprometida, corroborando ser um péssimo absorvedor à radiação de micro-ondas.

Palavras-chave: cinética de sinterização; micro-ondas; síntese sol-gel.

MICROWAVE ASSISTED SINTERING KINETICS STUDY OF NANO AND SUBMICRON CERAMIC POWDERS, WITH DIFFERENT DIELECTRIC PROPERTIES

ABSTRACT

Kinetic studies related to microwave assisted sintering of ceramic materials are scarce in the literature, as well as on a nanoscale and submicron scale. Therefore, the aim of this dissertation was to study microwave assisted sintering using an isothermal grain growth method for materials with different dielectric properties. The chosen materials (ZnO, Fe₂O₃ and TiO₂) have technological and industrial importance and include a wide range of applications. The nanometric powders were synthesized by the sol-gel method and the submicron powders were purchased commercially. Initially, all powders were conformed and analyzed by conventional dilatometry at different heating rates, obtaining values of activation energy of the initial stage of sintering, using non-isothermal methods. After this study, the same powders were microwave sintered at different heating rates, and the study of sintering kinetics was carried out using an isothermal grain growth method, allowing the calculation of activation energy of grain growth. The results were compared for each material, in relation to the nano and submicron scales, the heating rate effect and the type of heating. The results obtained from microwave assisted sintering showed a tendency to decrease the final grain size with the increase of the heating rate. Moreover, for the submicron systems, the tendency was lower values of activation energy of grain growth, showing that the energy provided in the submicron systems favored densification. It was also observed that in materials with good dielectric properties, rapid densification occurred at temperatures lower than those observed in conventional heating, and in the case of ZnO, high diffusion coefficients helped densification. In the case of TiO₂, the densification was affected, corroborating to be a poor absorber to microwave radiation.

Keywords: Sintering kinetics; microwave; sol-gel synthesis.

PUBLICAÇÕES

Congresso Nacional (trabalho completo):

- TOGASHI, M. M., PERDOMO, C. P. F, KIMINAMI, R. H. G. A., (2016). Secagem por micro-ondas durante a síntese sol-gel do ZnO. In: 60º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 15 a 18 de maio/2016 – Águas de Lindoia – SP.

-TOGASHI, M. M., PERDOMO, C. P. F, KIMINAMI, R. H. G. A., (2017). Síntese por Sol-Gel de Nanopartículas de Hematita e sua Cinética de Sinterização. 61º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 04 a 07 de junho/2017 - Gramado – RS.

- SUAREZ, A. V., TOGASHI, M. M., GUNNEWIEK, R. F. K., PERDOMO, C. P. F, KIMINAMI, R. H. G. A., (2017). Efeito do agente quelante na obtenção do BiFeO₃ pelo método de precursor polimérico. 61º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 04 a 07 de junho/2017 - Gramado – RS.

SUMÁRIO

	Pag.
FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Sinterização dos pós cerâmicos.....	3
2.2 Métodos não convencionais.....	5
2.3 Sinterização por micro-ondas.....	6
2.3.1 Aquecimento por micro-ondas	8
2.3.2 Interação das micro-ondas.....	10
2.3.3 Aquecimento híbrido	11
2.3.4 Perdas dielétricas	13
2.4 Dilatometria.....	16
2.5 Cinética de sinterização	17
2.6 Óxidos monofásicos de zinco, ferro e titânio	19
2.6.1 Óxido de zinco (ZnO)	20
2.6.2 Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃).....	23
2.6.3 Óxido de titânio (TiO ₂).....	24
2.7 Síntese sol-gel	27
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
3.1 Materiais	31
3.2 Métodos.....	33
3.2.1 Fluxograma	33
3.1.2 Obtenção dos óxidos nanoestruturados	34
3.1.3 Análise térmica.....	35

3.1.4	Homogeneização dos pós	36
3.1.5	Caracterização dos nanopós	37
3.2.5.1	Difração de raios X	37
3.2.5.2	Área superficial.....	37
3.2.5.3	Microscopia eletrônica de varredura	38
3.1.6	Processamento cerâmico	39
3.1.6.1	Prensagem dos corpos cerâmicos	39
3.1.6.2	Dilatometria convencional	40
3.1.6.3	Sinterização assistida por micro-ondas	40
3.1.7	Caracterização das amostras sinterizadas.....	41
3.1.7.1	Densidade aparente	41
3.1.7.2	Caracterização microestrutural.....	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1	Síntese sol-gel	43
4.1.1	Pós nanométricos	43
4.1.2	Cinética de sinterização.....	49
4.1.3	Conclusões parciais.....	62
4.2	Pós submicrométricos	63
4.2.1	Caracterização inicial.....	63
4.2.2	Dilatometria convencional.....	65
4.2.3	Conclusões parciais.....	75
4.3	Sinterização assistida por micro-ondas	76
4.3.1	Nanopós cerâmicos	76
4.3.2	Conclusões parciais.....	99
4.3.3	Pós submicrométricos.....	100
4.3.4	Conclusões parciais.....	119
5	CONCLUSÕES.....	121
6	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	123
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	125

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 2.1 Valores de constante e perda dielétricas para os óxidos de zinco, titânio e ferro.....	15
Tabela 3.1 Reagentes utilizados na síntese sol-gel dos óxidos de zinco, ferro e titânio.....	32
Tabela 3.2 Óxidos monofásicos de zinco, ferro e titânio, de tamanho submicrométrico, utilizados como comparação.....	32
Tabela 4.1 Parâmetros de calcinação para a obtenção dos nanopós de óxidos de zinco, ferro e titânio.....	46
Tabela 4.2 Área superficial e diâmetro esférico equivalente dos nanopós cerâmicos.....	47
Tabela 4.3 Densidade relativa do ZnO nanométrico a verde e final pelo cálculo da curva de densificação e pelo princípio de imersão.....	50
Tabela 4.4 Resultados obtidos da sinterização do ZnO nanométrico por dilatométrica convencional em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min).....	51
Tabela 4.5 Densidade relativa do Fe ₂ O ₃ a verde e final pelo cálculo da curva de densificação e pelo princípio de imersão.....	52
Tabela 4.6 Resultados obtidos da sinterização do Fe ₂ O ₃ por dilatométrica convencional em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min).	53
Tabela 4.7 Densidade relativa do TiO ₂ a verde e final pelo cálculo da curva de densificação e pelo princípio de imersão.....	54
Tabela 4.8 Resultados obtidos da sinterização do TiO ₂ nanométrico por dilatométrica convencional em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min).....	55
Tabela 4.9 Parâmetros termodinâmicos da sinterização da titânia nanométrica por dilatométrica convencional em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min).....	59
Tabela 4.10 Parâmetros termodinâmicos da sinterização do ZnO nanométrico por dilatométrica convencional em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min).....	60

Tabela 4.11 Parâmetros termodinâmicos da sinterização do Fe_2O_3 nanométrico por dilatometria convencional em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min).	61
Tabela 4.12 Área superficial e diâmetro esférico equivalente dos pós cerâmicos submicrométricos.	65
Tabela 4.13 Densidade relativa do ZnO submicrométrico a verde e final pelo cálculo da curva de densificação e pelo princípio de imersão.	66
Tabela 4.14 Resultados obtidos da sinterização do ZnO submicrométrico por dilatometria convencional em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min).	66
Tabela 4.15 Parâmetros termodinâmicos da sinterização do ZnO submicrométrico por dilatometria convencional em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min).	67
Tabela 4.16 Densidade relativa do óxido de ferro submicrométrico a verde e final pelo cálculo da curva de densificação e pelo princípio de imersão.	69
Tabela 4.17 Resultados obtidos da sinterização do Fe_2O_3 submicrométrico por dilatometria convencional em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min).	69
Tabela 4.18 Parâmetros termodinâmicos da sinterização do Fe_2O_3 submicrométrico por dilatometria convencional em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min).	70
Tabela 4.19 Resultados obtidos da sinterização do TiO_2 submicrométrico por dilatometria convencional em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min).	73
Tabela 4.20 Densidade relativa do TiO_2 submicrométrico a verde e final pelo cálculo da curva de densificação e pelo princípio de imersão.	73
Tabela 4.21 Parâmetros termodinâmicos da sinterização do TiO_2 submicrométrico por dilatometria convencional em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min).	74
Tabela 4.22 Energia de ativação de crescimento de grão calculado para o óxido de zinco nanométrico em função da taxa de aquecimento.	83

Tabela 4.23 Energia de ativação de crescimento de grão calculado para o óxido de ferro nanométrico em função da taxa de aquecimento.....	91
Tabela 4.24 Energia de ativação de crescimento de grão calculado para o óxido de titânio nanométrico em função da taxa de aquecimento.....	98
Tabela 4.25 Energia de ativação de crescimento de grão calculado para óxido de zinco submicrométrico em função da taxa de aquecimento.	106
Tabela 4.26 Energia de ativação de crescimento de grão calculado para óxido de ferro submicrométrico em função da taxa de aquecimento.	112
Tabela 4.27 Energia de ativação de crescimento de grão calculado para o óxido de titânio submicrométrico em função da taxa de aquecimento.	118

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 2.1 - Densidade relativa por temperatura para alumina sinterizada em micro-ondas e convencionalmente [adaptado de 11].	7
Figura 2.2 - Densidade por temperatura de sinterização para alumina sinterizada em micro-ondas e forno convencional [adaptado de 12].	8
Figura 2.3 - Interação das micro-ondas com o material [10].	10
Figura 2.4 - Esquema do aquecimento híbrido em micro-ondas e o efeito do material suscepter no padrão de aquecimento final [adaptado de 14].	12
Figura 2.5 - Distribuição de temperatura em um material cerâmico aquecido por sinterização convencional rápida, sinterização rápida por micro-ondas e aquecimento híbrido por micro-ondas [adaptado de 14].	12
Figura 2.6 - Comportamento da tangente de perdas de algumas amostras de alumina (% indica a pureza) [10].	14
Figura 2.7 - Representação esquemática da estrutura cristalina da wurtzita do ZnO [34].	21
Figura 2.8 - Estrutura cristalina da hematita [38].	23
Figura 2.9 - Estruturas cristalinas dos três polimorfos de óxido de titânio [45].	25
Figura 2.10 - Representação do método de síntese sol-gel para a obtenção de nanopós cerâmicos	28
Figura 3.1 Fluxograma da síntese por sol-gel do a) ZnO, b) Fe ₂ O ₃ e c) TiO ₂	33
Figura 3.2 Fluxograma do processamento dos óxidos cerâmicos para o estudo da cinética de sinterização assistida por micro-ondas	34
Figura 4.1 - DSC/TG dos xerogéis obtidos após a síntese sol-gel do a) ZnO, b) Fe ₂ O ₃ e c) TiO ₂	45
Figura 4.2 - Difractogramas de raios X para os nanopós de a) ZnO, b) Fe ₂ O ₃ e c) TiO ₂ , sintetizados por sol-gel.	46
Figura 4.3 - Micrografias obtidas em MEV-FEG para as amostras de a) ZnO, b) Fe ₂ O ₃ e c) TiO ₂	48
Figura 4.4 - Curva da retração linear e taxa de retração linear em função da temperatura das amostras de ZnO nanométrico em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min).	50

Figura 4.5 - Curva da retração linear e taxa de retração linear em função da temperatura das amostras do óxido de ferro em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min).	52
Figura 4.6 - Curva da retração linear e taxa de retração linear em função da temperatura das amostras do óxido de titânio em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min).	54
Figura 4.7 - DSC/TG do TiO ₂ calcinado para observação da transformação de fase.	56
Figura 4.8 - DRX do óxido de titânio nanométrico após dilatometria convencional, evidenciando a transformação para a fase rutilo.	56
Figura 4.9 - Gráfico de T ² dY/dT vs. retração linear para o óxido de titânio nanométrico em dilatometria com taxa de 5 °C/min.	57
Figura 4.10 - Gráfico de T ² dY/dT vs. retração linear para os óxidos de a) zinco e b) ferro nanométrico em dilatometria com taxa de 5 °C/min.	58
Figura 4.11 - Região linear do gráfico T ² dY/dT vs. retração linear para o ZnO e o Fe ₂ O ₃ nanométricos	60
Figura 4.12 - Micrografias obtidas em MEV-FEG para as amostras submicrométricas de a) ZnO, b) Fe ₂ O ₃ e c) TiO ₂	64
Figura 4.13 - Curva da retração linear e taxa de retração linear em função da temperatura das amostras do ZnO submicrométrico em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min).	66
Figura 4.14 - Curva da retração linear e taxa de retração linear em função da temperatura das amostras do Fe ₂ O ₃ submicrométrico em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min).	69
Figura 4.15 - Curva da retração linear e taxa de retração linear em função da temperatura das amostras do TiO ₂ submicrométrico em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min).	71
Figura 4.16 - DRX do óxido de titânio submicrométrico após dilatometria convencional, evidenciando a transformação para a fase rutilo.	72
Figura 4.17 - Densidade relativa (a), retração linear (b) e tamanho de grão (c) em função da temperatura de sinterização em micro-ondas do óxido de zinco nanométrico em taxas de 20 °C/min, 30 °C/min e 50 °C/min.	78

Figura 4.18 - Micrografias do óxido de zinco nanométrico sinterizado por micro-ondas à taxa de aquecimento de 20 °C/min, com patamar de 5 minutos em: a) 950 °C, b) 1000 °C, c) 1050 °C, d) 1100 °C, e) 1150 °C e f) 1200 °C.	79
Figura 4.19 - Micrografias do óxido de zinco nanométrico sinterizado por micro-ondas à taxa de aquecimento de 30 °C/min, com patamar de 5 minutos em: a) 950 °C, b) 1000 °C, c) 1050 °C, d) 1100 °C, e) 1150 °C e f) 1200 °C.	80
Figura 4.20 - Micrografias do óxido de zinco nanométrico sinterizado por micro-ondas à taxa de aquecimento de 50 °C/min, com patamar de 5 minutos em: a) 950 °C, b) 1000 °C, c) 1050 °C, d) 1100 °C, e) 1150 °C e f) 1200 °C.	82
Figura 4.21 - Gráficos de Arrhenius de $\log(G^N/t)$ versus $10^4/T$ para o óxido de zinco nanométrico sinterizado em taxas de 20, 30 e 50 °C/min.	83
Figura 4.22 - Densidade relativa (a), retração linear (b) e tamanho de grão (c) em função da temperatura de sinterização em micro-ondas do óxido de ferro nanométrico em taxas de 20 °C/min, 30 °C/min e 50 °C/min.	85
Figura 4.23 - Micrografias do óxido de ferro nanométrico sinterizado por micro-ondas à taxa de aquecimento de 20 °C/min, com patamar de 5 minutos em: a) 950 °C, b) 1000 °C, c) 1050 °C, d) 1100 °C, e) 1150 °C e f) 1200 °C.	87
Figura 4.24 - Micrografias do óxido de ferro nanométrico sinterizado por micro-ondas à taxa de aquecimento de 30 °C/min, com patamar de 5 minutos em: a) 950 °C, b) 1000 °C, c) 1050 °C, d) 1100 °C, e) 1150 °C e f) 1200 °C.	88
Figura 4.25 - Micrografias do óxido de ferro nanométrico sinterizado por micro-ondas à taxa de aquecimento de 50 °C/min, com patamar de 5 minutos em: a) 950 °C, b) 1000 °C, c) 1050 °C, d) 1100 °C, e) 1150 °C e f) 1200 °C.	90
Figura 4.26 - Gráficos de Arrhenius de $\log(G^N/t)$ versus $10^4/T$ para o óxido de ferro nanométrico sinterizado em taxas de 20, 30 e 50 °C/min.	91
Figura 4.27 - Densidade relativa, retração linear (a) e tamanho de grão (b) em função da temperatura de sinterização em micro-ondas do óxido de titânio nanométrico em taxas de 20 °C/min, 30 °C/min e 50 °C/min.	93
Figura 4.28 - Difratoograma de raios X do TiO ₂ nanométrico submetido à sinterização assistida por micro-ondas a 1200 °C, evidenciando a transformação para a fase rutilo.	94

Figura 4.29 - Micrografias do óxido de titânio nanométrico sinterizado por micro-ondas à taxa de aquecimento de 20 °C/min, com patamar de 5 minutos em: a) 1050 °C, b) 1100 °C, c) 1150 °C e d) 1200 °C.....	95
Figura 4.30 - Micrografias do óxido de titânio nanométrico sinterizado por micro-ondas à taxa de aquecimento de 30 °C/min, com patamar de 5 minutos em: a) 1050 °C, b) 1100 °C, c) 1150 °C e d) 1200 °C.....	96
Figura 4.31 - Micrografias do óxido de titânio nanométrico sinterizado por micro-ondas à taxa de aquecimento de 50 °C/min, com patamar de 5 minutos em: a) 1050 °C, b) 1100 °C, c) 1150 °C e d) 1200 °C.....	97
Figura 4.32 - Gráficos de Arrhenius de $\log(G^N/t)$ versus $10^4/T$ para o óxido de titânio nanométrico sinterizado em taxas de 20, 30 e 50 °C/min.	98
Figura 4.33 - Densidade relativa (a), retração linear (b) e tamanho de grão (c) em função da temperatura de sinterização em micro-ondas do óxido de zinco submicrométrico em taxas de 20 °C/min, 30 °C/min e 50 °C/min.....	102
Figura 4.34 - Micrografias do óxido de zinco submicrométrico sinterizado por micro-ondas à taxa de aquecimento de 20 °C/min, com patamar de 5 minutos em: a) 950 °C, b) 1000 °C, c) 1050 °C, d) 1100 °C, e) 1150 °C e f) 1200 °C..	103
Figura 4.35 - Micrografias do óxido de zinco submicrométrico sinterizado por micro-ondas à taxa de aquecimento de 30 °C/min, com patamar de 5 minutos em: a) 950 °C, b) 1000 °C, c) 1050 °C, d) 1100 °C, e) 1150 °C e f) 1200 °C.	104
Figura 4.36 - Micrografias do óxido de zinco submicrométrico sinterizado por micro-ondas à taxa de aquecimento de 50 °C/min, com patamar de 5 minutos em: a) 950 °C, b) 1000 °C, c) 1050 °C, d) 1100 °C, e) 1150 °C e f) 1200 °C..	105
Figura 4.37 - Gráficos de Arrhenius de $\log(G^N/t)$ versus $10^4/T$ para o óxido de zinco submicrométrico sinterizado em taxas de 20, 30 e 50 °C/min.	106
Figura 4.38 - Densidade relativa (a), retração linear (b) e tamanho de grão (c) em função da temperatura de sinterização em micro-ondas do óxido de ferro submicrométrico em taxas de 20 °C/min, 30 °C/min e 50 °C/min.....	108
Figura 4.39 - Micrografias do óxido de ferro submicrométrico sinterizado por micro-ondas à taxa de aquecimento de 20 °C/min, com patamar de 5 minutos em: a) 950 °C, b) 1000 °C, c) 1050 °C, d) 1100 °C, e) 1150 °C e f) 1200 °C.	109

- Figura 4.40 - Micrografias do óxido de ferro submicrométrico sinterizado por micro-ondas à taxa de aquecimento de 30 °C/min, com patamar de 5 minutos em: a) 950 °C, b) 1000 °C, c) 1050 °C, d) 1100 °C, e) 1150 °C e f) 1200 °C.. 110
- Figura 4.41 - Micrografias do óxido de ferro submicrométrico sinterizado por micro-ondas à taxa de aquecimento de 50 °C/min, com patamar de 5 minutos em: a) 950 °C, b) 1000 °C, c) 1050 °C, d) 1100 °C, e) 1150 °C e f) 1200 °C.. 111
- Figura 4.42 - Gráficos de Arrhenius de $\log(G^N/t)$ versus $10^4/T$ para o óxido de ferro submicrométrico sinterizado em taxas de 20, 30 e 50 °C/min.112
- Figura 4.43 - Densidade relativa (a), retração linear (b) e tamanho de grão (c) em função da temperatura de sinterização em micro-ondas do óxido de titânio submicrométrico em taxas de 20 °C/min, 30 °C/min e 50 °C/min.114
- Figura 4.44 - Micrografias do óxido de titânio submicrométrico sinterizado por micro-ondas à taxa de aquecimento de 20 °C/min, com patamar de 5 minutos em: a) 950 °C, b) 1000 °C, c) 1050 °C, d) 1100 °C, e) 1150 °C e f) 1200 °C.. 115
- Figura 4.45 - Micrografias do óxido de titânio submicrométrico sinterizado por micro-ondas à taxa de aquecimento de 30 °C/min, com patamar de 5 minutos em: a) 950 °C, b) 1000 °C, c) 1050 °C, d) 1100 °C, e) 1150 °C e f) 1200 °C.. 116
- Figura 4.46 - Micrografias do óxido de titânio submicrométrico sinterizado por micro-ondas à taxa de aquecimento de 50 °C/min, com patamar de 5 minutos em: a) 950 °C, b) 1000 °C, c) 1050 °C, d) 1100 °C, e) 1150 °C e f) 1200 °C.. 117
- Figura 4.47 - Gráficos de Arrhenius de $\log(G^N/t)$ versus $10^4/T$ para o óxido de titânio submicrométrico sinterizado em taxas de 20, 30 e 50 °C/min..... 118

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

BET	Método de adsorção de gás desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller	
DRX	Difração de raios X	
DSC/TG	Análise diferencial de varredura / Termogravimetria	
MEV	Microscopia eletrônica de varredura	
PAA	Ácido poliacrílico	
Da	Densidade aparente	[%]
D	Diâmetro do jarro	[cm]
d	Diâmetro do meio de moagem	[cm]
D _{BET}	Diâmetro esférico médio	[nm]
Ea	Energia de ativação para o crescimento de grãos	[kJ/mol]
G	Tamanho de grão	[nm]
K'	Contribuição real da constante dielétrica	
K''	Contribuição imaginária da constante dielétrica	
L	Comprimento instantâneo da amostra	[mm]
Lo	Comprimento inicial da amostra	[mm]
Ms	Massa seca	[g]
Mu	Massa úmida	[g]
Mi	Massa imersa	[g]
n	Mecanismo dominante de sinterização	
N	Coeficiente difusional	
R	Constante universal dos gases	[J/(mol K)]

S_{BET}	Área superficial	[m ² /g]
t	Tempo de sinterização	[min]
T	Temperatura	
V _c	Velocidade crítica do moinho de bolas	[rpm]
$\Delta L(Y)$	Retração linear	[%]
dY/dT	Taxa de retração linear em função da temperatura	
ϵ'	Contribuição real da permissividade elétrica	
ϵ''	Contribuição imaginária da permissividade elétrica	
ρ	Densidade instantânea	[g/cm ³]
ρ_0	Densidade inicial do compacto	[g/cm ³]
ρ_{th}	Densidade teórica do material	[g/cm ³]
tan δ	Tangente de perdas	

1 INTRODUÇÃO

Cerâmicas avançadas possuem enorme potencial tecnológico, científico e industrial no âmbito da Ciência e Engenharia de Materiais, e têm sido vastamente estudadas nos últimos anos no que diz respeito a suas propriedades, aplicações, síntese e processamento. O controle das características do material ao longo de todo o processo é de extrema importância, iniciando-se na escolha da matéria-prima, à síntese e finalmente à consolidação da estrutura. Materiais nanoestruturados vêm ganhando destaque devido às suas únicas propriedades, ampliando a gama de aplicações. O grande desafio encontrado no processamento de nanoestruturas é na consolidação: reter a nanoestrutura após a sinterização do material.

Visando o controle das características nanoestruturais, a síntese química permite grande homogeneidade dos pós, estrutura fina, alta pureza e boa reprodutibilidade. O grande desafio na produção de cerâmicas nanoestruturadas reside no controle do tamanho de grão durante a etapa de sinterização, pois um rápido e incontrolável crescimento de grãos provoca a perda das características nanoestruturais. Para tanto, métodos não convencionais de sinterização vêm ganhando grande destaque e atenção, pois estão associados a um rápido aquecimento, em curtos períodos de tempo comparados às técnicas convencionais, e, conseqüentemente, produzindo economia de energia.

A sinterização assistida por micro-ondas aparece nesse contexto como uma solução para o controle do tamanho de grãos, além de apresentar vantagens como economia de tempo e energia na produção das peças e um aquecimento de forma volumétrica. O grupo de pesquisa onde foi desenvolvida esta dissertação estuda a técnica há alguns anos, sendo o pioneiro no Brasil; surge, no entanto, uma necessidade do entendimento dos conceitos cinéticos quando os pós são sinterizados por aquecimentos não convencionais, como por micro-ondas. Diante desse panorama, o objetivo desta dissertação foi estudar a cinética de sinterização assistida por micro-ondas do ZnO, Fe₂O₃ e

TiO₂ em duas faixas granulométricas diferentes, nano e submicrométrica, e de três materiais cerâmicos com diferentes propriedades dielétricas, e, assim, diferentes níveis de absorção à radiação na faixa das micro-ondas. O estudo cinético foi feito por meio de método isotérmico de crescimento de grãos, obtendo-se valores de energia de ativação do crescimento de grãos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção serão apresentados os conceitos teóricos, fundamentais para o desenvolvimento desta dissertação, sendo os principais pontos a sinterização de pós cerâmicos, sinterização por micro-ondas, dilatometria, cinética de sinterização, a síntese sol-gel e os óxidos de zinco, titânio e ferro.

2.1 Sinterização dos pós cerâmicos

Para o entendimento da cinética de sinterização, escopo desta dissertação, foi imprescindível inicialmente ter os conceitos claros sobre a sinterização de pós cerâmicos. A sinterização é uma etapa fundamental para a obtenção de peças cerâmicas, onde ocorre a consolidação da microestrutura do material; assim, obtém-se as propriedades finais desejadas. A sinterização é o tratamento térmico a altas temperaturas na qual um pó, conformado na forma desejada, é convertido em um produto sólido e eventualmente denso. O processo consiste essencialmente na remoção de poros entre as partículas, acopladas à retração dos componentes, combinada com o crescimento de grãos e com as fortes ligações entre eles [1, 2, 3].

A sinterização ocorre usualmente acima de 60% da temperatura de fusão do material, pelo transporte difusional de massa. A sinterização pode ocorrer com a presença ou ausência de fase líquida, e a sinterização no estado sólido envolve componentes sólidos [4].

A força motriz para ocorrer a sinterização é a diminuição da energia livre do sistema, que pode ocorrer por três fontes principais: a curvatura das superfícies das partículas, a pressão externa aplicada e por reação química. Dois mecanismos estão em forte competição durante o processo de

sinterização: a densificação e o crescimento de grãos, existindo uma relação de dependência com o tempo e a temperatura do processo [3, 5].

A sinterização de materiais policristalinos ocorre por dois mecanismos principais: difusão e transporte de massa. O transporte difusional de matéria ocorre por caminhos definidos, chamados mecanismos de sinterização. A matéria é assim transportada de regiões de maior potencial químico, fonte da matéria, para regiões de menor potencial químico. Há pelo menos seis mecanismos de sinterização para materiais policristalinos, tais como: difusão de superfície, difusão da rede (da superfície), transporte de vapor, difusão pelo contorno de grão, difusão da rede (do contorno de grão) e fluxo plástico [1].

De forma geral, a sinterização no estado sólido pode ser dividida em três estágios:

- I) Estágio inicial: caracterizado pelo arredondamento das partículas pela formação de contatos interpartículas, desde a compactação, seguida de ativação dos mecanismos de transporte de massa promovendo a formação e crescimento de pescoços, até o ponto onde eles começam a interferir entre si. Há pouco crescimento de grãos, significativa redução da área superficial e porosidade. Nesse estágio há predominância dos mecanismos densificantes.
- II) Estágio intermediário: caracterizado pelo acentuado crescimento de grãos e fechamento dos poros acompanhado de densificação devido à ação das respectivas energias de tensões superficiais.
- III) Estágio final: caracterizado pela eliminação de poros residuais com pouca ou praticamente nenhuma densificação do compacto. Pode haver certo crescimento de grão, se o material densificar nessa etapa [4,6].

A sinterização de nanoestruturas parece seguir os mesmos princípios básicos apresentados para partículas maiores. No entanto, uma série de desafios surge quando se trata de nanoestruturas; o principal deles é reter a nanoestrutura após a etapa de consolidação, especialmente pela maior área superficial que apresentam. A força motriz termodinâmica, nesse caso, é alta,

pois ela é inversamente proporcional ao tamanho da partícula, levando a diferentes taxas cinéticas de difusão, gerando diferentes cinéticas de sinterização.

O comportamento de densificação de nanoestruturas em comparação com materiais submicrométricos ou ainda micrométricos é notavelmente diferente em relação à taxa de densificação e intervalo de temperatura em que a densificação ocorre. Fatores como aglomeração de partículas, presença de poros e variáveis de processamento podem afetar a densificação das estruturas, especialmente nanométricas [4].

2.2 Métodos não convencionais

Para contornar o rápido crescimento dos grãos e dos poros, e conseqüentemente a perda das características nanométricas do material, métodos não convencionais de sinterização têm sido propostos e estudados recentemente, como o *spark plasma*, *flash sintering* e por micro-ondas. Estes métodos permitem rápido aquecimento, em curtos períodos de tempo, gerando novas nano ou microestruturas e economia considerável de energia durante a sinterização.

O *flash sintering* é uma técnica de ativação de corrente elétrica onde ocorre uma densificação extremamente rápida (na ordem de segundos) em menores temperaturas, se comparado com técnicas convencionais. É aplicada uma diferença de potencial elétrico em um material cerâmico compactado. E como não se utiliza moldes, a amostra tem um aumento abrupto de condutividade e, por conseguinte, retração e densificação [7, 8].

A sinterização por *spark plasma* tem alta eficiência na consolidação de materiais cerâmicos nanoestruturados e consiste na aplicação de pressão mecânica no pó compactado através de um pulso direto de corrente. Essa

corrente contínua passa pelo molde de grafite, assim como pelo pó e, então, se dá o aquecimento e densificação [9].

Desses métodos não convencionais citados, a sinterização assistida por micro-ondas será estudada nesta dissertação. O que se espera é entender a cinética de sinterização quando a amostra for aquecida por micro-ondas em curtos períodos de tempos e, conseqüentemente, espera-se alcançar maior densificação e menor crescimento dos grãos, em comparação com o processo convencional. Isso está associado com o fato de se passar menos tempo em baixas temperaturas e conseqüentemente, não haver diminuição da curvatura da superfície das partículas, nem aumentos significativos da distância entre contornos de grãos e poros, favorecendo em menores temperaturas, elevadas densificações [10].

2.3 Sinterização por micro-ondas

Dada a importância da sinterização por micro-ondas no escopo desta dissertação, será apresentada a seguir uma revisão específica do aquecimento, da relação micro-ondas com os materiais e do aquecimento híbrido para um melhor entendimento da cinética de sinterização.

O uso da energia da radiação por micro-ondas para a sinterização de cerâmicas oferece vantagens como: redução do tempo de processamento, economia de energia, aquecimento das peças de maneira rápida e mais uniforme, produzindo microestruturas finais mais homogêneas e uniformes [10].

Na literatura, foi possível perceber que a sinterização por micro-ondas diminui a temperatura final do segundo estágio da sinterização, onde a peça já se encontra densa nessas menores temperaturas, e conseqüentes menores tempos de processamento, como ilustrado nas figuras 2.1 e 2.2, ambas de estudo com alumina [11].

Na figura 2.1, é possível perceber que uma pastilha de alumina, sinterizada em micro-ondas a 1400 °C sem tempo de patamar atinge 98 % da densidade teórica, e no caso de uma sinterização convencional, seriam necessários 1600 °C com tempo de patamar de 2 horas. Na figura 2.2, a alumina foi colocada sob a mesma taxa de aquecimento, 50 °C/min com patamar de uma hora, em ambas as sinterizações: convencional e por micro-ondas. E observou-se a aceleração da densificação do material pelo uso da radiação de micro-ondas, e, no estudo cinético, foi encontrado que a energia de ativação foi 70 % menor, se comparada com o processo convencional [11, 12].

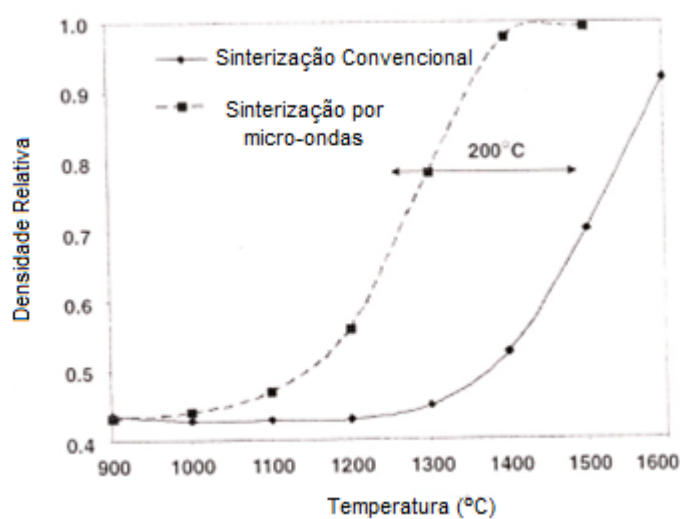


Figura 2.1 - Densidade relativa por temperatura para alumina sinterizada em micro-ondas e convencionalmente [adaptado de 11].

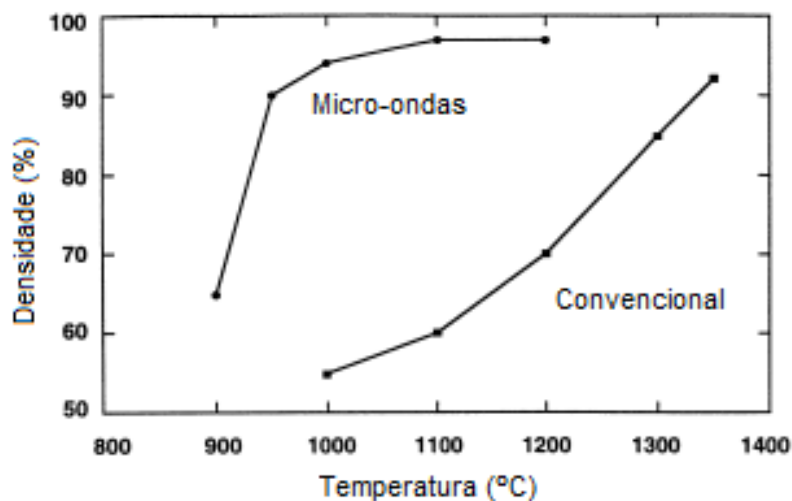


Figura 2.2 - Densidade por temperatura de sinterização para alumina sinterizada em micro-ondas e forno convencional [adaptado de 12].

2.3.1 Aquecimento por micro-ondas

Em meados de 1946, durante o período da segunda guerra mundial, o americano Dr. Percy Spencer conduziu experimentos relacionados ao aquecimento pela radiação micro-ondas, aplicando-se primeiramente à indústria alimentícia; posteriormente os estudos foram ampliados para áreas como engenharia, medicina e reações químicas [13].

Por definição, as micro-ondas são ondas eletromagnéticas com frequências entre 0,3 a 300 GHz e com comprimento de onda correspondente de 1m a 1mm [10, 13].

O uso dessa radiação trouxe benefícios para as cozinhas modernas como rápidas taxas de aquecimento e economia de tempo e energia. O uso da energia de micro-ondas para o processamento cerâmico oferece potencialmente as mesmas vantagens. Em 1960, foram publicados os primeiros trabalhos do uso da radiação no processamento cerâmico; na década

de 70, esse interesse aumentou ainda mais devido à escassez do gás natural. O primeiro simpósio internacional ocorreu em 1988, integrando toda a comunidade científica e industrial [10]. O laboratório da Prof^a. Dr^a. Kiminami foi um dos pioneiros no Brasil a estudar o processamento de cerâmicas utilizando energia micro-ondas, tanto na síntese de nanomateriais e compósitos, quanto na sinterização de cerâmicas.

No aquecimento por micro-ondas, o material absorve a energia eletromagnética da radiação incidente de forma volumétrica e a transforma em calor, diferentemente dos métodos de aquecimento convencional, onde o calor é transferido pelos mecanismos convencionais como condução, convecção e radiação, a começar pela superfície do material, seguindo para o centro do mesmo. Devido ao fato de o próprio material gerar o calor, no caso do aquecimento assistido por micro-ondas, o aquecimento ocorre volumetricamente e pode ser bem rápido e seletivo. Além disso, uma outra vantagem encontrada para a sinterização por micro-ondas é o uso de taxas mais altas de aquecimento, encurtando a duração do processo, além de gerar um menor consumo de energia [14].

O mecanismo pelo qual é gerado o aquecimento pela incidência da radiação micro-ondas é que elas penetram e se propagam no material dielétrico, e o campo elétrico interno armazenado, gerado no volume afetado, provoca o movimento translacional das cargas livres e ligadas, as chamadas *bond charges*, como íons ou elétrons, e a rotação de cargas complexas, como os dipolos. A resistência a esses movimentos induzidos pela aplicação de radiação devido à inércia elástica e às forças de atrito inerentes ao material, causa perdas e diminui o campo elétrico, como consequência dessas perdas, que serão discutidas a seguir na seção 2.3.4., o material se aquece [10].

2.3.2 Interação das micro-ondas

As ondas eletromagnéticas da radiação micro-ondas incidente podem ser transmitidas, absorvidas ou refletidas dependendo do tipo do material, conforme esquematizado na figura 2.3.

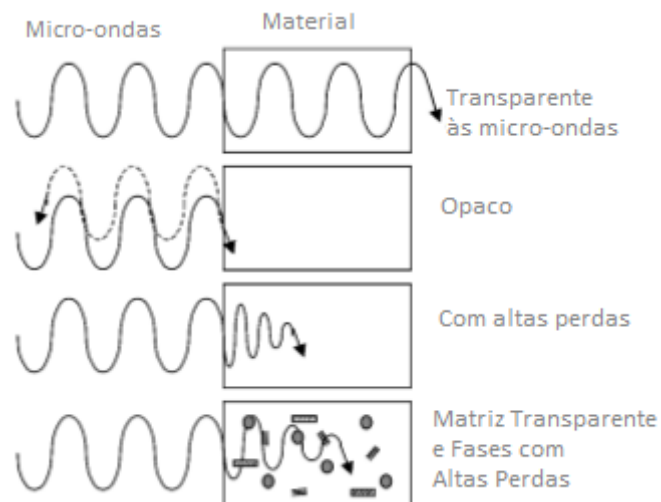


Figura 2.3 - Interação das micro-ondas com o material [10].

Assim, os materiais classificados como transparentes às micro-ondas permitem a passagem das ondas eletromagnéticas, sem que ocorram perdas significativas de energia. A maioria dos materiais cerâmicos estão enquadrados nessa categoria, como por exemplo, a alumina em temperatura ambiente. Quando aquecidos acima da chamada temperatura crítica, esses materiais começam a absorver de forma mais eficiente a radiação micro-ondas. Os materiais opacos às micro-ondas refletem as ondas eletromagnéticas, os metais são os principais representantes dessa categoria.

Os materiais podem também absorver a radiação micro-ondas. Os materiais que absorvem eficientemente a radiação eletromagnética promovem uma interação e rápido aquecimento; são materiais que possuem altas perdas dielétricas, como o carvão de silício. Os materiais também podem apresentar uma absorção mista, onde, por exemplo, uma matriz transparente à radiação ou de baixas perdas dielétricas possui uma fase, ou fases, de altas perdas

dielétricas. Essas fases que foram adicionadas, como possuem boas propriedades de absorção da radiação, irão aquecer preferencialmente, aquecendo assim também a matriz, o que também permite que esta aqueça rapidamente. Um exemplo seria a adição de uma fase de carbeto de silício em matriz de alumina [10]. Assim, o aquecimento por micro-ondas depende fortemente do tipo do material, principalmente de suas propriedades dielétricas e, para favorecer a sinterização da maioria dos materiais cerâmicos por micro-ondas, utiliza-se um aquecimento híbrido, conforme será descrito a seguir.

2.3.3 Aquecimento híbrido

Frente às dificuldades de muitos materiais cerâmicos serem aquecidos com radiação por micro-ondas em baixas temperaturas, como discutido na seção anterior, devido às baixas perdas dielétricas nessas temperaturas, e agregado ao fato de seus fatores de perda aumentarem rapidamente conforme a temperatura aumenta, utiliza-se o conceito da absorção mista, onde uma fase de material de alta perda (susceptor) auxilia no aquecimento de uma matriz cerâmica de baixa perda. Assim, materiais de baixas perdas podem ser pré-aquecidos até uma temperatura crítica com uma fonte externa de calor (susceptor).

Esses conceitos levaram ao desenvolvimento do aquecimento híbrido nas décadas de 80 e 90. O aquecimento híbrido pode utilizar uma fonte externa independente, como forno elétrico ou gás, em combinação com os fornos micro-ondas, ou com um material de altas perdas dielétricas, chamado susceptor, acoplado ao forno micro-ondas. Nesse caso, o material susceptor, que possui altas perdas dielétricas, absorve a radiação eletromagnética em temperatura ambiente, aquecendo rapidamente, transferindo assim para o material cerâmico uma radiação térmica, pelos mecanismos convencionais de troca de calor. O material cerâmico começa a aquecer e, quando atinge a sua

temperatura crítica, passa a absorver de forma eficiente a radiação eletromagnética junto com o material susceptor, como esquematizado na figura 2.4.

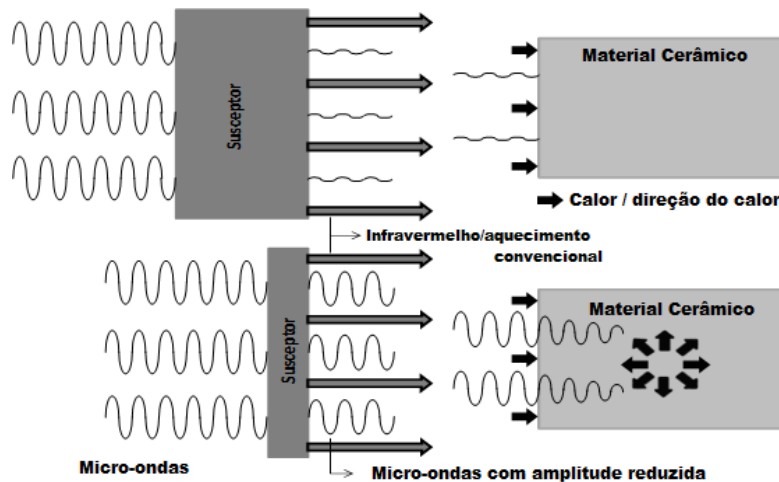


Figura 2.4 - Esquema do aquecimento híbrido em micro-ondas e o efeito do material susceptor no padrão de aquecimento final [adaptado de 14].

A metodologia híbrida pode resultar em gradientes térmicos mais uniformes, pois a radiação por micro-ondas atinge um aquecimento volumétrico e a fonte externa minimiza as perdas de calor na superfície. Um aquecimento rápido convencional resultaria em maior temperatura superficial, um aquecimento rápido em micro-ondas resultaria em maior temperatura interna. Como esquematizado na figura 2.5, onde T_s é a temperatura da superfície e T_i é a temperatura interna.

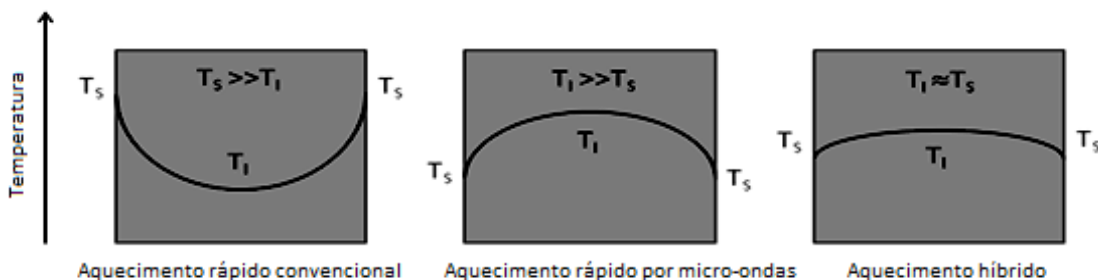


Figura 2.5 - Distribuição de temperatura em um material cerâmico aquecido por sinterização convencional rápida, sinterização rápida por micro-ondas e aquecimento híbrido por micro-ondas [adaptado de 14].

Portanto, a metodologia híbrida, ao promover uma distribuição mais uniforme de temperatura, comparada aos outros métodos, acarreta maior homogeneidade quanto à densificação e ao crescimento dos grãos, sendo muito vantajosa [14]. Nesta dissertação, foi utilizado este tipo de aquecimento utilizando-se um susceptor desenvolvido e patenteado [15] pelo grupo.

2.3.4 Perdas dielétricas

A interação das micro-ondas com o material está relacionada às propriedades dielétricas, intrínsecas a cada material. Parâmetro que será estudado nesta dissertação pela escolha dos três materiais ZnO, Fe₂O₃ e TiO₂. O grau de absorção da radiação micro-ondas está relacionado com a permissividade complexa, que é composta por uma parte real, representada pela constante dielétrica e por uma parte imaginária, representada pelo fator de perda dielétrica.

Os mecanismos de perda são combinados em um fator de perdas, e a tangente de perdas é o parâmetro comumente utilizado para descrever essas perdas. A tangente de perdas, $\tan \delta$, é apresentada pela equação (2.1):

$$\tan \delta = \frac{K''}{K'} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2.1)$$

Onde K é constante dielétrica com as contribuições K': real e K'': imaginária e ϵ é a permissividade do material com as mesmas contribuições: ϵ' : real e ϵ'' : imaginária [10].

Assim, o fator de perdas é dependente da constante dielétrica do material. Quanto maior o seu valor, maior o fator de perda e maior a absorção da radiação de micro-ondas. O fator de perdas é um indicativo da capacidade do material a ser polarizado e aquecido, é denominado fator de dissipação e associado com o tempo de defasagem entre a aplicação do campo eletromagnético e a polarização do material [11].

Outros fatores que influenciam no fator de perdas são a temperatura e a frequência. No caso da frequência, os fornos micro-ondas são liberados na frequência 2,45 GHz para operarem de forma comercial e em nível de estudos acadêmicos; assim, essa é a frequência reportada na literatura com a radiação eletromagnética de micro-ondas. No caso da temperatura, pode-se perceber que o fator de perdas aumenta drasticamente com o aumento da temperatura, dependendo do material. Como apresentado na figura 2.6, O material nesse caso é a alumina com diferentes purezas. [10].

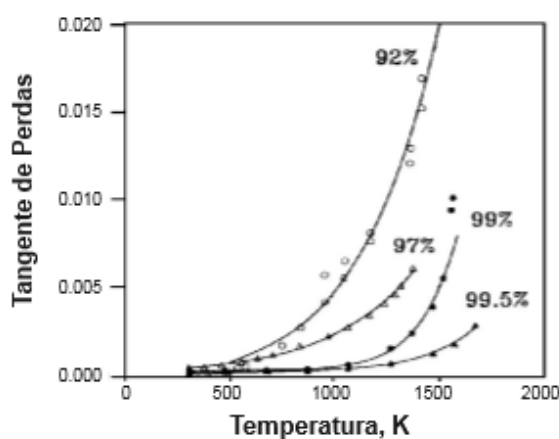


Figura 2.6 - Comportamento da tangente de perdas de algumas amostras de alumina (% indica a pureza) [10].

Na tabela 2.1, encontram-se os valores das propriedades dielétricas para os três óxidos de interesse deste projeto de dissertação: ZnO, TiO₂ e Fe₂O₃. Na literatura, foi possível obter os valores de constante dielétrica e perdas para os três óxidos a serem estudados, sendo colocadas as principais condições de aferição dos valores: frequência e temperatura. É possível perceber os diferentes comportamentos dielétricos dos três materiais, sendo de grande valia para o estudo em questão.

Tabela 2.1 Valores de constante e perda dielétricas para os óxidos de zinco, titânio e ferro.

Material	Condições	Constante dielétrica	Perda dielétrica	Referência
ZnO	Medida em 1 kHz e 27 °C	40	0,94	Lanje <i>et al.</i> [16]
	Medida em 10 MHz e 27 °C	6	0,11	
	Medida em 1 kHz na faixa de 700°C – 1000 °C	50-450	*	Omar <i>et al.</i> [17].
TiO ₂	Medida a 100 Hz e na faixa de 940-1210 °C	104-344	0,69-12,2	Marinel <i>et al.</i> [18].
	Medida a 1kHz e 25 °C	*	0,06-0,14	
	Medida a 1MHz e 25 °C	*	0,08-0,22	
	Medida a 1,15 MHz e 20 °C (anatase)	17-18,9	0,05-0,130	Wypych <i>et al.</i> [19].
	Medida a 1,15 MHz e 20 °C (rutilo)	23-63,7	4x10 ⁻⁴ -0,051	
Fe ₂ O ₃ (hematita)	Medição a 1 kHz e 40 °C, amostra com calcinações em temperaturas diferentes	27,0-56,3	0,704-1,463	Telford <i>et al.</i> [20]
	Medida em 1 kHz e 40 °C	12,5	0,8	Ramya <i>et al.</i> [21].
	Medida em 1 kHz e 130 °C	40	2	
	Medida em 1 MHz e 40 °C	5	0,02	
	Medida em 1 MHz e 130 °C	6	0,8	

*Na referência, não havia a informação, provavelmente devido ao baixo valor encontrado.

Por essa tabela, podemos perceber que, em baixas frequências (1kHz), com as medidas em temperatura ambiente, o TiO₂ é o que apresenta menor constante dielétrica e, conseqüentemente, menor perda dielétrica; o Fe₂O₃ é o que apresenta maiores constante e perda dielétricas. Assim, espera-se uma crescente absorção de micro-ondas, nessas condições, dos óxidos de titânio, zinco e ferro, nesta ordem. Em maiores frequências, para cada material, a constante e a perda dielétricas diminuem o seu valor, indicando menor eficiência de absorção, enquanto que, em frequências iguais, aumentando a temperatura, a absorção das micro-ondas fica mais eficiente pelos maiores valores dessa perda dielétrica.

2.4 Dilatometria

Para o estudo da cinética de sinterização, a dilatometria tem se tornado uma ferramenta extremamente importante e muito utilizada em amostras sinterizadas em dilatômetros convencionais.

A dilatometria é uma técnica que permite o aquecimento das peças e as informações de variações dimensionais da peça. A sinterização é associada com variações que ocorrem com o material durante a queima, incluindo variação de tamanho e morfologia de grão, e mudanças em relação ao tamanho e morfologia de poros. Esses processos estão relacionados com mudanças de volume e retração. A sinterização nos dilatômetros permite o controle e monitoramento da retração da peça, além de permitir a determinação do comportamento de sinterização dos compactos.

As informações de retração linear da peça em função da temperatura possibilitam a construção de curvas de densificação, conforme apresentado na equação (2.2).

$$\Delta L = L - L_0 \quad (2.2)$$

Onde L_0 é o comprimento inicial da amostra, L é comprimento instantâneo da amostra, determinado pelo dilatômetro na temperatura, ou tempo determinado [22].

Se a retração for isotrópica, a densidade e a retração podem ser relacionadas, pela equação (2.3):

$$\rho = \frac{\rho_0}{\left(1 + \frac{\Delta L}{L_0}\right)^3} \quad (2.3)$$

Onde ρ_0 é a densidade inicial do compacto e ρ é a densidade instantânea. Esta relação possibilita informações quanto à taxa de sinterização do compacto, atrelada a um estudo de modelos de sinterização, que possibilita informações termodinâmicas da cinética de sinterização, como energia de

ativação do estágio inicial da sinterização e mecanismo dominante no processo [22, 23].

Com o advento de técnicas de sinterização não convencionais, principalmente a sinterização assistida por micro-ondas, houve a necessidade de desenvolvimento de dilatômetros com esse tipo de aquecimento. Em 1985, foi publicada uma patente francesa de termodilatometria por micro-ondas, de Karmazsin *et al.* [24]; em 1992, Kimrey Jr *et al.* [25] publicaram uma patente, nos Estados Unidos, de um equipamento de forno de micro-ondas com dilatômetro de micro-ondas compatível; em 1996, na Itália, Aschero *et al.* [26] e em 2011, nos Estados Unidos, Thridandapani *et al.* [27] publicaram artigos relacionados ao desenvolvimento desse tipo de equipamento.

Em 2015, no Brasil, Céron [5] em sua tese de doutorado do grupo da Profa. Ruth Kiminami foi o pioneiro no país no desenvolvimento de um dilatômetro assistido por micro-ondas e realizou os primeiros testes brasileiros da cinética de sinterização por modelos não isotérmicos de materiais multiferroicos. Nesse trabalho, foi encontrado que, para o sistema de ferrita de níquel cobalto e titanato de bário, a energia de ativação do processo assistido por micro-ondas foi menor que no processo convencional, indicando que, nesse caso, o processo assistido por micro-ondas necessitou de menor energia para iniciar o estágio inicial de sinterização.

2.5 Cinética de sinterização

Convencionalmente, sob aquecimento convencional, o comportamento de densificação durante a sinterização de pós-cerâmicos tem sido estudado a partir da termodinâmica e sua cinética envolvida durante o aquecimento. Os modelos não isotérmicos usualmente empregados para sistemas micrométricos e submicrométricos são bons referenciais para o seu uso no estudo de

sistemas nanométricos no estágio inicial da sinterização, o que vem sendo até o momento utilizado.

Através de modelos não isotérmicos, como os de Wolfrey e Bannister e Dorn [28], é possível obter informações termodinâmicas do estágio inicial da sinterização: energia de ativação, ou seja, a energia necessária requerida para se iniciar o estágio inicial do processo; e o mecanismo dominante de sinterização.

A equação (2.4) se aplica para condições de aquecimento a taxa constante, proposto por Bannister:

$$T^2 \frac{dY}{dT} = \frac{Q}{(n+1)R} Y \quad (2.4)$$

Onde dY/dT representa a taxa de retração linear em função da temperatura T , Y é a retração ($\Delta L/L_0$) em %, Q é a energia de ativação, R a constante universal dos gases e n é o mecanismo dominante de sinterização, podendo assumir valores próximos a zero, para predominância de fluxo viscoso; 1, para a predominância de difusão por volume; e 2 para a difusão por contorno de grão.

Para utilizar a equação (2.4), é preciso determinar a energia de ativação do processo, calculada a partir da equação (2.5), do modelo de Dorn:

$$Q \approx \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (2.5)$$

Sendo V_1 e V_2 as retrações instantâneas nas temperaturas T_1 e T_2 , referentes ao estágio inicial de sinterização [6, 23, 28].

Um estudo cinético que também foi reportado na literatura e é muito utilizado é relativo ao crescimento dos grãos durante a sinterização, considerando-se condições isotérmicas, através do cálculo do coeficiente difusional, N , e da energia de ativação para o crescimento do grão, E_a , através da equação (2.6):

$$G^N - G_0^N = K_0 t \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.6)$$

em que G_0 é o tamanho inicial da partícula, K_0 é o fator pré-exponencial, t o tempo de sinterização, R a constante dos gases e T a temperatura absoluta.

O valor de N pode ser calculado através do coeficiente angular da curva de $\log G$ versus $\log t$. Além disso, considerando-se que G excede G_0 em uma ou mais ordens de grandeza, a equação (2.6) pode ser reduzida para a equação (2.7):

$$\log\left(\frac{G^N}{t}\right) = \log K_0 - 0,434 \frac{E_a}{RT} \quad (2.7)$$

A curva de $\log(G^N/t)$ versus $1/T$ tem como coeficiente angular $(0,434 E_a)/R$, calculando-se assim a energia de ativação para o processo de crescimento de grãos [29, 30, 31]. Vale a pena ressaltar que um estudo cinético utilizando-se a energia de micro-ondas e esses fundamentos teóricos termodinâmicos já foram utilizados por Gunnewiek *et al.* [29, 32]. Nesta dissertação ambos os métodos serão utilizados, tanto para com os pós nano quanto para os submicrométricos.

Zhu *et al.* [33] confrontaram a evolução de densificação do processamento convencional e por micro-ondas, onde a análise dilatométrica foi realizada por uma câmera CCD, de ferritas de NiCuZn, estimando a energia de ativação do processo pelo uso de curvas mestre de sinterização. Foi observado que o processamento por micro-ondas demanda menor energia de ativação, cerca de 100 - 150 kJ a menos, para o processo de densificação, indicando, assim, uma menor energia necessária para o início do processo.

2.6 Óxidos monofásicos de zinco, ferro e titânio

A seguir, será apresentada uma breve revisão dos óxidos cerâmicos que serão estudados nesta dissertação. A escolha dos materiais foi motivada por

manifestarem diferentes propriedades dielétricas, como apresentado e discutido na seção 2.3.4.

2.6.1 Óxido de zinco (ZnO)

O óxido de zinco, ou ZnO, é um material multifuncional devido às suas propriedades físicas e químicas únicas como: altas estabilidades química, térmica e mecânica, alto coeficiente de acoplamento eletroquímico, larga faixa de absorção da radiação e alta fotoestabilidade. Ele é caracterizado como um material semiconductor. O óxido de zinco é um material de extenso uso industrial, devido às suas propriedades. Encontra aplicações na indústria de adesivos e borrachas, fotocatalise, na indústria química, em catalisadores, cerâmicas avançadas, pigmentos, absorvedor de energia, material antibiótico, eletrônica, fotoeletrônica, tecnologia e laser. Um uso de alto interesse tecnológico é em proteção solar. Partículas nanométricas são empregadas como agentes atenuantes da radiação ultravioleta. Além de usos em sensores, conversores e geradores de energia [34, 35].

O ZnO possui estrutura cristalina do tipo wurtzita. É uma estrutura hexagonal com quatro íons, dois Zn^{2+} e dois O^{2-} , por célula unitária, na qual os cátions se encontram nos pontos da rede hexagonal e os ânions, nos interstícios. Os íons estão coordenados tetraedricamente entre si. A figura 2.7 mostra a representação da estrutura cristalina da wurtzita [35, 36].

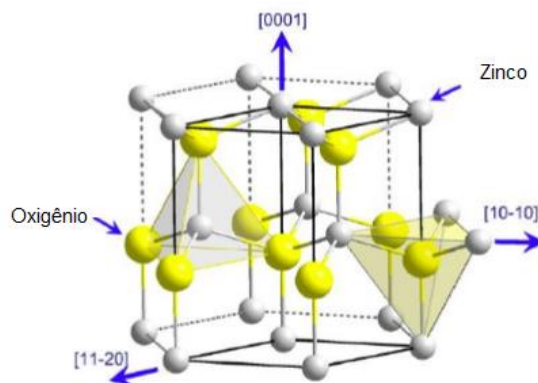


Figura 2.7 - Representação esquemática da estrutura cristalina da wurtzita do ZnO [35].

O ZnO possui densidade teórica de aproximadamente $5,606 \text{ g/cm}^3$ e alto ponto de fusão, por volta de $1975 \text{ }^\circ\text{C}$. Decompõe-se em pressão atmosférica em temperaturas superiores a $2843 \text{ }^\circ\text{C}$. O ZnO é encontrado naturalmente no mineral zincita, que tem características físicas de um pó fino, de coloração branca [29, 35].

O óxido de zinco tem sido extensivamente estudado, e já foi obtido por diversas rotas químicas de síntese como: hidrotérmal e solvotérmal [34], sol-gel [34, 35], deposição química e física de vapor [35], precipitação e reação no estado sólido [16], decomposição térmica [32] entre outros. A obtenção de nanoestruturas também foi bastante estudada nos últimos anos, pois as nanopartículas de ZnO encontram aplicação promissora em dispositivos em nanoescala como laser ultravioleta, diodos emissores de luz, sensores de gás, células solares e catálise [16]. Entretanto, estudos focados na síntese do ZnO e sua sinterização assistida por micro-ondas são poucos e recentes.

Um exemplo, para ilustrar esses estudos de síntese do ZnO e obtenção posterior de nanoestruturas, é o trabalho conduzido por Gunnewiek *et al.* [32], onde foi obtido o ZnO nanométrico pela síntese por decomposição térmica. O material foi sinterizado em micro-ondas de cavidade multimodal com uso de susceptores para auxílio do aquecimento. Nesse estudo, foi visto, ainda, que a taxa de aquecimento altera o crescimento de grão, mas não afeta a densidade relativa. Em sua tese, Gunnewiek [29] fez o estudo de utilização de aditivos a

uma matriz de ZnO, para a obtenção de varistores de alta qualidade. A sinterização assistida por micro-ondas mostrou-se eficaz com o ZnO nanoestruturado. Zuo *et al.* [37] realizaram o estudo de ZnO nanométrico comercial obtendo as curvas mestres de sinterização na sinterização assistida por micro-ondas em cavidade multimodal, com frequência de 2,45 GHz. O conceito de curvas mestres de sinterização está baseado em um modelo não isotérmico e produz uma boa aproximação para o valor de energia de ativação aparente durante o processo de densificação. No trabalho, foi visto uma aceleração no processo de densificação durante a sinterização por micro-ondas do ZnO quando comparada à sinterização convencional, sugerindo que o campo eletromagnético gerado pelas micro-ondas favoreceram os mecanismos de difusão.

Fisicamente, o fenômeno ainda não é bem compreendido. Os esforços da comunidade científica têm aceitado a teoria dos efeitos ponderomotivos para explicar o efeito. O efeito ponderomotivo pode ser simplificado como a ativação do campo elétrico de partículas carregadas como defeitos Schottky, especialmente vacâncias, como possível fenômeno de maior difusão [32].

Rybakov *et al.* [38] descreveram em detalhes a ação da força ponderomotiva em campo de micro-ondas. Por exemplo, em uma sinterização híbrida, descrita na seção 2.3.3, a taxa de aquecimento na sinterização e a densidade em dada temperatura dependem da proporção da energia de micro-ondas no equilíbrio total de energia. O modelo vem da observação de vacâncias móveis em sólidos iônicos cristalinos com cargas elétricas efetivas.

Os óxidos de zinco nanométrico e submicrométrico são de grande interesse tecnológico, devido à versatilidade de suas aplicações. Dentre os três materiais a serem estudados nesta dissertação, ele apresenta níveis de absorção às micro-ondas intermediário. O valor da permissividade elétrica é termicamente dependente: assim, o fator de perda dielétrica do ZnO aumenta exponencialmente acima de 720 °C, contribuindo para o incremento de absorção deste tipo de energia, aumentando ainda mais com maiores aumentos de temperatura [32].

2.6.2 Óxido de ferro (Fe_2O_3)

O óxido de ferro III, também chamado de hematita, ou Fe_2O_3 , está presente nos solos e rochas e é um material já bem conhecido do homem. A estrutura cristalina pertence ao sistema romboédrico, consistindo de lâminas de octaedros compartilhando arestas, com dois terços dos sítios ocupados pelo cátion Fe^{3+} e o restante arranjado regularmente, formando anéis hexagonais de octaedros, como esquematizado na figura 2.8 [39, 40].

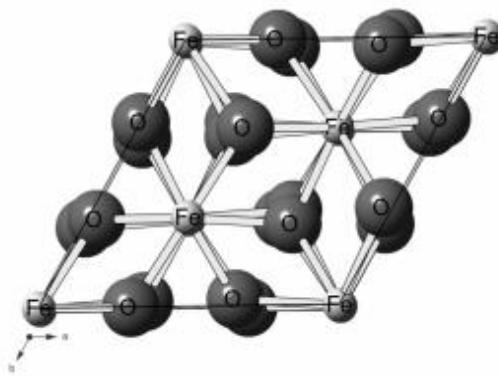


Figura 2.8 - Estrutura cristalina da hematita [39].

O óxido de ferro em escala nanométrica e submicrométrica possuem boa estabilidade química, boa resistência à luz e atmosfera, alta atividade catalítica, boa absorvidade, excelente sensibilidade a gases e especial superparamagnetismo. Com isso, encontra aplicações potenciais em cerâmicas finas, revestimentos, catálise, proteção ambiental, sensores e aplicações na área médica em tratamento e diagnóstico de doenças. O tamanho de partícula e morfologia é elemento chave para a aplicação do material [41].

O óxido de ferro III apresenta densidade teórica de aproximadamente $5,24 \text{ g/cm}^3$, e se decompõe em pressão atmosférica em $1565 \text{ }^\circ\text{C}$. A coloração do pó cerâmico é vermelha [39, 40].

O óxido de ferro III foi sintetizado por vários métodos com sucesso, desde por decomposição térmica [39], reação por combustão: de gel, de solução, por sal fundido [42], Sol-Gel [43], Pechini [44] entre outros. Como

exemplo, o trabalho de Mirzaei *et al.* [44] obteve a hematita nanométrica sintetizada pelo método de Pechini com tamanho médio de partícula de aproximadamente 70 nm.

Outro exemplo é o trabalho de Huang *et al.* [45] onde foi observado o comportamento do Fe_2O_3 como aditivo de sinterização e a mudança das propriedades dielétricas de cerâmicas $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$. Foi visto que a densificação aumenta com a presença do aditivo, além de ser observada uma diminuição em quase 150 °C da temperatura de sinterização, além de uma grande redução das perdas dielétricas, possibilitando a aplicação desses dispositivos em alta frequência.

Na escala nanométrica, as partículas geralmente exibem comportamentos elétricos diferentes dos que em maiores escalas. O interesse de entendimento das propriedades elétricas de óxidos de metais de transição é grande, pelo potencial de desenvolvimento de dispositivos eletrônicos inovadores. A nanoescala pode permitir para estes óxidos, por exemplo, maiores constantes dielétricas, maior absorção de micro-ondas por este material [21], motivo de sua inclusão neste estudo e não ter sido identificado nenhum estudo na literatura de sua sinterização assistida por micro-ondas, como proposta desta dissertação.

2.6.3 Óxido de titânio (TiO_2)

O óxido de titânio, também chamado de dióxido de titânio, titânia, ou ainda TiO_2 , é bem conhecido e amplamente pesquisado por causa da estabilidade de sua estrutura química, não toxicidade, biocompatibilidade, além de boas propriedades físicas, óticas, elétricas e fotocatalíticas. Ele é um semicondutor de grande banda proibida apresentando alta refletividade ótica, sendo também bom absorvedor de radiação ultravioleta. Ele apresenta três formas polimórficas principais: anatase, rutilo e brookita, como esquematizado

na figura 2.9. O que diferencia os polimorfos entre si são os comprimentos de onda e os ângulos de ligação [46, 47].

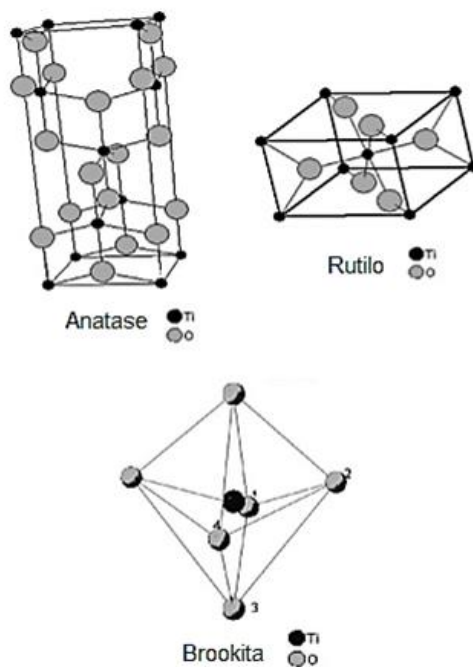


Figura 2.9 - Estruturas cristalinas dos três polimorfos de óxido de titânio [46].

A fase anatase tem estrutura cristalina no sistema tetragonal com hábito dipiramidal, e é usada principalmente na foto catálise sob radiação ultravioleta, com aplicação em protetores solares, por exemplo. A fase rutilo também tem estrutura cristalina tetragonal, de hábito prismático, e encontra aplicações em pigmentos. Esta é a fase termodinamicamente mais estável, resistindo a altas temperaturas. Anatase e brookita são convertidas em rutilo quando aquecidas. Por fim, a fase brookita tem estrutura cristalina ortorrômbica. É a menos estudada das três fases, pelo desinteresse industrial, apesar de existirem estudos de nanobastões com atividade catalítica. De forma geral, a fase mais interessante em se formar é a anatase, principalmente na escala nanométrica, por causa de sua alta atividade fotocatalítica. Possui uma banda de condução mais negativa; maior área específica; não é tóxica; é estável de forma fotoquímica e relativamente não é cara [46, 47].

As aplicações de óxido de titânio nanométrico e submicrométrico acontecem em: filtro inorgânico para proteção solar, células solares, baterias, fotocatalise, aplicações médicas, sensores, pigmentos, opacificantes em tintas, corantes, revestimentos de superfícies autolimpantes [46 - 48]. O TiO_2 apresenta densidade teórica de aproximadamente $4,13 \text{ g/cm}^3$ na fase brookita; $3,90 \text{ g/cm}^3$, na anatase; e $4,27 \text{ g/cm}^3$, no rutilo. O ponto de fusão do TiO_2 é em torno de $1840 \text{ }^\circ\text{C}$. Apresenta-se como um pó branco ou com leve coloração amarela [47, 48].

Nanoestruturas de óxido de titânio foram obtidas nos últimos anos pelo método sol-gel [46, 49], métodos solvotermal e de hidrólise, processamento reativo de plasma, coprecipitação, autocombustão de citrato nitrato [46] entre outros. Por exemplo, Su *et al.* [49] prepararam o óxido de titânio de forma elíptica com tamanho médio de 25 nm pela rota sol-gel, para aplicações em fotocatalise.

Os estudos de cinética de sinterização por micro-ondas para o TiO_2 não são tão abundantes como com o ZnO apresentado anteriormente, devido ao fato de o óxido de titânio não ser um bom absorvedor de radiação micro-ondas.

Li *et al.* [50] realizaram o estudo da cinética de sinterização convencional através do modelo de curvas mestre de sinterização da titânia comercial nanométrica (50 nm), obtendo os valores de energia de ativação em torno 105 KJ/mol e a densificação relativa em torno de 99%. Esse estudo permitiu a aplicação para o desenvolvimento de um processo reprodutível para fabricar cerâmicas com densidade controlada.

Muitos dos estudos de construção e aplicação das curvas mestre de sinterização para determinação da energia de ativação de cerâmicas reportados na literatura são para alumina e óxido de zinco, e poucos estudos foram feitos para os óxidos de titânio e de ferro.

Assim, os três materiais escolhidos para estudo nesta dissertação: ZnO , Fe_2O_3 e TiO_2 possuem grande impacto tecnológico e uma boa literatura sobre síntese de nanopós, porém uma escassa literatura da sinterização

principalmente assistida por micro-ondas visando o seu controle para a obtenção de nano e ou microestruturas, especialmente para o Fe_2O_3 e TiO_2 .

2.7 Síntese sol-gel

Para o estudo dos óxidos na escala nanométrica, foi necessário sintetizar estes materiais, para garantir o baixo tamanho de partícula e alta pureza. Assim, nesta dissertação a síntese dos nanopós foi por sol-gel. Isso porque, atualmente, sabe-se que o desenvolvimento e grande demanda de materiais nanoestruturados vêm ganhando bastante destaque nos últimos anos devido à interdisciplinaridade, aprimoramento das propriedades dos materiais comparadas à microescala e novas aplicações, como comentado anteriormente, pois esses nanomateriais exibem propriedades físicas e químicas únicas devido ao menor tamanho ou maior área específica envolvida.

O uso do método sol-gel para produzir nanopós é de muito interesse, devido à sua relativa simplicidade, confiabilidade e reprodutibilidade [34]. A química do método sol-gel envolve a transição de um sistema sol, constituído de uma suspensão de partículas coloidais para uma fase gel, onde a fase líquida é imobilizada e aprisionada pela fase sólida [35].

Os compostos de partida, chamados de precursores, para a preparação do sol consistem de sais inorgânicos ou compostos organometálicos, ou alcóxidos metálicos. As reações químicas que acontecem durante a conversão da solução precursora para o gel têm uma influência significativa na estrutura e homogeneidade química do gel. As reações principais são de hidrólise e condensação. Ao se utilizar a rota com precursor composto organometálico, além dessas duas reações, existe uma etapa importante de crescimento. As principais variáveis a serem controladas no processo são: composição química do precursor, concentração dos reagentes, pH da solução e temperatura. Depois da preparação, o gel contém uma grande quantidade de líquido nos

canais interconectados, que devem ser secados. A secagem por evaporação sob condições normais provém da pressão de capilaridade e causa a retração do gel na rede. Os principais problemas encontrados nessa etapa são de empenamento e quebra do gel [1]. O processo simplificado está esquematizado na figura 2.10.



Figura 2.10 - Representação do método de síntese sol-gel para a obtenção de nanopós cerâmicos.

As principais vantagens encontradas na utilização desse método são: o controle de pós uniformes, com elevado grau de pureza, controle do tamanho de partícula, sendo possível obter pós finos e reprodutíveis, controle da porosidade e cristalinidade, aliados à baixa temperatura de síntese [51]. A microestrutura do corpo a verde é muito importante, pois terá grande influência nas propriedades do pó nas etapas seguintes de preparação da peça cerâmica. Assim, heterogeneidades não são desejáveis, e almeja-se a obtenção de pós extremamente puros e livres de defeitos. A rota química apresenta essa grande vantagem [1].

O método sol-gel, com o ácido poliacrílico como agente quelante, será utilizado na síntese dos nanopós de ZnO , Fe_2O_3 e TiO_2 , que serão estudados nesta dissertação visando menor tendência de segregação durante a sua síntese. Na literatura, é possível observar um dos trabalhos de síntese com esse agente quelante como o de Chen *et al.* [52] onde eles sintetizaram nanopós de ferrita de níquel pelo método sol-gel utilizando o ácido poliacrílico (PAA) como agente quelante, obtendo um diâmetro médio de partícula na faixa de 5 a 30 nm. O uso do ácido poliacrílico é justificado pelo maior número de grupos ácido carboxílico para formar quelatos com cátions misturados e resultar no sol, se comparado com o agente quelante mais comum, o ácido

cítrico. Auxiliando na formação de ligações cruzadas no gel, o que pode conferir misturas mais homogêneas de cátions e menor tendência à segregação durante a calcinação. Céron [5] também realizou a síntese do titanato de bário e da ferrita de níquel-cobalto com o ácido poliacrílico como agente quelante e obteve excelentes resultados na síntese desses pós.

O método consiste na ionização do ácido poliacrílico e do nitrato do cátion correspondente. Assim, o cátion metálico entra na estrutura polimérica, substituindo a hidroxila. A reação ocorre em pH básico, onde são favorecidos os sítios ativos presentes.

Assim, para favorecer a homogeneidade dos pós a serem estudados nesta dissertação, eles foram sintetizados pelo método sol-gel utilizando o ácido poliacrílico como agente quelante. Além desses, três pós comerciais com tamanho médio de partículas submicrométricas foram também estudados.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção estão detalhados os materiais e o procedimento experimental utilizado no desenvolvimento desta dissertação. Para o estudo da cinética de sinterização assistida por micro-ondas de pós cerâmicos nano e submicrométricos, foram utilizadas pós obtidos a partir da síntese por sol-gel e pós adquiridos comercialmente. O desafio desta dissertação foi avaliar a cinética de sinterização por aquecimento convencional e assistida por micro-ondas em materiais nano e submicrométricos com diferentes comportamentos dielétricos. Assim, a parte experimental consta de duas etapas principais. A primeira parte consistiu na síntese por sol-gel utilizando-se o ácido poliacrílico como agente quelante e caracterização dos óxidos nanoestruturados: de zinco, de ferro e de titânio e caracterizações dos pós sintetizado e comercial. A segunda etapa consistiu do processamento das amostras por prensagem, seguidas inicialmente pelo estudo da cinética de sinterização através da técnica de dilatométrica convencional e depois do estudo da cinética de crescimento de grão por meio da sinterização assistida por micro-ondas. Além disso, foram feitas as caracterizações microestrutural e física dos materiais estudados.

3.1 Materiais

A tabela 3.1 apresenta os materiais utilizados na síntese dos óxidos simples: ZnO, Fe₂O₃ e TiO₂ via síntese pelo método sol-gel.

Tabela 3.1 Reagentes utilizados na síntese sol-gel dos óxidos de zinco, ferro e titânio.

Reagente	Fórmula Química	Marca	Pureza (%)
Ácido poliacrílico (PAA $M_w=1800$ g/mol)	$(C_2H_3COOH)_n$	Sigma Aldrich	--
Nitrato de zinco hexa-hidratado	$N_2O_6Zn \cdot 6H_2O$	Alfa Aesar	99
Nitrato de ferro (III) nona-hidratado	$Fe_3(NO_3)_9 \cdot 9H_2O$	Merck	99
Butóxido de titânio	$Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$	Aldrich Chemistry	97
Acetilacetato	$C_5H_8O_2$	Merck	99,0
Hidróxido de amônio	NH_4OH	Synth	27,0*
Ácido nítrico	HNO_3	Synth	65,0*
Álcool etílico	C_2H_5OH	Synth	99,5*

*Concentração

Os óxidos comerciais de tamanho submicrométrico estão apresentados na tabela 3.2.

Tabela 3.2 Óxidos monofásicos de zinco, ferro e titânio, de tamanho submicrométrico, utilizados como comparação.

Material	Fórmula Química	Marca	Pureza (%)
Óxido de Zinco	ZnO	Uniroyals	99,4
Óxido de Ferro	Fe_2O_3	Merck	99,0
Óxido de Titânio	TiO_2	Merck	99,0

3.2 Métodos

3.2.1 Fluxograma

A figura 3.1, a seguir, apresenta o fluxograma de forma resumida da síntese por sol-gel utilizando o ácido poliacrílico como agente quelante do (a) óxido de zinco, (b) óxido de ferro e (c) óxido de titânio. A figura 3.2 apresenta o fluxograma do processamento dos três materiais, por sinterização híbrida assistida por micro-ondas.

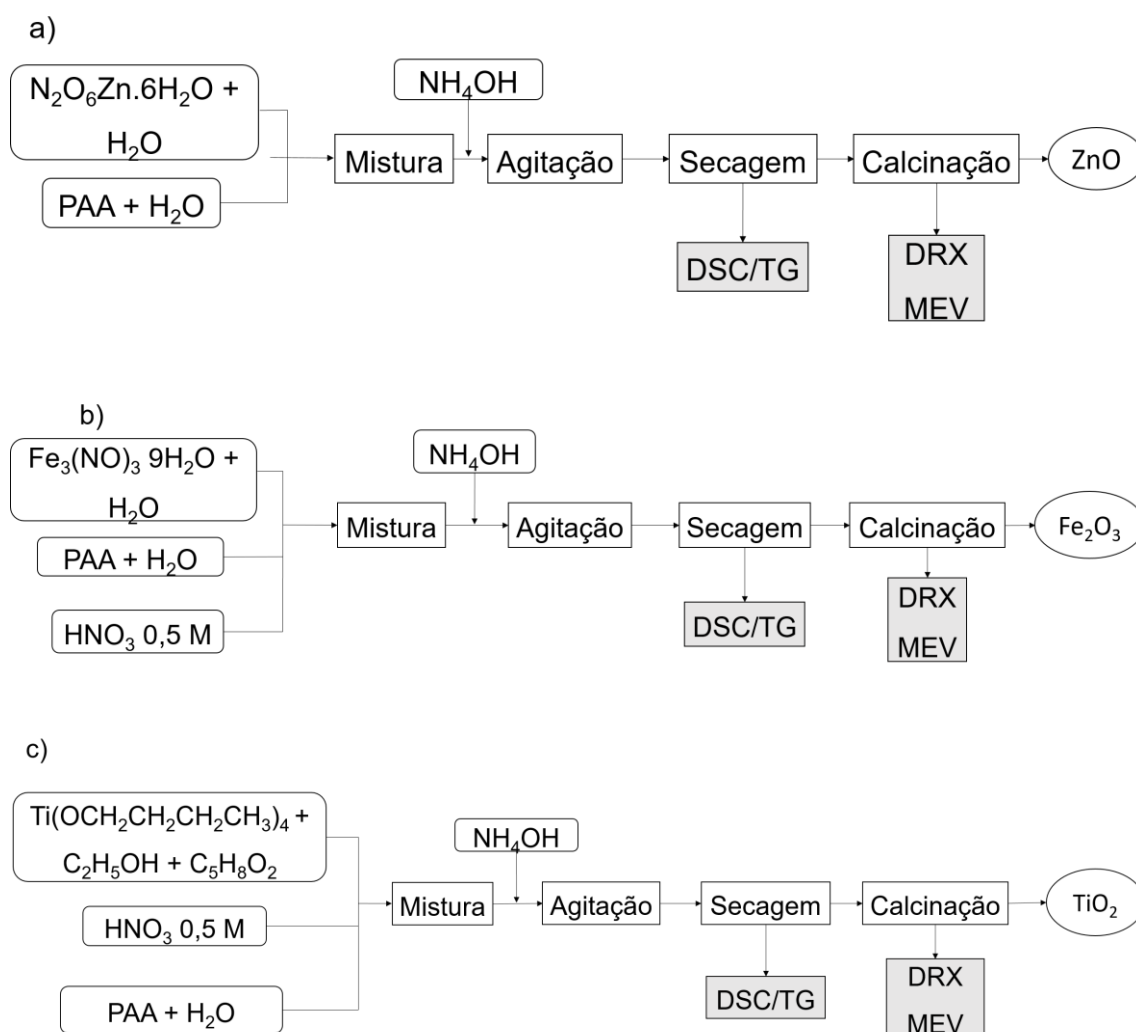


Figura 3.1 Fluxograma da síntese por sol-gel do a) ZnO, b) Fe₂O₃ e c)TiO₂.

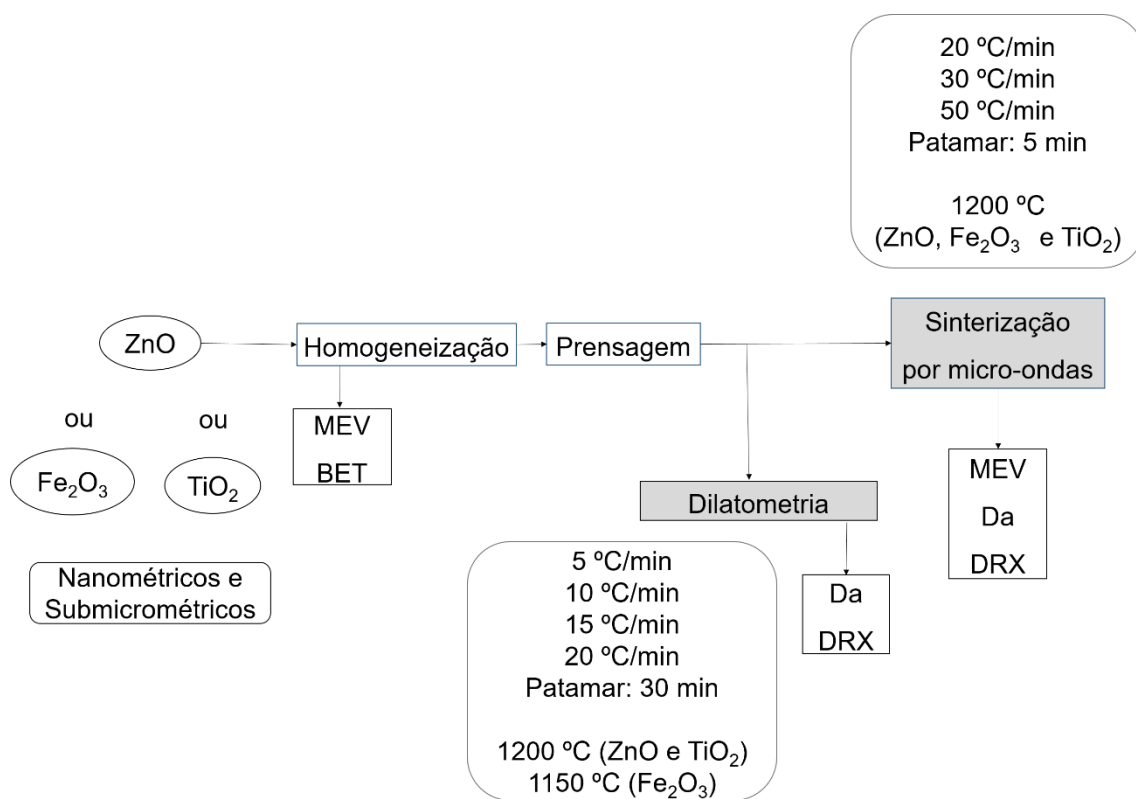


Figura 3.2 Fluxograma do processamento dos óxidos cerâmicos para o estudo da cinética de sinterização assistida por micro-ondas.

3.1.2 Obtenção dos óxidos nanoestruturados

A obtenção dos óxidos nanoestruturados foi realizada pela síntese pelo método sol-gel. O agente quelante utilizado foi o ácido poliacrílico, de peso molecular 1800 g/mol, o que significa, em média, 25 unidades de repetição por molécula e um total de 25 sítios ativos de ânion poliacrilato ($C_3H_4OO^-$) para a etapa de complexação da molécula. Soluções aquosas de ácido poliacrílico foram preparadas na proporção de concentração: 50 mL de água destilada para cada grama de óxido simples obtido ao final da reação.

Os reagentes selecionados para a obtenção dos óxidos nanoestruturados foram: nitrato de zinco hexa-hidratado, nitrato de ferro

nonahidratado e butóxido de titânio. O cálculo da quantidade de reagente a ser utilizado foi feito de acordo com a coordenação do raio iônico dos cátions. Assim, para o Zn^{2+} , a coordenação utilizada foi 4; para o Fe^{3+} , 6; para o Ti^{4+} , 6 [53]. Com isso, achou-se a proporção em mol do cátion com o agente quelante, que foi de 6, 4 e 4, respectivamente.

No caso da preparação do óxido de ferro, o nitrato de ferro foi adicionado a uma solução aquosa com 0,5 M de ácido nítrico, para que o sol continuasse de coloração transparente após a mistura, condição característica e necessária da síntese sol-gel. No caso da preparação do óxido de titânio, devido ao fato do butóxido de titânio ser bastante reativo com água, o acetilacetato foi usado como um agente retardante da reação, e também foi usada uma solução aquosa com 0,5 M de ácido nítrico nesta preparação.

Essas preparações ocorreram em temperatura ambiente. Após a mistura dos reagentes, verificou-se um pH muito ácido; com isso, a reação não ocorre de forma eficiente, sendo preciso a adição de hidróxido de amônio para que os sítios ativos consigam realizar as trocas catiônicas e, assim, os cátions metálicos assumem a nova posição na molécula. Após a adição da base, a agitação com o uso do agitador magnético continuou, e a temperatura foi elevada para 120 °C, permanecendo por aproximadamente 5 horas. A secagem completa dos géis foi realizada em estufa, a 100 °C, com duração aproximada de 48 horas.

3.1.3 Análise térmica

Inicialmente, os xerogéis secos foram submetidos à análise térmica por calorimetria diferencial exploratória e gravimétrica DSC/TG, com o objetivo de determinar as variações físico-químicas do material em função da temperatura, estabelecendo assim as temperaturas e patamares a serem usados na

calcinação para garantir a completa cristalização da fase desejada para cada um dos três óxidos propostos neste trabalho.

As análises de DSC/TG dos xerogéis foram feitas em um aparelho NETZSCH STA 409 C/CD, e a análise de transformação de fase do óxido de titânio, descrita posteriormente nos resultados e discussão, foi realizada em equipamento NETZSCH STA 449 F3 Jupiter, por apresentar maior sensibilidade. Em ambos os equipamentos, as análises foram feitas com taxa de aquecimento de 5 °C/min até 1000 °C em atmosfera de ar. Medidas realizadas em colaboração com o laboratório G5, coordenado pelo Professor Tomaz Ishikawa, do Centro de Pesquisas de Materiais Avançados e Energia, da Universidade Federal de São Carlos, CPqMAE - UFSCar.

3.1.4 Homogeneização dos pós

Após tratamento térmico na temperatura determinada pela análise térmica, os pós foram desaglomerados utilizando-se almofariz e pistilo de ágata. Cada óxido foi homogeneizado em meio alcóolico com aditivos de processamento, em moinho de bolas por 6 horas. A proporção em massa utilizada nessa mistura foi 2:1:1, sendo respectivamente meios de moagem de zircônia, material e álcool metílico. Os aditivos de processamento foram utilizados na proporção: 0,2% em massa em relação à massa desejada do pó de defloculante, 4-ácido aminobenzoico (PABA) e 0,5% em massa em relação ao nanopó de lubrificante, ácido oleico.

O pó a ser inserido no moinho foi inicialmente passado em peneira 325 mesh e a velocidade do moinho foi calculada pela velocidade crítica do equipamento, segundo a equação (3.1):

$$V_c = \frac{423}{\sqrt{D - d}} \quad (3.1)$$

Onde D é o diâmetro do jarro e d é o diâmetro do meio de moagem de zircônia, ambos em centímetros. Foram seis horas de processo de mistura. Após homogeneização, os pós úmidos foram secos com auxílio de ar comprimido. Essa etapa foi realizada no Laboratório de Síntese e Processamento de Materiais Cerâmicos, do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, LASP – DEMa – UFSCar. Os pós foram submetidos à caracterização, conforme será descrita a seguir.

3.1.5 Caracterização dos nanopós

3.2.5.1 Difração de raios X

A caracterização estrutural da presença de fases cristalinas nas diferentes temperaturas foi realizada através da técnica de difração de raios X (DRX). O equipamento utilizado foi um difratômetro Rigaku D/II-B X-Ray, com o uso de radiação $\text{CuK}\alpha$, com 2θ entre 10° e 90° , a $2^\circ/\text{min}$ em temperatura ambiente. O ensaio foi feito no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, LCE – DEMa – UFSCar. A análise das curvas obtidas foi feita nos softwares Search-Math e Origin.

3.2.5.2 Área superficial

Para determinação da área superficial específica, foi utilizado o método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller, mais conhecido como método BET. A partir de isotermas de adsorção de nitrogênio sobre os pós, se conseguem

as informações desejadas, definindo-se, ao final, tamanho e morfologia dos poros e o valor da área superficial específica.

Os pós foram analisados em um equipamento Micrometrics, ASAP 2020, do Laboratório de Síntese e Processamento de Materiais Cerâmicos, do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, LASP – DEMa – UFSCar.

Foi possível estimar o diâmetro esférico médio D_{BET} das partículas através da relação entre a área superficial S_{BET} , avaliada pelo ensaio do BET e a densidade teórica do material, ρ_{th} , em g/cm^3 , segundo a equação (3.2).

$$D_{\text{BET}} = \frac{6}{S_{\text{BET}} \times \rho_{\text{th}}} \quad (3.2)$$

3.2.5.3 Microscopia eletrônica de varredura

A Microscopia eletrônica de varredura foi realizada para a determinação da morfologia e tamanho médio das partículas, assim como para verificar a presença de aglomerados nos pós sintetizados e comerciais. Para tanto, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura, FEG XL 30 do Laboratório de Caracterização Estrutural, do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, LCE – DEMa - UFSCar.

Para a análise, as respectivas amostras foram dispersas em álcool metílico com uso do equipamento ultrassom de banho Branson modelo 1210; o sobrenadante foi depositado em um porta amostra de alumínio previamente polido e limpo com acetona. A amostra foi recoberta com ouro, pois ele atua como meio condutivo na realização da varredura. O detector utilizado nas análises foi de elétrons retroespalhados (BSE), distância de trabalho 10. Para a análise do tamanho médio das partículas, foi utilizado o software image j.

3.1.6 Processamento cerâmico

3.1.6.1 Prensagem dos corpos cerâmicos

Após a realização da síntese por sol-gel, calcinação e caracterização das nanopartículas e dos pós submicrométricos, todos foram conformados em pastilhas de formato de prismas retangulares, com volume de 10 mm x 3 mm x 3 mm, por prensagem uniaxial a frio, utilizando-se uma carga média de 0,75 t para os pós submicrométricos, ou seja, 245 MPa, e 0,5 t para os pós nanométricos, ou seja, 164 MPa, valores obtidos em curvas para a otimização da prensagem, para o uso na dilatométrica convencional.

Para melhorar a compactação e, conseqüentemente, aumentar a uniformidade e densificação a dos corpos a verde, foi realizada a prensagem isostática a frio, a uma pressão de 200 MPa, em equipamento AIP CP360, do Laboratório de Síntese e Processamento de Materiais Cerâmicos, do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, LASP – DEMa – UFSCar. Foram medidos os valores de espessura, largura e comprimento, além da massa das amostras para cálculo da densidade a verde e da retração linear pelo uso da técnica de dilatométrica.

Para o estudo pela sinterização assistida por micro-ondas, os pós foram conformados em pastilhas de formato circular, com diâmetro de 5,5 mm, por prensagem uniaxial a frio, utilizando uma carga média de 0,75 t para os pós submicrométricos, ou seja, 310 MPa, e 0,5 t para os pós nanométricos, ou seja, 206 MPa. Foram medidos os valores de espessura, largura e comprimento, além da massa das amostras para cálculo da densidade a verde e da retração linear.

3.1.6.2 Dilatometria convencional

O estudo da sinterização pela técnica de dilatometria convencional possibilitou a obtenção de parâmetros termodinâmicos como mecanismo predominante de sinterização e energia de ativação, através de modelos não isotérmicos, além de um maior entendimento do processo da sinterização tanto dos pós obtidos por sol-gel como dos submicrométricos. A técnica se baseia na aferição da retração linear do corpo cerâmicos em função da temperatura.

A dilatometria convencional foi realizada em dilatômetro horizontal NETZCH DIL 402C no laboratório G4, coordenado pela Professora Ruth Kiminami, do Centro de Pesquisas de Materiais Avançados e Energia, da Universidade Federal de São Carlos, CPqMAE - UFSCar. As taxas de aquecimento utilizadas foram de 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min e 20 °C/min. No caso do óxido de zinco e do óxido de titânio, foi utilizada a temperatura final de 1200 °C; no caso do óxido de ferro, 1150 °C; e em todos os casos, o tempo de patamar nessa temperatura foi de 30 minutos.

3.1.6.3 Sinterização assistida por micro-ondas

As pastilhas previamente conformadas por prensagem uniaxial e isostática dos pós nanométricos e submicrométricos foram submetidas à sinterização em forno micro-ondas semi-industrial Cober Electronics MS6K, com frequência de operação 2,45 GHz e potência máxima de 1,8 kW, no Laboratório de Desenvolvimento e Processamento de Materiais em Micro-ondas, do departamento de Engenharia de Materiais, da Universidade Federal de São Carlos – LaDProMM, DEMa, UFSCar.

Foi usada a técnica de aquecimento híbrido, com a utilização de um susceptor, de excelente absorção da radiação às micro-ondas, desenvolvido no

grupo de pesquisa. As taxas de aquecimento utilizadas foram: 20 °C/min, 30 °C/min e 50 °C/min. Taxas bem superiores às utilizadas por dilatométrica convencional, levando-se em conta a economia de energia e tempo de sinterização serem reduzidos. A temperatura máxima utilizada foi de 1200 °C para os três materiais com um patamar de 5 minutos.

3.1.7 Caracterização das amostras sinterizadas

3.1.7.1 Densidade aparente

A densidade aparente (D_a) foi determinada utilizando-se o método de imersão valendo-se do princípio de Arquimedes, segundo a norma ABNT NBR 6620. Primeiramente, foi determinado o valor da massa seca (M_s) em gramas. O método consiste em submeter as pastilhas à fervura por duas horas e resfriadas por 24 horas. Foram determinados os valores de massas úmida (M_u) e imersa (M_i), em gramas. A densidade aparente (D_a), em g/cm^3 , foi então calculada utilizando-se a equação (3.3):

$$D_a = \frac{M_s}{M_u - M_i} * \rho_l * D_{teórica} \quad (3.3)$$

Onde ρ_l é a densidade do meio líquido, no caso da água, 1 g/cm^3 e $D_{teórica}$ é a densidade teórica do material. Que no caso da wurzita é $5,606 \text{ g/cm}^3$; da hematita, $5,24 \text{ g/cm}^3$; da anatase, $3,90 \text{ g/cm}^3$; e do rutilo, $4,27 \text{ g/cm}^3$ segundo os PDF #36-1451, #84-306, #4-477 e #89-4920, respectivamente.

3.1.7.2 Caracterização microestrutural

Após as amostras passarem pela sinterização assistidas por micro-ondas, elas foram fraturadas e analisadas em um microscópio eletrônico de varredura FEG XL30 Phillips. As pastilhas foram fraturadas e embutidas em Resina Epóxi. A superfície do material embutido foi inicialmente polida em lixas de números 600 e 1200, e depois polidas em alumina de 1 μm , e em seguida, em pasta de diamante de 1 μm e 0,25 μm . Após o polimento, as superfícies polidas sofreram um ataque térmico em temperatura 50 °C abaixo da temperatura de sinterização para revelar o grão e o contorno de grão do material sinterizado por 18 minutos.

As pastilhas foram então coladas com fita de grafite em porta-amostras de alumínio polido, pintadas com tinta coloidal de prata, ligando a superfície da pastilha ao porta amostra, finalmente o material foi recoberto de ouro e analisado no microscópio eletrônico. A estimativa do tamanho de grãos foi feito em software image j. Com base nos dados dessa análise, foi feito o estudo da cinética de crescimento de grãos. Foram feitas curvas de densificação e tamanho de grão em função da temperatura de sinterização.

As amostras de óxido de titânio após o processamento também foram submetidas à análise por difração de raios X (DRX).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados da cinética de sinterização dos pós nano e submicrométricos de ZnO, Fe₂O₃ e TiO₂. O capítulo foi dividido em três seções principais, a primeira referente à obtenção e caracterização dos óxidos nanométricos ZnO, Fe₂O₃ e TiO₂ sintetizados pelo método sol-gel. Na segunda parte, inicialmente será discutido o estudo da cinética de sinterização por aquecimento convencional por dilatometria, tendo como foco principal o entendimento cinético desses materiais principalmente quando realizado sob aquecimento convencional, com o uso de métodos não isotérmicos, de Wolfrey e Bannister e Dorn. A terceira e última seção apresenta o estudo da cinética de crescimento de grãos a partir do aquecimento não convencional por micro-ondas. Neste caso o foco principal foi o entendimento cinético nessas condições e a possibilidade de avaliar o efeito das propriedades dielétricas na sinterização, tendo como base níveis de absorção das micro-ondas diferentes para cada material. Cada uma de essas seções está subdividida em subseções correspondentes a cada tipo de material e aos pós nano e submicrométricos.

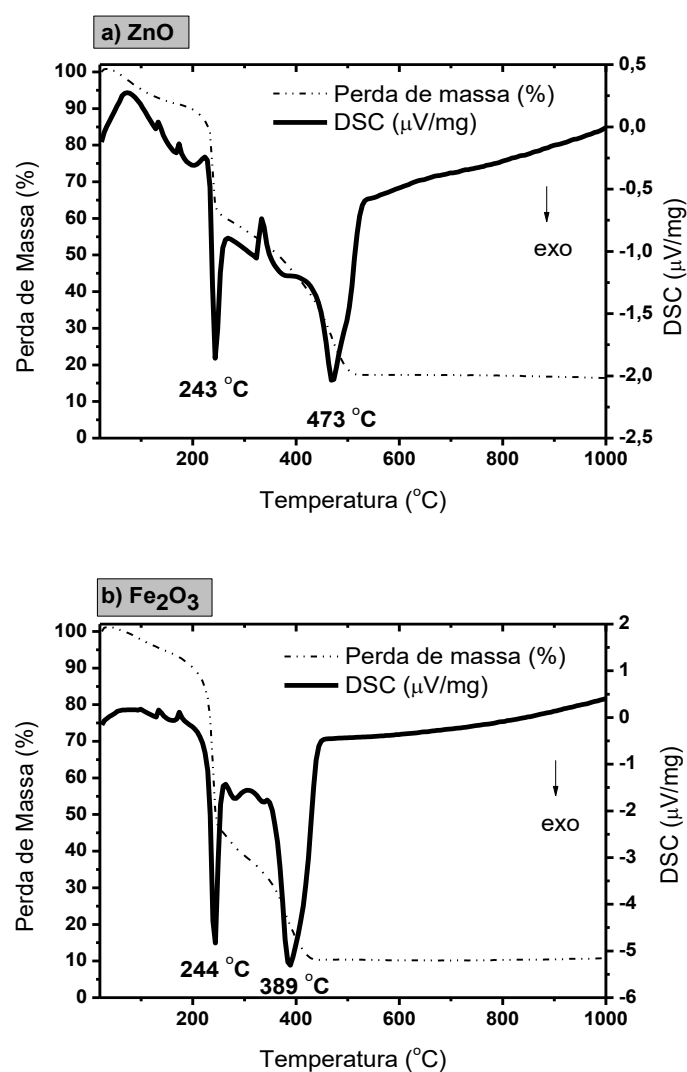
4.1 Síntese sol-gel

4.1.1 Pós nanométricos

Nesta seção, serão apresentados os resultados da síntese por sol-gel dos nanopós monofásicos de ZnO, Fe₂O₃ e TiO₂.

Os nanopós foram sintetizados pelo método sol-gel, com ácido poliacrílico como agente quelante, de massa molar 1800 g/mol (PAA - 1800), utilizando-se reagentes inorgânicos no caso de óxidos de zinco e ferro, e reagente orgânico

para o óxido de titânio. Para a determinação das condições de calcinação dos materiais, com a finalidade de obtenção das fases cristalinas desejadas, um estudo por calorimetria diferencial de varredura e termogravimetria (DSC/TG) foi realizado, através da análise dos resultados obtidos dos xerogéis obtidos após a síntese de cada material, conforme apresentado na figura 4.1.



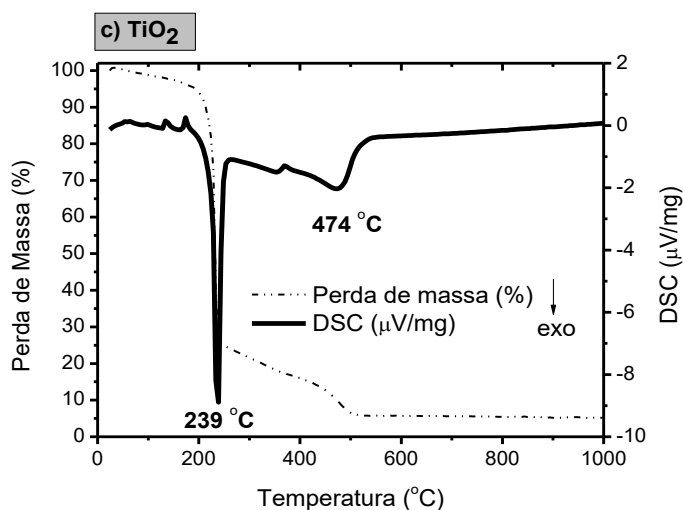


Figura 4.1 - DSC/TG dos xerogéis obtidos após a síntese sol-gel do a) ZnO, b) Fe₂O₃ e c) TiO₂.

É possível observar pela curva de DSC/TG, a existência de dois picos exotérmicos acentuados, associados a uma grande perda de massa. O primeiro pico, localizado em aproximadamente 240 °C para os três materiais estudados, associado com a decomposição do ácido poliacrílico e à termólise do nitrato de amônio inserido durante a síntese para o controle do pH=9 da solução.

O segundo pico exotérmico é observado em aproximadamente 473 °C para os óxidos de zinco e titânio e 390 °C para o óxido de ferro: esses picos estão associados à nucleação e cristalização de cada fase desejada. Assim, diante desses resultados, as condições de calcinação de cada tipo de nanopó foram determinadas segundo o seu comportamento de formação. A tabela 4.1 apresenta para cada tipo de nanopó a calcinação realizada, considerando-se que o primeiro patamar teve como objetivo permitir a liberação da fase orgânica, bem como a decomposição dos hidróxidos metálicos a taxas de aquecimento bem lentas seguida de aumento de temperatura e patamar de 60 minutos nesta temperatura para todos os casos.

Tabela 4.1 Parâmetros de calcinação para a obtenção dos nanopós de óxidos de zinco, ferro e titânio.

Material	1º patamar			2º patamar		
	Temperatura (°C)	Taxa (°C/min)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Taxa (°C/min)	Tempo (min)
ZnO	250	3	30	470	2	60
Fe ₂ O ₃	250	3	30	400	3	60
TiO ₂	220	2	30	500	5	60

Para a confirmação da formação das fases cristalinas desejadas após o tratamento térmico inicial do xerogel obtido após a síntese, conforme discriminado na Tabela 4.1, foram realizadas as análises de difração de raios X. A figura 4.2 apresenta esses resultados.

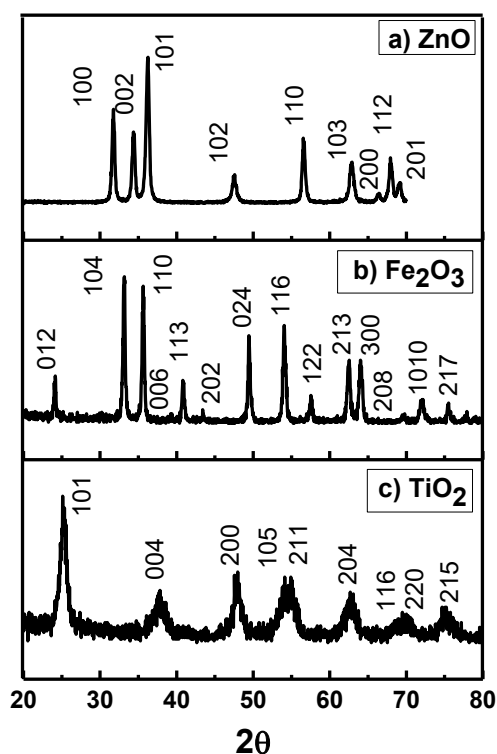


Figura 4.2 - Difrátogramas de raios X para os nanopós de a) ZnO, b) Fe₂O₃ e c) TiO₂, sintetizados por sol-gel.

Observa-se que nessas condições de síntese, considerando-se em todos os nanopós pH de síntese 9, e nas condições de calcinação discutidas anteriormente, houve a formação das fases wurzita, hematita e anatase, respectivamente, como era o esperado.

A tabela 4.2 apresenta os resultados da área superficial e do diâmetro esférico equivalente dos nanopós ZnO, Fe₂O₃ e TiO₂. O resultado da análise da área superficial obtido pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) está apresentado na tabela 4.2, atrelado ao diâmetro esférico equivalente e calculado através da equação (3.2). Onde as densidades teóricas consideradas nesse cálculo (ρ_{th}) em g/cm³ foram para a wurzita de 5,606 g/cm³; hematita 5,24 g/cm³ e anatase 3,90g/cm³ segundo as fichas catalográficas PDF #36-1451, #84-306 e #4-477, respectivamente.

Tabela 4.2 Área superficial e diâmetro esférico equivalente dos nanopós cerâmicos.

Nanopós	Área superficial (m²/g)	Diâmetro esférico equivalente (nm)
ZnO	41,86	26
Fe₂O₃	28,55	40
TiO₂	89,55	17

Observam-se valores de área superficial específica relativamente altas, principalmente do TiO₂ de 89,55 g/m². O diâmetro esférico equivalente foi de 26 nm para o ZnO, 40 nm para o Fe₂O₃ e de 17 nm para o TiO₂, atestando o sucesso da síntese por sol-gel com o uso do poliacrilato 1800 como agente quelante. A figura 4.2 apresenta os resultados por microscopia eletrônica de varredura desses pós obtidos com o uso do poliacrilato e pH 9,0. Observa-se formação das partículas uniformes em morfologia e, em todos os nanopós, a tendência de morfologia esférica, variando os seus tamanhos de acordo com os resultados acima discutidos. Observa-se a tendência de formação de aglomerados, característicos de pós nanométricos.

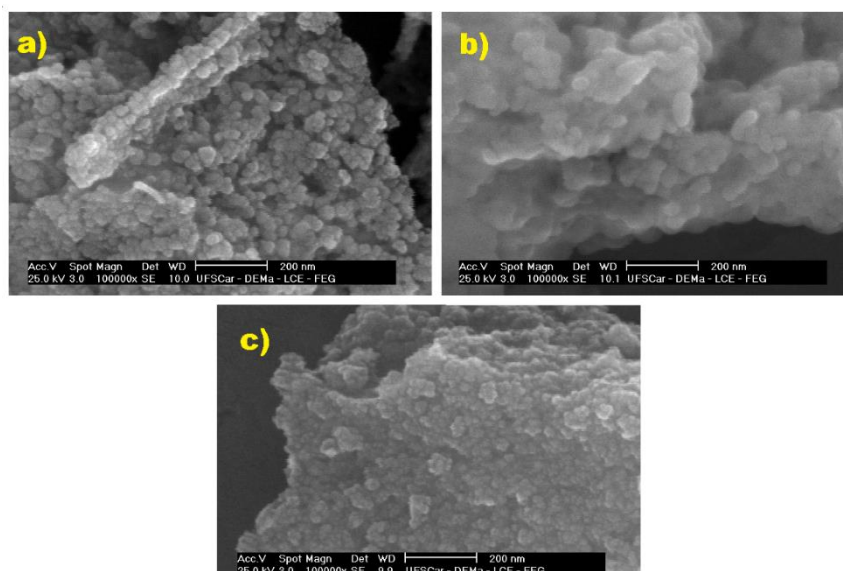


Figura 4.3 - Micrografias obtidas em MEV-FEG para as amostras de a) ZnO, b) Fe₂O₃ e c) TiO₂.

A análise microestrutural possibilitou a estimativa de tamanho médio das partículas, mediante o uso do software image j; o tamanho foi estimado em 25 nm para o óxido de zinco, 35 nm para o de ferro e 20 nm para o de titânio. É possível concluir a concordância desses resultados com os obtidos pelo método BET, apresentados na Tabela 4.2. Comparando-se o tamanho de partícula obtido nesta dissertação utilizando-se o poliacrilato como agente quelante, os resultados foram confrontados com resultados da literatura, como os obtidos por Gunnewiek [29], que obteve os óxidos nanoestruturados de zinco, manganês, cobalto e cromo, na ordem de 35-50 nm através da complexação por quelação de cadeias de poliacrilato com os respectivos cátions em solução. Céron [5] sintetizou, por sol-gel, o composto BaTiO₃/Co_xNi_(1-x)Fe₂O₄ utilizando o ácido poliacrílico como agente quelante e obteve um tamanho médio de partícula para ambas as fases de 20 nm. O agente quelante foi o mesmo utilizado nesta dissertação.

Em outros trabalhos de síntese de nanopartículas, pelo método químico sol-gel observou-se a obtenção da mesma faixa de tamanho estimado de partícula, como no trabalho de Azam *et al.* [54] onde foi obtido o ZnO nanométrico, utilizando-se o acetato de zinco como precursor e etileno glicol, glicerol e 2-álcool propílico como solventes, as partículas tiveram seu tamanho médio

estimado em 20 nm. Davar *et al.* [55] obtiveram a hematita na faixa de 30 - 40 nm através da síntese sol-gel utilizando o ácido tartárico e o etileno glicol como agentes quelantes. Para a titânia, Imran *et al.* [56] sintetizaram-na com o uso de TiCl_4 como precursor e etanol, ácido acético e amônia como solventes, obtendo-se o TiO_2 na faixa de tamanho 19 - 24 nm. Resultados que demonstram que os obtidos nesta dissertação foram bem próximos.

4.1.2 Cinética de sinterização

Inicialmente, serão apresentados os resultados do estudo da cinética de sinterização dos pós nanométricos utilizando métodos não isotérmicos a partir dos resultados de dilatometria. A figura 4.4 apresenta o gráfico da retração linear e taxa de retração linear (primeira derivada da retração linear pela temperatura) versus temperatura para o óxido de zinco nanométrico sintetizado por sol-gel com ácido poliacrílico como agente quelante, nas quatro diferentes taxas de aquecimento utilizadas nos ensaios por dilatometria: 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min e 20 °C/min. Na figura 4.4, bem como nas tabelas 4.3 e 4.4, estão apresentados os resultados da evolução de densificação das amostras com o aumento da taxa de sinterização.

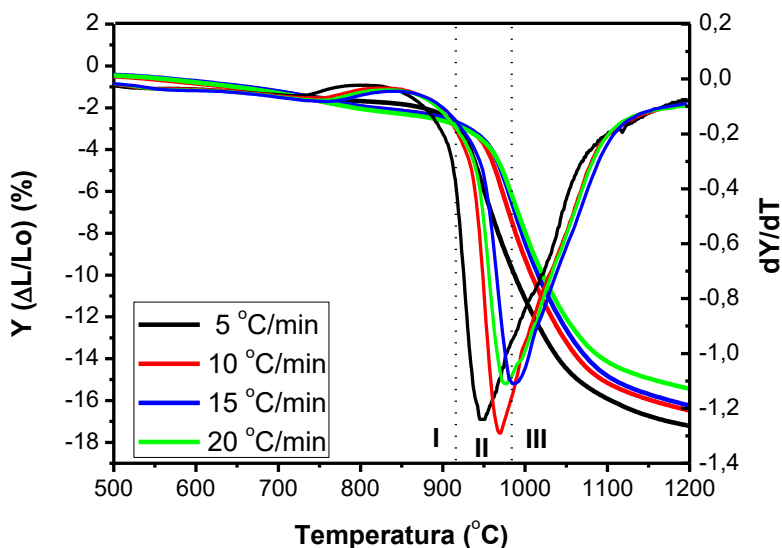


Figura 4.4 - Curva da retração linear e taxa de retração linear em função da temperatura das amostras de ZnO nanométrico em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min).

Tabela 4.3 Densidade relativa do ZnO nanométrico a verde e final pelo cálculo da curva de densificação e pelo princípio de imersão.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Densidade geométrica (%) - a verde	Densidade final (%) (pela curva de densificação)	Densidade relativa (%)
5	55,49	98,50	96,14
10	57,18	98,13	96,13
15	54,99	92,78	95,51
20	55,97	92,96	95,12

A densidade relativa foi calculada através dos resultados da densidade aparente, segundo a equação 3.3, apresentada na seção materiais e métodos, e foi de aproximadamente 96 %, nesse caso.

Tabela 4.4 Resultados obtidos da sinterização do ZnO nanométrico por dilatométrica convencional em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min).

Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura início da retração (°C)	Faixa de temperatura do estágio inicial (°C)*	Temperatura da taxa de retração máxima (°C)	Temperatura do estágio final (°C)	Retração linear total (%)
5	777	908-944	954	1087	17,41
10	785	930-964	969	1106	16,47
15	791	931-969	978	1116	16,00
20	793	938-975	983	1120	15,56

A partir desses resultados, observou-se uma tendência de aumento da temperatura do início de retração com o aumento da taxa de aquecimento, e uma diminuição do valor da retração linear total. Além disso, a faixa de temperatura de estágio inicial, a temperatura de taxa de retração máxima, e a temperatura do estágio final aumentam com o aumento da taxa de aquecimento. Diante desses resultados, foi possível concluir que, com o aumento da taxa de aquecimento, a densificação ocorre em temperaturas maiores, o que explicaria as sutis diferenças de densidade relativa, apresentadas na tabela 4.3. Uma densidade relativa máxima de 96,14 % foi obtida utilizando-se uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. Com esses dados foi possível calcular a energia de ativação do estágio inicial, bem como o mecanismo dominante de sinterização, que serão apresentados posteriormente, nessa mesma seção.

Na figura 4.5 está apresentado o gráfico da retração linear e taxa de retração linear versus temperatura para o óxido de ferro nanométrico sintetizado por sol-gel com ácido poliacrílico como agente quelante, nas quatro diferentes taxas de aquecimento: 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min e 20 °C/min, assim como nas tabelas 4.5 e 4.6, a evolução de densificação das amostras e as informações obtidas pela figura 4.5.

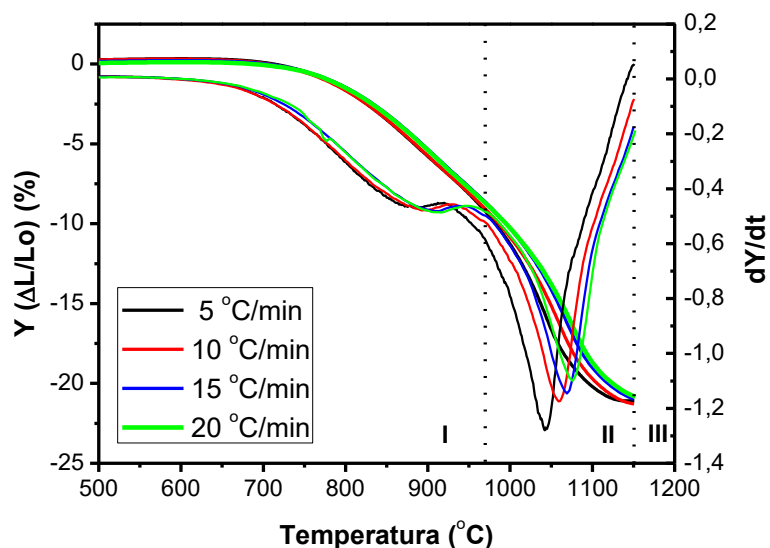


Figura 4.5 - Curva da retração linear e taxa de retração linear em função da temperatura das amostras do óxido de ferro em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min).

A temperatura final do ensaio foi estabelecida em 1150 °C para que não houvesse transformação de fase; assim, em todas as taxas de aquecimento, essa é a temperatura do início do estágio final da sinterização.

Tabela 4.5 Densidade relativa do Fe_2O_3 a verde e final pelo cálculo da curva de densificação e pelo princípio de imersão.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Densidade geométrica (%) - a verde	Densidade final(%) pela curva de densificação	Densidade relativa (%)
5	44,27	90,03	86,46
10	43,94	90,07	87,67
15	44,02	89,19	86,43
20	44,52	89,76	86,14

Tabela 4.6 Resultados obtidos da sinterização do Fe_2O_3 por dilatométrica convencional em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min).

Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura início da retração (°C)	Faixa de temperatura do estágio inicial (°C)	Temperatura da taxa de retração máxima (°C)	Temperatura do estágio final (°C)	Retração linear total (%)
5	650	933-1039	1045	1150	21,10
10	678	950-1046	1056	1150	21,13
15	679	965-1055	1069	1150	21,04
20	687	971-1063	1075	1150	20,97

Assim como no ZnO nanométrico, existe a tendência de aumento da temperatura de início de retração com o aumento da taxa de aquecimento, assim com a diminuição do valor da retração linear total, sendo, nesse caso, esse último valor mais sutil que no caso do ZnO. A faixa de temperatura do estágio inicial e a temperatura de taxa de retração máxima sofrem aumentos com o aumento da taxa de aquecimento. A densidade aparente das peças após o aquecimento não apresentou grandes diferenças de valores, e seu valor final foi de aproximadamente 87 % da densidade teórica.

Não foram encontrados na literatura trabalhos envolvendo a cinética de sinterização da hematita nanométrica sintetizada por sol-gel ou outro tipo de síntese para efeito de comparação.

A figura 4.6 apresenta o gráfico da retração linear e taxa de retração linear versus temperatura para o óxido de titânio nanométrico sintetizado por sol-gel com ácido poliacrílico como agente quelante, nas quatro diferentes taxas de aquecimento: 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min e 20 °C/min, assim como nas tabelas 4.7 e 4.8, a evolução de densificação das amostras e as informações obtidas pela figura 4.6.

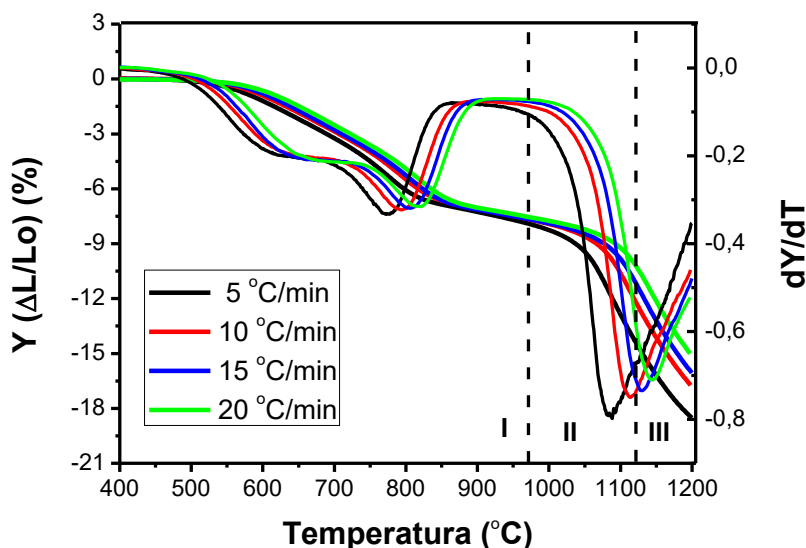


Figura 4.6 Curva da retração linear e taxa de retração linear em função da temperatura das amostras do óxido de titânio em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min).

Tabela 4.7 Densidade relativa do TiO₂ a verde e final pelo cálculo da curva de densificação e pelo princípio de imersão.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Densidade geométrica (%) – a verde	Densidade final (%) – curva de densificação	Densidade relativa (%)
5	53,85	90,93	91,49
10	54,99	89,09	91,10
15	55,27	94,17	91,29
20	54,80	84,76	91,14

A densidade a verde foi calculada levando-se em consideração a densidade teórica da fase anatase (3,90 g/cm³), enquanto que a densidade final, tanto pela curva de densificação, quanto pela densidade aparente obtida pelo princípio de imersão foi calculada comparativamente à densidade teórica da fase rutilo (4,27 g/cm³).

Tabela 4.8 Resultados obtidos da sinterização do TiO₂ nanométrico por dilatométrica convencional em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min).

Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura início da retração (°C)	Faixa de temperatura do estágio inicial (°C)	Temperatura da taxa de retração máxima (°C)	Temperatura do estágio final (°C)	Retração linear total (%)
5	491	967-1082	1085	1200	18,52
10	500	968-1106	1113	1200	17,40
15	509	983-1123	1125	1200	16,55
20	537	1011-1137	1144	1200	16,11

A mesma tendência observada nos outros dois sistemas nanométricos se confirma para o óxido de titânio: o aumento da temperatura de início de retração, da faixa de temperatura do estágio inicial e da temperatura de taxa de retração máxima, com o aumento da taxa de aquecimento e a diminuição da retração linear total, com as maiores taxas.

A tendência era esperada, pois, como reportado na literatura por Mazaheri *et al.* [57], em um estudo dilatométrico de um sistema nanométrico de 3Y-TZP, com tamanho de partícula de 75 nm, com taxas de aquecimento de 2, 5 e 20 °C/min, foi observado que com o aumento da taxa de aquecimento houve o aumento da temperatura de início de retração e a diminuição da retração linear total.

A curva da retração linear e taxa de retração pela temperatura para o óxido de titânio apresenta algumas diferenças fundamentais. Existe um ponto de inflexão na faixa de 812 °C – 863°C, valor que varia com o aumento da taxa de aquecimento.

Essa inflexão ocorreu devido à transformação de fase que se dá no óxido de titânio: passa-se da fase anatase, formada conforme analisado no difratograma de raios X, para a fase rutilo. Essa transformação pode ocorrer numa extensa faixa de 350 °C a 1175 °C. Para corroborar essa hipótese, foi feita outra análise térmica de DSC/TG, em um aparelho mais sensível, do nanopó já calcinado, e foi possível observar a existência de um pico exotérmico na análise entre 848 °C e 1000 °C, sendo o máximo do pico em 946 °C. Como

não há perda de massa aparente, conclui-se a mudança de fase do óxido de titânio, conforme a figura 4.7. Foi evidenciada a formação da fase rutilo, através da caracterização por difração de raios X da amostra de óxido de titânio após a dilatométrica, como apresentado na figura 4.8.

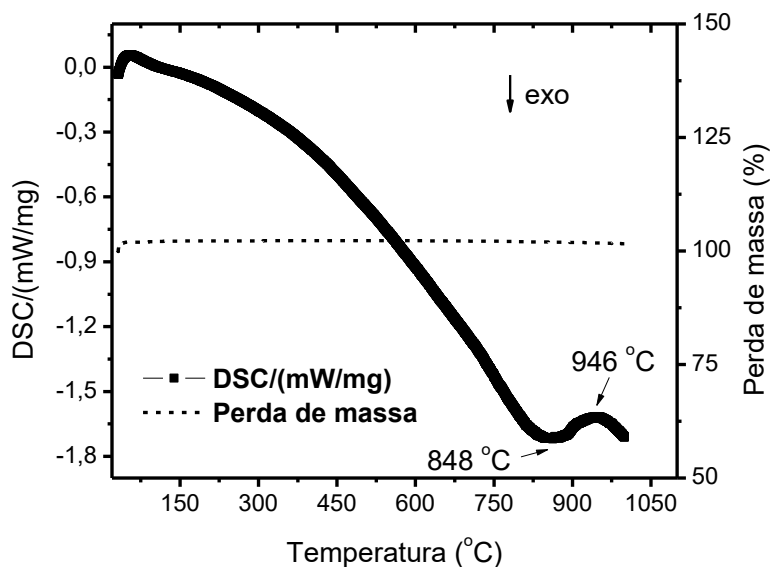


Figura 4.7 - DSC/TG do TiO₂ calcinado para observação da transformação de fase.

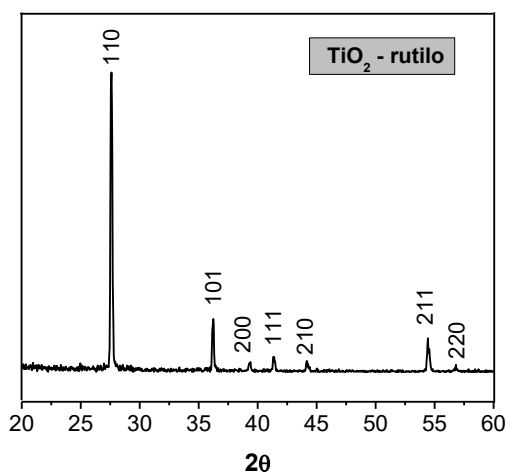


Figura 4.8 - DRX do óxido de titânio nanométrico após dilatométrica convencional, evidenciando a transformação para a fase rutilo.

De acordo com a literatura, Hébrard *et al.* [58] publicaram dados da cinética de sinterização inicial de pó de TiO_2 na fase anatase. O tamanho médio de partícula do nanopó estudado foi de 15 nm e de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ de área superficial. A temperatura do ensaio não excedeu $600 \text{ }^\circ\text{C}$ para não ocorrer a transformação para a fase rutilo, as condições atmosféricas foram variadas. Os dados apresentados no estudo são da redução de área superficial, que foi de até 60% em máxima pressão de vapor de água.

Li *et al.* [59] estudaram a evolução de densificação da titânia nanométrica, na fase rutilo, com tamanho médio de 50 nm, através da teoria de curva mestre de sinterização. O aquecimento ocorreu até $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, sem patamar, em taxas de $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Foi obtida uma energia de ativação de 105 kJ/mol , assim como Lei *et al.* [60], que obtiveram o valor em 96 kJ/mol .

A mudança de fase, alterou de forma significativa, a cinética de sinterização, e é possível observar dois picos na curva de $T^2 dY/dT$ vs. temperatura da figura 4.9, e assim duas regiões lineares, quando nos outros materiais geralmente só se observaria um pico e uma região linear principal, conforme observado na figura 4.10. O segundo pico ocorreu na temperatura observada no DSC de início de mudança de fase em $848 \text{ }^\circ\text{C}$ (conforme figura 4.7, página 53).

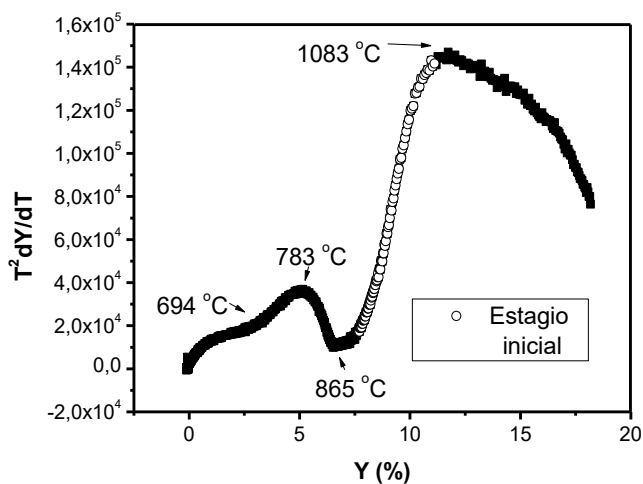


Figura 4.9 - Gráfico de $T^2 dY/dT$ vs. retração linear para o óxido de titânio nanométrico em dilatometria com taxa de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Na figura 4.10 estão apresentados os gráficos de T^2dY/dT vs. retração linear (Y) para o óxido de zinco e de ferro nanométricos, com destaque para a região do estágio inicial de sinterização.

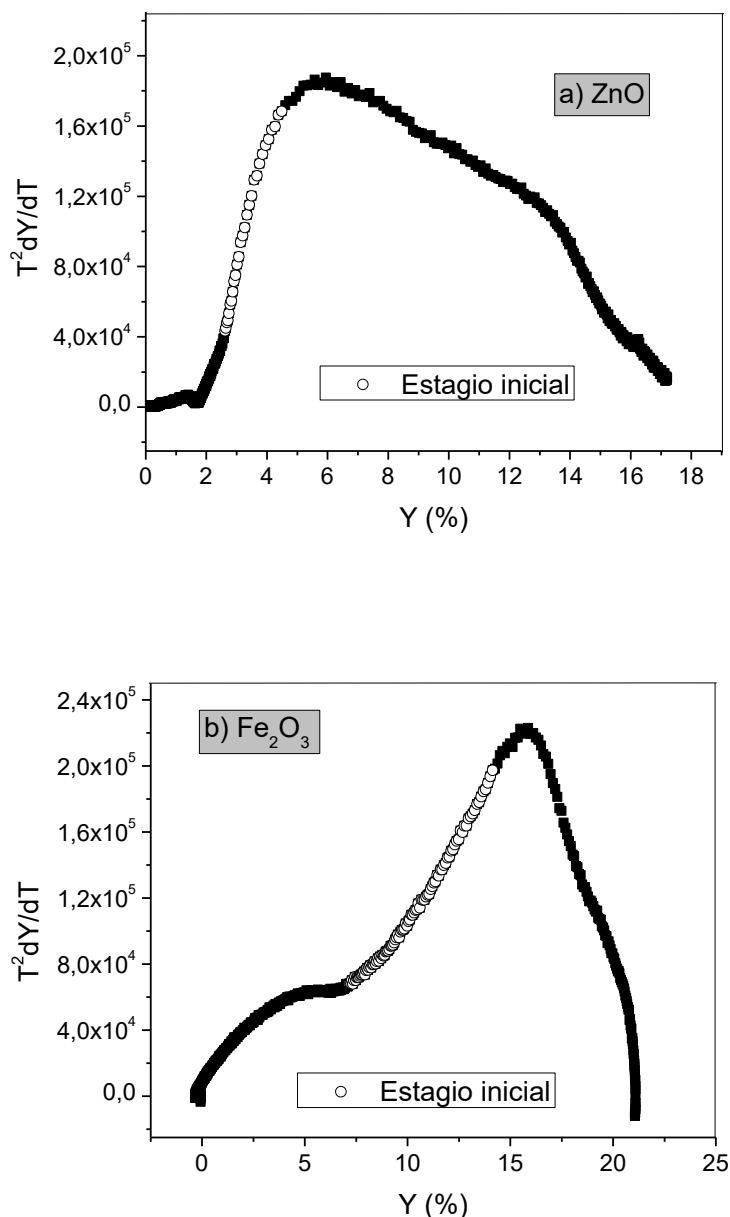


Figura 4.10 - Gráfico de T^2dY/dT vs. retração linear para os óxidos de a) zinco e b) ferro nanométrico em dilatometria com taxa de 5 °C/min.

Labus *et al.* [61] observaram essa mudança de fase anatase para rutilo durante um estudo do tratamento térmico de pós de titânia micro e

nanométricos, onde variaram-se as condições atmosféricas de ar e nitrogênio. No estudo com o TiO₂ nanométrico, na faixa de tamanho de partícula entre 10 – 15 nm, utilizando a técnica de dilatometria em atmosfera normal, foi obtida a inflexão da curva de retração na temperatura de 825 °C, observada também em análise térmica de ATD, na faixa de 730 °C a 820 °C.

Com esses dados, foi possível calcular a energia de ativação do estágio inicial, assim como o mecanismo dominante de sinterização para o óxido de titânio nanométrico, apresentados na tabela 4.9.

Tabela 4.9 Parâmetros termodinâmicos da sinterização da titânia nanométrica por dilatometria convencional em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min).

Taxa de aquecimento (°C/min)	Energia de ativação (kJ/mol) 1ª região	Energia de ativação (kJ/mol) 2ª região	n (mecanismo dominante de sinterização)
5	58,04	46,46	-0,62
10	57,58	42,02	-0,87
15	57,43	41,67	-0,87
20	57,39	39,26	-0,86

Foi possível analisar as duas regiões lineares do gráfico T^2dY/dT vs. retração linear e seus valores de energia de ativação; a segunda região linear apresenta menor energia de ativação, e nesse caso ocorreu a transformação de fase anatase para rutilo. Essa segunda região foi atrelada ao estágio inicial de sinterização, pois na primeira região não houve valores altos de retração e assim não houve grande densificação aparente. Na temperatura de 926 °C, onde há a transformação total para a fase rutilo, a densificação foi de 67 % levando-se em consideração a densidade teórica para a anatase e 63 % levando-se em consideração a fase rutilo.

A energia de ativação atrelada ao estágio inicial de sinterização para a titânia nanométrica calculada nesse estudo ficou na faixa de 39,26 – 46,46 kJ/mol. E os valores de n são mais próximos de zero. Porém, ele não condiz com o fluxo viscoso, como será apresentado adiante, ainda nesta seção.

Na figura 4.11 está apresentada a região linear do gráfico T^2dY/dT vs. retração linear, para efeito de comparação, correspondente à faixa do estágio inicial da sinterização do ZnO e do Fe_2O_3 .

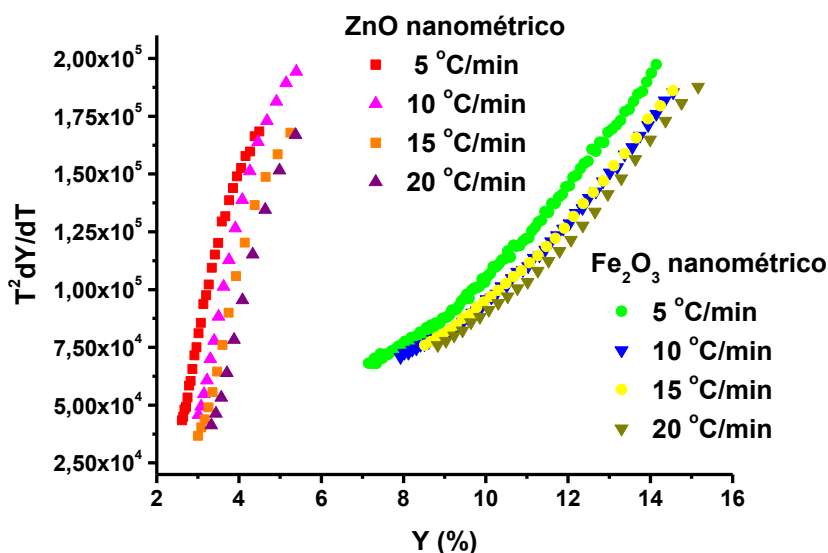


Figura 4.11 - Região linear do gráfico T^2dY/dT vs. retração linear para o ZnO e o Fe_2O_3 nanométricos.

Com esses dados, foi possível calcular a energia de ativação do estágio inicial, assim como o mecanismo dominante de sinterização, dos óxidos de zinco e ferro nanométricos, apresentados na tabela 4.10 e 4.11.

Tabela 4.10 Parâmetros termodinâmicos da sinterização do ZnO nanométrico por dilatometria convencional em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min).

Taxa de aquecimento (°C/min)	Energia de ativação (kJ/mol)	n (mecanismo dominante de sinterização)
5	226,58	-0,59
10	207,35	-1,38
15	174,19	-1,35
20	172,91	-0,67

Nanopós de ZnO, de tamanho médio de 48 nm, foram estudados por dilatometria por Ewsuk *et al.* [62], onde foi obtida uma energia de ativação aparente de 268 kJ/mol para a densificação, mediante o método da curva

mestre de sinterização. Esse valor encontrado na literatura é próximo dos valores calculados para o ZnO nanométrico desta dissertação.

Além disso, a energia de ativação atrelada ao estágio inicial de sinterização para o ZnO nanométrico calculada neste estudo fica na faixa de 172,91 – 226,58 kJ/mol. E os valores de n são mais próximos de zero.

Tabela 4.11 Parâmetros termodinâmicos da sinterização do Fe₂O₃ nanométrico por dilatometria convencional em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min).

Taxa de aquecimento (°C/min)	Energia de ativação (kJ/mol)	n (mecanismo dominante de sinterização)
5	89,49	-0,42
10	84,51	-0,43
15	83,88	-0,45
20	81,45	-0,44

A energia de ativação atrelada ao estágio inicial de sinterização para a hematita nanométrica calculada neste estudo ficou na faixa de 81,45 – 89,49 kJ/mol. E os valores de n são mais próximos de zero.

Os valores dominantes de sinterização foram negativos e, assim, próximos de zero, não condizem com o esperado na literatura, pois não é possível haver fluxo viscoso, nesse caso. De acordo com a literatura, os valores são próximos a 0 para fluxo viscoso, 1 para difusão por volume e 2 para difusão por contorno de grão [23]. No entanto, o fluxo viscoso não condiz com esse caso, pois a sinterização desses nanopós ocorreu no estado sólido. Assim, em consonância com trabalhos prévios de Costa, A. C. F. M. [63], que encontrou valores de n próximos a zero. O valor calculado de n , nesse caso, diz mais respeito ao efeito do rearranjo das partículas nanométricas, já observado também por Lange [64], onde o autor previu que a retração dos poros diferente leva ao rearranjo das partículas, alterando o tamanho do poro e o número de coordenação.

Nos três materiais, foi possível perceber a seguinte tendência: a retração se inicia em temperaturas maiores com o aumento da taxa de aquecimento: além disso, esse aumento da taxa de aquecimento faz com que o estágio inicial da

sinterização comece e termine em temperaturas maiores. Essa tendência está em consonância com o já reportado na literatura por Mazaheri *et al.* [65] para outro sistema cerâmico nanoestruturado, o 3Y-TZP com tamanho de partícula de aproximadamente 75 nm, onde observou-se a mesma tendência.

Outra tendência observada foi a diminuição dos valores de energia de ativação para o estágio inicial da sinterização com o aumento da taxa de aquecimento para os três materiais estudados. O ZnO foi o que possuiu maiores valores dessa energia de ativação, indicando que o material necessita de mais energia para dar início ao estágio inicial. O óxido de titânio foi o que apresentou menores valores de energia de ativação para o estágio inicial de sinterização.

4.1.3 Conclusões parciais

A taxa de aquecimento tem um papel importante na técnica de dilatométrica dos nanopós cerâmicos estudados, pois o aumento da taxa de aquecimento causa alterações nos valores de temperatura de início de retração, faixa de estágio inicial de sinterização, temperatura de taxa de retração máxima e os próprios valores de retração máxima e total, além da energia de ativação do estágio inicial de sinterização.

Foi possível analisar a seguinte tendência: a retração se inicia em temperaturas maiores com o aumento da taxa; além disso, esse aumento da taxa de aquecimento faz com que o estágio inicial da sinterização comece e termine em temperaturas maiores. Há ainda a tendência de diminuição dos valores de retração linear total, e a energia de ativação, ou seja, a quantidade de energia necessária para que o estágio de fato comece, com o aumento da taxa de aquecimento, uma vez que ele ocorre em temperaturas maiores.

Os valores de energia de ativação no estágio inicial de sinterização calculados para os materiais nanoestruturados foram na faixa de 172,91 –

226,58 kJ/mol para o óxido de zinco; 81,45 – 89,49 kJ/mol para o óxido de ferro e 39,26 – 46,46 kJ/mol para o óxido de titânio. O mecanismo dominante da sinterização dos nanopós de ZnO, Fe₂O₃ e TiO₂ ocorreu no estado sólido, com n próximo a 0,0 devido ao forte efeito do rearranjo das partículas nanométricas durante a sinterização.

4.2 Pós submicrométricos

4.2.1 Caracterização inicial

Os pós comerciais, submicrométricos, também passaram pelo processo de homogeneização, para as partículas adquirirem um formato mais uniforme. Os pós foram então analisados por microscopia eletrônica de varredura para a análise em relação ao tamanho das partículas, morfologia e estado de aglomeração. A figura 4.12 apresenta esses resultados.

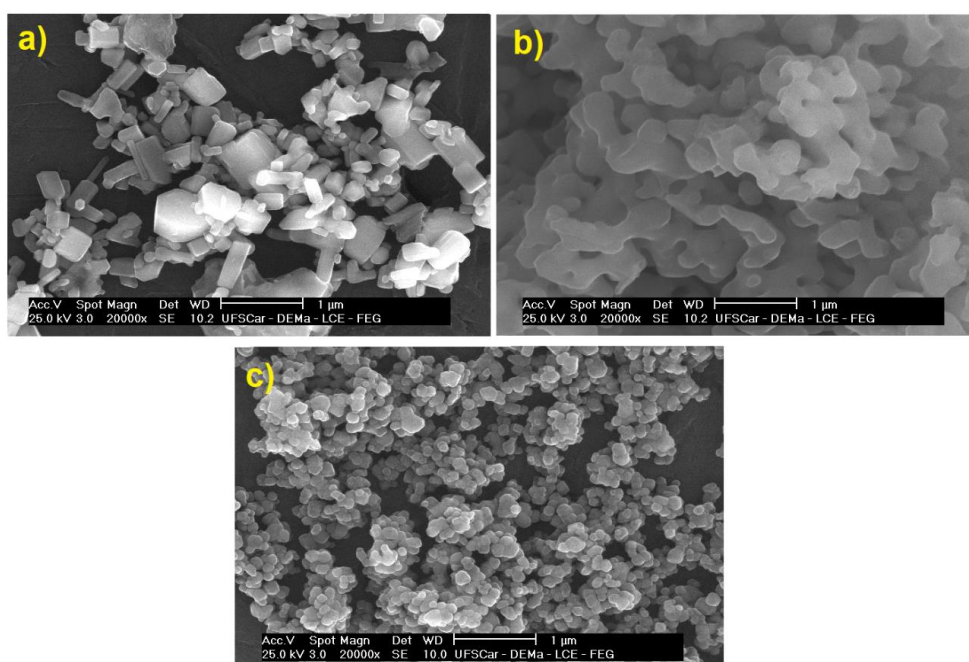


Figura 4.12 - Micrografias obtidas em MEV-FEG para as amostras submicrométricas de a) ZnO, b) Fe₂O₃ e c) TiO₂.

A partir dessa figura, observa-se a morfologia correspondente desses materiais, sendo que a do ZnO foi a menos homogênea em tamanho e as do Fe₂O₃ e TiO₂ mais uniformes em tamanho e morfologia, tendo o TiO₂ a morfologia mais esférica. A análise microestrutural possibilitou a estimativa de tamanho médio das partículas, mediante o uso do software image j; o tamanho foi estimado em 220 nm para o óxido de zinco, 300 nm para o de ferro e 200 nm para o de titânio. Comparativamente com os pós nanométricos há um aumento de aproximadamente nove vezes para os óxidos de zinco e ferro e dez vezes o tamanho médio de partícula para o óxido de titânio.

O resultado da análise da área superficial obtido pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) está apresentado na tabela 4.12, atrelado ao diâmetro esférico equivalente, utilizando-se a equação (3.2).

Tabela 4.12 Área superficial e diâmetro esférico equivalente dos pós cerâmicos submicrométricos.

Material	Área superficial (m ² /g)	Diâmetro esférico equivalente (nm)
ZnO	4,31	248
Fe ₂ O ₃	1,75	655
TiO ₂	8,45	182

O diâmetro esférico equivalente calculado pela área superficial obtida pela técnica do BET é condizente para o óxido de zinco e de titânio, com os valores obtidos através da análise microestrutural observada no MEV-FEG associada ao cálculo pelo software. O cálculo para o óxido de ferro revela um valor maior que o esperado, o que pode ser explicado pela alta aglomeração das partículas, observadas por microscopia eletrônica de varredura.

4.2.2 Dilatometria convencional

A figura 4.13 apresenta o gráfico da retração linear e taxa de retração linear (primeira derivada da retração linear pela temperatura) versus temperatura, nas quatro diferentes taxas de aquecimento: 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min e 20 °C/min, assim como, nas tabelas 4.13 e 4.14, a evolução de densificação das amostras dos pós submicrométricos e as informações obtidas da figura 4.13.

As amostras de óxido de zinco partiram de uma densidade a verde de aproximadamente 61 %, e alcançaram ao final da sinterização 92 %, valor este levemente inferior ao encontrado para o óxido de zinco nanométrico.

Nesse caso, a densidade a verde obtida foi maior, coerente com o fato de que possivelmente há maior distribuição de tamanho de partícula e, assim, melhor empacotamento das partículas.

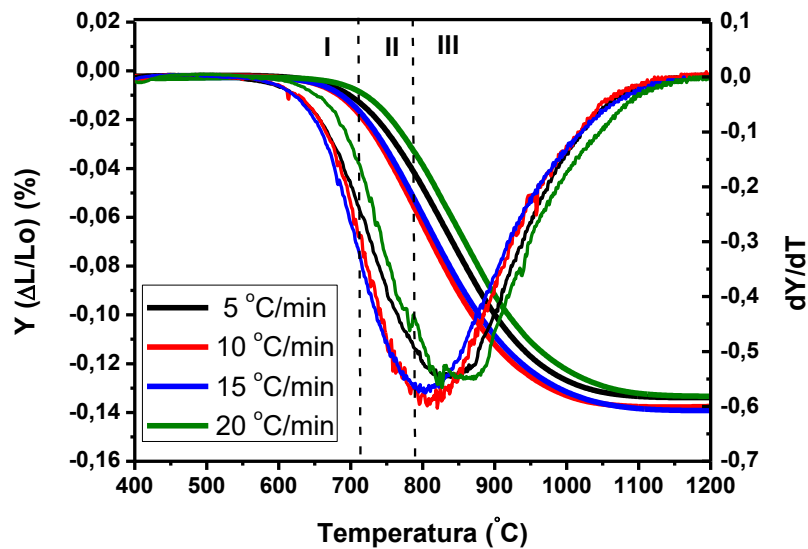


Figura 4.13 - Curva da retração linear e taxa de retração linear em função da temperatura das amostras do ZnO submicrométrico em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min).

Tabela 4.13 Densidade relativa do ZnO submicrométrico a verde e final pelo cálculo da curva de densificação e pelo princípio de imersão.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Densidade geométrica (%) – a verde	Densidade final (%) – curva de densificação	Densidade relativa (%)
5	59,62	91,80	91,95
10	61,33	94,38	93,74
15	62,39	96,47	93,98
20	60,00	92,56	92,65

Tabela 4.14 Resultados obtidos da sinterização do ZnO submicrométrico por dilatometria convencional em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min).

Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura início da retração (°C)	Faixa de temperatura do estágio inicial (°C)	Temperatura da taxa de retração máxima (°C)	Temperatura do estágio final (°C)	Retração linear total (%)
5	582	693 – 746	800	1046	13,40
10	602	699 – 751	801	1064	13,38
15	608	700 – 765	817	1085	13,51
20	622	727 - 789	835	1105	13,45

A mesma tendência que foi observada nos sistemas nanométricos se repete nos sistemas submicrométricos, de quase dez vezes o tamanho de partícula. Onde existe uma tendência de maiores temperaturas de início de retração, de temperatura de taxa de retração máxima e de estágio final, assim como o deslocamento para maiores temperaturas da faixa do estágio inicial da sinterização com o aumento da taxa de aquecimento. Essa tendência de aumento de temperatura de retração foi também reportada para sistemas micrométricos baseados em ZrO_2 e ThO_2-UO_2 [66, 67]. Além disso, observa-se que os valores da tabela 4.14 são inferiores ao da tabela 4.4, referentes ao ZnO nanométrico. O material submicrométrico apresentou menores temperaturas de início de retração, do estágio inicial, da taxa de retração máxima e do estágio final, assim como uma menor retração total, em comparação com o material nanométrico.

Na tabela 4.15, estão apresentados os dados termodinâmicos calculados a partir da figura 4.13, pelo uso dos métodos não isotérmicos.

Tabela 4.15 Parâmetros termodinâmicos da sinterização do ZnO submicrométrico por dilatometria convencional em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min).

Taxa de aquecimento (°C/min)	Energia de ativação (kJ/mol)	n (mecanismo dominante de sinterização)
5	163,97	0,31
10	156,73	0,37
15	150,37	0,33
20	142,90	0,32

Perazolli *et al.* [68] estudaram a cinética de sinterização por métodos isotérmicos no estágio inicial do ZnO submicrométrico, de tamanho estimado de partícula de 215 nm, com o uso da técnica de dilatometria, em taxas de 1, 2, 5 e 10 °C/min. Eles obtiveram uma energia de ativação aparente de 290 kJ/mol em retração de até 1,5 %, com predominância de rearranjo estrutural e 220 kJ/mol em retração de 3 % a 6 %, com predominância de difusão por contorno de grão.

Chu *et al.* [69] observaram o efeito da taxa de aquecimento na cinética de sinterização e engrossamento das partículas através de métodos isotérmicos, e foi observada uma tendência similar aos resultados desta dissertação de maiores densificações em menores taxas de aquecimento, pela curva de retração.

O início desta etapa parece que foi controlado por um mecanismo não difusional com características de fluxo viscoso, com os valores de n próximos a zero, que serão discutidos mais adiante nesta seção. Os valores da energia de ativação estágio inicial de sinterização diminuem com o aumento da taxa de aquecimento. Esses resultados, se comparados com os pós nanométricos de ZnO, discutidos anteriormente, são menores, sendo que para os pós nanométricos as energias de ativação foram de 226,58 kJ/mol; 207,35 kJ/mol; 174,19 kJ/mol e 172,91 kJ/mol nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min, respectivamente. Além disso, as densidades relativas foram maiores nos pós de ZnO nanométricos, indicando que, nesse caso, os pós submicrométricos necessitam de menores energias para iniciar o estágio inicial da sinterização convencional.

A figura 4.14 apresenta o gráfico da retração linear e taxa de retração linear versus temperatura, nas quatro diferentes taxas de aquecimento: 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min e 20 °C/min, assim como nas tabelas 4.16 e 4.17 a evolução de densificação das amostras dos pós submicrométricos e os resultados obtidos na figura 4.14.

A densidade a verde é de aproximadamente 55%, e a relativa após a dilatométrica é de aproximadamente 95 %, valor superior se comparado à escala nanométrica (86 %).

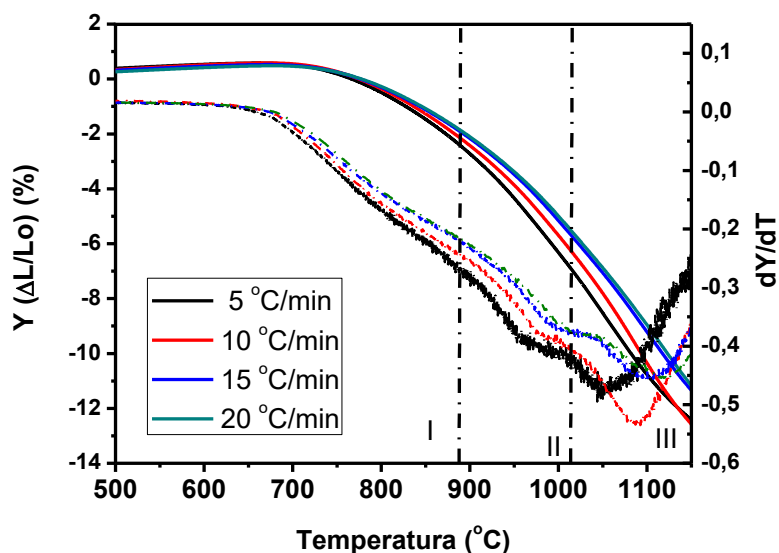


Figura 4.14 - Curva da retração linear e taxa de retração linear em função da temperatura das amostras do Fe_2O_3 submicrométrico em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$).

Tabela 4.16 Densidade relativa do óxido de ferro submicrométrico a verde e final pelo cálculo da curva de densificação e pelo princípio de imersão.

Taxa de aquecimento ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	Densidade geométrica (%) – a verde	Densidade final (%) – curva de densificação	Densidade relativa (%)
5	56,47	84,52	92,30
10	56,04	88,35	92,11
15	55,84	88,97	92,58
20	56,15	85,79	92,81

Tabela 4.17 Resultados obtidos da sinterização do Fe_2O_3 submicrométrico por dilatometria convencional em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$).

Taxa de aquecimento ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	Temperatura início da retração ($^\circ\text{C}$)	Faixa de temperatura do estágio inicial ($^\circ\text{C}$)	Temperatura da taxa de retração máxima ($^\circ\text{C}$)	Temperatura do estágio final ($^\circ\text{C}$)	Retração linear total (%)
5	767	873-941	1055	1150	12,61
10	775	883-954	1090	1150	12,91
15	776	886-962	1101	1150	11,61
20	785	889-969	1117	1150	12,38

A mesma tendência que foi observada nos sistemas nanométricos se repete nos sistemas submicrométricos, de quase dez vezes o tamanho de partícula. Onde existe uma tendência de maiores temperaturas de início de retração, de temperatura de taxa de retração máxima, assim como o deslocamento para maiores temperaturas da faixa do estágio inicial da sinterização.

Confrontando com a tabela 4.6, que apresenta os resultados do Fe_2O_3 nanométrico, é possível perceber maiores temperaturas de início de retração e de taxa de retração máxima para o pó submicrométrico, e menores temperaturas da faixa do estágio inicial, assim como uma menor retração linear total.

Na tabela 4.18, são apresentados os dados termodinâmicos calculados a partir da figura 4.14, pelo uso dos métodos não isotérmicos, de Woolfrey e Bannister e Dorn.

Tabela 4.18 Parâmetros termodinâmicos da sinterização do Fe_2O_3 submicrométrico por dilatomia convencional em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min).

Taxa de aquecimento (°C/min)	Energia de ativação (kJ/mol)	n (mecanismo dominante de sinterização)
5	118,06	0,35
10	114,42	0,38
15	114,16	0,39
20	112,45	0,46

Neste caso, observa-se que os valores da energia de ativação são praticamente constantes e superiores aos valores obtidos com os pós nanométricos, que foram de 89,49 kJ/mol, 84,51 kJ/mol, 83,88 kJ/mol e 81,45 kJ/mol, com taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min, respectivamente. O valor de n calculado foi próximo de zero, o que aparentemente indicaria o fluxo viscoso como mecanismo dominante de sinterização, porém, como será discutido mais adiante, ainda nessa seção, ele não é condizente com esse caso.

São escassos os trabalhos reportados da cinética de sinterização da hematita; os trabalhos cinéticos em relação ao material se concentram em utilizá-lo como aditivo de sinterização ou na reação de oxidação. Por exemplo, Coble [70] estudou a sinterização no estágio inicial da alumina e obteve também algumas informações acerca da hematita submicrométrica como o mecanismo predominante - por difusão de massa - calculado a partir do coeficiente de difusão aparente pelos modelos de Kingery e Berg.

Na figura 4.15, estão apresentados os resultados da retração linear e taxa de retração linear versus temperatura, nas quatro diferentes taxas de aquecimento: 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min e 20 °C/min; assim como nas tabelas 4.19 e 4.20, a evolução de densificação das amostras dos pós submicrométricos do TiO₂ submicrométrico.

As amostras parte de uma densidade a verde de aproximadamente 51 %, e uma densidade relativa após a dilatométrica de 83 %, ambos valores inferiores ao encontrado no sistema nanométrico de óxido de titânio.

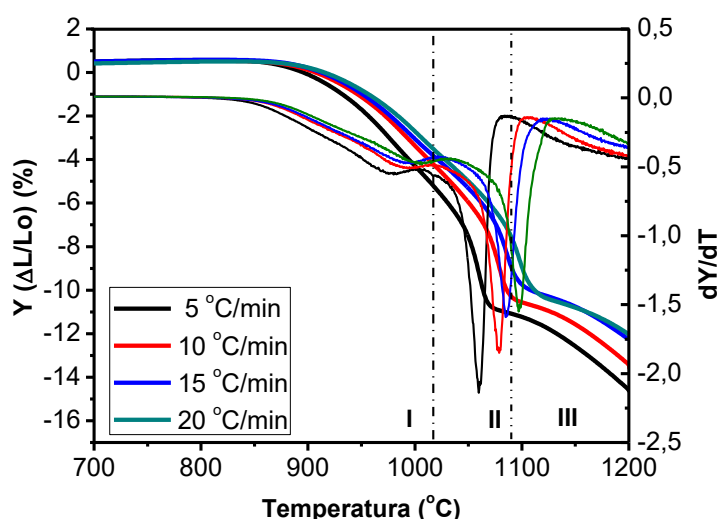


Figura 4.15 - Curva da retração linear e taxa de retração linear em função da temperatura das amostras do TiO₂ submicrométrico em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min).

A curva do óxido de titânio submicrométrico também apresentou pontos de inflexão como os observados nos pós nanométricos, nas seguintes

temperaturas: 1067 °C, 1085°C, 1091°C e 1102°C, relativos às taxas de 5, 10, 15 e 20 °C/min, respectivamente, valores superiores ao encontrado na escala nanométrica que foi na faixa de 812 – 863 °C.

A transformação de fase anatase para a fase rutilo também foi observada, como visto na figura 4.16, assim como observada no TiO₂ nanométrico obtido por sol-gel discutido anteriormente.

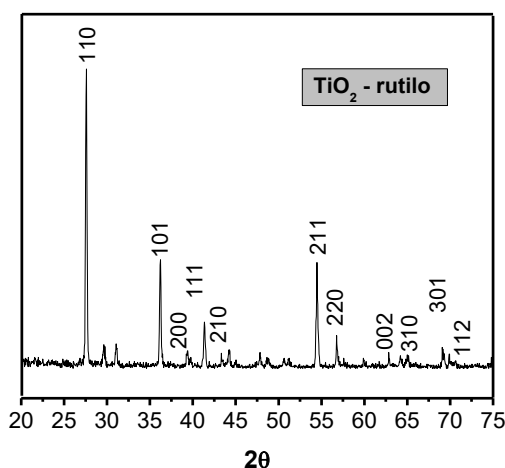


Figura 4.16 - DRX do óxido de titânio submicrométrico após dilatometria convencional, evidenciando a transformação para a fase rutilo.

A Tabela 4.19 apresenta os resultados obtidos da sinterização do TiO₂ submicrométrico por dilatometria convencional em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min). Observa-se que os valores de temperatura de início de retração são maiores se comparados aos de TiO₂ nanométrico, resultados apresentados na figura 4.9; o estágio inicial tem menores temperaturas de início para os pós nanométricos, porém a faixa dele é bem maior que a dos pós submicrométricos, estes apresentando menores temperaturas para o fim da faixa do estágio inicial de sinterização. O estágio final possui valores bem próximos para a escala nano e submicrométrica e observa-se menor retração total para os pós submicrométricos, se comparados aos nanométricos.

Tabela 4.19 Resultados obtidos da sinterização do TiO₂ submicrométrico por dilatométrica convencional em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min).

Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura início da retração (°C)	Faixa de temperatura do estágio inicial (°C)	Temperatura da taxa de retração máxima (°C)	Temperatura do estágio final (°C)	Retração linear total (%)
5	901	1039-1056	1058	1092	14,09
10	904	1061-1076	1077	1106	13,53
15	915	1065-1086	1089	1119	12,81
20	916	1078-1095	1096	1136	12,38

Existe a mesma tendência já vista para os outros materiais: com o aumento da taxa de aquecimento, aumento da temperatura do início de retração, da temperatura da taxa de retração máxima e a do estágio final, assim como maiores temperaturas na faixa do estágio inicial, e uma diminuição da retração linear total.

A tabela 4.20 apresenta a densidade a verde do TiO₂ submicrométrico e as densidades relativas finais obtidas pelo cálculo da curva de densificação e pelo princípio de imersão. É possível perceber valores de densidade relativa próximos de 83%, valores inferiores aos resultados do TiO₂ nanométricos, onde foi calculada uma densidade relativa de 91%.

Tabela 4.20 Densidade relativa do TiO₂ submicrométrico a verde e final pelo cálculo da curva de densificação e pelo princípio de imersão.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Densidade geométrica (%) – a verde Anatase	Densidade final (%) – curva de densificação Rutilo	Densidade relativa (%) Rutilo
5	52,73	75,77	82,91
10	51,47	71,36	84,86
15	50,87	70,66	82,78
20	49,55	70,95	83,48

Na tabela 4.21, estão apresentados os dados termodinâmicos calculados a partir da figura 4.13, pelo uso dos métodos não isotérmicos. Os valores calculados para os pós submicrométricos são bem superiores aos calculados para os pós nanométricos, que eram de 46,46; 42,02; 41,67 e 39,26 kJ/mol,

para as taxas de 5, 10, 15 e 20 °C/min, respectivamente. Também é observada a tendência de menores valores de energia de ativação com o aumento da taxa de aquecimento.

Tabela 4.21 Parâmetros termodinâmicos da sinterização do TiO₂ submicrométrico por dilatometria convencional em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min).

Taxa de aquecimento (°C/min)	Energia de ativação (kJ/mol)	n (mecanismo dominante de sinterização)
5	226,31	-0,73
10	222,83	-0,75
15	208,00	-0,69
20	202,04	-0,74

Maqueda *et al.* [71] estudaram a cinética no estágio inicial da sinterização de óxido de titânio, na fase rutilo, com tamanho médio de partícula de aproximadamente 145 nm, através de métodos não isotérmicos de análise desenvolvidos pelos autores. Eles chegaram a um valor de energia de ativação de 78 kJ/mol e ao mecanismo de fluxo plástico como o dominante para esse estágio da sinterização. Os resultados calculados para esta dissertação partiram da fase anatase, o que pode explicar a diferença nos resultados de valores de energia de ativação.

Os valores de n encontrados para o TiO₂ submicrométrico são próximos de zero, assim como para o ZnO e para o Fe₂O₃. Como a sinterização ocorre no estado sólido, o mecanismo de fluxo viscoso não é condizente com o predominante nesse caso, assim como o encontrado para os pós nanométricos. Assim, como reportado na literatura, pode haver rearranjo das partículas submicrométricas, e assim o valor de n calculado não ser o esperado [68].

4.2.3 Conclusões parciais

A taxa de aquecimento teve um papel importante na técnica de dilatométrica convencional dos pós cerâmicos submicrométricos, assim como, nos nanopós cerâmicos estudados, é observada a mesma tendência com aumento da taxa de aquecimento causando alterações nos valores de temperatura de início de retração, na faixa de estágio inicial de sinterização, na temperatura de taxa de retração máxima e nos próprios valores de retração máxima e total.

É possível perceber a seguinte tendência: a retração se inicia em temperaturas maiores com o aumento da taxa: além disso, esse aumento da taxa de aquecimento faz com que o estágio inicial da sinterização comece e termine em temperaturas maiores. Há ainda a tendência de diminuição dos valores de energia de ativação, ou seja, a quantidade de energia necessária para que o estágio de fato comece, com o aumento da taxa de aquecimento, uma vez que ele ocorre em temperaturas maiores.

Os valores calculados dos mecanismos de sinterização pelo método estudado foram próximos a zero, sendo o rearranjo das partículas submicrométricas mais dominante.

Comparado aos pós em escala nanométrica, apesar do fato de que cada tipo de material teve o seu próprio comportamento durante a sinterização, é possível observar que, no caso do ZnO, por ser um material com alta estabilidade química, a sua energia de ativação foi maior nas amostras nanométricas quando comparadas com as amostras submicrométricas, sendo os resultados semelhantes ao da literatura. Para o Fe₂O₃, observou-se que, pelo fato de apresentar estabilidade química, os valores da energia de ativação tenderam a ser maiores nas amostras submicrométricas. No caso do TiO₂, há um aumento considerável na energia de ativação para o sistema submicrométrico, condizente com o fato de a transformação de fase anatase para a rutilo acontecer em maior faixa de temperatura para o sistema nanométrico, e afetar de forma mais evidente a cinética de sinterização.

4.3 Sinterização assistida por micro-ondas

Os mesmos sistemas que foram submetidos à dilatometria convencional foram submetidos à sinterização assistida por micro-ondas, em frequência de 2,45 GHz, e potência de 1,8 kW.

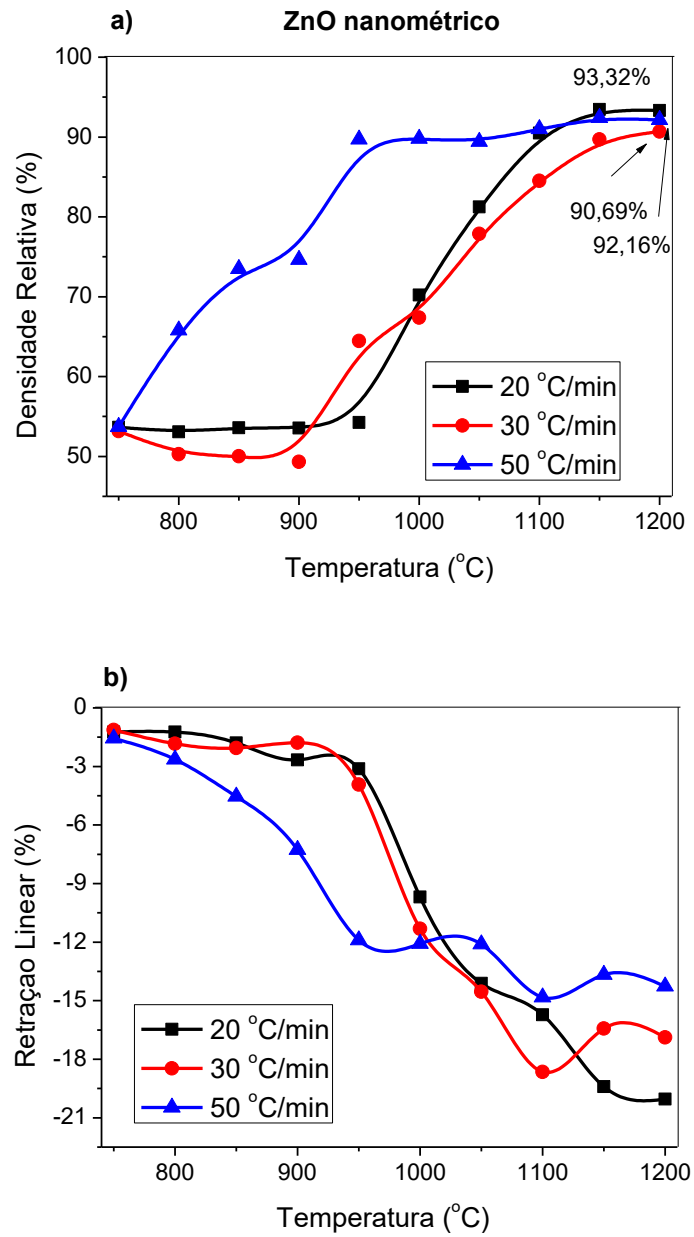
4.3.1 Nanopós cerâmicos

De igual forma que na seção anterior, a análise do comportamento da sinterização por micro-ondas foi feita inicialmente usando-se os sistemas nanoestruturados dos três óxidos. Tal como foi descrito em materiais e métodos, seção 3.2.5.1, os pós foram conformados, e em todos os casos foram avaliadas três taxas de aquecimento 20 °C/min, 30 °C/min e 50 °C/min em temperaturas de 750 °C a 1200 °C com incrementos de 50 °C, e patamar de 5 minutos.

Inicialmente, o ZnO nanométrico apresentou densidade inicial a verde de aproximadamente 52 % da densidade teórica, densidade que foi crescente conforme o aumento da temperatura, atingindo um valor máximo de densificação de 93,5 % em 1200 °C, usando a taxa de 20 °C/min, tal como apresentado nas curvas da figura 4.17, indicando o favorecimento dos processos difusivos que contribuem tanto para a densificação como para o crescimento de grão acima desta temperatura.

Comparando-se ainda os valores encontrados para a retração linear, (figura 4.17 b), com a dilatometria convencional (tabela 4.4), os resultados do óxido de zinco nanométrico submetido à sinterização assistida por micro-ondas apresentaram maiores valores de retração linear em taxa de 20 °C/min (~20 %), se comparados à taxa de 20 °C/min convencional (~15,6 %). Além disso,

como visto na figura 4.17 c), há uma tendência de menores tamanhos de grão, com o aumento da taxa de aquecimento.



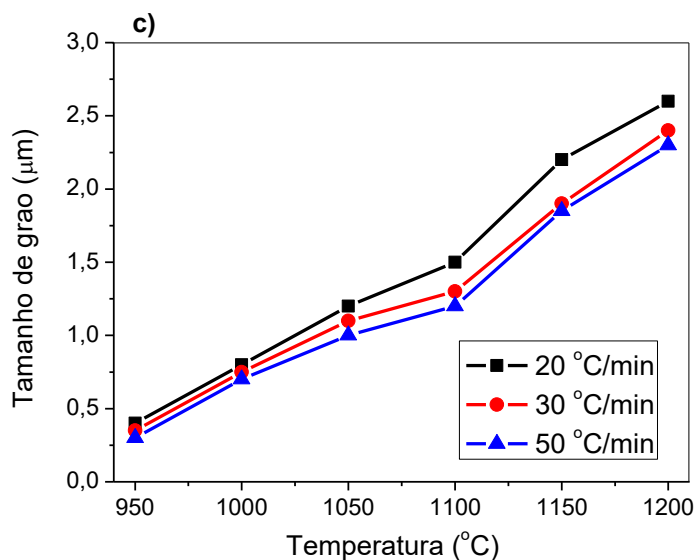


Figura 4.17 - Densidade relativa (a), retração linear (b) e tamanho de grão (c) em função da temperatura de sinterização em micro-ondas do óxido de zinco nanométrico em taxas de 20 °C/min, 30 °C/min e 50 °C/min.

Nas micrografias de microscopia eletrônica de varredura apresentadas na figura 4.18, observa-se o aumento da densificação do ZnO nanométrico em taxa de aquecimento de 20 °C/min acompanhado com o crescimento de grão a partir de 1000 °C, comportamento conivente com a curva de retração linear da figura 4.17 b), atingindo um valor médio de tamanho de grão de 2,6 µm em 1200 °C. Nas micrografias, é evidenciada a densificação do material com o aumento da temperatura.

Na taxas de 20 °C/min e 30 °C/min, em 1150 °C, a densidade relativa é bem próxima do valor encontrado em 1200 °C (~93 e 90 %, respectivamente), indicando uma eficiência de densificação na sinterização assistida por micro-ondas 50 °C abaixo do observado no aquecimento convencional. A partir de 1150 °C, nas duas taxas, praticamente não há mais densificação, apenas crescimento de grão.

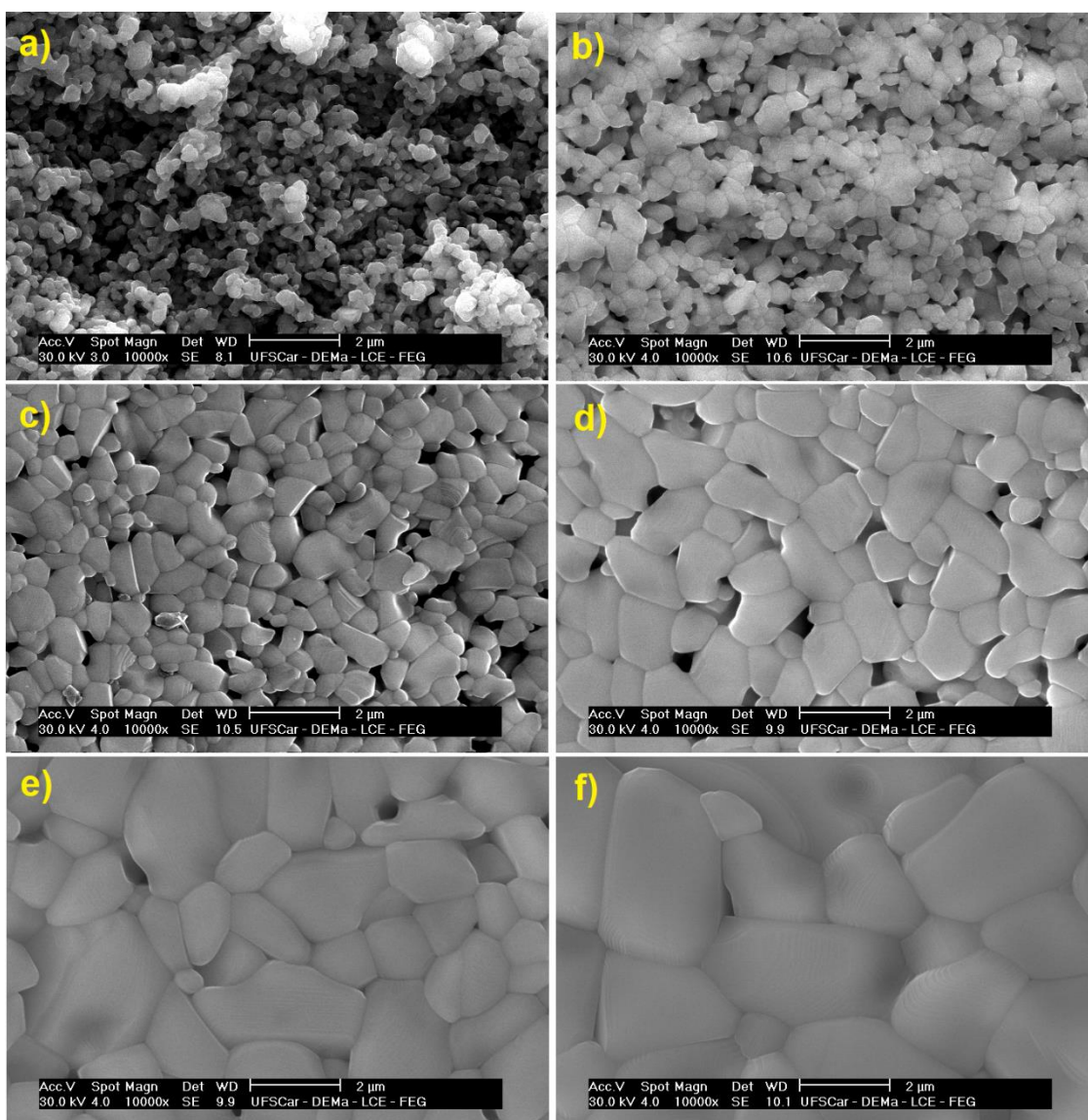


Figura 4.18 - Micrografias do óxido de zinco nanométrico sinterizado por micro-ondas à taxa de aquecimento de 20 °C/min, com patamar de 5 minutos em: a) 950 °C, b) 1000 °C, c) 1050 °C, d) 1100 °C, e) 1150 °C e f) 1200 °C.

As amostras de ZnO nanométrico sinterizadas na taxa de 30 °C/min apresentaram, como era esperado, o aumento crescente na densificação com a temperatura, mas, neste caso, o aumento significativo da taxa de retração se dá a partir de 900 °C, 50 °C abaixo de quando usada uma taxa de 20 °C/min tal como apresentado nas curvas da figura 4.17 a) e b), em consonância com o apresentado nas micrografias da figura 4.19, onde é possível verificar a densificação da microestrutura com o aumento da temperatura. A densificação

máxima atingida neste caso foi de 90,7 % e tamanho de grão de 2,4 μm , ambos em 1200 $^{\circ}\text{C}$.

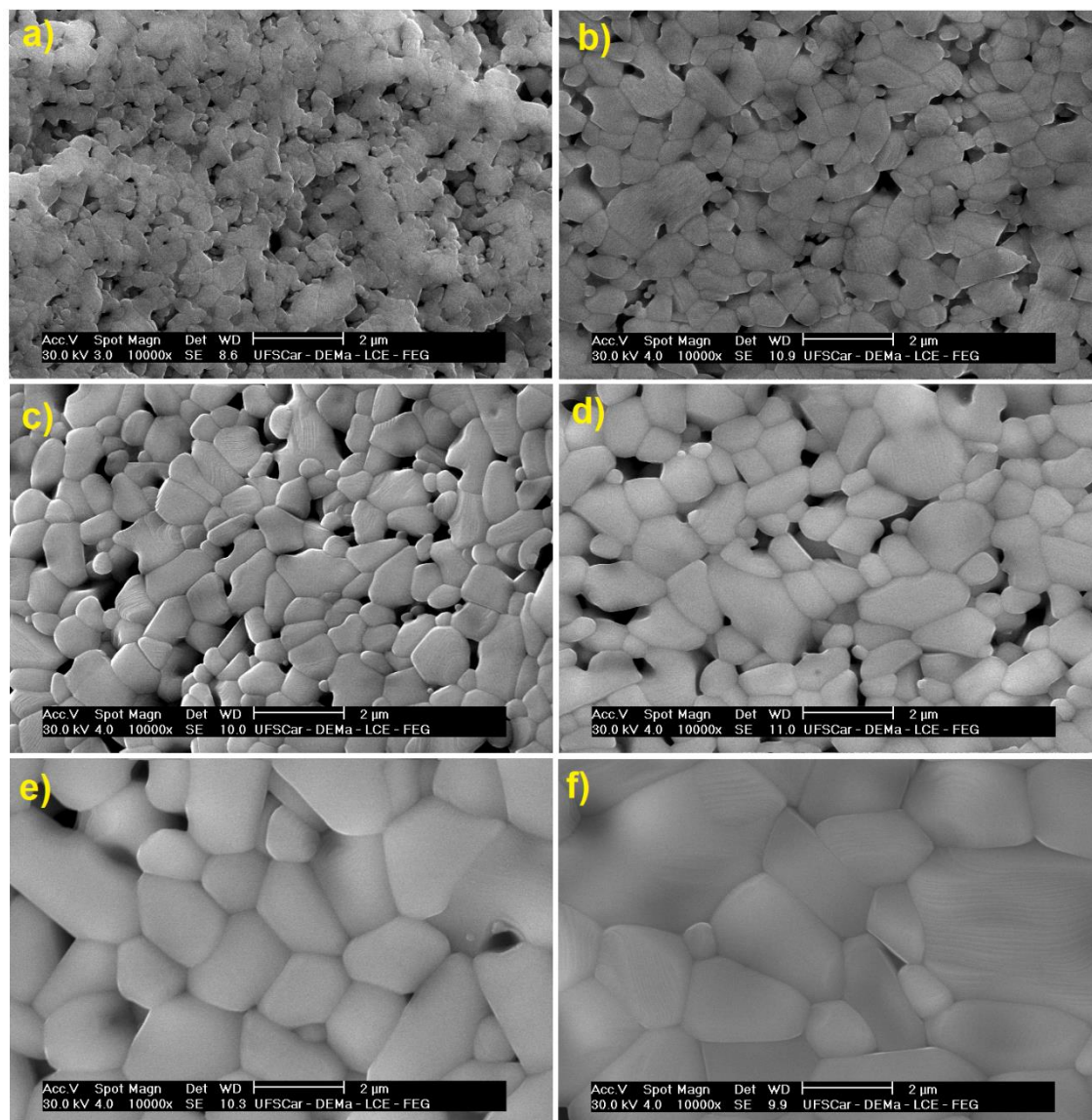


Figura 4.19 - Micrografias do óxido de zinco nanométrico sinterizado por micro-ondas à taxa de aquecimento de 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, com patamar de 5 minutos em: a) 950 $^{\circ}\text{C}$, b) 1000 $^{\circ}\text{C}$, c) 1050 $^{\circ}\text{C}$, d) 1100 $^{\circ}\text{C}$, e) 1150 $^{\circ}\text{C}$ e f) 1200 $^{\circ}\text{C}$.

Do mesmo modo que se teve uma redução no início da sinterização quando usada uma taxa de aquecimento de 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, observou-se que, quando usada uma taxa de aquecimento de 50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, a velocidade de retração é incrementada significativamente a partir de 750 $^{\circ}\text{C}$, tal como apresentado na figura 4.17 a) e b), em consonância com as micrografias da

figura 4.20, indicando uma diminuição em 200 °C no início da sinterização quando em comparação ao sistema usando a taxa de aquecimento de 20 °C/min. Observou-se também que a densificação apresentou altos valores a partir de 950 °C, valores acima de 89,70 %, mas o crescimento contínuo de grão indica que, usando-se uma taxa de 50 °C/min, foram favorecidos em maior proporção os mecanismos difusionais para densificação, e não para crescimento de grão em temperaturas abaixo de 950 °C. Isso indica que o uso de altas taxas de aquecimento no micro-ondas permite o controle do crescimento de grão e redução do mesmo, garantindo uma adequada densificação, resultado conivente com os estudos anteriores realizados no Laboratório de Desenvolvimento e Processamento de Materiais em Micro-ondas, do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, em sistemas usando-se taxas ultrarrápidas de aquecimento (100 °C/min).

Na sinterização assistida por micro-ondas, a densificação atinge valores próximos ao valor máximo em 1150 °C, indicando a eficiência da densificação em temperaturas menores se comparados ao aquecimento convencional, indicando que o efeito da absorção da radiação micro-ondas auxilia na sinterização do material.

A rápida densificação observada, como no caso da taxa de 50 °C/min, onde a densificação de aproximadamente 90% foi atingida em 950 °C, é explicada não apenas pelas boas propriedades dielétricas do material, como previsto na literatura, mas também pela facilidade com que a difusão ocorre no material, uma vez que a difusão e o transporte de massa são os mecanismos pelos quais ocorre a sinterização. No caso do óxido de zinco, ele apresenta o maior coeficiente de difusão, se comparado aos óxidos de ferro e titânio; além de maiores taxas de transferência de calor, isso, atrelado às boas propriedades dielétricas, promove a rápida densificação [72, 73].

O valor final de tamanho de grão no caso do aquecimento a 50 °C/min foi de 2,3 µm em 1200 °C, tamanho menor do que o obtido usando-se 20 °C/min e 30 °C/min, além de ser obtida uma densidade final de 92,16 %.

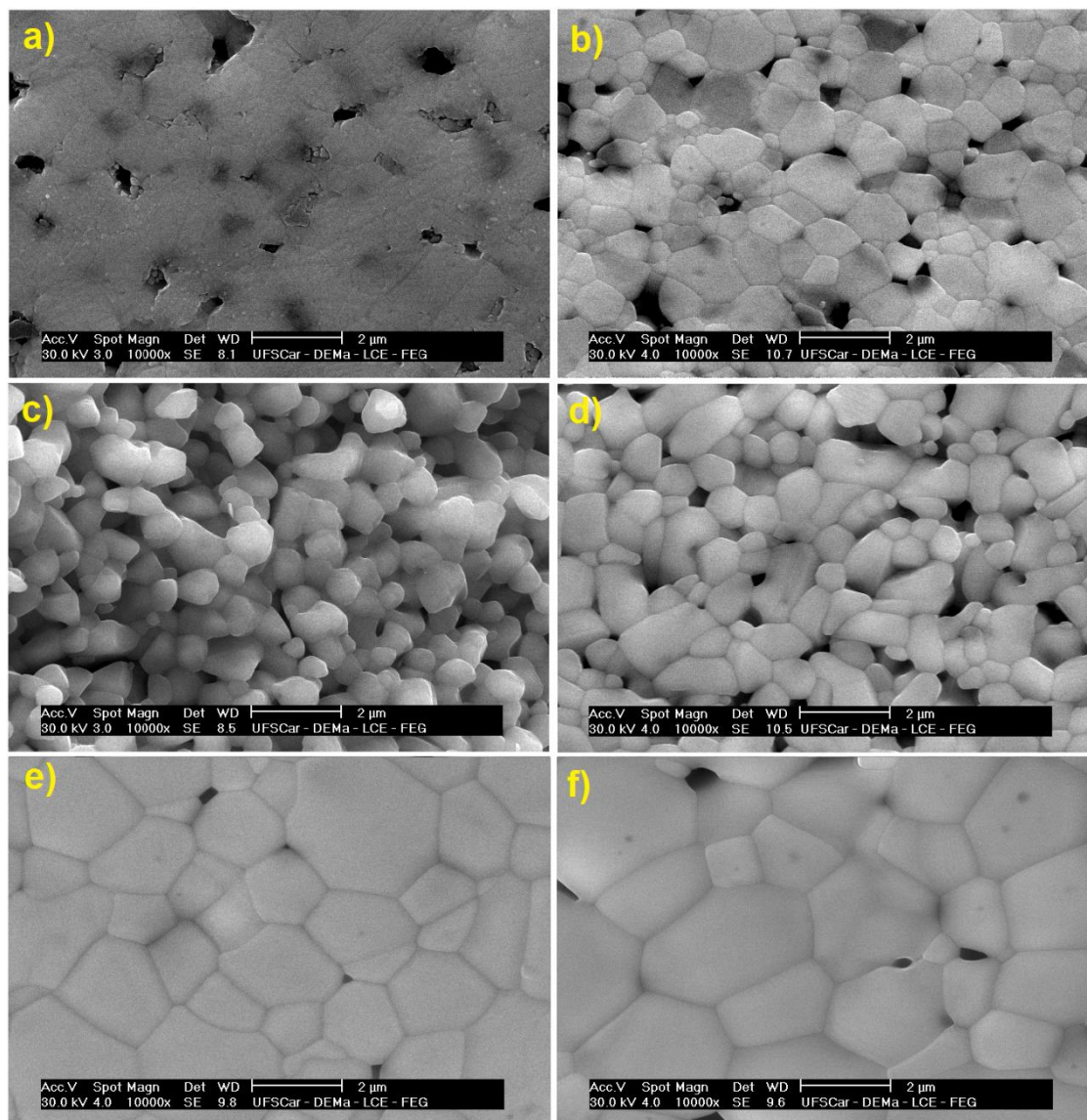


Figura 4.20 - Micrografias do óxido de zinco nanométrico sinterizado por micro-ondas à taxa de aquecimento de 50 °C/min, com patamar de 5 minutos em: a) 950 °C, b) 1000 °C, c) 1050 °C, d) 1100 °C, e) 1150 °C e f) 1200 °C.

São apresentadas, a seguir, a figura 4.21 os gráficos de Arrhenius de $\log(G^N/t)$ versus $1/T$ e a tabela 4.22 com os valores calculados da energia de ativação do crescimento de grãos através de métodos isotérmicos de crescimento de grão, conforme descrito na seção 2.5, através da equação 2.7, considerando-se um mecanismo difusional intermediário de 3,5. O refinamento do valor do mecanismo difusional pode ser feito através da variação do tempo

de patamar, que não foi o escopo deste trabalho: por isso, a escolha de um valor intermediário.

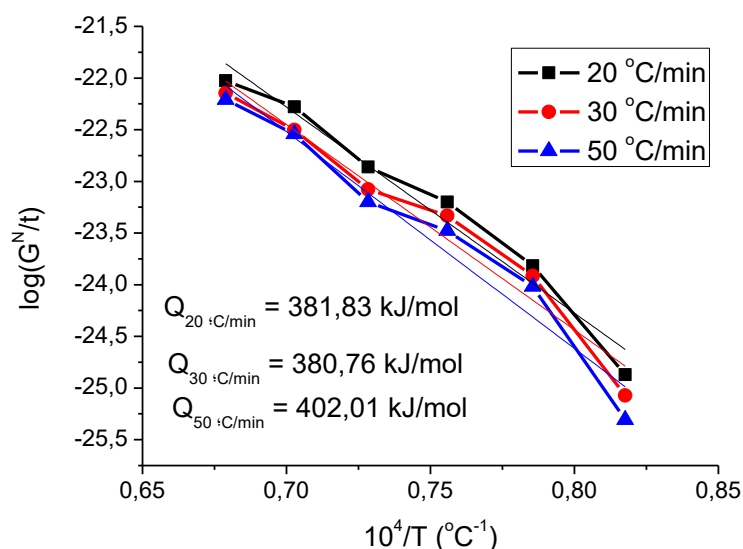


Figura 4.21 - Gráficos de Arrhenius de $\log(G^N/t)$ versus $10^4/T$ para o óxido de zinco nanométrico sinterizado em taxas de 20, 30 e 50 °C/min.

Tabela 4.22 Energia de ativação de crescimento de grão calculado para o óxido de zinco nanométrico em função da taxa de aquecimento.

Taxa de aquecimento	Ea (kJ/mol)	Tamanho de grão (μm)
20 °C/min	381,8	2,6
30 °C/min	380,8	2,4
50 °C/min	402,0	2,3

O valor da energia de ativação de crescimento de grão calculado fica entre 380,8 – 402,0 kJ/mol. Existe uma tendência de maior valor de energia de ativação com o aumento da taxa de aquecimento.

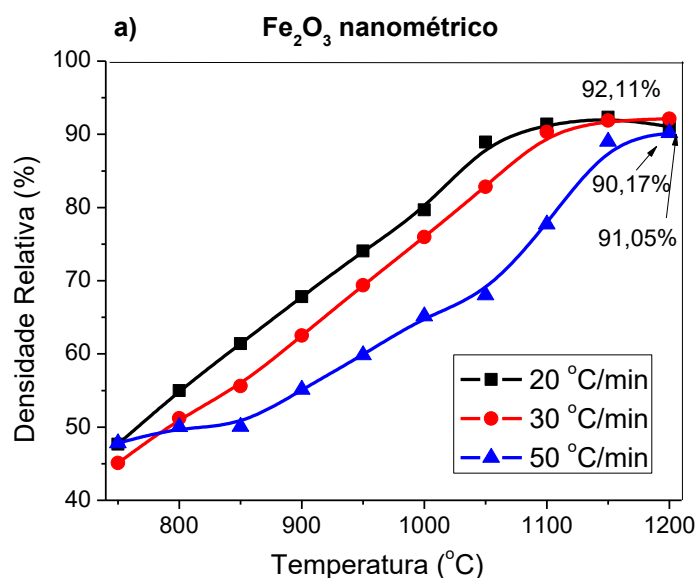
Esses valores foram calculados por Gunnewiek *et al.* [32] para o óxido de zinco nanocristalino de tamanho aproximado de partícula de 50 nm para taxas ultrarrápidas de aquecimento assistido no micro-ondas, de 50 °C/min a 100 °C/min. Os valores de energia de ativação nesse caso foram de 254 – 388 kJ/mol.

Os valores encontrados na presente dissertação são condizentes com os encontrados por Gunnewiek, estando em uma faixa similar.

O Fe_2O_3 nanométrico apresentou densidade inicial a verde de aproximadamente 41 % da densidade teórica, densidade que foi crescente em função da temperatura quando sinterizado nas diferentes taxas, como era esperado.

Nas curvas de densidade relativa, retração linear e tamanho de grão pela temperatura apresentadas na figura 4.22, observou-se um notável crescimento de grão entre 1150 °C e 1200 °C, tal como apresentado na curva da figura 4.22 c). A densificação máxima encontrada foi de 92,11 % em 1200 °C para a taxa de aquecimento a 30 °C/min.

Comparando-se ainda com a dilatometria convencional, apresentada na tabela 4.6, os resultados do óxido de ferro nanométrico submetido à sinterização assistida por micro-ondas em taxa de 20 °C/min apresentam maiores valores de retração linear (~23,6 %), se comparados à taxa de 20 °C/min convencional (~21 %). Além disso, como visto na figura 4.22 c), há uma tendência de menores tamanhos de grão, com o aumento da taxa de aquecimento, assim como no ZnO nanométrico.



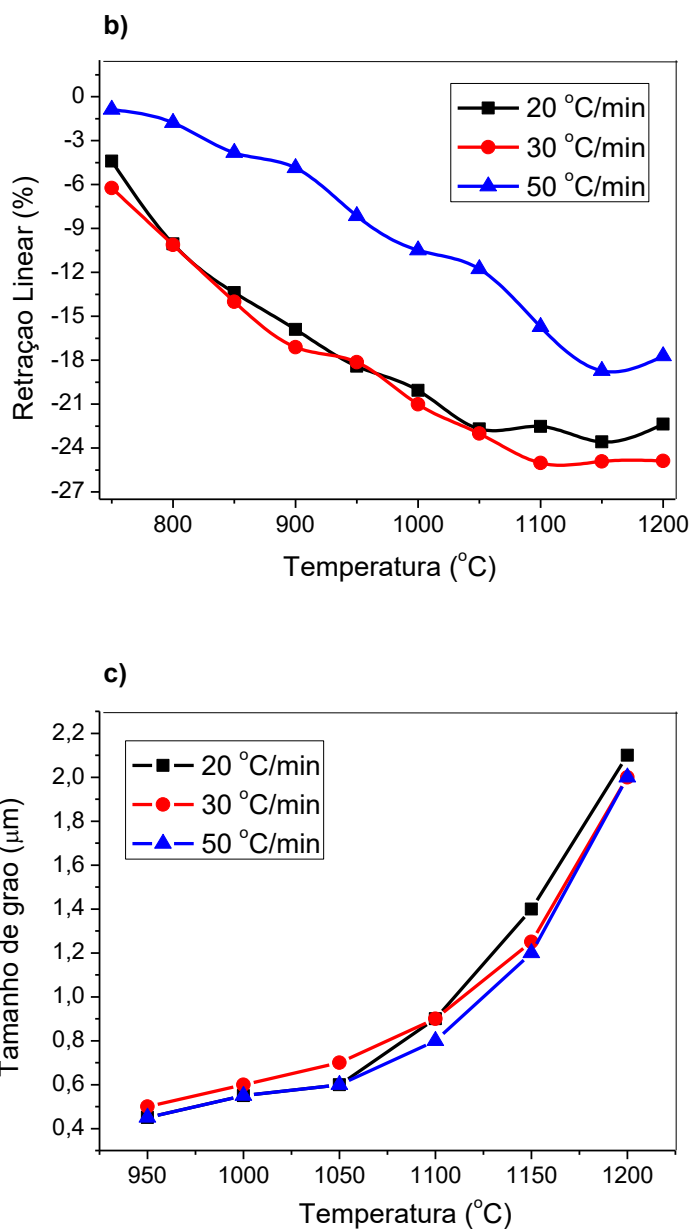


Figura 4.22 - Densidade relativa (a), retração linear (b) e tamanho de grão (c) em função da temperatura de sinterização em micro-ondas do óxido de ferro nanométrico em taxas de 20 °C/min, 30 °C/min e 50 °C/min.

Para a curva da figura 4.22 a), observa-se um aumento significativo na taxa de densificação a partir de 750 °C atingindo um valor estável em 1100 °C nas taxas mais lentas, de 20 e 30 °C/min; e 1050 °C, na taxa de 50 °C/min, com densificações de aproximadamente 90% de densidade relativa. Diante disso, é possível considerar 1100 °C como temperatura do estágio final de sinterização,

50 °C abaixo do apresentado pela dilatométrica convencional, conforme apresentado na tabela 4.6.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura apresentadas na figura 4.23 apresentam a evolução do tamanho de grão em função da temperatura, para a taxa de aquecimento de 20 °C/min, observando-se claramente o crescimento de grão com o aumento da temperatura. Nota-se que, em 950 °C, a formação de pescoços está completa indicando que essa temperatura corresponde ao estágio intermediário de sinterização. Desta forma, é possível inferir que pelo aumento acelerado na taxa de densificação acima de 750 °C, a temperatura de 750 °C corresponde ao estágio inicial de sinterização.

Observa-se um tamanho médio de grão de 2,1 µm, em consonância com a figura 4.22 c), indicando o favorecimento dos processos difusionais para crescimento de grão típico do estágio final de sinterização e densidade máxima de 91,05 % em 1200 °C.

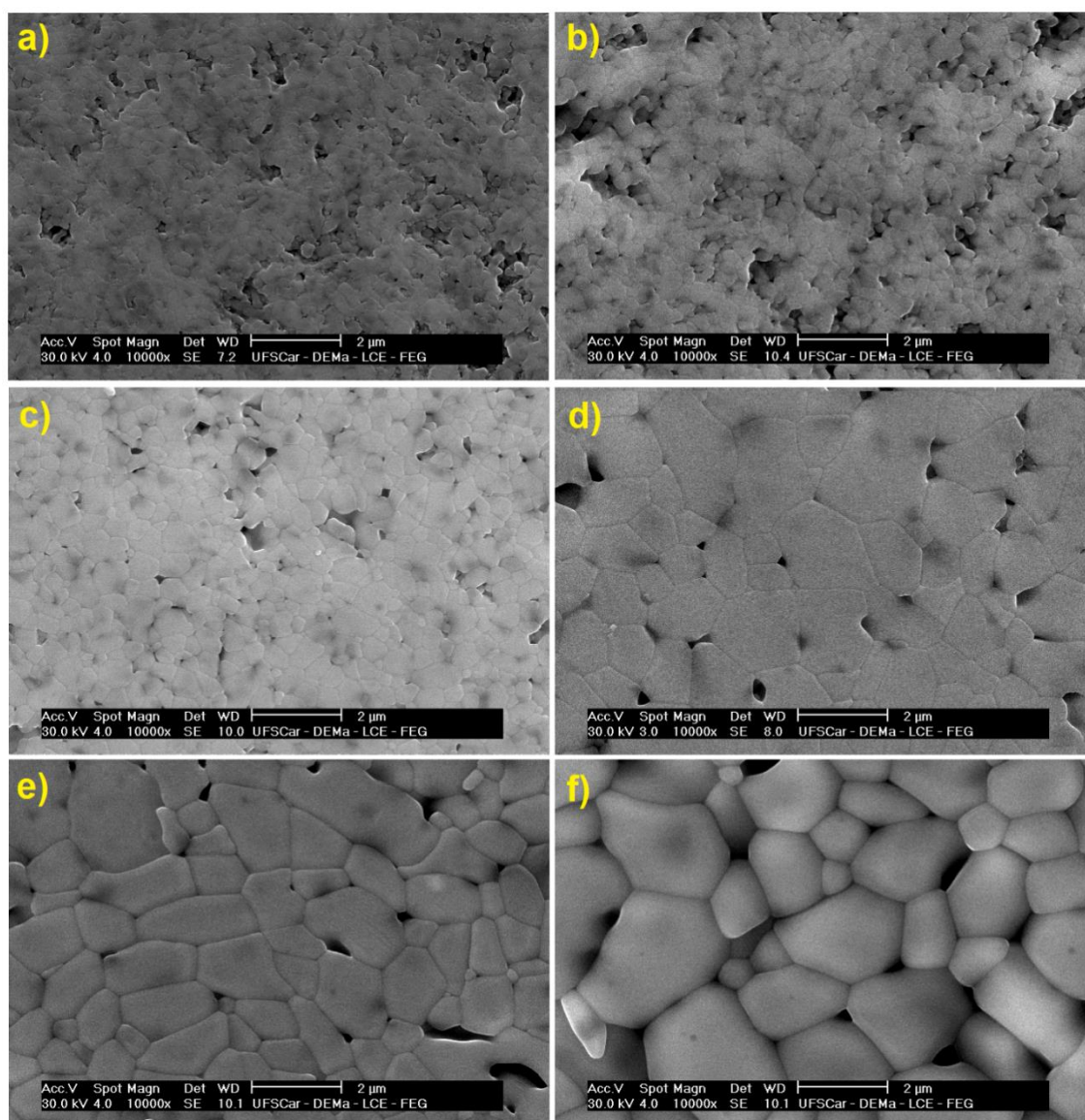


Figura 4.23 - Micrografias do óxido de ferro nanométrico sinterizado por micro-ondas à taxa de aquecimento de 20 °C/min, com patamar de 5 minutos em: a) 950 °C, b) 1000 °C, c) 1050 °C, d) 1100 °C, e) 1150 °C e f) 1200 °C.

Nas micrografias da figura 4.24, é possível verificar a evolução microestrutural a 30 °C/min; os valores de densidade e tamanho de grão foram de 92,1 % e 2 µm respectivamente, valores semelhantes aos obtidos com 20 °C/min. Estimando-se em 750 °C a temperatura do estágio inicial de sinterização, em 950 °C a do estágio intermediário, e em 1100 °C a do estágio final.

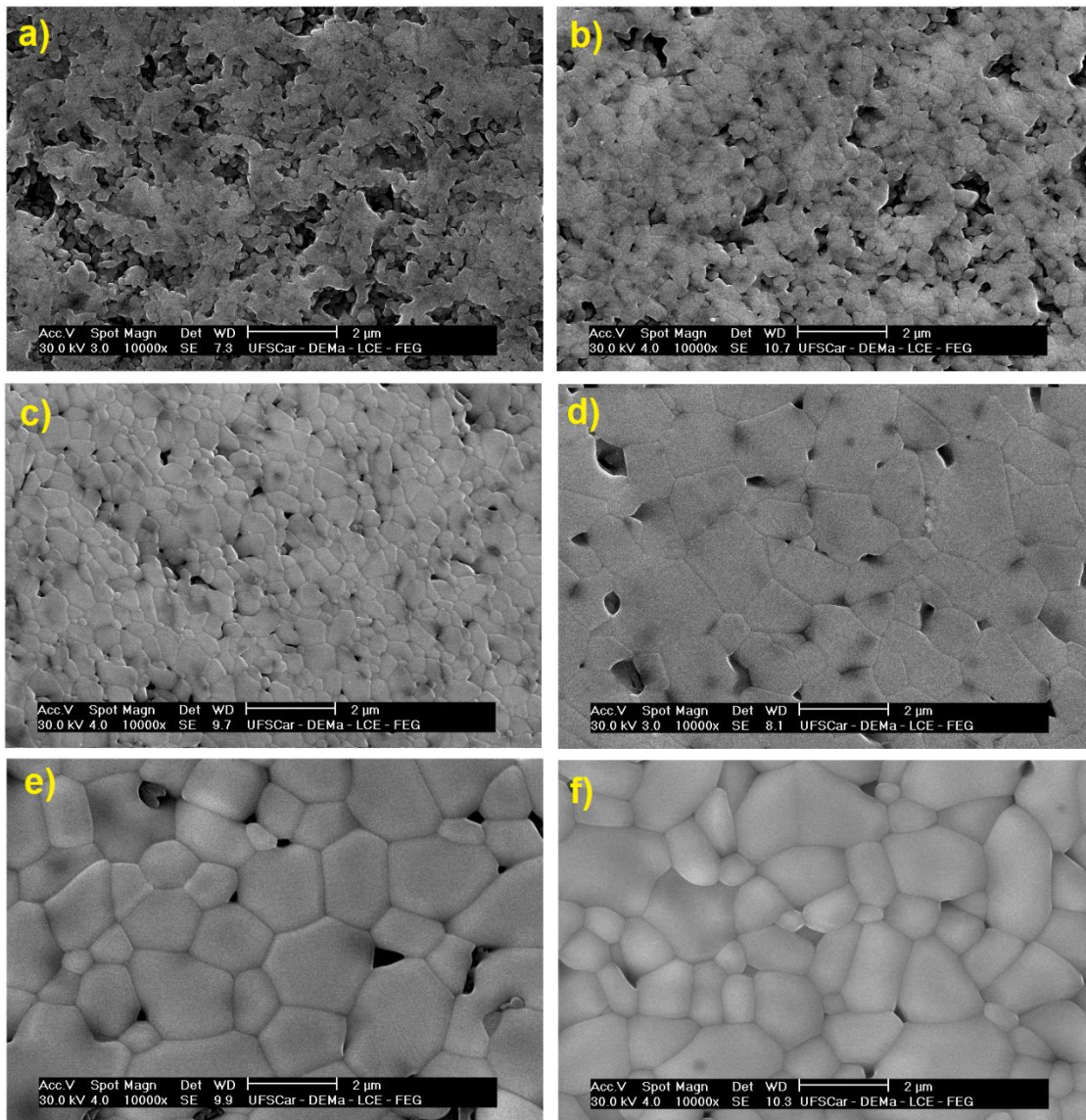


Figura 4.24 - Micrografias do óxido de ferro nanométrico sinterizado por micro-ondas à taxa de aquecimento de 30 °C/min, com patamar de 5 minutos em: a) 950 °C, b) 1000 °C, c) 1050 °C, d) 1100 °C, e) 1150 °C e f) 1200 °C.

Nas micrografias da figura 4.25, é possível verificar a evolução microestrutural a 50 °C/min; os valores de densidade e tamanho de grão em 1200 °C foram de 90,17 % e 2 μm respectivamente. Neste caso, é possível inferir que 1050 °C corresponde à temperatura do estágio intermediário de sinterização por atingir aproximadamente 75 % da densidade teórica, temperatura 50 °C abaixo da estimada usando-se taxas médias de sinterização

por micro-ondas, e 100 °C abaixo, se comparada à da sinterização convencional.

Esse resultado indica um deslocamento dos estágios inicial e intermediário para maiores temperaturas quando o Fe_2O_3 nanométrico é submetido a altas taxas de sinterização por micro-ondas. Por outro lado, analisando-se o comportamento do crescimento de grão, também é possível observar o crescimento acelerado entre 1150 °C e 1200 °C, atingindo um valor médio de tamanho de grão em 1200 °C de 2 μm , valor similar ao obtido na mesma temperatura usando-se taxas médias de sinterização (20 °C/min e 30 °C/min). Esse crescimento acelerado pode estar atrelado ao fato do material já estar bem denso, e o fornecimento de mais energia apenas acarreta crescimento de grão e não mais na densificação.

Esses resultados indicam que o crescimento de grão no caso de Fe_2O_3 nanoestruturado quando sinterizado por micro-ondas não depende fortemente da taxa de sinterização, podendo submeter o sistema a taxas rápidas e super-rápidas de sinterização para a obtenção de corpos cerâmicos com similares características de densificação e tamanho de grão aos obtidos usando-se taxas médias de sinterização, tal como apresentado nas micrografias da figura 4.25, o que se vê refletido em uma enorme economia de energia.

Foi observada a rápida densificação, assim como no ZnO, porém, como o óxido de ferro possui menor coeficiente de difusão, ela é mais lenta do que no óxido de zinco, em taxas mais rápidas de aquecimento. Uma vez que o processo não depende apenas das propriedades dielétricas do material, mas de vários outros parâmetros, como o coeficiente de difusão, transferência de calor [72, 73].

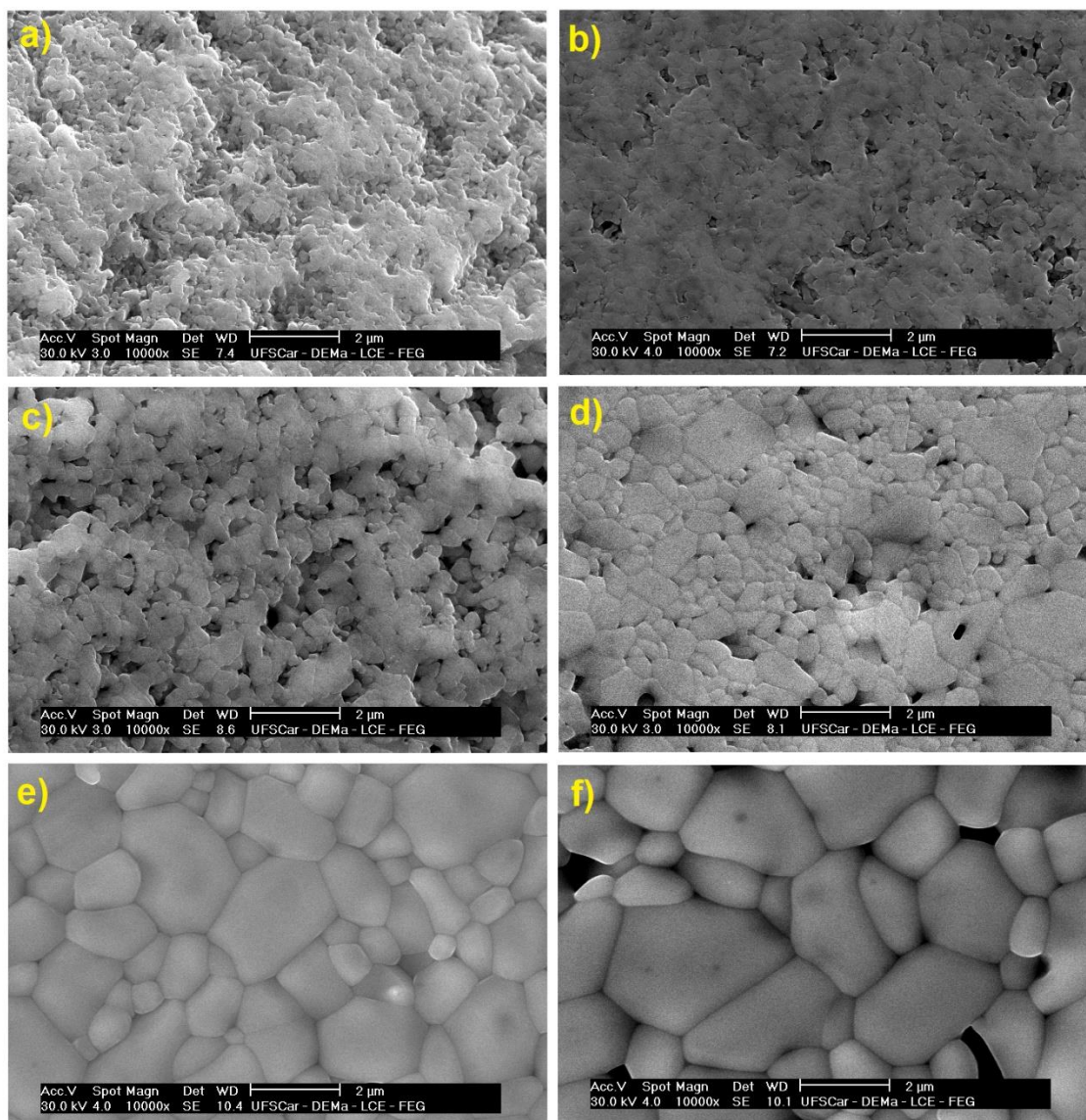


Figura 4.25 - Micrografias do óxido de ferro nanométrico sinterizado por micro-ondas à taxa de aquecimento de 50 °C/min, com patamar de 5 minutos em: a) 950 °C, b) 1000 °C, c) 1050 °C, d) 1100 °C, e) 1150 °C e f) 1200 °C.

Por ser um bom absorvedor da radiação micro-ondas, os estudos relacionados à hematita nanométrica se concentram em seu uso como dopante ou aditivo. Alguns trabalhos com a hematita nanométrica enfocam mais a parte da síntese com o auxílio da radiação micro-ondas. Existem alguns estudos de processamento em micro-ondas para ferritas nanométricas. Zhu *et al.* [32] estudaram a ferrita de NiCuZn, e o método utilizado nesse estudo foi o uso de uma câmera CCD para verificar a retração. Foram comparados, nesse caso, o

aquecimento convencional e o por micro-ondas, e observou-se que, com a energia micro-ondas, a energia de ativação calculada pela curva mestre de sinterização foi diminuída em 100 - 150 kJ, indicando que foram necessárias menores quantidades de energia para o início da sinterização se comparado com o aquecimento convencional.

São apresentadas, a seguir, a figura 4.26, os gráficos de Arrhenius de $\log(G^N/t)$ versus $1/T$ e a tabela 4.23 com os valores calculados da energia de ativação do crescimento de grãos através de métodos isotérmicos de crescimento de grão, conforme descrito na seção 2.5, através da equação 2.7, considerando-se um mecanismo difusional intermediário de 3,5.

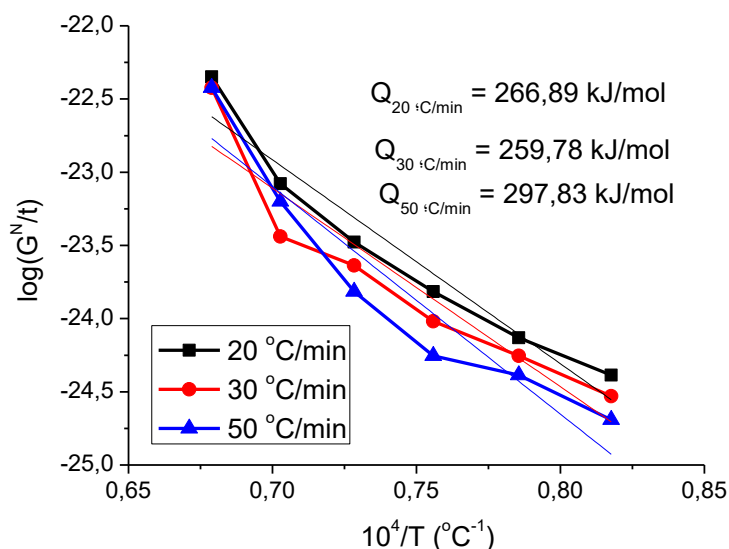


Figura 4.26 - Gráficos de Arrhenius de $\log(G^N/t)$ versus $10^4/T$ para o óxido de ferro nanométrico sinterizado em taxas de 20, 30 e 50 °C/min.

Tabela 4.23 Energia de ativação de crescimento de grão calculado para o óxido de ferro nanométrico em função da taxa de aquecimento.

Taxa de aquecimento	Ea (kJ/mol)	Tamanho de grão (μm)
20 °C/min	266,9	2,1
30 °C/min	259,8	2,0
50 °C/min	297,8	2,0

Por outro lado, a energia de ativação, associada ao crescimento de grão, encontra-se na faixa de 259,8 – 297,8 kJ/mol, valores inferiores aos

encontrados para o ZnO. Existe uma tendência de maiores valores de energia de ativação para maiores taxas de aquecimento.

Finalizando a análise dos óxidos simples nanoestruturados sinterizados por micro-ondas, nanopós de TiO_2 foram conformados em pastilhas cilíndricas com densidade inicial a verde de aproximadamente 50 % da densidade teórica da fase anatase. Do comportamento da densidade relativa em função da temperatura, apresentada na figura 4.27, é possível inferir que a taxa de retração é lenta se comparadas com a dos sistemas de ZnO e Fe_2O_3 analisados acima, apresentando um máximo de densidade relativa de aproximadamente 73 % em 1200 °C em taxa de aquecimento de 20 °C/min; resultado que determina a pouca interação que o TiO_2 apresenta frente às micro-ondas.

É possível também observar uma mudança no comportamento crescente da densidade entre 900 °C e 1000 °C, que possivelmente está relacionada com a transformação da fase de anatase para rutilo, conforme apresentado no difratograma da figura 4.28. Nesse caso, para a construção dos gráficos da figura 4.27 a), foi utilizada a densidade teórica da fase rutilo.

Comparando-se ainda com a dilatométrica convencional, apresentada na tabela 4.8, os resultados do óxido de titânio nanométrico submetido à sinterização assistida por micro-ondas em taxa de 20 °C/min apresentam menor retração linear (~15 %), em relação à taxa de 20 °C/min convencional (~16 %).

Além disso, como visto na figura 4.27 c), há uma tendência de menores tamanhos de grão, com o aumento da taxa de aquecimento, assim como nos outros materiais nanométricos.

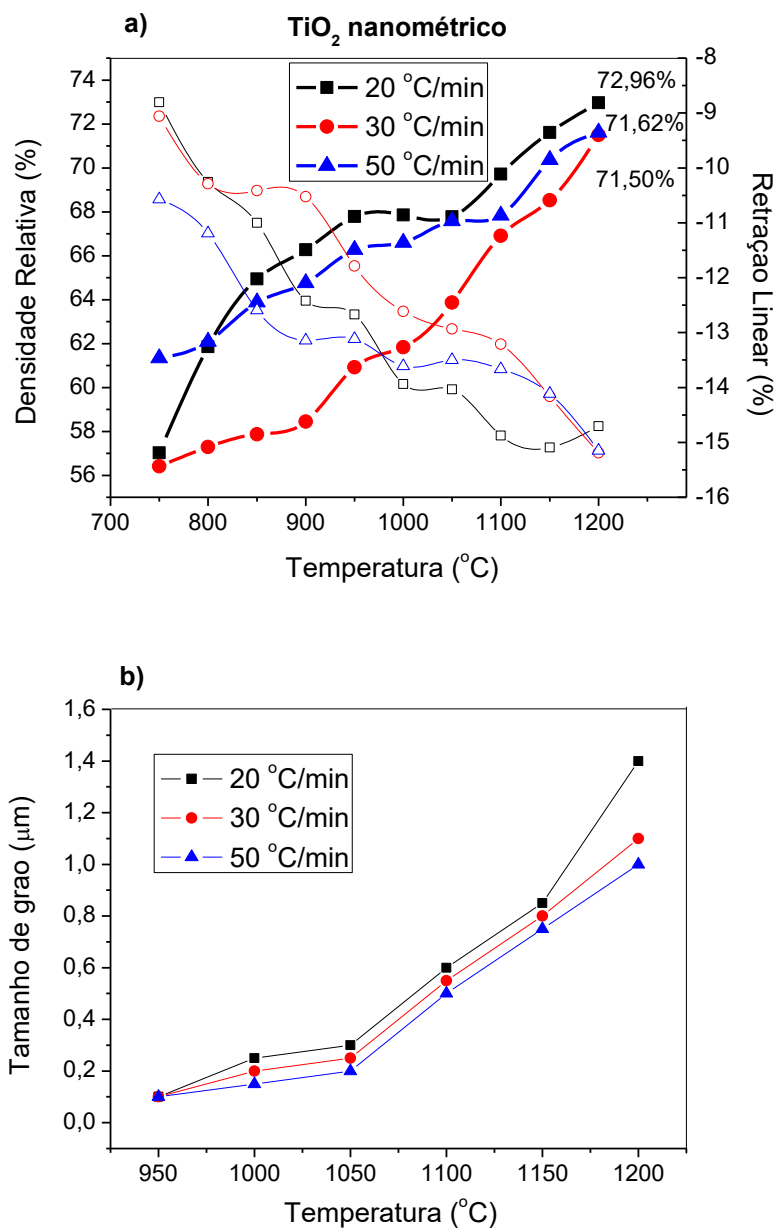


Figura 4.27 - Densidade relativa, retração linear (a) e tamanho de grão (b) em função da temperatura de sinterização em micro-ondas do óxido de titânio nanométrico em taxas de 20 °C/min, 30 °C/min e 50 °C/min.

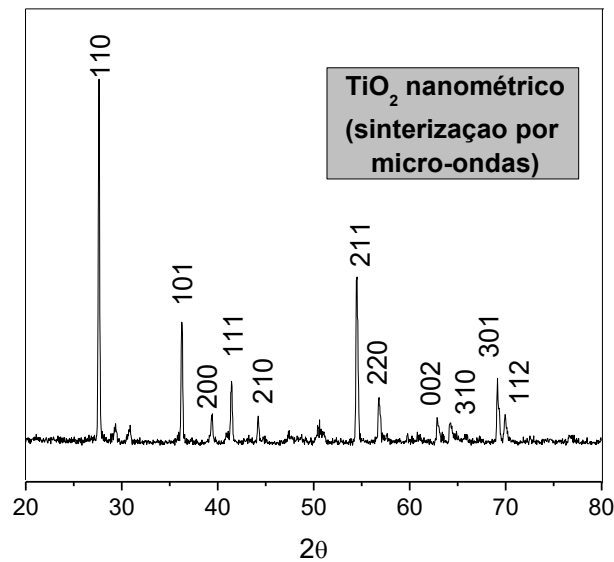


Figura 4.28 - Difratoograma de raios X do TiO₂ nanométrico submetido à sinterização assistida por micro-ondas a 1200 °C, evidenciando a transformação para a fase rutilo.

Do comportamento do crescimento de grão em função da temperatura este apresentou um aumento na velocidade de crescimento entre 1150 °C e 1200 °C, atingindo um valor máximo de tamanho de grão de 1,4 μm em 1200 °C, em taxa de 20 °C/min. Nas micrografias da figura 4.29 relativas à sinterização assistida por micro-ondas a taxa de 20 °C/min, observa-se a presença de alto volume de porosidade pela baixa densificação atingida pela amostra. Em temperaturas inferiores a 1050 °C, houve uma grande dificuldade de preparo das amostras para a microscopia eletrônica devido à alta porosidade apresentada.

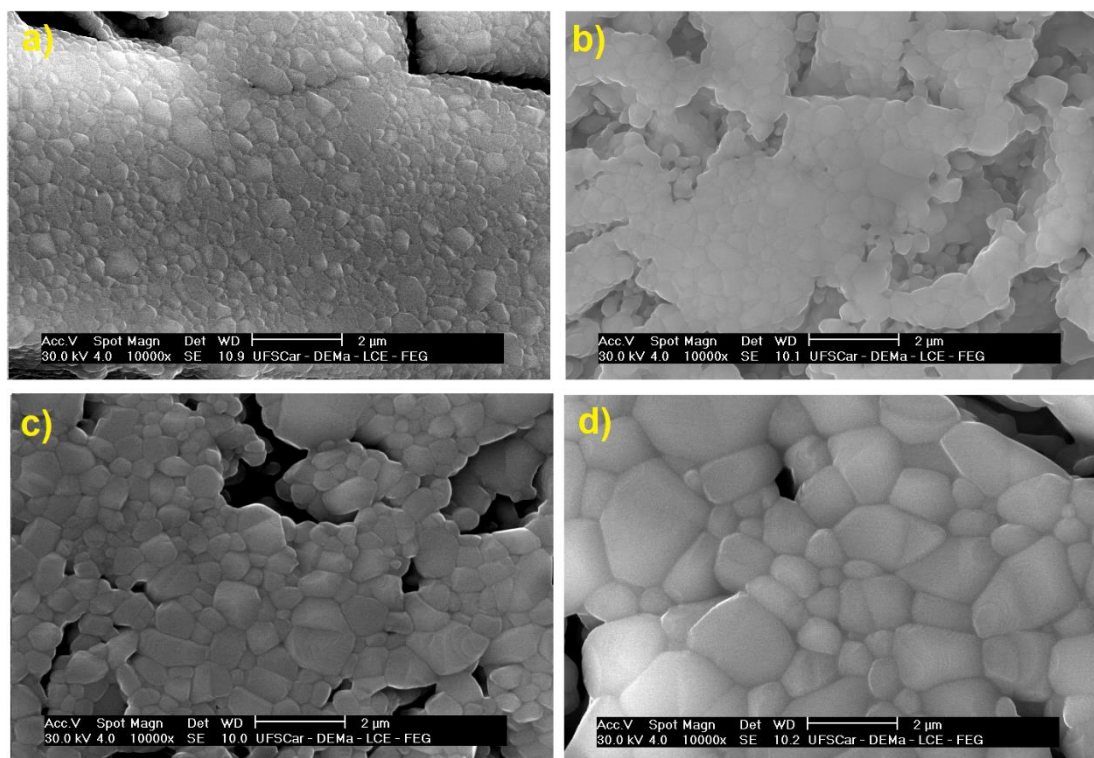


Figura 4.29 - Micrografias do óxido de titânio nanométrico sinterizado por micro-ondas à taxa de aquecimento de 20 °C/min, com patamar de 5 minutos em: a) 1050 °C, b) 1100 °C, c) 1150 °C e d) 1200 °C.

A figura 4.30 apresenta as micrografias do TiO₂ nanométrico sinterizado por micro-ondas à taxa de aquecimento de 30 °C/min. Nesse caso, não houve aumento na velocidade de crescimento entre 1150 °C e 1200 °C, como observado na taxa de 20 °C/min, e o tamanho de grão observado em 1200 °C é de 1,1 µm.

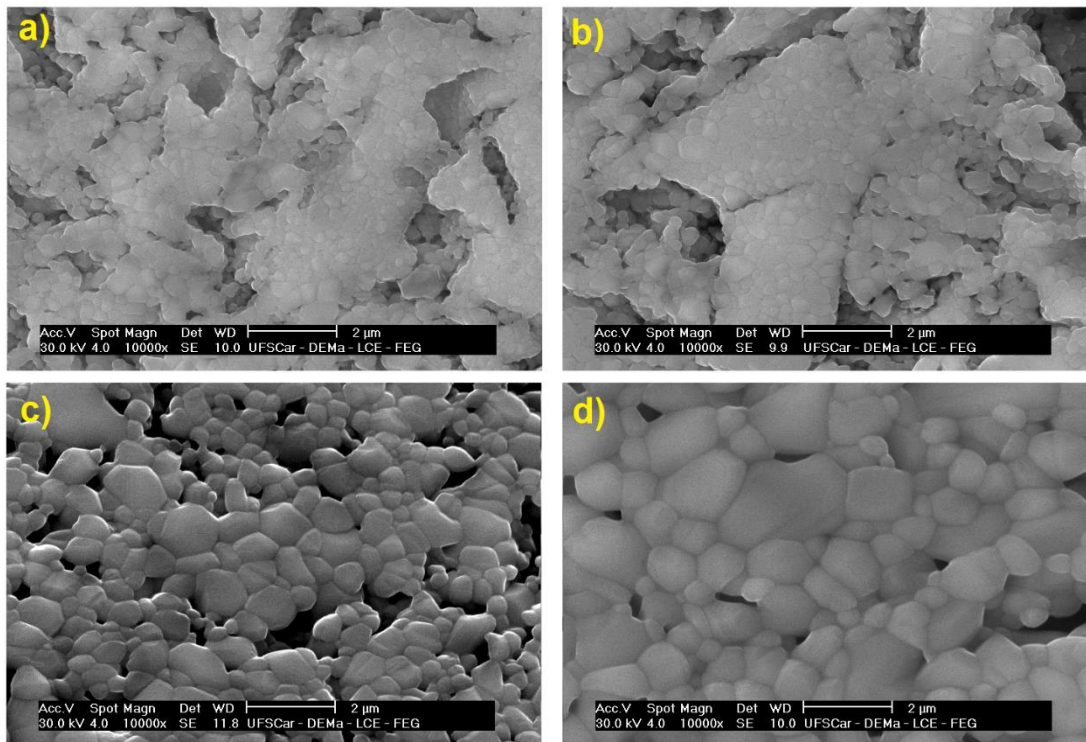


Figura 4.30 - Micrografias do óxido de titânio nanométrico sinterizado por micro-ondas à taxa de aquecimento de 30 °C/min, com patamar de 5 minutos em: em: a) 1050 °C, b) 1100 °C, c) 1150 °C e d) 1200 °C.

Em taxas mais rápidas de 50 °C/min, é possível observar resultados similares de densificação e crescimento de grão, conforme apresentado na figura 4.31, alta porosidade, baixa densificação, e um tamanho médio de grão a 1200 °C de 1,0 µm, valor que pode ser considerado como ainda em escala nanométrica.

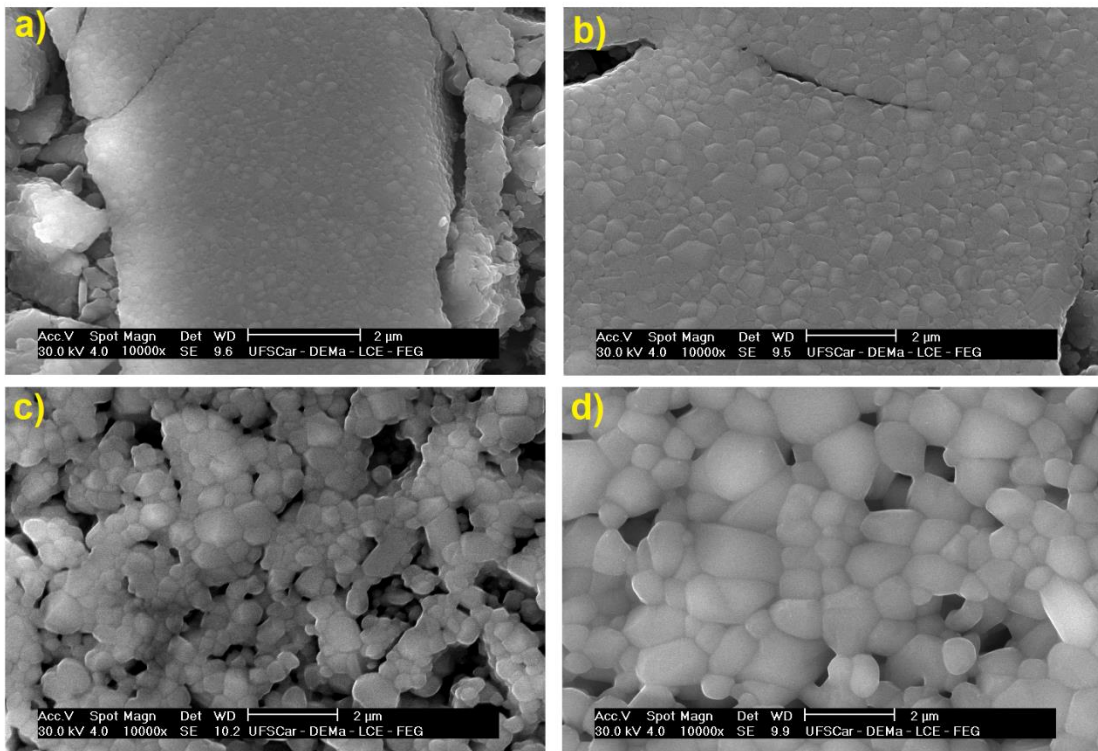


Figura 4.31 - Micrografias do óxido de titânio nanométrico sinterizado por micro-ondas à taxa de aquecimento de 50 °C/min, com patamar de 5 minutos em: em: a) 1050 °C, b) 1100 °C, c) 1150 °C e d) 1200 °C.

São apresentadas, a seguir, a figura 4.32, os gráficos de Arrhenius de $\log(G^N/t)$ versus $1/T$ e a tabela 4.24 com os valores calculados da energia de ativação do crescimento de grãos através de métodos isotérmicos de crescimento de grão, utilizando-se a equação 2.7, conforme apresentado na seção 2.5, e utilizou-se um mecanismo difusional intermediário de 3,5.

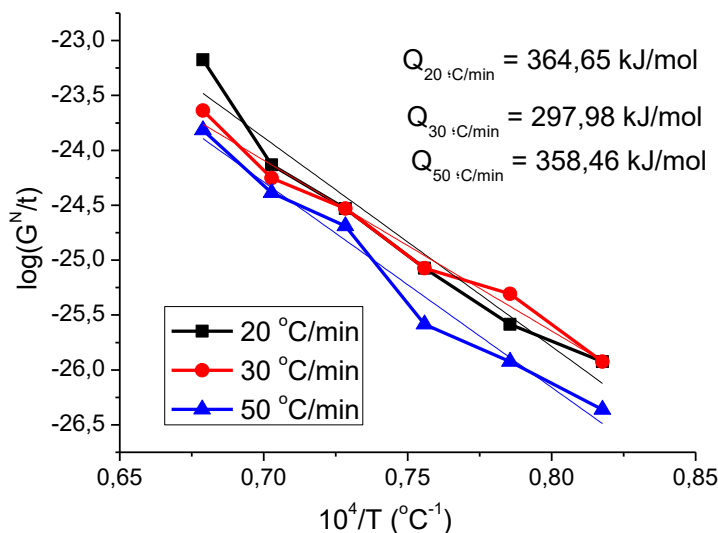


Figura 4.32 - Gráficos de Arrhenius de $\log(G^N/t)$ versus $10^4/T$ para o óxido de titânio nanométrico sinterizado em taxas de 20, 30 e 50 °C/min.

Tabela 4.24 Energia de ativação de crescimento de grão calculado para o óxido de titânio nanométrico em função da taxa de aquecimento.

Taxa de aquecimento	Ea (kJ/mol)	Tamanho de grão (μm)
20 °C/min	364,7	1,4
30 °C/min	298,0	1,1
50 °C/min	358,5	1,0

A energia de ativação associada ao crescimento de grãos para o TiO_2 nanométrico fica na faixa de 298,0 – 364,7 kJ/mol. Existe uma tendência de menores valores de energia de ativação com o aumento da taxa de aquecimento.

Além disso, como observado, a densificação do material nanoestruturado não é tão eficiente, pois a densidade relativa máxima encontrada foi de 73% da densidade teórica da fase rutilo. O que evidencia que o óxido de titânio é um péssimo absorvedor da radiação micro-ondas, pois no aquecimento convencional a densificação atingiu 91 %.

4.3.2 Conclusões parciais

Os três materiais estudados apresentam diferentes comportamentos durante a cinética de sinterização, avaliada por métodos isotérmicos, de crescimento de grão. É possível identificar um crescimento de grão bem acelerado para o óxido de zinco, seguido pelo de ferro e, por fim, pelo de titânio. Existe uma razão de crescimento de 1:100, 1:57, 1:60 para os óxidos de zinco, ferro e titânio, respectivamente, em escala nanométrica. E foram observados também menores valores de tamanho de grãos com o aumento da taxa de aquecimento.

Para a energia de ativação, são notadas uma maior faixa para o óxido de zinco, seguida pelos óxidos de titânio e de ferro, e uma tendência de maiores valores com o aumento da taxa de aquecimento para os óxidos de zinco e ferro, e menores valores de energia de ativação com o aumento da taxa para o óxido de zinco.

O óxido de ferro é o melhor absorvedor da radiação micro-ondas reportado na literatura; assim, durante a sinterização assistida por micro-ondas confrontada com o aquecimento convencional, é possível perceber que o valor do estágio final de sinterização diminui, devido aos altos valores de densificação observados na faixa de aproximadamente 1100 °C, 50 °C abaixo do observado na dilatométrica convencional, e os valores finais de densidade relativa são maiores na sinterização assistida por micro-ondas.

O óxido de zinco é um absorvedor intermediário da radiação micro-ondas, e, confrontando com o aquecimento convencional, também foi possível observar altos valores de densificação em temperaturas 50 °C abaixo, mas, no caso do ZnO, a densidade relativa no aquecimento convencional é levemente superior (~95 %) se comparada à da técnica não convencional (~92 %). Em maiores taxas de aquecimento, o óxido de zinco apresenta rápida densificação - maior se comparada à do óxido de ferro: isso porque o ZnO apresenta maior coeficiente de difusão. Assim, a rápida densificação está atrelada não apenas

às boas propriedades dielétricas, mas também a parâmetros como coeficiente de difusão e transferência de calor.

O óxido de titânio é um péssimo absorvedor da radiação micro-ondas e esse fato fica evidente nos baixos valores de densificação do material (~73 %), quando comparados com as do aquecimento convencional (~91 %). Além disso, na sinterização por micro-ondas também foi observada a transformação de fase anatase para rutilo, em similar faixa de temperatura observada na dilatometria.

4.3.3 Pós submicrométricos

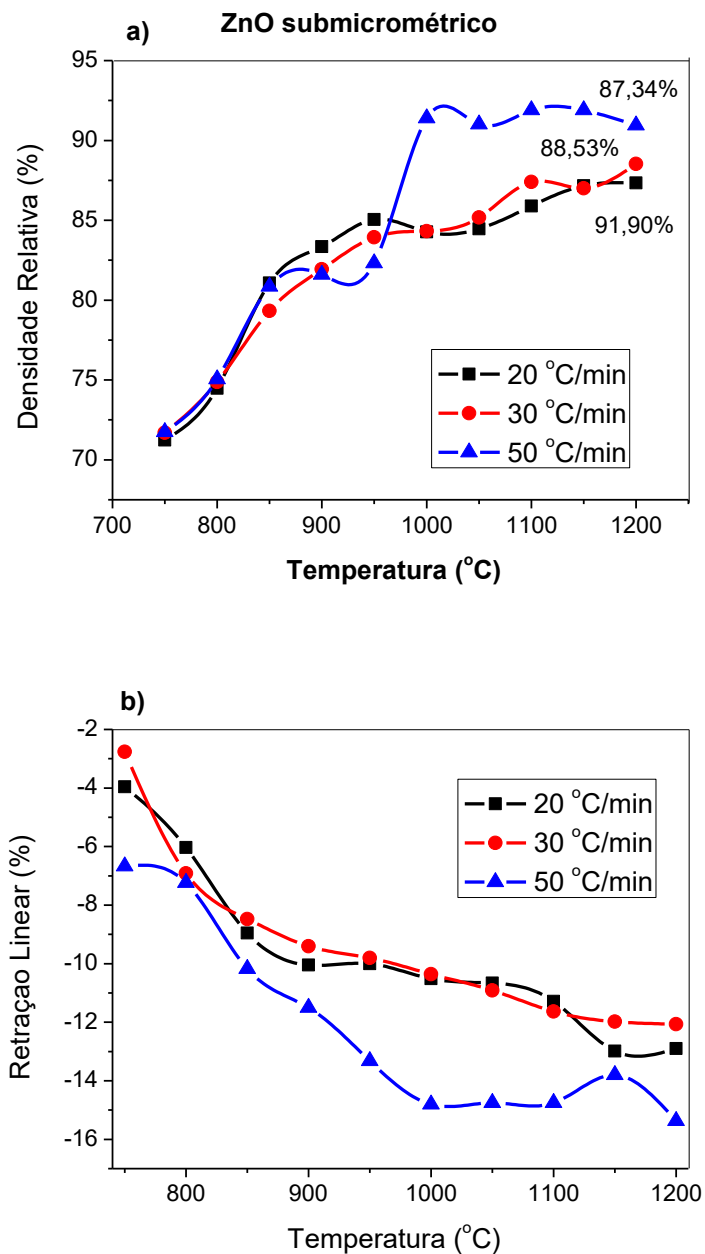
Os sistemas submicrométricos também foram submetidos à sinterização assistida por micro-ondas nas taxas de 20 °C/min, 30 °C/min e 50 °C/min, nas temperaturas de 750 °C a 1200 °C, com incrementos de 50 °C e patamar de 5 minutos. Foi feita a caracterização estrutural e cinética de sinterização de crescimento dos grãos, por métodos isotérmicos.

Inicialmente, o ZnO submicrométrico apresentou densidade a verde de 61 % da densidade teórica, densidade que foi crescente com o incremento da temperatura, atingindo um valor máximo de densificação em 87,34 % em taxa de aquecimento de 20 °C/min; 88,53 % em 30 °C/min; e 91,90 % em 50 °C/min, todos os valores na temperatura de sinterização de 1200 °C, tal como apresentado na figura 4.33. Comparados com o nanopó de óxido de zinco, esses valores de densidade máxima são inferiores, indicando uma maior eficiência de densificação, nesse caso, em escala nanométrica.

Comparando-se ainda com a dilatometria convencional, apresentada na tabela 4.14, e com os resultados dos nanopós, os resultados do óxido de zinco submicrométrico submetido à sinterização assistida por micro-ondas apresentam valores similares de retração linear (~13 %) em relação à taxa de

20 °C/min convencional (~13,5 %); e menores valores, se comparados aos nanopós também submetidos à sinterização por micro-ondas (~20 %).

Além disso, como visto na figura 4.33 c), há uma tendência de menores tamanhos de grão, com o aumento da taxa de aquecimento, assim como nos materiais nanométricos.



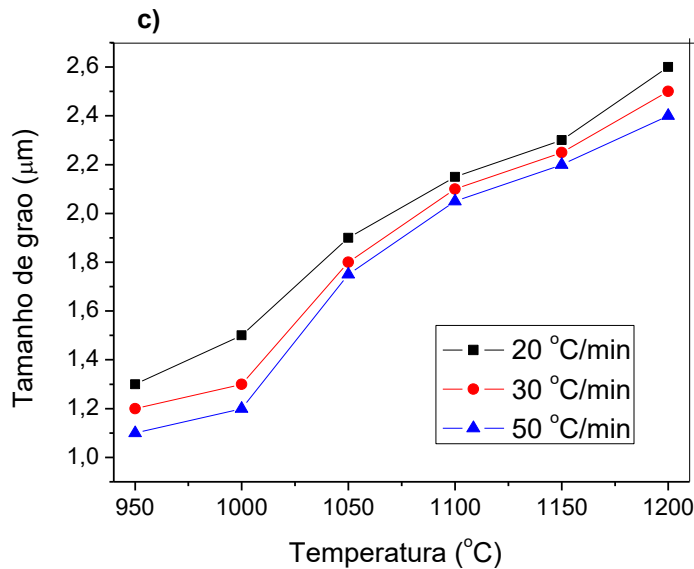


Figura 4.33 - Densidade relativa (a), retração linear (b) e tamanho de grão (c) em função da temperatura de sinterização em micro-ondas do óxido de zinco submicrométrico em taxas de 20 °C/min, 30 °C/min e 50 °C/min.

É observada uma crescente densificação até aproximadamente 1000 °C, em taxa de 50 °C/min, onde há depois uma certa estabilização dos valores. Em taxa de 20 e 30 °C/min, a densificação não apresenta grandes incrementos a partir de 1150 °C.

Nas micrografias de microscopia eletrônica de varredura apresentadas na figura 4.34, observa-se o aumento da densificação do ZnO submicrométrico submetido ao aquecimento assistido por micro-ondas em taxa de 20 °C/min, assim como a formação dos pescoços. O valor de médio de tamanho de grão atingido é de 2,6 µm em 1200 °C.

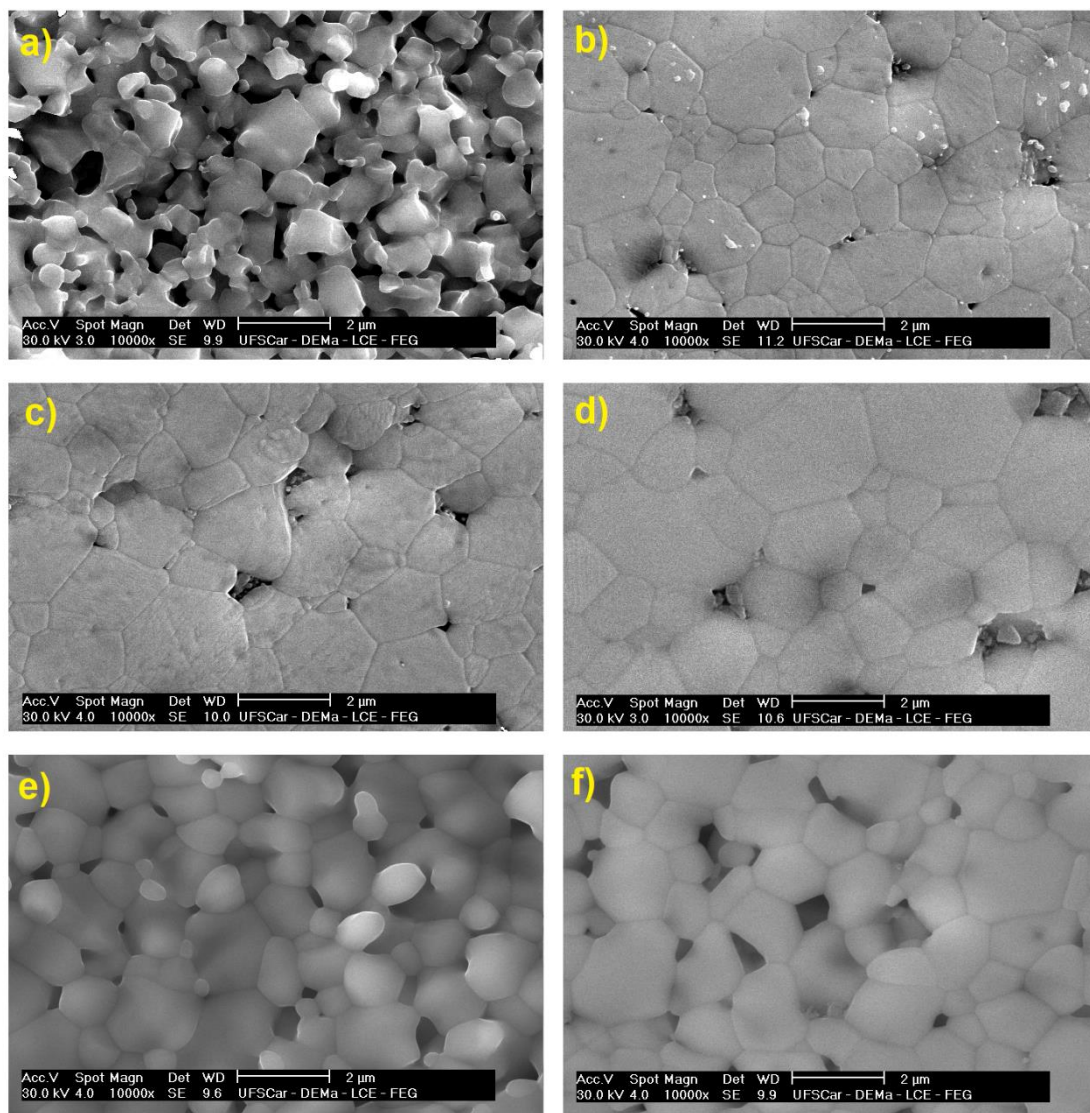


Figura 4.34 - Micrografias do óxido de zinco submicrométrico sinterizado por micro-ondas à taxa de aquecimento de 20 °C/min, com patamar de 5 minutos em: a) 950 °C, b) 1000 °C, c) 1050 °C, d) 1100 °C, e) 1150 °C e f) 1200 °C.

Nas micrografias de microscopia eletrônica de varredura apresentadas na figura 4.35, observa-se o aumento da densificação do ZnO submicrométrico, assim como a formação dos pescoços. O valor de médio de tamanho de grão atingido em taxa de aquecimento de 30 °C/min é de 2,5 μm em 1200 °C.

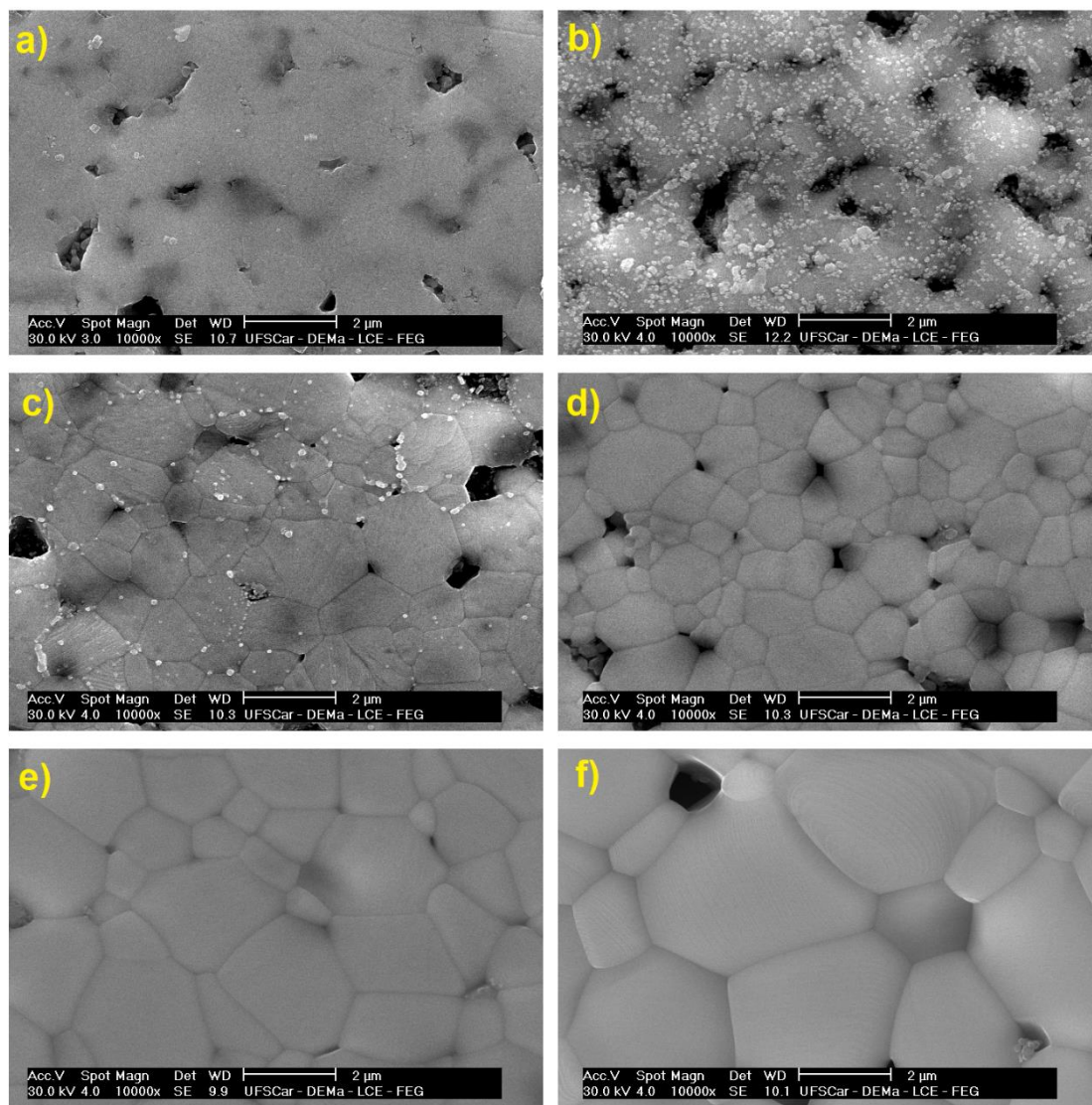


Figura 4.35 - Micrografias do óxido de zinco submicrométrico sinterizado por micro-ondas à taxa de aquecimento de 30 °C/min, com patamar de 5 minutos em: a) 950 °C, b) 1000 °C, c) 1050 °C, d) 1100 °C, e) 1150 °C e f) 1200 °C.

Nas micrografias de microscopia eletrônica de varredura apresentadas na figura 4.36, observa-se o aumento da densificação do ZnO submicrométrico, assim como a formação dos pescoços. O valor de médio de tamanho de grão atingido em taxa de aquecimento de 50 °C/min é de 2,4 μm em 1200 °C.

Comparados com os do nanopó de ZnO, os valores de tamanho de grão são similares, porém o sistema submicrométrico apresenta maior porosidade.

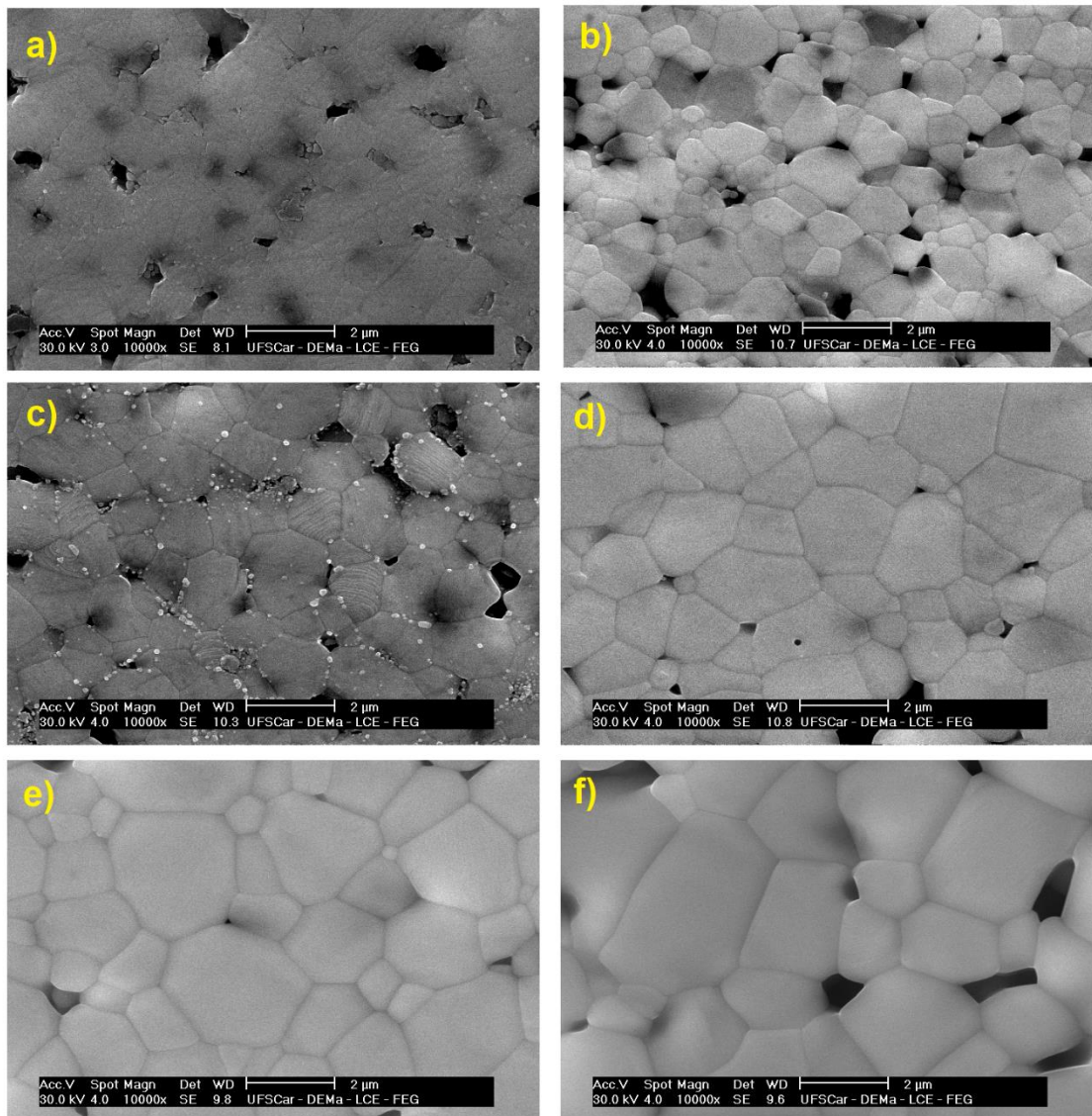


Figura 4.36 - Micrografias do óxido de zinco submicrométrico sinterizado por micro-ondas à taxa de aquecimento de 50 °C/min, com patamar de 5 minutos em: a) 950 °C, b) 1000 °C, c) 1050 °C, d) 1100 °C, e) 1150 °C e f) 1200 °C.

Assim, foi observada a tendência de menor tamanho de grão com o aumento da taxa de aquecimento, assim como o início mais rápido da densificação com a maior taxa, assim como observado nos materiais em escala nanométrica.

São apresentadas, a seguir, a figura 4.37 com os gráficos de Arrhenius de $\log(G^N/t)$ versus $1/T$ e a tabela 4.25 com os valores calculados da energia de ativação do crescimento de grãos através de métodos isotérmicos de

crescimento de grão, utilizando-se a equação 2.7, conforme apresentado na seção 2.5, e utilizou-se um mecanismo difusional intermediário de 3,5.

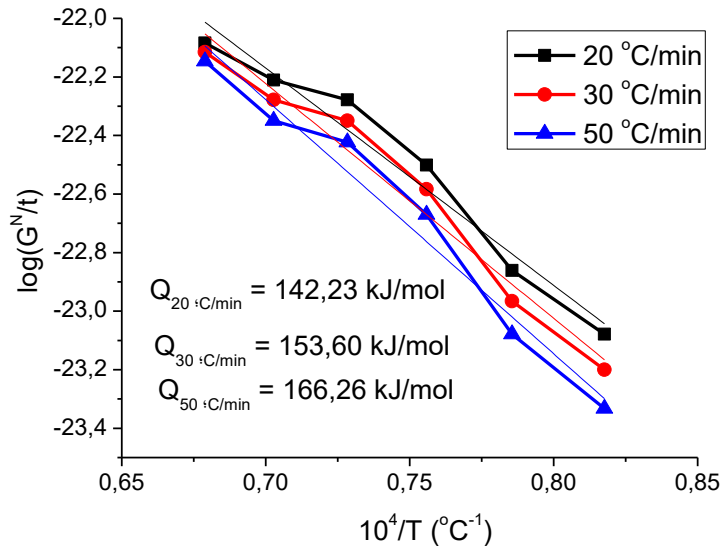


Figura 4.37 - Gráficos de Arrhenius de $\log(G^N/t)$ versus $10^4/T$ para o óxido de zinco submicrométrico sinterizado em taxas de 20, 30 e 50 °C/min.

Tabela 4.25 Energia de ativação de crescimento de grão calculado para óxido de zinco submicrométrico em função da taxa de aquecimento.

Taxa de aquecimento	Ea (kJ/mol)	Tamanho de grão (μm)
20 °C/min	142,2	2,6
30 °C/min	153,6	2,5
50 °C/min	166,3	2,4

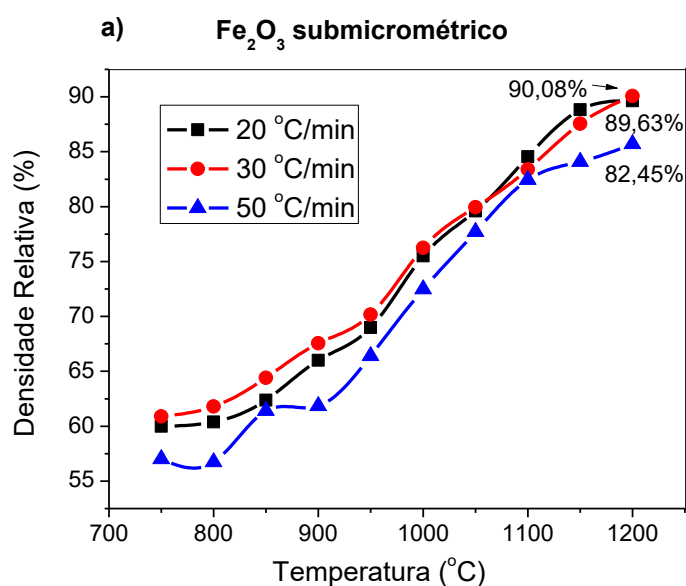
A energia de ativação de crescimento de grãos fica na faixa de 142,2 – 166,3 kJ/mol. Os valores calculados para a energia de ativação de crescimento de grão do ZnO submicrométrico são menores, se comparados aos do ZnO nanométrico (~380,8 – 402,0 kJ/mol). Indicando que, para as partículas submicrométricas de ZnO é necessária uma menor energia para o crescimento dos grãos durante a sinterização assistida por micro-ondas. Existe ainda a tendência de maiores valores de energia de ativação com as maiores taxas de aquecimento, visto também no sistema nanométrico.

O Fe_2O_3 submicrométrico apresentou densidade a verde de 56 % da densidade teórica, densidade que foi crescente com o incremento da

temperatura, atingindo um valor máximo de densificação em 89,63 % com taxa de aquecimento de 20 °C/min, 90,08 % em 30 °C/min e 82,45 % em 50 °C/min - todos os valores na temperatura de sinterização de 1200 °C, tal como apresentado na figura 4.38. Comparado com o nanopó de óxido de ferro, esses valores de densidade máxima são inferiores, indicando uma maior eficiência de densificação, nesse caso, em escala nanométrica.

Comparando ainda com a dilatométrica convencional, apresentada na tabela 4.16, e com os resultados dos nanopós, os resultados do óxido de ferro submicrométrico submetido à sinterização assistida por micro-ondas apresentam maiores valores de retração linear (~15 %) em taxa de 20 °C, conforme visto na figura 4.38 c, se comparado à taxa de 20 °C/min convencional (~12 %); e menores valores, se comparados aos nanopós também submetidos à sinterização por micro-ondas (~23,6 %).

Além disso, como visto na figura 4.38 c), há uma tendência de menores tamanhos de grão, com o aumento da taxa de aquecimento, assim como para todos os outros materiais.



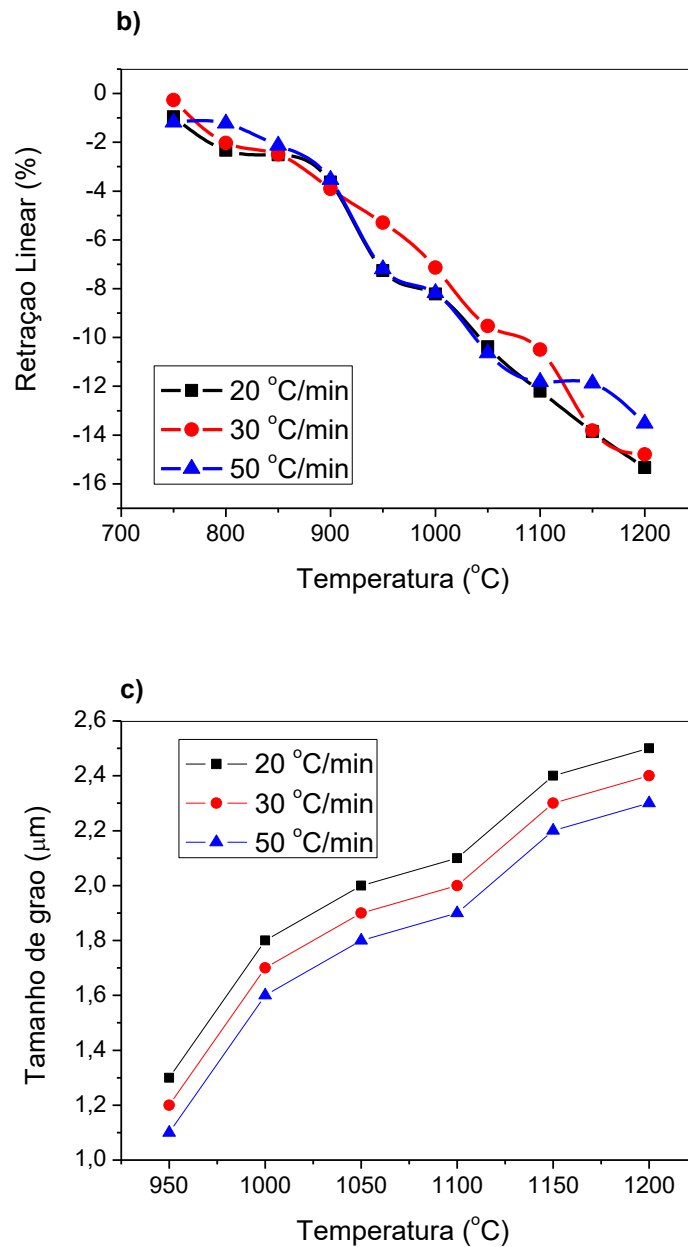


Figura 4.38 -Densidade relativa (a), retração linear (b) e tamanho de grão (c) em função da temperatura de sinterização em micro-ondas do óxido de ferro submicrométrico em taxas de 20 °C/min, 30 °C/min e 50 °C/min.

Nas micrografias de microscopia eletrônica de varredura apresentadas na figura 4.39, observa-se o aumento da densificação do Fe_2O_3 submicrométrico submetido ao aquecimento assistido por micro-ondas em taxa de 20 °C/min, assim como a formação dos pescoços. O valor de médio de tamanho de grão atingido é de 2,5 μm em 1200 °C.

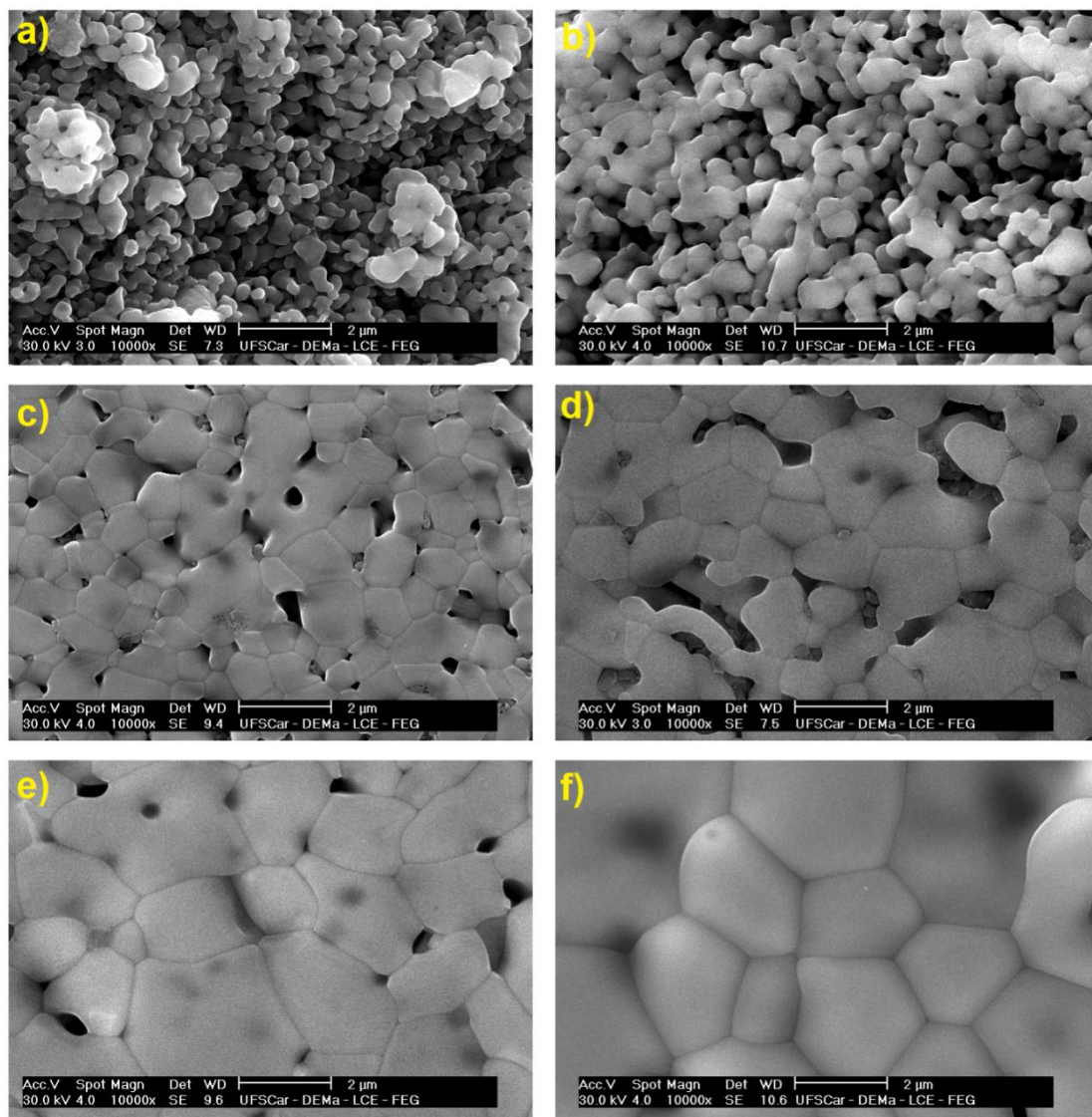


Figura 4.39 - Micrografias do óxido de ferro submicrométrico sinterizado por micro-ondas à taxa de aquecimento de 20 °C/min, com patamar de 5 minutos em: a) 950 °C, b) 1000 °C, c) 1050 °C, d) 1100 °C, e) 1150 °C e f) 1200 °C.

Nas micrografias de microscopia eletrônica de varredura apresentadas na figura 4.40, observa-se o aumento da densificação do Fe_2O_3 submicrométrico, assim como a formação dos pescoços. O valor médio de tamanho de grão atingido em taxa de aquecimento de 30 °C/min é de 2,4 µm em 1200 °C.

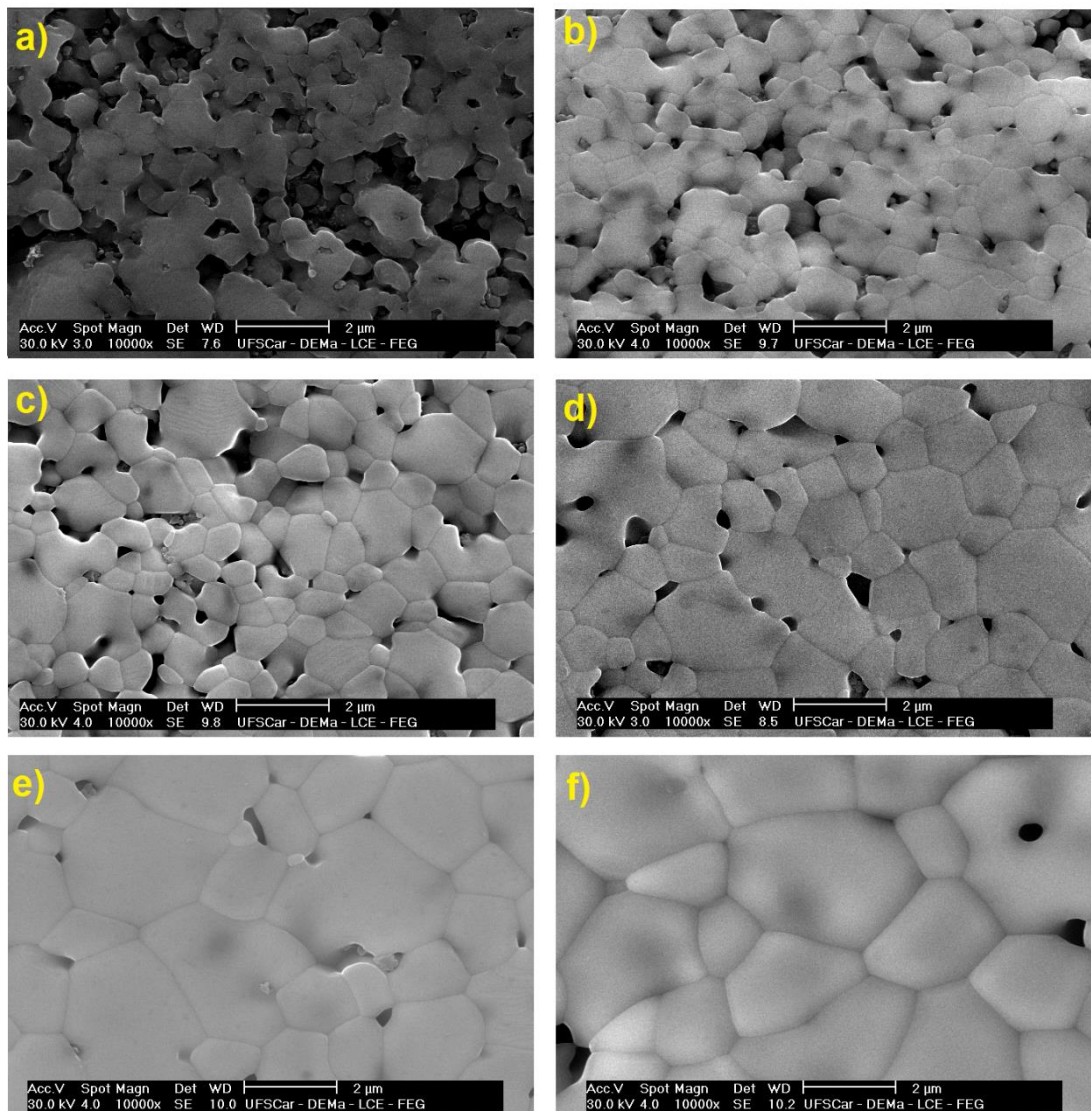


Figura 4.40 - Micrografias do óxido de ferro submicrométrico sinterizado por micro-ondas à taxa de aquecimento de 30 °C/min, com patamar de 5 minutos em: a) 950 °C, b) 1000 °C, c) 1050 °C, d) 1100 °C, e) 1150 °C e f) 1200 °C.

Nas micrografias de microscopia eletrônica de varredura apresentadas na figura 4.41, observa-se o aumento da densificação do Fe_2O_3 submicrométrico, assim como a formação dos pescoços. O valor de médio de tamanho de grão atingido em taxa de aquecimento de 50 °C/min é de 2,3 μm em 1200 °C.

Comparados com o nanopó de Fe_2O_3 , os valores de tamanho de grão são maiores; além disso, o sistema submicrométrico apresenta maior porosidade.

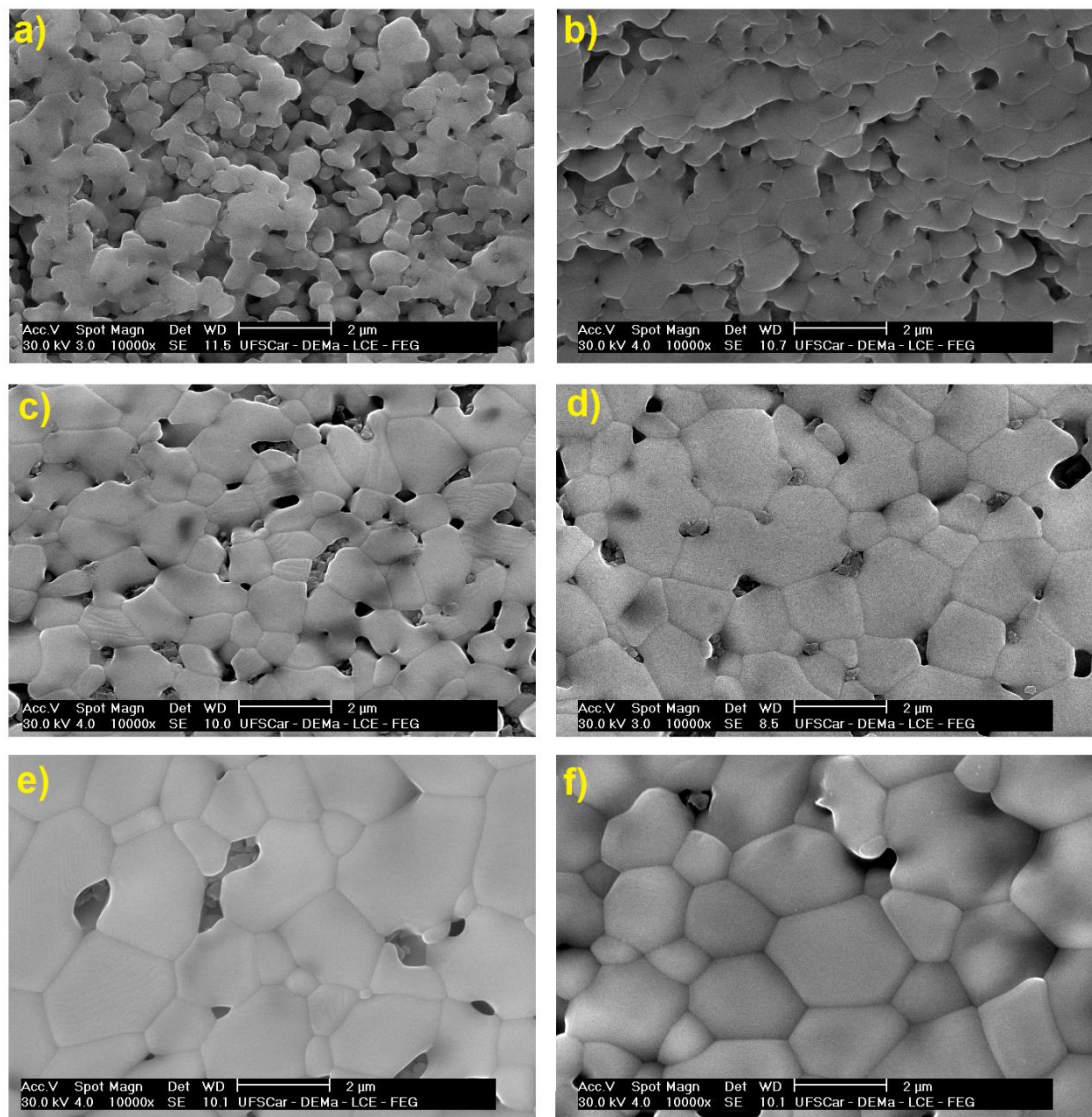


Figura 4.41 - Micrografias do óxido de ferro submicrométrico sinterizado por micro-ondas à taxa de aquecimento de 50 °C/min, com patamar de 5 minutos em: a) 950 °C, b) 1000 °C, c) 1050 °C, d) 1100 °C, e) 1150 °C e f) 1200 °C.

Assim, foi observada a tendência de menor tamanho de grão com o aumento da taxa de aquecimento, assim como observado nos materiais em escala nanométrica.

São apresentadas a seguir (figura 4.42) os gráficos de Arrhenius de $\log(G^N/t)$ versus $1/T$ e a tabela 4.26 com os valores calculados da energia de ativação do crescimento de grãos através de métodos isotérmicos de

crescimento de grão, utilizando-se a equação 2.7, conforme apresentado na seção 2.5, e utilizou-se um mecanismo difusional intermediário de 3,5.

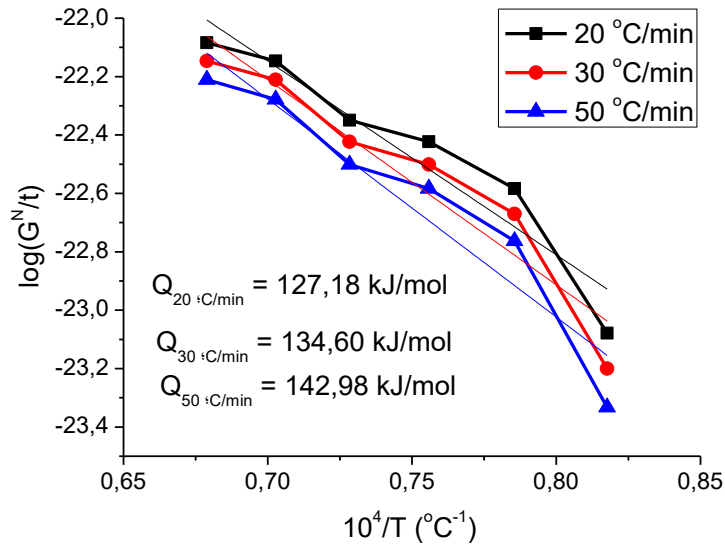


Figura 4.42 -Gráficos de Arrhenius de $\log(G^N/t)$ versus $10^4/T$ para o óxido de ferro submicrométrico sinterizado em taxas de 20, 30 e 50 °C/min.

Tabela 4.26 Energia de ativação de crescimento de grão calculado para óxido de ferro submicrométrico em função da taxa de aquecimento.

Taxa de aquecimento	Ea (kJ/mol)	Tamanho de grão (μm)
20 °C/min	127,2	2,5
30 °C/min	134,6	2,4
50 °C/min	143,0	2,3

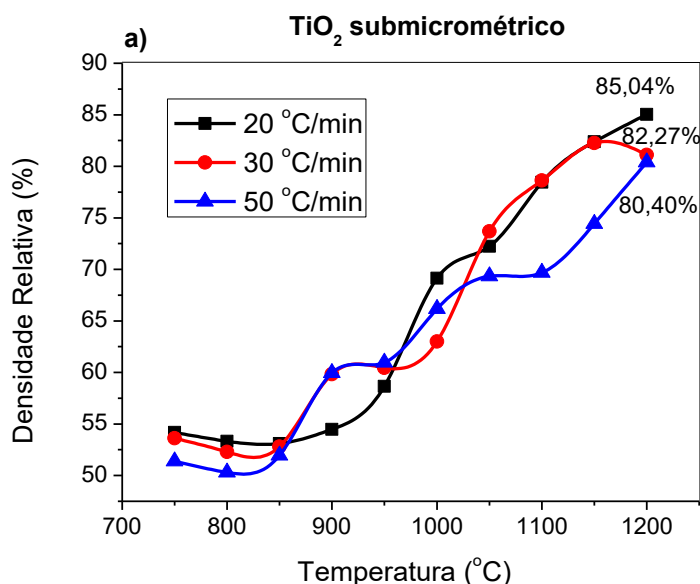
A energia de ativação de crescimento de grãos fica na faixa de 127,2 – 143,0 kJ/mol. Os valores calculados para a energia de ativação de crescimento de grão do Fe_2O_3 submicrométrico são menores se comparados ao Fe_2O_3 nanométrico (~259,8 – 297,8 kJ/mol). Indicando que, para o crescimento de grãos, o sistema submicrométrico necessita de menor energia para esse crescimento, assim como o observado no ZnO. Existe ainda a tendência de maiores valores de energia de ativação com as maiores taxas de aquecimento, visto também no sistema nanométrico.

Por fim, o TiO_2 submicrométrico apresentou densidade a verde de 55 % da densidade teórica, densidade que foi crescente com o incremento da

temperatura, atingindo um valor máximo de densificação em 85,04 % em taxa de aquecimento de 20 °C/min, 82,27 % em 30 °C/min, e 80,40 % em 50 °C/min, todos os valores na temperatura de sinterização de 1200 °C, tal como apresentado na figura 4.43. Comparado com o nanopó de óxido de titânio, esses valores de densidade máxima são superiores, indicando uma maior eficiência de densificação, nesse caso, em escala submicrométrica.

Comparando-se ainda com a dilatométrica convencional, apresentado na tabela 4.18, e com os resultados dos nanopós, os do óxido de titânio submicrométrico submetido à sinterização assistida por micro-ondas apresentam maiores valores de retração linear (~17,6 %) se comparado à taxa de 20 °C/min convencional (~12,4 %) e aos nanopós também submetidos à sinterização por micro-ondas (~15 %).

Além disso, como visto na figura 4.43 c), há uma tendência de menores tamanhos de grão, com o aumento da taxa de aquecimento, assim como para todos os outros materiais.



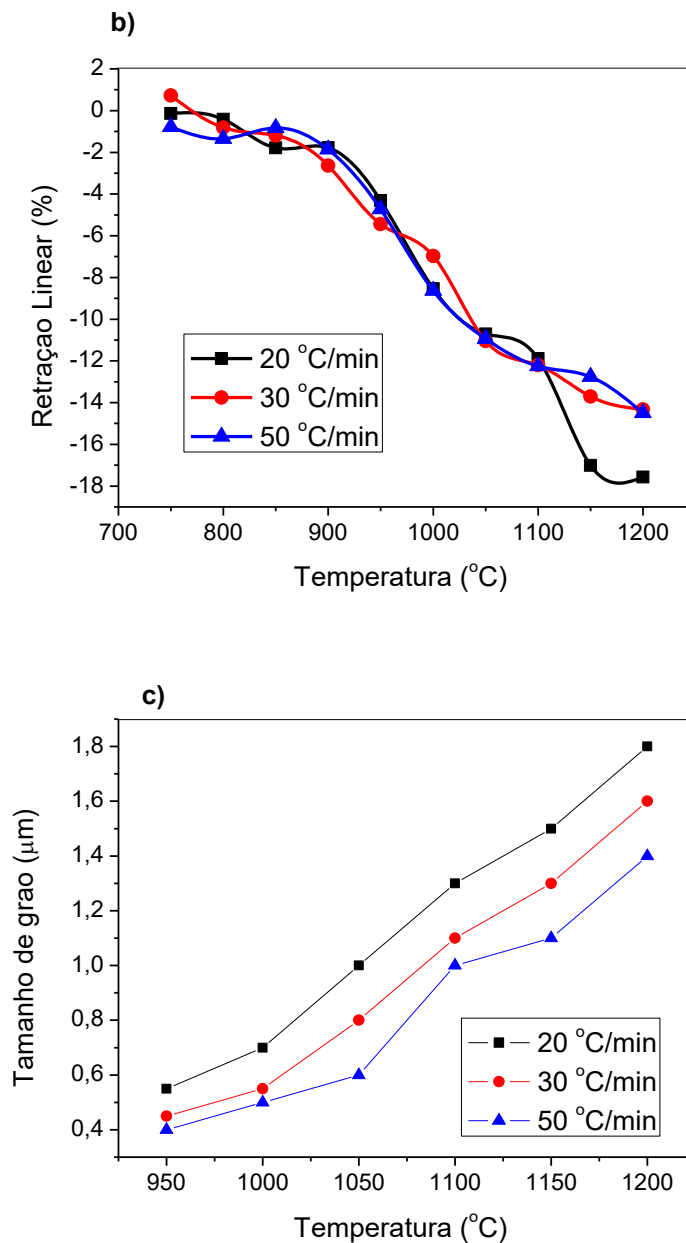


Figura 4.43 - Densidade relativa (a), retração linear (b) e tamanho de grão (c) em função da temperatura de sinterização em micro-ondas do óxido de titânio submicrométrico em taxas de 20 °C/min, 30 °C/min e 50 °C/min.

Nas micrografias de microscopia eletrônica de varredura apresentadas na figura 4.44, observa-se o aumento da densificação do TiO₂ submicrométrico submetido ao aquecimento assistido por micro-ondas em taxa de 20 °C/min, assim como a formação dos pescoços. O valor de médio de tamanho de grão atingido é de 1,8 μm em 1200 °C.

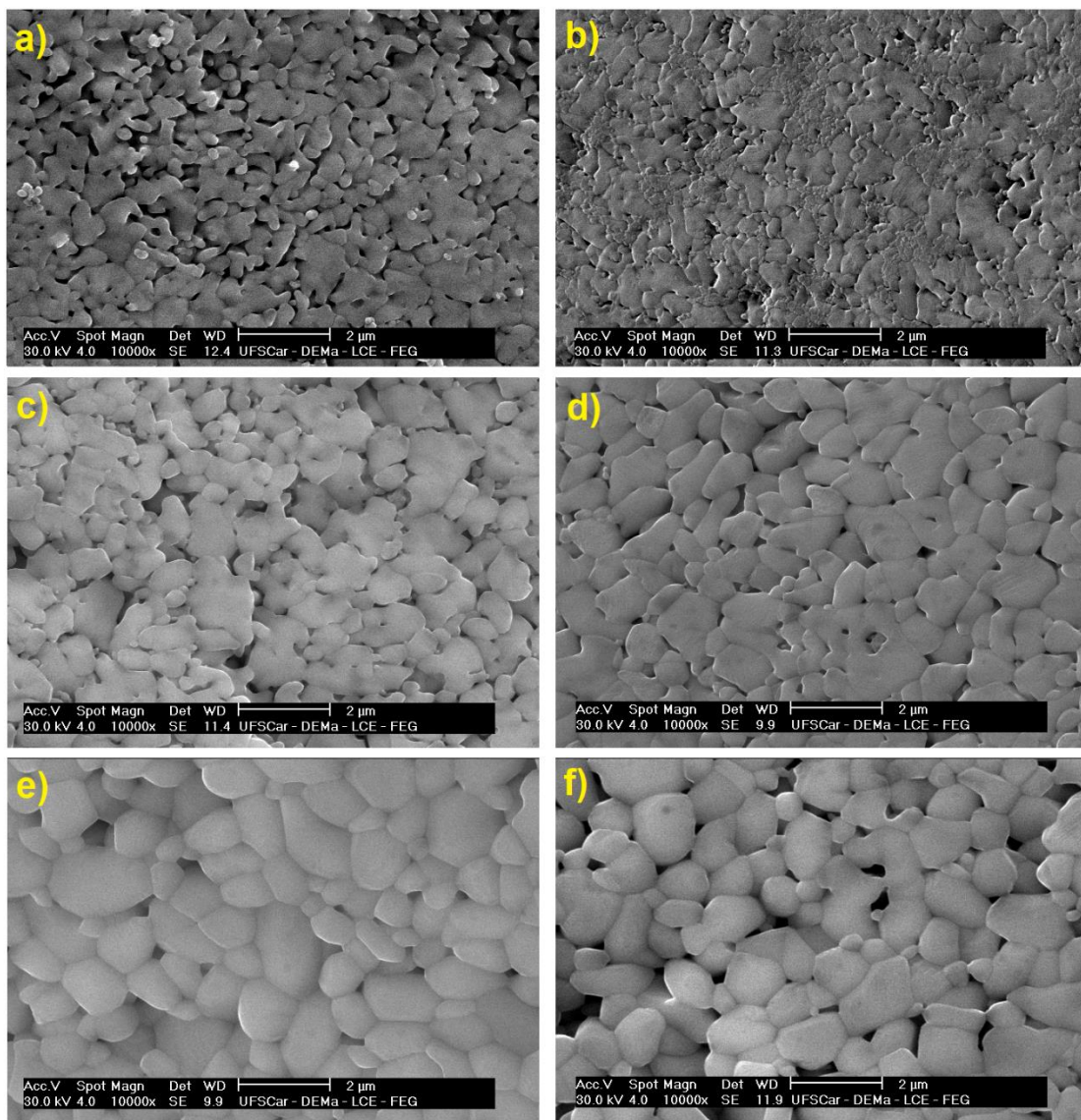


Figura 4.44 - Micrografias do óxido de titânio submicrométrico sinterizado por micro-ondas à taxa de aquecimento de 20 °C/min, com patamar de 5 minutos em: a) 950 °C, b) 1000 °C, c) 1050 °C, d) 1100 °C, e) 1150 °C e f) 1200 °C.

Nas micrografias de microscopia eletrônica de varredura apresentadas na figura 4.45, observa-se o aumento da densificação do TiO₂ submicrométrico, assim como a formação dos pescoços. O valor de médio de tamanho de grão atingido em taxa de aquecimento de 30 °C/min é de 1,6 µm em 1200 °C.

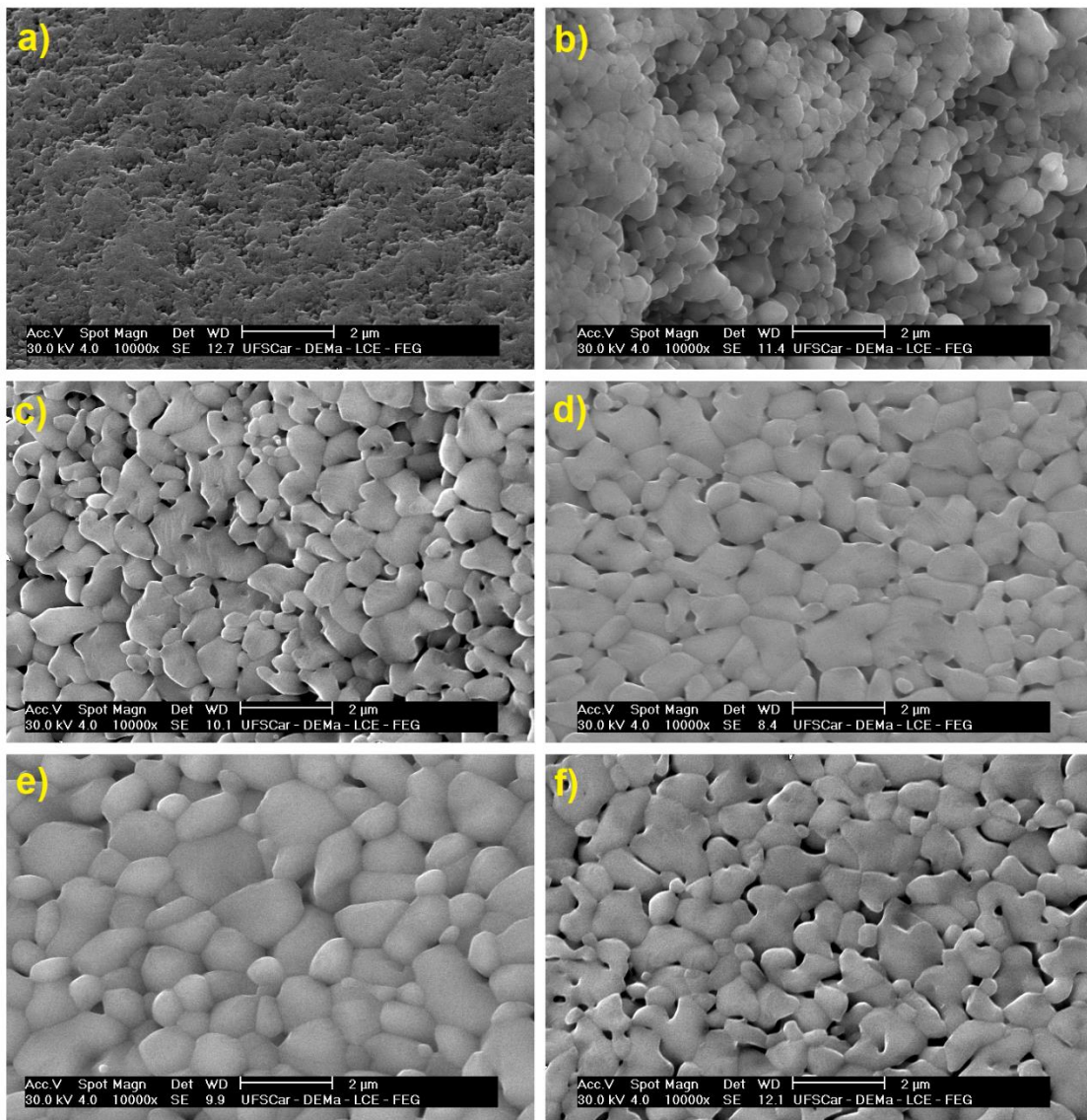


Figura 4.45 - Micrografias do óxido de titânio submicrométrico sinterizado por micro-ondas à taxa de aquecimento de 30 °C/min, com patamar de 5 minutos em: a) 950 °C, b) 1000 °C, c) 1050 °C, d) 1100 °C, e) 1150 °C e f) 1200 °C.

Nas micrografias de microscopia eletrônica de varredura apresentadas na figura 4.46, observa-se o aumento da densificação do TiO_2 submicrométrico, assim como a formação dos pescoços. O valor de médio de tamanho de grão atingido em taxa de aquecimento de 50 °C/min é de 1,4 µm em 1200 °C.

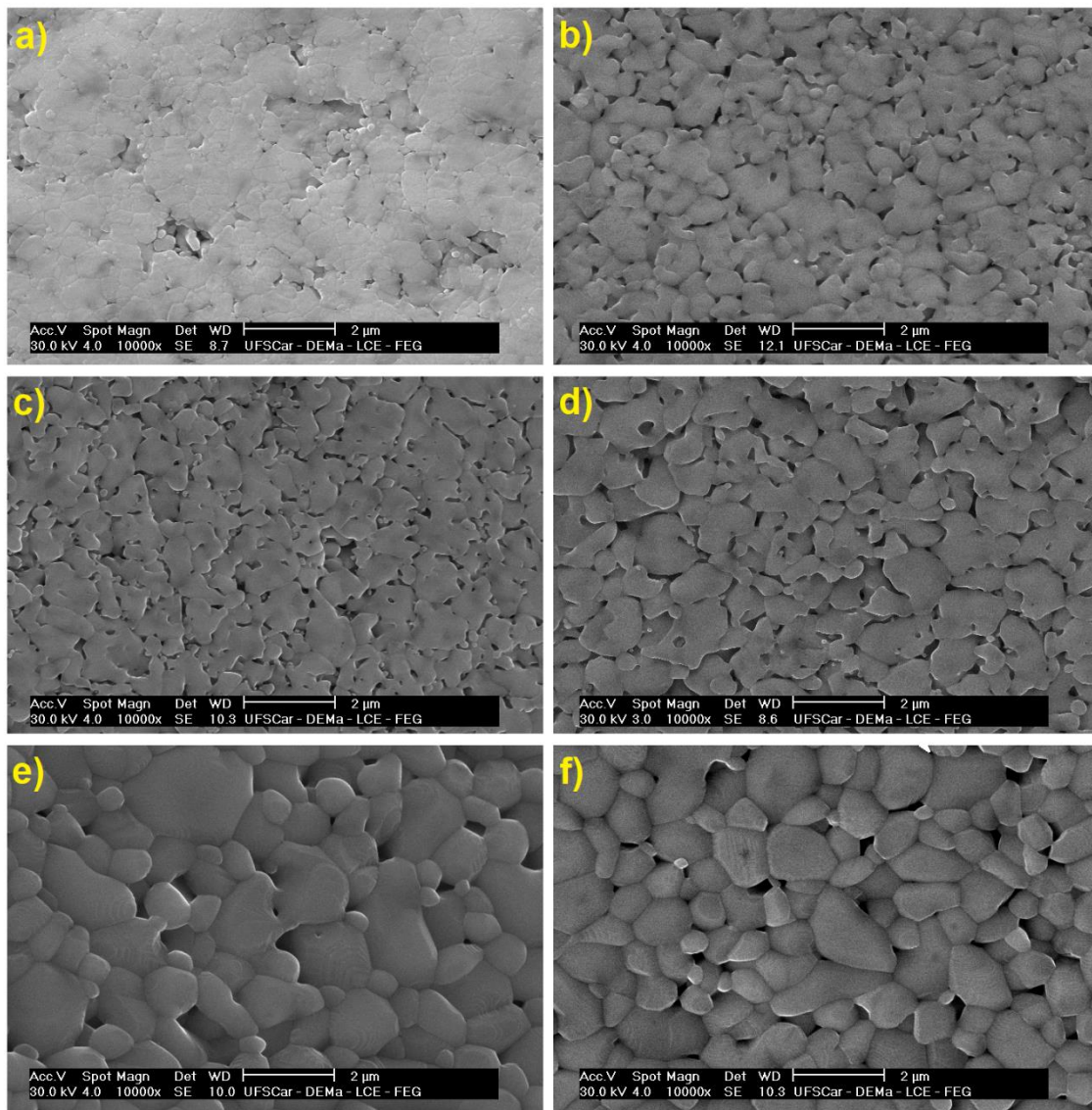


Figura 4.46 - Micrografias do óxido de titânio submicrométrico sinterizado por micro-ondas à taxa de aquecimento de 50 °C/min, com patamar de 5 minutos em: a) 950 °C, b) 1000 °C, c) 1050 °C, d) 1100 °C, e) 1150 °C e f) 1200 °C.

Assim, foi observada a tendência de menor tamanho de grão com o aumento da taxa de aquecimento, assim como observado nos materiais em escala nanométrica.

São apresentadas, a seguir, (figura 4.47) os gráficos de Arrhenius de $\log(G^N/t)$ versus $1/T$ e a tabela 4.27 com os valores calculados da energia de ativação do crescimento de grãos através de métodos isotérmicos de

crescimento de grão, utilizando-se a equação 2.7, conforme apresentado na seção 2.5, e utilizou-se um mecanismo difusional intermediário de 3,5.

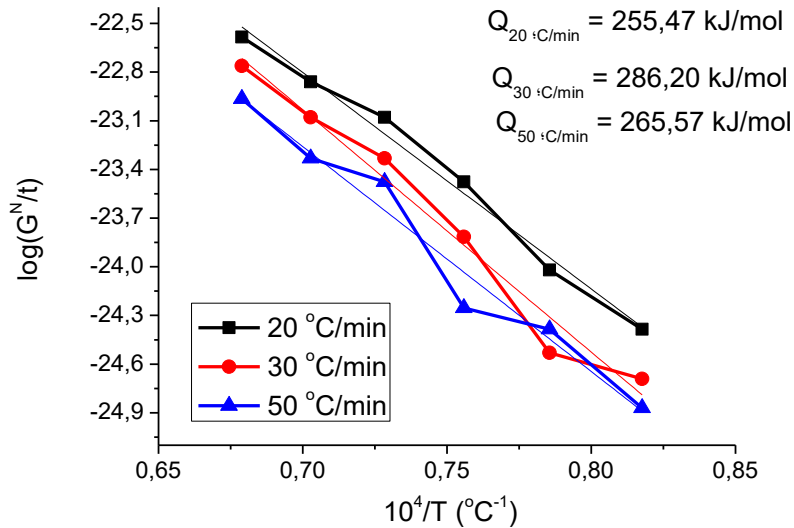


Figura 4.47 -Gráficos de Arrhenius de $\log(G^N/t)$ versus $10^4/T$ para o óxido de titânio submicrométrico sinterizado em taxas de 20, 30 e 50 °C/min.

Tabela 4.27 Energia de ativação de crescimento de grão calculado para o óxido de titânio submicrométrico em função da taxa de aquecimento.

Taxa de aquecimento	Ea (kJ/mol)	Tamanho de grão (μm)
20 °C/min	255,5	1,8
30 °C/min	286,2	1,6
50 °C/min	265,6	1,4

A energia de ativação de crescimento de grãos fica na faixa de 255,5 – 286,2 kJ/mol. Os valores calculados para a energia de ativação de crescimento de grão do TiO_2 submicrométrico são menores se comparados ao TiO_2 nanométrico (~298,0 – 364,7 kJ/mol). Indicando que, para o crescimento de grãos, o sistema submicrométrico necessita de menor energia para esse crescimento, assim como o observado no ZnO e no Fe_2O_3 . Existe ainda a tendência de maiores valores de energia de ativação com as maiores taxas de aquecimento, diferentemente do sistema nanométrico.

O TiO_2 submicrométrico submetido à sinterização por micro-ondas foi estudado por Marinel *et al.* [17], e, devido aos seus baixos valores de constante

dielétrica, ele alterou a frequência da radiação, obtendo-se outros valores de propriedades dielétricas.

Em baixas frequências, o óxido de titânio não é bom absorvedor da radiação, o que pode explicar os poucos estudos do material para a sinterização assistida por micro-ondas.

4.3.4 Conclusões parciais

Para os sistemas submicrométricos, é possível identificar maiores valores de energia de ativação para os óxidos de titânio, zinco e ferro, respectivamente. Observam-se menores valores de energia de ativação, quando confrontados com o sistema nanométrico, indicando ser necessária menor energia para os óxidos submicrométricos para o crescimento dos grãos, em comparação ao nanométrico.

Existe uma razão de crescimento de 1:12, 1:8, 1:9 para os óxidos de zinco, ferro e titânio, respectivamente, em escala submicrométrica, seguindo a mesma tendência da escala nanométrica, de maior crescimento para o ZnO. Existe a tendência de menores tamanhos de grãos com o aumento da taxa de aquecimento e de maiores valores de energia de ativação com o aumento da taxa de aquecimento.

Os valores de densificação a verde são maiores com o maior tamanho inicial de partícula, devido, provavelmente, à melhor distribuição de tamanho de partícula e, conseqüentemente, melhor empacotamento; porém, a densificação final é mais eficiente em 1200 °C para os óxidos de zinco e ferro nanométrico e para o óxido de titânio submicrométrico.

Como observado no sistema nanométrico, o óxido de zinco é um absorvedor intermediário da radiação micro-ondas, e confrontando-se com o aquecimento convencional também foi possível observar altos valores de

densificação em temperaturas 50 °C abaixo. Mas, no caso do ZnO, a densidade relativa no aquecimento convencional é levemente superior (~88 %), se comparada à técnica não convencional (~92 %).

O óxido de titânio é um péssimo absorvedor da radiação micro-ondas e esse fato fica evidente nos baixos valores de densificação do material (~83,5 %).

5 CONCLUSÕES

O crescente aumento no interesse da utilização de técnicas não convencionais de sinterização, especialmente por micro-ondas, tem demandado a necessidade do entendimento termodinâmico da cinética de sinterização, para um melhor entendimento da queima por micro-ondas, tanto em nano como em materiais cerâmicos submicrométricos com diferentes propriedades dielétricas. A síntese pelo método sol-gel com o ácido poliacrílico como agente quelante utilizada nesta dissertação foi eficiente na obtenção de nanopartículas de ZnO, Fe₂O₃ e TiO₂, para o estudo cinético do em escala nanométrica. Para o estudo em escala submicrométrica, foram adquiridos pós comerciais. A escolha desses materiais foi motivada pelas diferentes propriedades dielétricas que eles apresentam.

O estudo do aquecimento convencional foi feito por meio da técnica de dilatométrica convencional, mediante o uso de métodos não isotérmicos, de Wolfrey e Bannister, e Dorn. Foram calculados os valores de energia de ativação do estágio inicial de sinterização, e observou-se uma diminuição dos valores com o aumento da taxa de aquecimento, assim como maiores valores para o sistema nanométrico para o ZnO e maiores valores para o sistema submicrométrico para o Fe₂O₃ e o TiO₂. Ademais, foi observada a transformação de fase anatase para rutilo, o que afetou a cinética de sinterização do TiO₂.

As diferentes propriedades dielétricas dos materiais e, conseqüentemente diferentes níveis de absorção à radiação micro-ondas foram observadas durante o estudo da cinética de sinterização por método isotérmico de crescimento de grão. Foram observadas menores temperaturas necessárias para a densificação de materiais absorvedores, os óxidos de zinco e ferro, sendo este último o melhor absorvedor da radiação, quando comparados ao aquecimento convencional, apresentando temperaturas bem mais baixas da densificação final. A rápida densificação para o caso de ZnO está atrelada também ao maior coeficiente de difusão, se comparados ao Fe₂O₃ e o TiO₂. No

caso do óxido de titânio, a densificação foi baixa, evidenciada pelo fato de ser um péssimo absorvedor da radiação.

Foi possível perceber também uma tendência de menores tamanhos de grãos com o aumento da taxa de aquecimento da sinterização assistida por micro-ondas, e uma tendência de menores valores de energia de ativação de crescimento de grãos, para os sistemas submicrométricos, evidenciando que a energia fornecida ao sistema, mediante campo eletromagnético, foi gasta tanto para ativar os mecanismos que favorecem a densificação como os que favorecem o crescimento de grão nos sistemas nanométricos. Enquanto, nos sistemas submicrométricos, foi possível inferir que a energia fornecida ao sistema foi usada para ativar somente os mecanismos de densificação.

Conclui-se que materiais com diferentes propriedades dielétricas sinterizados por micro-ondas, quando bons absorvedores, alcançam uma alta densificação em temperaturas inferiores, quando comparados após sinterização convencional, enquanto que os materiais transparentes, que não absorvem bem a radiação, não densificaram eficientemente. Além disso, os materiais em escala submicrométrica apresentaram menores energias de ativação de crescimento de grãos.

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Estudo da cinética de sinterização assistida por micro-ondas por métodos não isotérmicos de materiais cerâmicos com diferentes propriedades dielétricas.

Uso de outros métodos não isotérmicos, não utilizados na dissertação, durante o estudo cinético de sinterização, para comparação com o presente trabalho.

Caracterização magnética das amostras de hematita nanométrica e submicrométrica sinterizadas por micro-ondas e convencional.

Estudo das propriedades dielétricas dos óxidos cerâmicos simples: de zinco, ferro e titânio, e sua dependência com a frequência, para posterior uso em sinterização assistida por micro-ondas.

Efeito do tempo de patamar da sinterização por micro-ondas do ZnO, Fe₂O₃ e TiO₂ nano e submicrométricos, para melhor refinamento do valor do mecanismo difusional.

Estudo da cinética de sinterização assistida por micro-ondas em taxas ultrarrápidas de pós cerâmicos com diferentes propriedades dielétricas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] RAHAMAN, M. N. Ceramic Processing and Sintering. Second edition. Florida: Taylor and Francis group, 2003. 875 p.

[2] BARSOUM, M. W. Fundamentals of ceramics. London: Institute of Physics Publishing, 2003. 624 p.

[3] REED, J. S. Principles of Ceramics Processing. Second Edition. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1995. 688 p.

[4] PALMEIRA, A. A. Estudo comparativo da sinterização de pós nanoestruturados de ZrO_2 tetragonal estabilizado com Y_2O_3 . 2012. 165 f. Tese (Doutorado em Ciências na área de concentração de materiais) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena.

[5] CERON, D. M. S. Desenvolvimento de um dilatômetro por micro-ondas e estudo da cinética de sinterização por método não isotérmico de materiais multiferroicos. 2015. 92 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

[6] TEBCHERAN, S. M., VARELA, J. A., BRANKOVIC, Z., BRANKOVIC, G., SPAGNOL, P. D., CILENSE, M., PERAZOLLI, L., LONGO, E. Cinética de sinterização para sistemas à base de SnO_2 por taxa de aquecimento constante. *Cerâmica*, v. 49, p.99-109, 2003.

[7] CALIMAN, L. B., BOUCHET, R., GOUVEA, D., SOUDANT, P., STEIL, M. C. Flash sintering of ionic conductors: The need of a reversible electrochemical reaction. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 36, p.1253-1260, 2016.

[8] TODD, R. I. Flash sintering of ceramics: a short review. In: LEE, B., GADOW, R., MITIC, V. (Eds). *Proceedings of the IV advanced ceramics and applications conference*, Atlantis Press, 2017, p. 1-13.

[9] CHUVILDEEV, V. N., PANOV, D. V., BOLDIN, M. S., NOKHRIN, A. V., BLAGOVESHCHENSKY, Y. V., SAKHAROV, N. V., SHOTIN, S. V., KOTKOV,

D. N. Structure and properties of advanced materials obtained by spark plasma sintering. *Acta Astro.*, v. 109, p.172-176, 2015.

[10] MENEZES, R. R., SOUTO, P. M., KIMINAMI, R. H. G. A. Sinterização de cerâmicas em micro-ondas. Parte I: Aspectos fundamentais. *Cerâmica*, v. 53, p.1-10, 2007.

[11] AGRAWAL, D. Microwave sintering of ceramics, composites and metallic materials, and melting of glasses. *Transactions of the Indian Ceramic Society – Topical Reviews*, v. 65, issue 3, p.129-144, 2006.

[12] THOSTENSON, E. T., CHOU, T. W. Microwave processing: fundamentals and applications. *Composites: Part A*, v. 30, p.513-517, 2008.

[13] ZHAO, X., YAN, L., HUANG, K. Review of numerical simulation of microwave heating process. In: GRUNDAS, S. (Ed.). *Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials*, InTech, 2011, p.27-48.

[14] MENEZES, R. R., SOUTO, P. M., KIMINAMI, R. H. G. A. Microwave fast sintering of ceramic materials. In: LAKSHMANAN, A. (Ed.). *Sintering of Ceramics – new emerging techniques*. InTech, 2012, p.3-26.

[15] KIMINAMI, R. H. G. A., MENEZES, R. R., SOUTO, P. M. Composições para susceptores externos e susceptores externos para sinterização de cerâmicas em micro-ondas. BR Pat. PI06053831, 2006.

[16] LANJE, A. S., SHARMA, S. J., NINGTHOUJAM, R. S., PODE, R. B. Low temperature dielectric studies of zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by precipitation method. *Advanced Power Technology*, v. 24, p.331-335, 2013.

[17] OMAR, K., OOI, J., HASSIN, M. M. Investigation on dielectric constant of zinc oxide. *Modern Applied Science*, V. 3, No. 2, 2009.

[18] MARINEL, S., CHOI, D. H., HEUGEUT, R., AGRAWAL, D., LANAGAN, M. Broadband dielectric characterization of TiO₂ ceramics sintered through microwave and conventional process. *Ceramics International*, v. 39, p.299-306, 2013.

- [19] WYPYCH, A., BOBOWSKA, I., TRACZ, M., OPASINSKA, A., KADLUBOWSKI, S., KALISZEWSKA, A. K., GROBELNY, J., WOJCIECHOWSKI, P. Dielectric properties and characterization of titanium dioxide obtained by different chemistry methods. *Journal of Nanomaterials*, v. 2014, p.1-9 (ID 124814), 2014.
- [20] TELFORD, W. M., GELDART, L. P., SHERIFF, R. E. Electrical properties of rocks and minerals. In: Applied Geophysics. Second edition. Cambridge: Cambridge University Press, 1990.
- [21] RAMYA, S. I. S., MAHADEVAN, C. K. Effect of calcination on the electrical properties and quantum confinement of Fe₂O₃ nanoparticles. *International Journal of Research in Engineering and Technology*, v.3, Issue 03, 2014.
- [22] MACA, K., POUCHLY, V., BOCCACCINI, A. R. Sintering densification curve – a practical approach for its construction from dilatometric shrinkage data. *Science of sintering*, v. 40, p.117-122, 2008.
- [23] KUPCHAK, L., ANTUNES, S. R. M., PARIZOTTO, M. V., TEBCHERANI, S. M., SETTI, D., PIANARO, A., ANTUNES, A. C. Investigação da cinética de sinterização para o estágio inicial do sistema SnO₂:ZnO. *Cerâmica*, v. 51, p.308-312, 2005.
- [24] KARMAZSIN, E. Thermodilatometre à micro-ondes. FR2565348-A1, 6 Dezembro 1985.
- [25] KIMREY, H. D.; JANEY, M. A.; FERBER, M. K. Microwave furnace having microwave compatible dilatometer. US005099096A, 24 Março 1992.
- [26] ASCHERO, G., MANGO, F., GIZDULICH, P. Microwave differential dilatometer measures 10⁻¹²m, at 1 Hz. *Review of Scientific Instruments*, v. 67, p.4347, 1996.
- [27] THRIDANDAPANI, R. R., FOLZ, C. D., CLARK, D. E. Development of a microwave dilatometer for generating master sintering curves. *Meas. Sci. Technol.*, v.22, n.10, p.105706, 2011.

- [28] WOOLFREY, J. L., BANNISTER, M. J. Nonisothermal techniques for studying initial-stage sintering. *J. Am. Cer. Soc.*, v. 55, p.390-394, 1972.
- [29] GUNNEWIEK, R. F. K. Sinterização por micro-ondas em uma e em duas etapas de varistores à base de ZnO. 2013. 128 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- [30] HAN, J., MANTAS, P. Q., SENOS, A. M. R. Grain growth in Mn doped ZnO. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 20, p.2753-2758, 2000.
- [31] GUPTA, T. K., COBLE, R. L. Sintering of ZnO: I, densification and grain growth. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 51, p.521-525, 1968.
- [32] GUNNEWIEK, R. F. K., KIMINAMI, R. H. G. A. Effect of heating rate on microwave sintering of nanocrystalline zinc oxide. *Ceramics International*, v. 40, p.10667-10675, 2014.
- [33] ZHU, J., OUYANG, C., XIAO, S., GAO, Y. Microwave sintering versus conventional sintering of NiCuZn ferrites. Part I: Densification evolution. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 407, p.308-313, 2016.
- [34] RADZIMSKA, A. K., JESIONOWSKI, T. Zinc oxide – from synthesis to application: a review. *Materials*, v. 7, p.2833-2881, 2014.
- [35] MAYRINCK, C.; RAPHAEL, E.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A. Síntese, propriedades e aplicações de óxido de zinco nanoestruturado. *Rev. Virtual Quim*, v. 6, n. 5, p.1185-1204, 2014.
- [36] SHACKELFORD, J. F. Introdução à ciência dos materiais para engenheiros. Sexta edição americana. Tradução: Daniel Vieira. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008. 576 p.
- [37] ZUO, F., BADEV, A., SAUNIER, S., GOEURIOT, D., HEUGUET, R., MARINEL, S. Microwave versus conventional sintering: Estimate of the apparent activation energy for densification of α -alumina and zinc oxide. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 34, p.3103-3110, 2014.

- [38] RYBAKOV, K. I., OLEVSKY, E. A., SEMENOV, V. E. The microwave ponderomotive effect of ceramic sintering. *Scripta Materialia*, v. 66, p.1049-1052, 2012.
- [39] OLIVEIRA, L. C. A., FABRIS, J. D., PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. *Quim. Nova*, v. 36, n. 1, p.123-130, 2013.
- [40] SHIRANE, G., PICKART, S. J., NATHANS, R., ISHIKAWA, Y. Neutron-diffraction study of antiferromagnetic FeTiO₃ and its solid solutions with Fe₂O₃. *J. Phys. Chem. Solids*, v.10, Issue 3, p.35-43, 1959.
- [41] LUO, Q., NIE, F., LONG, X., QIAO, Z., YANG, G., MA, Y. Preparation of nano-Fe₂O₃ by CO₂-supercritical-process-assisted Sol-Gel Method. *Current Nanoscience*, v.10, p.722-729, 2014.
- [42] RAMASAMI, A. K., RAVISHANKAR, T. N., SURESHKUMAR, K., REDDY, M. V., CHOWDARI, B. V. R., RAMAKRISHNAPPA, T., BALAKRISHNA, G. R. Synthesis, exploration of energy storage and electrochemical sensing properties of hematite nanoparticles. *Journal of alloy and compounds*, v. 671, p.552-559, 2016.
- [43] OPUCHOVIC, O., KAREIVA, A. Historical hematite pigment: Synthesis by an aqueous sol-gel method, characterization and application for the colouration of ceramic glazes. *Ceramics International*, v. 41, Issue 3, p.4504-4513, 2015.
- [44] MIRZAEI, A., JANGHORBAN, K., HASHEMI, B., BONYANI, M., LEONARDI, S. G., NERI, G. Highly stable and selective ethanol sensor based on α -Fe₂O₃ nanoparticles prepared by Pechini sol-gel method. *Ceramics International*, v. 42, p.6136-6144, 2016.
- [45] HUANG, C. L., YANG, W. R., CHEN, Y. R. Improvements in the sintering behavior and microwave dielectric properties of Mg₄Nb₂O₉ by adding Fe₂O₃. *Journal of alloys and compounds*, v. 495, L5-L7, 2010.
- [46] MACWAN, D. P., DAVE, P. N., CHATURVEDI, S. A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its application. *J Mater Sci*, v.46, p.3669-3686, 2011.

- [47] AUVINEN, S. Computational modeling of the properties of TiO₂ nanoparticles. 2013. 52 f. Thesis (Doctor of Science - Technology) – Acta Universitatis, Lappeenranta University of Technology, Yliopistopaino.
- [48] SERPONE, N., DONDI, D., ALBINI, A. Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and skincare products. *Inorganic Chemical Acta*, v. 360, p. 794-802, 2007.
- [49] SU, C., HONG, B. Y., TSENG, C. M. Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide. *Catalysis Today*, v. 96, p.119-126, 2004.
- [50] LI, D., CHEN, S., SHAO, W., GE, X., ZHANG, Y., ZHANG, S. Densification evolution of TiO₂ ceramics during sintering based on the master sintering curve theory. *Materials Letters*, v.62, p. 849-851, 2008.
- [51] ROY, R. Ceramics by the Solution-Sol-Gel Route. *Science*, v. 238, p.1664-1669, 2010.
- [52] CHEN, D. H., HE, X. R. Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel. *Materials Research Bulletin*, v. 36, p.1369-1377, 2001.
- [53] SHANNON, R. R. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta cryst.*,A 32 p.751-767, 1976.
- [54] AZAM, A., AHMED, F., ARSHI, N., CHAMAN, M., NAQVI, A. H. Formation and characterization of ZnO nanopowder synthesized by sol-gel method. *J. Alloys and Componds*, v. 496, p.399-402, 2010.
- [55] DAVAR, F., HADADZADEH, H., ALAEDIMI, T. S. Single-phase hematite nanoparticles: Non-alkoxide sol-gel based preparation, modification and characterization. *Ceramics International*, v. 42, p.19336-19342, 2016.
- [56] IMRAN, M., RIAZ, S., NASEEM, S. Synthesis and characterization of titania nanoparticles by sol-gel technique. *Materials today: Proceedings 2*, p.5455-5461, 2015.

- [57] MAZAHERI, M., ZAHEDI, A. M., SADRNEZHAAD, S. K. Two-step sintering of nanocrystalline ZnO compacts: effect of temperature on densification and grain growth. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 91, p.56-63, 2008.
- [58] HEBRARD, J. L., PIJOLAT, M., SOUSTELLE, M. Kinetic data and mechanistic model for initial sintering of TiO₂ anatase powder. *Solid State Ionics*, v. 32/33, p.852-858, 1989.
- [59] LI, D., CHEN, S., JING, Y., SHAO, W., ZHANG, Y., LUAN, W. The master curve for pressureless sintering of TiO₂. *Science of Sintering*, v. 39, p.103-110, 2007.
- [60] LEI Y., XIONG, W. H. The sintering perspective of nanoscale ceramic materials. *Mater. Res.*, v. 17, p.28-30, 2003.
- [61] LABUS, N., MENTUS, S., DURIC, Z. Z., NIKOLIC, M. V. Influence of nitrogen and air atmosphere during thermal treatment on micro and nano sized powders and sintered TiO₂ specimens. *Science of Sintering*, v. 46, p.365-375, 2014.
- [62] EWSUK, K. G., ELLERBY, D. Analysis of nanocrystalline and microcrystalline ZnO sintering using master sintering curves. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 89, p.2003-2009, 2006.
- [63] COSTA, A. C. F. M. Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni-Zn. 2002. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- [64] LANGE, F. F. Sinterability of agglomerated powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 67, p.83-89, 1984.
- [65] MAZAHERI, M., SIMCHI, A., DOURANDISH, M., FARD, F. G. Master sintering curves of a nanoscale 3Y-TZP powder compacts. *Ceramics International*, v. 35, p.547-554, 2009.

- [66] CARUSO, R., MAMANA, N., BENAVIDEZ, E. Densification kinetics of ZrO₂-based ceramics using a master sintering curve. *Journal of alloys and compounds*, v. 495, p.570-573, 2010.
- [67] BANERJEE, J., RAY, A., KUMAR, A., BANERJEE, S. Studies on sintering kinetics of ThO₂-UO₂ pellets using master sintering curve approach. *J. Nuclear Mat.*, v. 443, p.467-478, 2013.
- [68] PERAZOLLI, L., LONGO, E., VARELA, J. A. Sintering kinetics of ZnO during initial stages. In: GERMAN, R. M., MESSING, G. L., CORNWALL, R. G. (Eds.). *Sintering Technology*, Marcel Dekker, p.77-85, 1996.
- [69] CHU, M. Y., RAHAMAN, M. N., JONGHE, L. C. Effect of heating rate on sintering and coarsening. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 74, p.1217-1225, 1991.
- [70] Coble, R. L. Initial sintering of alumina and hematite. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 41, p.55-62, 1958.
- [71] MAQUEDA, L. A. P., CRIADO, J. M., REAL, C. Kinetics of initial stage of sintering from shrinkage data: simultaneous determination of activation energy and kinetic model from a single nonisothermal experiment. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 85, p.763-768, 2002.
- [72] PADILHA, A. F. *Materiais de Engenharia*. Curitiba: Hemus SA, 2000, 343 p.
- [73] CHENG, J., ROY, R., AGRAWAL, D. Radically different effects on materials by separated microwave electric and magnetic fields. *Mat Res Innovation*, v. 5, p.170-177, 2002.