

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

**CERÂMICAS BIOINSPIRADAS RECOBERTAS COM ÓXIDOS
PEROVSKÍTICOS PARA APLICAÇÃO EM CATÁLISE POR PLASMA DE
MICRO-ONDAS**

André Lair Ferreira Cardoso

São Carlos-SP
2025

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

**CERÂMICAS BIOINSPIRADAS RECOBERTAS COM ÓXIDOS
PEROVSKÍTICOS PARA APLICAÇÃO EM CATÁLISE POR PLASMA DE
MICRO-ONDAS**

André Lair Ferreira Cardoso

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

Orientador: Prof. Dr. Rodolfo Foster Klein Gunnewiek

Coorientador: Prof. Dr. Dereck Nills Ferreira Muche

Agência Financiadora: CNPq - Processo: 140180/2021-4

São Carlos-SP
2025

VITAE

Mestre em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas (2019), Bacharel em Engenharia de Minas pela Universidade Federal de Alfenas (2017).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato André Lair Ferreira Cardoso, realizada em 26/03/2025.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Rodolfo Foster Klein Gunnewiek (UFSCar)

Prof. Dr. Marco Aurelio Liuthevicene Cordeiro (UFSCar)

Prof. Dr. Fabio Luis Zabotto (UFSCar)

Prof. Dr. Rafael Salomão (USP)

Prof. Dr. Rafael Firmani Perna (UNIFAL)

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

AGRADECIMENTOS

À minha esposa, Ester, que esteve comigo durante toda essa árdua jornada com seu apoio e amor incondicionais, me aconselhando nos momentos difíceis e comemorando nos momentos de alegria.

Aos meus pais, Fernando e Sônia, por acreditarem no meu potencial e me apoiarem durante toda minha jornada acadêmica.

Ao meu orientador, Prof. Rodolfo, e co-orientador, Prof. Dereck, pela orientação, ideias e suporte durante o processo de desenvolvimento desse trabalho.

Ao Prof. Victor Pandolfelli, por me orientar provisoriamente e por disponibilizar seu laboratório para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos alunos, técnicos e professores do departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo: 140180/2021-4

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

RESUMO

Mudanças climáticas relacionadas ao aquecimento global se associam diretamente com a emissão de gases de efeito estufa. Para ajudar a reduzir a quantidade desses gases, tem-se as reações de catálise para conversão de gases, onde avalia-se a viabilidade da implementação de técnicas avançadas como a catálise plasmônica por micro-ondas. Nesta tese, objetivou-se produzir um suporte cerâmico bioinspirado pela técnica de sinterização por micro-ondas, para utilizá-lo como material para deposição de cerâmicas catalíticas para aplicação em catálise plasmônica por micro-ondas. Comparou-se a produção desse suporte pela técnica de sinterização convencional e por micro-ondas, verificando-se uma redução de 35% no gasto energético pela técnica de micro-ondas. As cerâmicas catalíticas, BaTiO_3 , SrTiO_3 , $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ e MgTiO_3 , foram produzidas pelo método Pechini convencional ou assistido por micro-ondas. Após produzidos, prosseguiu-se com uma investigação das características do pó, utilizando-se análises de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e transmissão, e espectroscopia de reflectância difusa. Realizou-se a deposição dessas partículas sobre o suporte, que foi investigado quanto à sua resistência e sobrevivência sob ação de plasma de Argônio gerado por micro-ondas, onde verificou-se que as partículas dos catalisadores depositados protegem o suporte do desgaste sofrido pelo plasma. Avaliou-se as características de resistência ao plasma de argônio e nitrogênio desses titanatos sinterizados (convencionalmente ou por micro-ondas), quanto à sua estabilidade microestrutural, densificação e modificação de propriedades elétricas e dielétricas em função da técnica de sinterização empregada e em função do tipo de plasma. O SrTiO_3 apresentou as melhores características de resistência ao ataque pelo plasma, enquanto as outras composições se mostraram também resistentes. Todas composições apresentaram constantes dielétricas elevadas, o que prevê uma boa aplicação destes como catalisadores em reações com plasma gerado por micro-ondas.

Palavras-chave: catálise plasmônica por micro-ondas; sinterização por micro-ondas; suporte bioinspirado; cerâmicas catalíticas; resistência à plasma.

ABSTRACT

BIOINSPIRED CERAMICS WITH PEROVSKITE OXIDES FOR APPLICATION IN MICROWAVE PLASMA CATALYSIS

Climate changes related to global warming are directly associated with greenhouse gases emissions, mostly originated from fossil fuels. To help mitigate these gases emissions, the viability of advanced catalytic techniques, such as microwave plasma catalysis, are evaluated. This thesis aims to produce a bioinspired ceramic by microwave sintering to be used as support for catalytic particles for microwave plasma catalysis. The support was produced by conventional and microwave sintering, achieving a 35% reduction in energy consumption when sintered by the microwave technique. The catalytic ceramics, BaTiO_3 , SrTiO_3 , $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ and MgTiO_3 , were synthesized by the conventional or microwave assisted Pechini method, followed by analysis of the resulting powder using X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy, and diffuse reflectance spectroscopy. The particle deposition over the bioinspired support was carried out, investigating their microwave plasma resistance. It was noted that the particles protected the support from plasma ablation and sputtering. The plasma resistance under Argon or Nitrogen microwave plasmas of the bulk titanate ceramics were also investigated, evaluating their microstructural stability, densification and modification of electrical and dielectric properties regarding the sintering technique and type of plasma treatment. The SrTiO_3 composition presented the best plasma resistance, while others were also resistant to plasma ablation and sputtering. All compositions presented high values of dielectric constant, foreseeing a decent application as catalytic materials in microwave plasma catalysis.

Keywords: microwave plasma catalysis; microwave sintering; bioinspired support; catalytic ceramics; plasma resistance.

PUBLICAÇÕES

Periódicos:

BORGES, O. H.; CARDOSO, A. L. F.; MOREIRA, M. H.; KLEIN-GUNNEWIEK, R. F.; PANDOLFELLI, V. C. Conventional and microwave-assisted sintering of ZnO-containing CAC-bonded alumina-based refractory castables. JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, v. 43, p. 6562-6570, 2023.

CARDOSO, A. L. F.; PERDOMO, C. P. F.; FOSCHIANI, B. G.; BARBARA, I. C. S.; XARABA, J. A.; ZABOTTO, F. L.; GUNNEWIEK, R. F. K. Microwave synthesis of nanostructured high entropy spinel. MATERIALS LETTERS, v. 333, p. 133539, 2022.

Congresso internacional (trabalho completo)

BORGES, O. H.; CARDOSO, A. L. F.; MOREIRA, M. H.; KLEIN-GUNNEWIEK, R. F.; PANDOLFELLI, V. C. Oportunidades e desafios da utilização de micro-ondas para sinterizar concretos refratários aluminosos. In: 68th Brazilian Congress of Ceramics, 2024, Santos. Proceedings of the 68th Brazilian Congress of Ceramics, 2024.

CARDOSO, A. L. F.; MUCHE, D. N. F.; SALVINI, V. R.; PANDOLFELLI, V. C.; GUNNEWIEK, R. F. K. Refractory ink-coated porous insulators to prevent microwave plasma discharges for high-temperature microwave heating. In: 18th UNITECR, 2023, Frankfurt. Proceedings UNITECR 2023. Frankfurt: UNITECR, 2023. v. 1. p. 799-802.

BORGES, O. H.; CARDOSO, A. L. F.; MOREIRA, M. H.; KLEIN-GUNNEWIEK, R. F.; PANDOLFELLI, V. C. Microwave sintering of ZnO-containing in-situ spinelized alumina-based castables. In: 18th UNITECR, 2023, Frankfurt. Proceedings UNITECR 2023. Frankfurt: UNITECR, 2023.

BORGES, O. H.; CARDOSO, A. L. F.; MOREIRA, M. H.; KLEIN-GUNNEWIEK, R. F.; PANDOLFELLI, V. C. Microwave sintering applied to CAC-bonded alumina-based castables containing ZnO. In: 42nd Congress of the Latin American Association of Refractories Manufacturers (ALAFAR 2022), 2022, Foz do Iguaçu. Proceedings ALAFAR22, 2022. v. 21.

CARDOSO, A. L. F.; MAESTRELLI, S. C.; PERDOMO, C. P. F.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GUNNEWIEK, R. F. K. Microwave sinterability of pure and CuO doped ZnO macroporous ceramic foams with deposited zinc oxide nanoparticles produced by bioinspired replica technique. In: 18th International Conference on Microwave and High-Frequency Applications: AMPERE 2021, 2021, Gottenburg. AMPERE 2021 Proceedings, 2021.

CARDOSO, A. L. F.; MAESTRELLI, S. C.; PERDOMO, C. P. F.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GUNNEWIEK, R. F. K. Microwave sinterability of ZnO macroporous ceramic foams produced by bioinspired replica technique. In: XIX Brasil MRS Meeting (IUMRS and ICEM) 2021, 2021. Proceedings: XIX Brasil MRS Meeting, 2021.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT	iv
PUBLICAÇÕES.....	v
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	vii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Técnica da réplica cerâmica	4
2.2 Catálise de redução e conversão de CO ₂	6
2.3 Plasma e catálise plasmônica	12
2.4 Materiais catalíticos utilizados em conversão de gases.....	17
2.4.1 Titanato de bário (BaTiO ₃).....	18
2.4.2 Titanato de estrôncio (SrTiO ₃).....	20
2.4.3 Titanato de bário-estrôncio (Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃).....	21
2.4.4 Titanato de magnésio (MgTiO ₃)	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1 Preparação da barbotina e fabricação das esponjas cerâmicas bioinspiradas	26
3.2 Síntese dos óxidos catalisadores para deposição nos substratos e prensagem de pastilhas	31
3.3 Testes de interação dos materiais produzidos com plasma de argônio ou nitrogênio gerados por micro-ondas.....	35
3.4 Caracterizações	38
3.4.1 Difração de raios X.....	38
3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura	40
3.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão.....	41
3.4.4 Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Visível.....	41
3.4.5 Espectroscopia de impedância.....	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44

4.1 Sinterização convencional e assistida por micro-ondas dos substratos bioinspirados de alumina.....	44
4.1.1 Avaliação microestrutural, de densidade e de porosidade.....	44
4.1.2 Permeabilidade a água dos substratos bioinspirados sinterizados em micro-ondas.....	51
4.1.3 Consumo energético: sinterização convencional vs sinterização assistida por micro-ondas	53
4.1.4 Conclusões parciais	57
4.2 Síntese dos óxidos catalisadores pelo método baseado em Pechini convencional e assistido por micro-ondas.....	58
4.2.1 Titanato de bário ($BaTiO_3$).....	59
4.2.2 Titanato de estrôncio ($SrTiO_3$).....	77
4.2.3 Titanato de bário-estrôncio ($Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$).....	90
4.2.4 Titanato de magnésio ($MgTiO_3$)	104
4.2.5 Conclusões parciais	118
4.3 Avaliação da interação dos óxidos catalíticos com plasma gerado por micro-ondas	118
4.3.1 Teste de resistência a abrasão por plasma de argônio dos óxidos catalíticos depositados nos suportes bioinspirados	120
4.3.2 Efeito do tratamento com plasma de Argônio ou plasma de Nitrogênio nos óxidos catalíticos sinterizados	132
4.3.3 Conclusões parciais	154
4.4 Avaliação das propriedades elétricas dos óxidos catalíticos sinterizados.....	155
4.4.1 Titanato de bário ($BaTiO_3$).....	156
4.4.2 Titanato de estrôncio ($SrTiO_3$).....	161
4.4.3 Titanato de bário-estrôncio ($Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$).....	165
4.4.4 Titanato de magnésio ($MgTiO_3$)	169
4.4.5 Conclusões parciais	174
5 CONCLUSÕES.....	175
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	178
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	179

1 INTRODUÇÃO

Mudanças climáticas associadas ao aquecimento global são um problema pertinente nos últimos anos, sendo associadas diretamente com a emissão crescente de gases de efeito estufa: CO₂, CH₄, N₂O, dentre outros; que absorvem a radiação solar incidente no planeta e dissipam-na na forma de calor na atmosfera. Segundo o site “*Our World in Data*”, a emissão de gases de efeito estufa no ano de 2023 foi de quase 54 Mt, quase o dobro quando comparada à emissão de aproximadamente 33 Mt do início da década de 1980 [1]. Esse aumento ocorreu devido ao rápido desenvolvimento tecnológico e industrial da humanidade, que demanda um grande montante energético. Essa energia advém majoritariamente da utilização de combustíveis fósseis, que por sua vez liberam gases de efeito estufa como produto final da sua queima. Estima-se que aproximadamente 80% do gás carbônico liberado na atmosfera seja proveniente de atividades humanas, sejam elas realizadas na geração de energia, construção, transporte, entre outras [2-5].

Medidas definidas no protocolo de Kyoto, em 1997, previam que deveria haver uma redução global da emissão de gases de efeito estufa de 5% comparadas ao ano anterior, além de outras medidas para preservação do meio ambiente. Porém, apenas essas definições não foram suficientes para conter o crescente aumento da emissão desses gases na atmosfera, onde países como os Estados Unidos abandonaram o tratado com a justificativa de que isso poderia comprometer seu desenvolvimento tecnológico e econômico. Percebe-se que são necessárias ações mitigadoras de emissão de gases de efeito estufa, principalmente de CO₂, visando conter problemas ambientais provenientes dessa situação.

Dentre essas ações mitigadoras, uma das mais promissoras e estudadas atualmente é a utilização de materiais avançados para o tratamento de CO₂. Esse tratamento inclui processos biológicos, termoquímicos, eletroquímicos e fotoeletroquímicos que podem realizar a conversão do dióxido de carbono em produtos de maior valor agregado, como por exemplo: metano (CH₄) [6-8] e gás de síntese (*Syngas*) [9,10].

Dos processos citados para a redução e/ou conversão de CO₂, alguns deles apresentam desvantagens em sua utilização, como a necessidade de altas temperaturas em processos de eletrólise e baixa taxa de conversão em processos de termólise ou fotocatalíticos [11]. A tecnologia do plasma, também utilizada na conversão de CO₂, representa uma alternativa a esses processos citados, apresentando vantagens como eficiência energética, características de não equilíbrio (que é vantajosa nesse caso) e ser ambientalmente seguro. A sua geração pode ser do tipo térmica e não térmica, fazendo com que sejam ideais para aplicações relacionadas a conversão de CO₂, especialmente utilizando-se dele para ativação da catálise heterogênea, com conseqüente aumento da taxa da reação de conversão. Esse processo é conhecido como catálise plasmônica [12,13].

O plasma, também chamado de quarto estado da matéria, nada mais é que um gás parcialmente ionizado contendo um elevado número de partículas neutras (como moléculas, radicais e espécies excitadas), além elétrons e íons livres. Esses componentes podem reagir entre si, gerando então o plasma propriamente dito. A utilização de micro-ondas na geração de plasma tem atraído bastante atenção nos últimos anos, visto que essas espécies podem ser excitadas pelas ondas eletromagnéticas ao ponto de romperem a barreira potencial necessária para geração de plasma utilizando-se micro-ondas [14,15].

Usualmente, na reação de redução e conversão do CO₂ utiliza-se óxidos perovskíticos como catalisadores. Alguns fatores, como por exemplo, a capacidade de adsorção dos reagentes nos sítios dos catalisadores define quão eficaz é um material catalisador nesse tipo de reação, agindo como redutor da energia necessária para que ela ocorra.

Como primeiro objetivo principal desta tese, tem-se a produção de suportes bioinspirados pela técnica de sinterização por micro-ondas, comparando-a com a técnica de sinterização convencional em termos de gasto energético. Esses materiais foram produzidos pelo método da réplica cerâmica, onde utilizou-se de esponjas naturais da videira *Luffa sp* – também conhecida como bucha vegetal – como suporte para deposição da barbotina, que visa substituir a utilização de esponjas de poliuretano por serem mais baratas e gerar

resíduos menos tóxicos. A técnica de aquecimento por micro-ondas permitiu a obtenção desses materiais de forma muito rápida comparada com tratamentos térmicos convencionais, apresentando menor gasto energético. Como segundo objetivo principal, tem-se a síntese de óxidos perovskíticos a serem depositados sobre a superfície dos suportes produzidos. Os óxidos catalíticos produzidos para deposição foram produzidos utilizando-se rotas de síntese convencionais e por micro-ondas.

Como objetivos secundários, avaliou-se a resistência e sobrevivência do suporte bioinspirado e dos óxidos catalíticos sob ação de tratamentos com plasma de argônio e de nitrogênio, avaliando-os quanto à sua estabilidade microestrutural e propriedades elétricas e dielétricas antes e após seu tratamento.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Técnica da réplica cerâmica

Materiais com geometrias celulares são encontrados comumente na natureza, como as estruturas da casca de uma árvore e óssea de diversos animais. Atualmente, esses materiais também podem ser produzidos pelo homem, e podem ser encontrados na forma de materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos.

Cerâmicas celulares, também chamadas de esponjas ou espumas cerâmicas (ou ainda cerâmicas macroporosas), podem ser produzidas de diversas maneiras conhecidas atualmente. Foi com a patente de Schwartzwalder e Somers [16] que foi proposto o método da réplica, amplamente utilizado na produção de cerâmicas macroporosas. Esse método consiste basicamente na imersão de uma esponja polimérica macroporosa (geralmente de poliuretano) em uma barbotina cerâmica. O excesso de barbotina é cuidadosamente removido da superfície depositada sobre a esponja polimérica (espremendo-se a esponja ou aplicando-se um jato de ar), que passa por um subsequente processo de secagem e posterior queima e sinterização do corpo cerâmico. Após sinterizada, a cerâmica assume a forma da esponja precursora [17-20].

Materiais cerâmicos macroporosos normalmente apresentam baixa densidade devido à sua alta porosidade e também elevada área superficial, e encontrando aplicações em diversas áreas, tais como filtros de altas temperaturas para fundição de metais [20], queimadores radiantes [21] e filtros para suporte catalítico [22-26]. Valendo-se destas peças, uma ampla gama de reações pode ser catalisada, desde reações gasosas via fase líquida, como por exemplo, reações fotocatalíticas para redução ou degradação de compostos químicos e gases poluentes. A reação a ser catalisada depende do tipo de material empregado na produção da cerâmica macroporosa e também se há ou não a inserção de agente catalítico na superfície ou mesmo na composição da espuma cerâmica, formando uma segunda fase. Usualmente, devido à elevada área superficial relativa desse tipo de material, espera-se que haja um aumento da atividade catalítica/fotocatalítica para a aplicação em questão, o que torna bem promissora a sua utilização.

Os tipos de estruturas macroporosas cerâmicas possíveis de serem produzidas podem variar com base na estrutura do material usado como modelo (*template*). Eles podem ser divididos em estruturas abertas ou estruturas fechadas, dependendo do tipo de conexão entre os poros. Além disso, as propriedades da cerâmica celular dependem do material utilizado, bem como da geometria da estrutura, da conexão dos filamentos e poros, além de seu comprimento e espessura, e da densidade relativa do material depositado [27]. A figura 2.1 apresenta diferentes tipos de esponjas utilizadas para deposição na técnica da réplica.

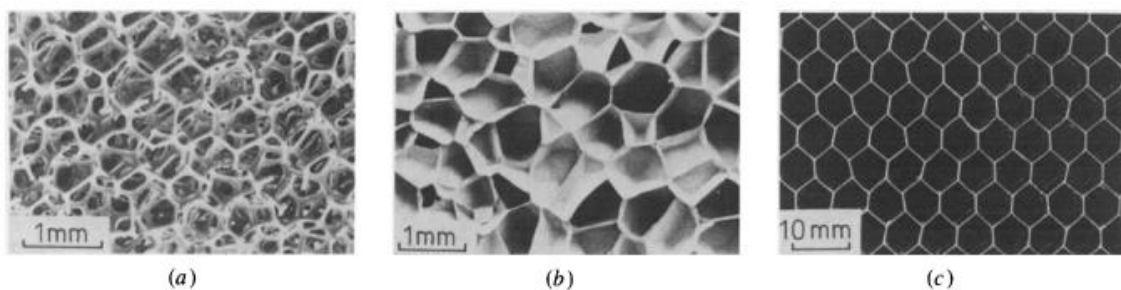


Figura 2.1: Alguns exemplos de esponjas utilizadas para deposição pela técnica da réplica com diferentes geometrias: (a) esponja de poliuretano: poros abertos; (b) esponja de poliuretano: poros fechados e (c) geometria “honeycomb”. Adaptado de: ASHBY e MEDALIST, 1983 [27].

Sob a ótica da produção de cerâmicas macroporosas, é possível abordá-la com maior apelo ecológico, empregando-se materiais de origem natural como substitutos para reagentes e produtos sintéticos. É o caso da substituição de esponjas de poliuretano por esponjas naturais da planta *Luffa sp.*, conhecida popularmente como bucha vegetal (figura 2.2). Essa abordagem é chamada de “bioinspiração”, onde encontra-se na natureza estruturas que são utilizadas como base para o desenvolvimento de estruturas complexas de materiais produzidos pelo homem [28-30].



Figura 2.2: Esponja da videira *Luffa* sp. Fonte: <https://www.naturezabela.com.br/2011/11/bucha-vegetal-luffa-cylindrica.html>. (Acessado em 10/03/2022).

OBS: reduzir toda figura da seção 2 em 1 unidade (a figura 2.3 foi removida).

2.2 Catálise de redução e conversão de CO₂

Energia é um requisito essencial quando se fala na evolução e desenvolvimento de uma civilização ou nação. Normalmente, o montante energético consumido por um país e o seu desenvolvimento econômico são diretamente proporcionais.

Há uma crescente mudança no sentido da independência dos combustíveis e associação dos tipos de energia utilizados, que dependem de fatores geográficos, climáticos e populacionais, e que serão determinantes em definir qual a associação otimizada dos diferentes tipos de energia utilizados. Entretanto, ainda nos dias de hoje, uma das principais fontes de energia são os combustíveis fósseis e sendo estes apresentados como a forma dominante de geração energética pelas próximas décadas. Entretanto, há alguns problemas com relação a eles, principalmente pelo fato de serem recursos não renováveis e poluentes. Durante sua queima para produção de energia liberam-se gases tais como os dióxido e monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio e de enxofre, que contribuem com o efeito estufa. Atualmente, a emissão antropogênica de dióxido de carbono (CO₂) é uma das maiores preocupações ambientais do século, tornando-se necessário o controle ou mitigação dessa situação emergencial [31-32]. A estratégia atualmente proposta para controle se baseia

no conceito CCUS (*CO₂ Capture, Utilization and Storage*), que trata de armazenamento ou aplicações que pode favorecer sua utilização direta ou indireta, convertendo-o em outro composto de maior valor agregado ou menos poluente.

O CO₂ é um gás que apresenta uma elevada estabilidade, com entalpia de formação de aproximadamente -394 kJ/mol. Além disso, as ligações duplas entre carbono e oxigênio são energeticamente muito fortes (com energia de ligação de aproximadamente 800 kJ/mol na molécula de CO₂). Sua molécula apresenta momento de dipolo correspondente a zero, sendo um dos motivos dele não se condensar a temperatura e pressão ambientes. Por ser praticamente inerte [33-34], sua conversão em outros compostos é desfavorável termodinamicamente em condições brandas de temperatura e pressão, necessitando de elevadas temperaturas para que seja possível “quebrar” sua molécula.

Dessa forma, a conversão catalítica de dióxido de carbono torna-se uma alternativa promissora como ação mitigadora da sua emissão, além de obter produtos de maior valor agregado, como combustíveis sintéticos e produtos químicos, como ureia, metanol e ácido salicílico [34]. Como alternativa viável para superar essa barreira energética para conversão do CO₂, a adição de combustíveis com maior energia livre faz com que o balanço energético para sua conversão seja mais favorável (figura 2.3). Esta abordagem é bastante utilizada na catálise por plasma de dióxido de carbono, que será abordada em tópicos adiante.

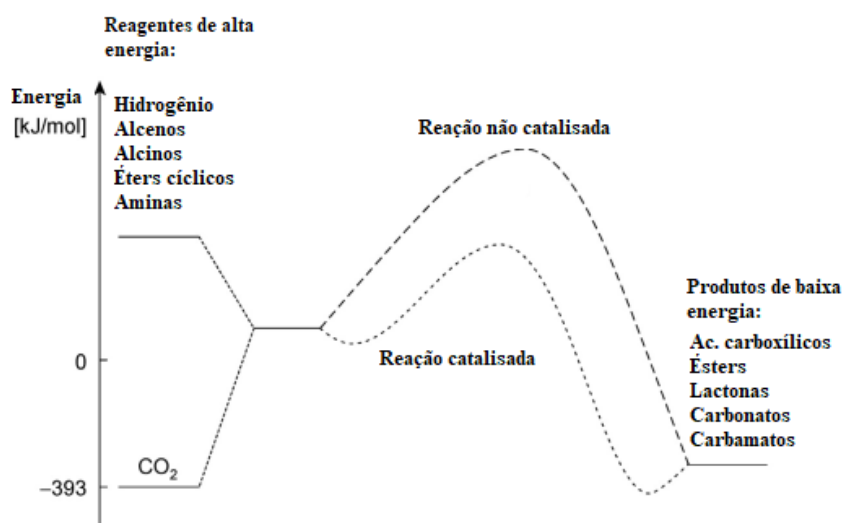


Figura 2.3: Níveis de energia de CO_2 , reagentes e produtos envolvidos em reações de conversão. Adaptado de: Alper e Yuksel Orhan, 2017 [34].

Dentre as reações que envolvem a conversão de CO_2 , incluem-se reações na fase gasosa, como a reforma de metano e hidrogenação de CO_2 , reação na fase líquida, que inclui produção de ácido fórmico na presença de CO_2 aquoso, além de reações eletroquímicas e fotoquímicas [35]. Estas reações envolvem diversos processos de conversão do dióxido de carbono em produtos de maior valor agregado, como é o caso da reforma a seco de metano. Ela consome dois gases de efeito estufa, CO_2 e CH_4 (metano), produzindo o chamado gás de síntese (*syngas*), uma mistura de $\text{CO} + \text{H}_2$, muito utilizado em vários segmentos industriais como na produção de hidrocarbonetos [36-39]. Além desta, as reações fotoeletroquímicas são promissoras e vem encorajando os estudos na área de fotorredução de dióxido de carbono. Elas são capazes de alterar a estrutura molecular do CO_2 , induzindo um momento de dipolo, o que aumenta a reatividade da molécula de dióxido de carbono e favorece as reações de redução e conversão [40]. Fujishima e Honda [41] foram os primeiros a observar reações fotoeletroquímicas de fotólise da água em eletrodos de TiO_2 . Porém, apenas na década de 1990 essas reações tiveram interesse crescente devido ao forte desenvolvimento e melhorias nas propriedades eletrônicas de materiais óxidos semicondutores, especialmente se tratando da engenharia de estrutura de bandas eletrônicas. Isso abriu uma ampla gama de possibilidades de aplicações

na área tecnológica de fotocatalise [42-44]. As reações catalíticas e fotocatalíticas de reforma de CO₂ são vantajosas pois reduzem significativamente o gasto energético necessário nos processos em que se trabalha com esse gás, tornando-as viáveis econômica e tecnologicamente.

As reações de conversão de CO₂ utilizam materiais óxidos semicondutores para promover-las através de irradiação pela luz. O processo ocorre simplificadamente em três etapas: (1) com irradiação de luz sobre o material, fótons de determinadas energias são absorvidos, promovendo a geração de pares de portadores de carga; (2) ocorre a separação e transporte dos portadores de cargas para a superfície do material exposta ao meio reacional (ou indesejadamente ocorre a recombinação desse par elétron-buraco); (3) reações químicas são promovidas entre as espécies adsorvidas na superfície (neste caso, moléculas de CO₂, por exemplo) e os portadores de carga. Isso só é possível quando a irradiação de fótons de luz sobre o material semicondutor apresenta energia igual ou superior à largura de banda do material [45-47]. Devido à absorção intramolecular de radiação, os elétrons do material são excitados, podendo fazer com que eles tenham energia suficiente para serem conduzidos da banda de valência para a banda de condução do material, deixando uma vacância eletrônica positiva, que é chamado de buraco [48,49].

Entretanto, nem todos elétrons fotogerados como espécies eletricamente ativas possuem energia suficiente para realizar a redução de CO₂. Apenas os fotogerados que apresentam maiores potenciais de redução (também chamado de *over-potential*) fornecem a força motriz dessa reação. A tabela 2.1 lista ilustrativamente os potenciais de redução (entende-se como potencial de redução a capacidade de uma espécie quimicamente ativa tem de ganhar elétrons) necessários para cada reação de fotorredução de CO₂ a monóxido de carbono ou outros hidrocarbonetos (note que como requisito para que a reação ocorra, é preciso que as espécies fotogeradas apresentem energias maiores que os potenciais de redução indicados na tabela 2.1) [41].

Tabela 2.1: Potenciais para reações de redução de CO₂. Adaptado de Li *et al.*, 2014 [45].

Reação	E ⁰ (V)
$\text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \bullet\text{CO}_2^-$	-1.90
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0.61
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.53
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.48
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0.38
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.24

Termodinamicamente, a formação de metano e metanol são mais favoráveis, visto que apresentam os maiores potenciais, facilitando assim a reação de redução do CO₂, desde que em presença de espécies redutoras (H⁺). Porém, cineticamente, sua formação é mais difícil que a de CO, formaldeído e ácido fórmico [50]. Dessa forma, é preciso que se considere diferentes fatores além apenas dos potenciais de redução necessários para a formação de cada composto.

Na fotoconversão de dióxido de carbono, um elétron é transferido do orbital molecular mais baixo desocupado do CO₂ para formar o $\bullet\text{CO}_2^-$ (da notação de Kröger-Vink indicando “•” como sendo uma carga efetiva positiva [51]). Porém, esse é um processo desfavorável termodinamicamente, pois o intervalo energético que esse elétron precisaria superar até o orbital molecular mais alto ocupado é em torno de 13,7 eV. Quando há a presença de um catalisador, a adsorção das moléculas de CO₂ em sua superfície modifica essa molécula, reduzindo o nível energético do orbital molecular mais baixo desocupado. Isto induz a transferência de cargas da superfície do material catalítico para o dióxido de carbono de uma forma mais favorável termodinamicamente, facilitando assim essas reações [52,53].

No que diz respeito ao desenvolvimento e otimização de semicondutores para reações fotocatalisadas, o posicionamento dos níveis energéticos (níveis de banda) do material são um dos principais fatores que determinam se eles são ou não viáveis para tal utilização (figura 2.4). Observa-se que o posicionamento tanto da banda de condução como da banda de valência são fatores importantes.

Sob esse aspecto, é necessário que o limite da banda de condução apresente um nível energético mais negativo que o potencial de redução do CO_2 e também que o limite do potencial da banda de valência seja mais positivo que o potencial de oxidação dos elétrons participantes da reação. Esses potenciais de oxidação e redução podem variar dependendo do material semiconductor e do pH do eletrólito.

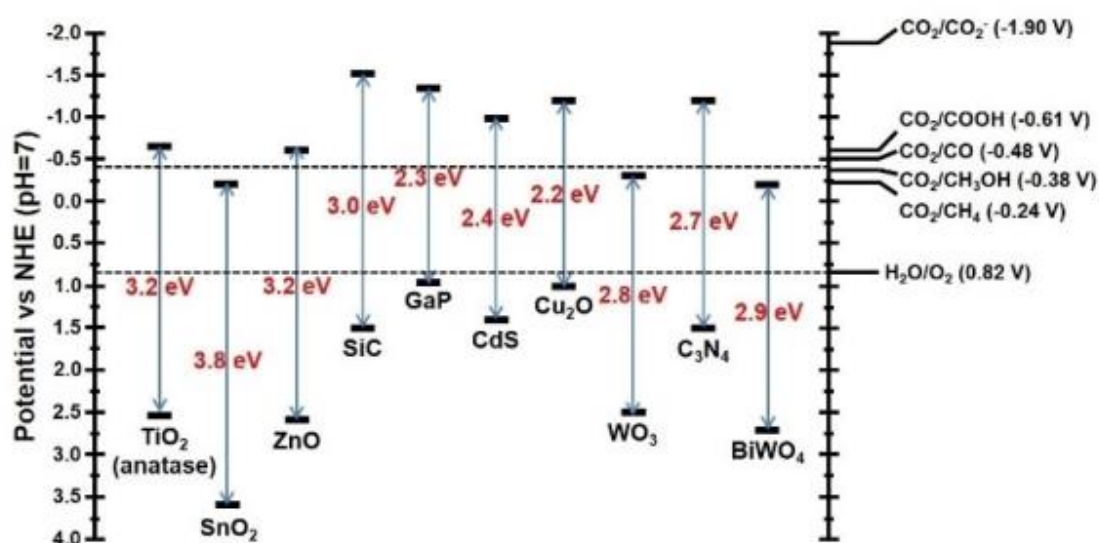


Figura 2.4: Níveis energéticos de materiais óxidos. Fonte: Choi et al., 2020 [53].

Portadores de carga (elétron e buraco) se movimentam, sendo capazes de realizar essas reações de redução na superfície do semiconductor. Entretanto eles podem recombinar, dissipando-se rapidamente na forma de calor pelo material. Dessa forma, é preciso que a mobilidade dos portadores de carga seja suficiente para evitar essa recombinação, que é outro fator importante de um material semiconductor para essa aplicação [54-56]. A recombinação pode ocorrer, por dois mecanismos: a) intrínseco do material (a recombinação direta acompanhada da emissão de fótons e fônons), e b) devido à presença de estados de energia (chamados por Bemski [57], de “centros de recombinação”) localizados na banda proibida do material. Esses estados de energia na banda proibida estão relacionados à presença de impurezas, discordâncias, vacâncias e átomos intersticiais no material, que podem alterar a taxa de recombinação dos portadores de carga [57]. Possíveis abordagens para contornar esses problemas

incluem, por exemplo, a utilização de nanopartículas de materiais semicondutores, o que reduz significativamente a distância que a espécie excitada precisaria percorrer até a superfície do material onde realizaria a reação de redução [58], ou então modelar a morfologia e composição das partículas utilizadas, na forma por exemplo de nanotubos preenchidos com partículas metálicas formando junções eletrônicas que promovem uma facilitação na movimentação das espécies excitadas até a superfície do material [59].

Os conceitos teóricos abordados nesse tópico, envolvendo as reações fotocatalisadas de redução e conversão de dióxido de carbono também podem ser adotados para a catálise plasmônica. Entretanto, as espécies energéticas necessárias para a catálise da reação nesse caso são oriundas do plasma, e não da irradiação luminosa do catalisador. Esse aspecto teórico será abordado com mais detalhes no tópico a seguir.

2.3 Plasma e catálise plasmônica

Desde que os eventos naturais começaram a ser descritos, sabe-se que, basicamente, existem três estados fundamentais da matéria: sólido, líquido e gasoso (gás ou vapor). Contudo, ainda há o que se classifica como um quarto estado da matéria: o plasma. À medida que se aumenta indefinidamente a temperatura de um material, espera-se naturalmente que ocorra a mudança de estados físicos deste seguindo a progressão: sólido → líquido → gasoso → plasma. Dessa forma, descreve-se plasma como sendo um gás ionizado, onde pelo menos um elétron componente deste gás não está ligado a um átomo dele, fazendo com que apresente então íons dispersos, porém ainda mantendo a neutralidade de cargas do sistema (ou em casos reais, uma quasi-neutralidade). Devido à presença destes elétrons livres e íons, este é considerado bom condutor elétrico além de apresentar forte interação com campos eletromagnéticos.

Apesar de ocorrerem na natureza, plasmas também podem facilmente ser produzidos em laboratórios e indústrias, abrindo inúmeras possibilidades de aplicações [12]. Um exemplo muito conhecido no dia a dia da aplicação destes

quando gerados artificialmente são lâmpadas fluorescentes, que iluminam por descargas elétricas no gás em seu interior, e a faísca de acendedores automáticos de fogão. Um exemplo que ocorre de forma natural são as auroras boreal e austral.

O plasma pode ser classificado em térmico e não térmico. Esta classificação depende do estado de equilíbrio termodinâmico local do sistema, que inclui fatores como: razão entre intensidade de campo elétrico e pressão local e temperatura. Um plasma em quasi-equilíbrio é considerado térmico (por exemplo o de estrelas como o Sol) e um que não está em equilíbrio é considerado não térmico, como as luzes neon (um clássico exemplo de não térmico utilizado no dia a dia). Outro fator a ser destacado é que o plasma possui elétrons livres e íons (além de outras espécies reativas dependendo do tipo de gás que o gerou, como radicais livres O_2^- e OH^-), além de uma variedade de espécies neutras (como átomos, moléculas e outras espécies excitadas). Isso faz com que essas espécies contribuam expressivamente na cinética química, pela capacidade desses íons e elétrons em suprimir barreiras de energias de ativação de reações químicas devido à sua alta energia, demonstrando a elevada reatividade pode resultar na sua promissora aplicação como agente catalisador de reações químicas [14, 60-61].

Os elétrons são as primeiras espécies do gás a receber energia advinda do campo elétrico utilizado na geração do plasma, pois eles apresentam elevada mobilidade e diminuta massa, o que facilita essa absorção de energia, transmitindo-a para os outros componentes do gás e promovendo ionização, excitação e dissociação no processo de sua geração. Isso depende da quantidade de elétrons que possuem energia armazenada suficiente para esses processos ocorrerem, que origina a chamada função de distribuição energética, $f(\epsilon)$, (do inglês, *electron energy distribution function*, EEDF). Ela descreve a densidade probabilística de um elétron possuir energia ϵ seguindo a função de distribuição de quasi-equilíbrio de Maxwell-Boltzmann (eq. 1). Essa função depende da intensidade de campo elétrico e da composição do gás. Entretanto, para o cálculo dessa função é levada em consideração apenas a chamada temperatura do elétron (T_e), onde sua energia média (que depende dos fatores

citados) é proporcional ao valor de T_e . Numericamente, esse valor médio varia entre 1 e 5 eV. A constante de Boltzmann, k , pode ser considerada igual a 1 [12].

$$f(\varepsilon) = 2\sqrt{\varepsilon/\pi(kT_e)^3} \cdot \exp(-\varepsilon/kT_e) \quad (1)$$

Usualmente, em reações químicas assistidas por plasma utiliza-se do tipo não térmico. O uso de plasmas térmicos pode superaquecer o meio reacional à medida que a energia térmica dele é consumida pelos reagentes. Isso requer a implementação de sistemas de resfriamento, reduzindo assim a eficiência energética global do processo. Além disso, o tipo térmico reduz a seletividade dos produtos gerados quando comparada a reações utilizando-se os não térmicos.

Os plasmas não térmicos são ideais para reações de conversões e reduções de combustíveis e produção de hidrogênio, sendo também energeticamente eficientes [62-65]. Um exemplo de reator de conversão de gases por descarga de barreira dielétrica (DBD) de escala laboratorial pode ser observado na figura 2.5. Plasmas produzidos por DBD são bastante usuais, apesar de não apresentarem uma eficiência energética tão elevada quando comparada a outros métodos como geração destes por micro-ondas, por exemplo.

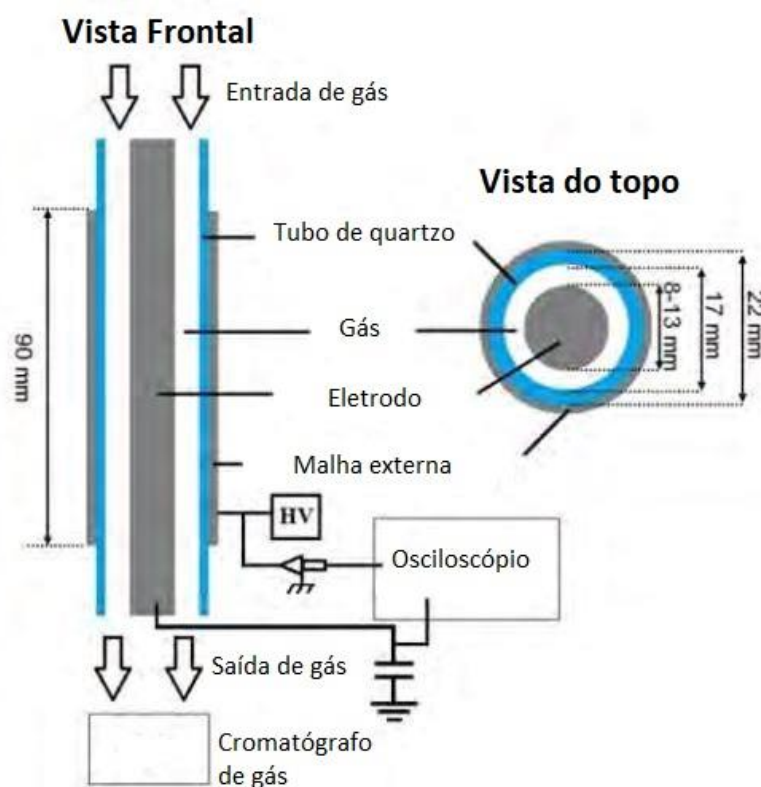


Figura 2.5: Representação esquemática de um reator em escala laboratorial de conversão de CO_2 por plasma gerado por descarga de barreira dielétrica. Fonte: Bogaerts *et al.*, 2015 [14].

De acordo com o modelo de redução por plasma de CO_2 proposto por Bogaerts e colaboradores [14], a reação de decomposição ocorre de forma direta, onde as principais reações são de fato a dissociação da molécula de CO_2 em CO e O_2 por colisões dos elétrons livres do plasma com as moléculas do gás. A ionização por impacto com elétrons gera CO_2^+ , que recombina com elétrons ou íons O_2^- em CO e átomos de O (ou O_2). Pode ocorrer também o acoplamento dissociativo de elétrons em CO e O^- . Ainda nesse modelo, propõe-se que as moléculas de CO geradas são estáveis. As reações citadas se aplicam para redução de CO_2 a CO e O_2 como produtos da reação.

Esse processo de dissociação do dióxido de carbono em monóxido de carbono e oxigênio é o primeiro passo que deve ser considerado quando trata-se das reações de conversão de CO_2 para produção de combustíveis, como o metanol, por exemplo [66]. Por essa razão, a eficiência energética do processo

utilizado na geração do plasma é de suma importância. Estudos mostram que em processos de geração de plasma não térmico já existe uma eficiência energética relativamente elevada (atingindo taxas de conversão maiores que 60% e com gasto energético de 1 a 3 eV/molécula de gás) [67], isso para diversos processos utilizados na conversão de diferentes tipos de gases de efeito estufa em produtos de maior valor agregado [68-72].

O método de geração de plasma por descarga de barreira dielétrica, citado anteriormente, é bastante difundido e, atualmente, pode-se dizer que é um dos métodos mais utilizados para geração de plasmas não térmicos [73-76]. Entretanto, existem outros métodos que são utilizados para sua geração: descarga por incandescência [77-78], descargas por rádio frequência (RF) [79], descarga de arco deslizante (*gliding arc*) [80], descargas de coroa (*corona*) [81] e descargas geradas por micro-ondas [82-84].

O método que garante a maior eficiência energética (chegando até a 90% para conversão de CO₂) é o de geração de plasma por descargas de micro-ondas [85]. A incidência de radiação micro-ondas permite a geração de plasmas não térmicos com elevada densidade eletrônica e conseqüentemente elevado número de espécies ativas e radicais livres reativos, além de campo elétrico de alta intensidade em um gás com temperatura relativamente baixa (geralmente não mais elevada que 150 °C). Como essas são compostas por campo magnético e elétrico alternantes, a cada inversão do vetor campo elétrico, os elétrons do gás acompanham essa mudança de direção, o que faz com que eles acumulem energia suficiente para ionizar os átomos do gás, iniciando assim o plasma. O plasma após aberto, é mantido na condição de gás ionizado pela energia eletromagnética acumulada pelos elétrons [12]. Porém, existe um contraponto entre eficiência energética e eficiência de conversão de gás, reduzindo assim a efetividade desse método. Para contornar esse ponto negativo, é possível melhorar significativamente a eficiência de conversão ao empregar um catalisador combinado ao processo de catálise por plasma, mantendo ainda a elevada eficiência energética que o método de geração de plasma por micro-ondas fornece [73].

Os catalisadores aplicados em reações de catálise plasmônica apresentam uma característica importante, que é a especificidade do reagente e do produto formado. Apesar do plasma ser bastante reativo, ele não é muito seletivo, e se faz necessária a utilização de um catalisador para que se melhore a seletividade do produto gerado dessas reações.

Entretanto, a área de catálise plasmônica tem sido bastante explorada apenas na reação via plasma, sem a inserção de um material catalisador no reator. Alguns estudos mostraram que a utilização de reações de catálise por plasma com catalisadores apresenta melhorias significativas no sistema proposto [85-88]. Dentre os materiais mais usuais para catálise com plasma, encontram-se cerâmicas, tais como $Y_2Zr_2O_7$ [89], Al_2O_3 [90], céria-zircônia [91] e outras composições [92] recobertas com níquel. Existem outras composições e tipos de materiais que se encaixam nesse tipo de aplicação, como demonstrado no estudo de Chen e colaboradores para o composto de NiO/TiO_2 produzido por impregnação a úmido [85].

As perovskitas também são materiais promissores quando se trata da aplicação em reator de catálise por plasma, principalmente pelo aspecto de suas propriedades dielétricas, que são atrativas especialmente na utilização de plasmas gerados por micro-ondas, e pelo aspecto econômico (atrativo com relação ao seu custo). Um exemplo recente de perovskita para aplicação nas reações de redução e conversão de CO_2 , é o titanato de bário ($BaTiO_3$) [93-94].

2.4 Materiais catalíticos utilizados em conversão de gases

Os materiais catalíticos utilizados na conversão de gases são diversos, incluindo materiais metálicos como Ni e metais nobres como Pd, Pt, dentre outros, utilizados nas reações de metanação do CO_2 [95-96]. Essas partículas metálicas podem ser suportadas em óxidos, como óxido de magnésio (MgO), óxido de titânio (TiO_2) e óxido de alumínio (Al_2O_3). A utilização de materiais catalisadores suportados em óxidos para reações de conversão de gases é bastante comum, e apresenta diversas características vantajosas, tais como alteração da morfologia e estrutura superficial dos cristalitos do catalisador pelo

suporte, decoração da superfície do catalisador com espécies ativas derivadas do suporte e transferências eletrônicas entre o catalisador e o suporte modificando as propriedades quimissorptivas do catalisador [97]. Quando se considera a presença de um plasma na reação de conversão a ser catalisada, essas alterações e modificações oriundas da utilização de um catalisador suportado podem ser favorecidas pela interação dele com o plasma, aprimorando a eficiência da reação.

Nas reações que envolvem a conversão catalítica de CO_2 , outros materiais que são comumente utilizados são óxidos cerâmicos como catalisadores, podendo ser suportados. Uma vantagem marcante da utilização de óxidos como catalisadores em reação que apresentam alguma molécula de carbono envolvida (como em reações para produção de *syngas*) é o desfavorecimento do acúmulo de partículas de carbono sólido na superfície do catalisador, pois essa condição reduz a taxa de conversão do gás por bloquear a superfície catalítica onde as moléculas de gás são adsorvidas. Os tipos de óxidos utilizados variam a depender da reação a ser catalisada, visto que a seletividade da reação é governada pelo catalisador. Um material bastante utilizado como catalisador, especialmente em reatores de plasma-catálise por descarga de barreira dielétrica (DBD) para dissociação de CO_2 em monóxido de carbono (CO) e oxigênio (O_2), por exemplo, é o titanato de bário (BaTiO_3) [94].

2.4.1 Titanato de bário (BaTiO_3)

O titanato de bário (BaTiO_3) ou BTO foi o primeiro material policristalino estudado que apresentava propriedades ferroelétricas. Além disso, foi considerado como um forte candidato a substituir materiais a base de titanato de chumbo-zircônio (PZT). Encontrar um substituto para o PZT foi uma medida necessária após diretivas introduzidas pela União Europeia regularem a presença de chumbo e outros elementos tóxicos em dispositivos comerciais, o que fomentou a busca por materiais livres de chumbo com propriedades similares.

Esse material apresenta uma estrutura cristalina do tipo perovskita, com fórmula geral do tipo ABO_3 , representada pela figura 2.6, onde as esferas verdes e azul representam os cátions, e as esferas vermelhas o ânion.

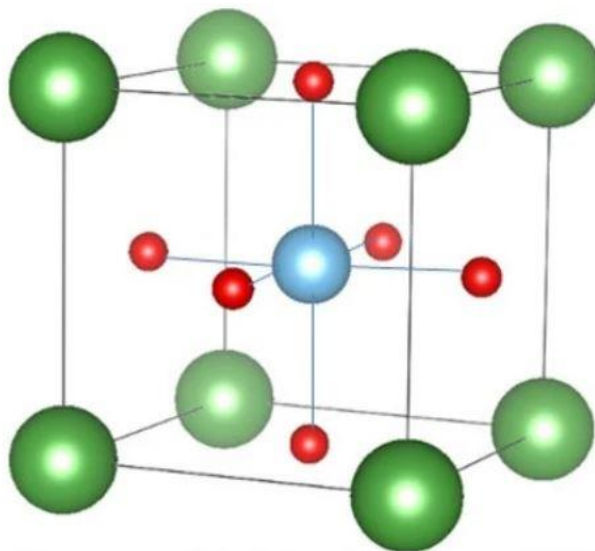


Figura 2.6: Estrutura cristalina do tipo perovskita. Fonte: Andrei, Zăvoianu e Marcu, 2020 [98].

Um fato que torna esse tipo de estrutura bastante atrativa para aplicações catalíticas é que, devido ao arranjo atômico, uma perovskita possui a habilidade de incorporar cátions de valências mistas por substituições isoestruturais de seus cátions ou pela formação estrutural de vacância de ânions [98]. Isto faz com que apresentem uma boa capacidade de formação de defeitos estruturais, como vacâncias de oxigênio por exemplo, onde esse tipo de defeito é almejado quando esses materiais são utilizados como catalisadores para conversão de gases. Além disso, esses materiais apresentam diversas propriedades marcantes que permitem uma ampla gama de aplicações dielétrica, piezoelétrica e catalítica.

O titanato de bário apresenta características que o tornam um excelente catalisador, especialmente se utilizado sob ação de um campo elétrico. Essa peculiaridade se dá devido ao seu elevado valor de constante dielétrica, que mede o quão polarizável o material é quando sob ação de um campo elétrico externo, sendo em torno de $\epsilon_r=4000$ em temperatura ambiente na estrutura tetragonal. Esse valor é uma aproximação, visto que ele pode variar fortemente

dependendo da temperatura de utilização, da fase cristalina e do tamanho e morfologia das partículas controlados através do método de síntese utilizado na fabricação do material [99]. O BTO pode assumir diferentes estruturas cristalinas, dependendo da faixa de temperatura em que se encontra. Existem sucessivas transições de fases envolvendo a fase cúbica, tetragonal, ortorrômbica e romboédrica. Acima de sua temperatura de Curie, ~393 K, a fase cúbica é estável, porém em temperatura ambiente, a fase tetragonal é a mais comum de ser encontrada [100].

As reações catalíticas podem ser facilitadas caso a superfície do catalisador esteja carregada devido à sua polarização, pois a adsorção das moléculas de gás no catalisador é aumentada devido a uma maior disponibilidade de espécies carregadas na interface da superfície do catalisador com o gás.

2.4.2 Titanato de estrôncio (SrTiO₃)

O titanato de estrôncio (SrTiO₃) – STO – é um material com estrutura do tipo perovskita. Ele é um material semicondutor de elevada constante dielétrica de aproximadamente 300 à temperatura ambiente, além de propriedades como boa estabilidade térmica até a temperatura de aproximadamente 750 °C, além das características paraelétrica e piezoelétricas, podendo ser polarizável na presença de um campo elétrico mesmo sem apresentar momento de dipolo elétrico permanente. Além disso, o STO apresenta um *band-gap* indireto de aproximadamente 3,2 eV (bem similar ao anatásio, TiO₂) [101], além de apresentar uma excelente capacidade de transporte de cargas eletrônicas. Entretanto, uma desvantagem da utilização desse material, especialmente no campo da fotocatalise, é a elevada capacidade da recombinação de pares elétron-buraco fotoinduzidos, o que levou ao desenvolvimento de diversas abordagens que pudessem suprimir essa característica, como acoplamento com outros óxidos metálicos, dopagem e controle morfológico [102].

Assim como o titanato de bário, o STO também é considerado um dielétrico e apresenta uma estrutura cristalina bastante similar ao BTO, porém com átomo de estrôncio no lugar do de bário. As fases cúbica e tetragonal

também existem para o STO, seguindo o mesmo padrão de transformações displacivas que ocorrem para o BTO. Também possui as fases de baixa temperatura (ortorrômbica e romboédrica) já relatadas na literatura [103]. Sua temperatura de Curie é relativamente baixa, ~218 K, e sua fase estável a temperatura ambiente é a cúbica. Adicionalmente, a resposta dielétrica do titanato de estrôncio pode ser modificada ao controlar-se a razão de Sr/Ti, a concentração de vacâncias de oxigênio, e também por dopagem substitucional nos sítios do Sr e/ou Ti. Quando o Sr é substituído por cátions isovalentes, por exemplo: Ba²⁺, Ca²⁺ e Mn²⁺, pode ocorrer um aumento à resposta dielétrica em altas temperaturas; enquanto que para a substituição do Ti por cátions isovalentes, dentre eles Zr⁴⁺, Ge⁴⁺, Sn⁴⁺, há uma diminuição na permissividade dielétrica do material em baixas temperaturas [104].

Dessa forma, o STO também é um promissor candidato a ser utilizado como catalisador para a conversão de CO₂, especialmente em conjunto com plasma gerado por micro-ondas, onde também estará sob ação de um campo elétrico alternante que possivelmente pode melhorar suas propriedades catalíticas para a conversão de gases adsorvidos em sua superfície carregada.

2.4.3 Titanato de bário-estrôncio (Ba_{1-x}Sr_xTiO₃)

O titanato de bário-estrôncio (Ba_{1-x}Sr_xTiO₃) (ou BST), é uma solução sólida convencionalmente preparada através de reação via estado sólido pela mistura de contendo Ba, Sr e Ti. É interessante de se observar que, à medida que a quantidade de Sr é incrementada na composição, a estrutura cristalina se modifica de tetragonal (estrutura cristalina do BTO puro) para cúbica. Esse efeito é causado pelo menor raio iônico do Sr²⁺ quando comparados aos íons Ba²⁺, o que acaba por reduzir o comprimento do parâmetro de rede *c* de rede cristalina do material, aproximando-o do comprimento do parâmetro de rede *a*, tornando a estrutura cúbica [105]. Essa substituição gradual incrementando a quantidade de estrôncio permite observar a mudança da temperatura da transição ferroelétrica-paraelétrica (tetragonal-cúbica), que era reduzida com esse incremento de Sr na composição. Isto confere ao BST uma característica que foi chamada por Curecheriu, Mitoseriu e Ianculescu (2009) de propriedade dielétrica não-linear,

pois com pequenas variações composicionais do material o comportamento à temperatura ambiente de suas propriedades dielétricas varia significativamente [106]. A figura 2.7 traz o que seria chamado por Mesquita *et al.*, (2021) de “super-célula” unitária do BST tetragonal, ilustrando os íons Ti^{4+} octaedricamente coordenados e os íons Ba^{2+} ou Sr^{2+} dodecaedricamente coordenados [107].

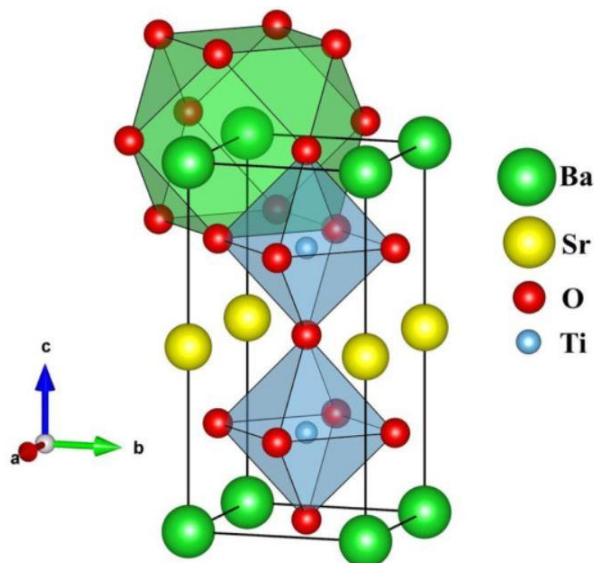


Figura 2.7: Representação da estrutura cristalina do titanato de bário-estrôncio tetragonal. Fonte: Mesquita *et al.*, 2021 [107].

Similarmente ao STO, o titanato de bário-estrôncio com composição $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ (composição escolhida para aplicação nesta presente tese) apresenta uma estrutura cúbica à temperatura ambiente. Ademais, apresenta também uma constante dielétrica relativamente elevada, de aproximadamente 1000 à temperatura ambiente. Isso faz com que este titanato também seja polarizável, inclusive na frequência de micro-ondas, favorecendo seu uso como catalisador em reações catalíticas que envolvem a utilização de plasma gerados por micro-ondas.

2.4.4 Titanato de magnésio (MgTiO_3)

O titanato de magnésio (MgTiO_3) ou MTO é diferente dos apresentados anteriormente pois tanto os sítios A como os sítios B são coordenados

octaedricamente, formando clusters $[AO_6]$ e $[BO_6]$ que compõe o arranjo compacto da estrutura. Os octaedros formados por esses clusters são compartilhados pelo vértice ao longo do eixo *a* e pelas faces ao longo do eixo *c* de simetria da estrutura cristalina do material [108]. A representação esquemática da célula unitária do titanato de magnésio pode ser visualizada na figura 2.8.

O MTO é bastante estudado como capacitor cerâmico e ressonador devido a sua elevada estabilidade térmica em altas frequências (faixa de frequências de micro-ondas, em torno de 2,45 GHz) e baixa perda dielétrica (inferiores a 0,01). Com um *band-gap* na faixa de 3,4 a 3,7 eV, a sua utilização como material catalítico também vem sendo explorada nas reações de fotólise de água e produção de hidrogênio verde. A utilização de titanatos em geral como catalisadores é bastante favorecida pelo fato de o titânio apresentar diferentes estados de oxidação, denotando ainda um caráter ácido, o que favorece fortemente a ativação de grupos carbonila (C=O). Ainda, a adição de metais dos grupos 1A e 2A da tabela periódica à composição do óxido de titânio confere um caráter mais básico e maior estabilidade estrutural ao catalisador, melhorando sua atividade catalítica e vida-útil após vários ciclos de conversão catalítica [109].

O titanato de magnésio também apresenta algumas características que favorecem sua aplicação como material catalisador por diversas razões: maior facilidade na transferência de elétrons de sua superfície para as moléculas de gás adsorvidas, tendo em vista que eles necessitam de menor energia para serem promovidos da banda de valência para a banda de condução; maior estabilidade do catalisador, pois, com excesso de elétrons excitados, a oxidação do material é prevenida, favorecendo a vida útil do mesmo; e aumento da eficiência energética do processo catalítico, pois é necessário menos energia para transferir elétrons do material para as moléculas de gás a serem convertidas.

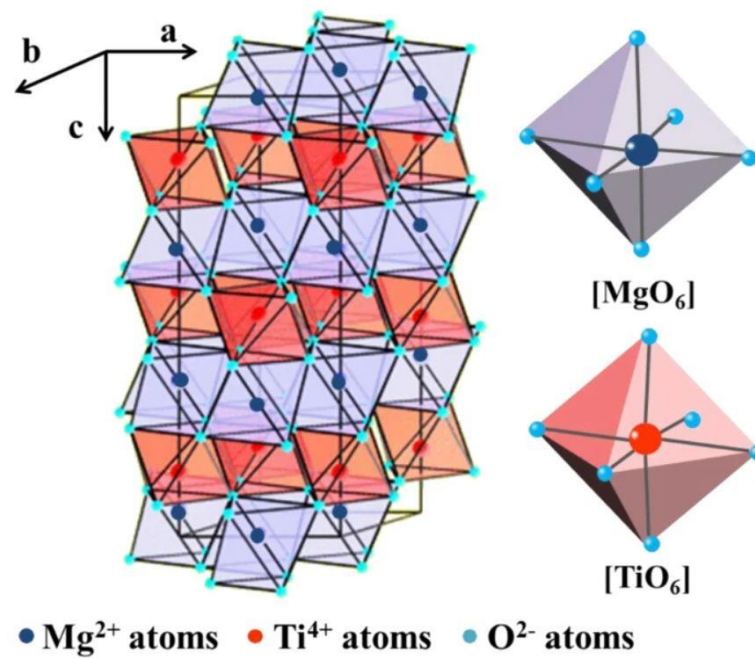


Figura 2.8: Representação esquemática da célula unitária do MTO. Adaptado de: Wang e Yan, 2021 [108].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente capítulo detalha os procedimentos experimentais adotados em todos os passos desenvolvidos para produzir os materiais e atingir os resultados almejados desta tese. Os procedimentos experimentais consistem em: preparo da barbotina para produção de cerâmicas macroporosas bioinspiradas fabricadas pelo método da réplica utilizando esponjas vegetais como *template* (esponja molde) e sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas; síntese convencional e assistida por micro-ondas dos materiais catalíticos depositados na superfície das esponjas cerâmicas bioinspiradas; ensaios sob ação de plasma de argônio ou nitrogênio para aferição da resistência e integridade desses materiais sob ação de plasma gerados por micro-ondas; e técnicas de caracterização utilizadas para avaliar todas as devidas propriedades necessárias para a melhor compreensão dos resultados obtidos. Como etapa adicional para compreender os efeitos do plasma por micro-ondas e das próprias micro-ondas nos materiais catalíticos, os pós sintetizados foram conformados na forma de pastilhas cilíndricas, sinterizados convencionalmente e por micro-ondas e caracterizados antes e após a introdução no plasma. Todos os procedimentos são detalhados a seguir.

As esponjas macroporosas apresentam uma elevada razão de área superficial por volume quando comparadas ao preenchimento por esferas cerâmicas (ou do inglês, "*beads*"), que são o preenchimento mais comum utilizado nos reatores de reações de catálise plasmônica. Adotou-se esse tipo de morfologia pois espera-se que ela contribua positivamente na eficiência e na taxa de conversão de gases, visto que uma maior área superficial contendo o material catalisador da reação estará em contato com as moléculas do gás a ser convertido (pois a reação de conversão ocorre na superfície do catalisador), além do fato do plasma disponibilizar uma maior quantidade de espécies ativas presentes em sua superfície.

3.1 Preparação da barbotina e fabricação das esponjas cerâmicas bioinspiradas

Na etapa de produção das esponjas macroporosas bioinspiradas, optou-se pelo óxido de alumínio (alumina, Al_2O_3) como material. Utilizou-se alumina calcinada (CT3000 SG, Almatis, pureza 99,8%, $D_{50}=0,55 \mu\text{m}$) contendo baixo teor de carbonato de sódio (soda) e baixo teor de impurezas, inferiores a 0,08% de Na_2O e 0,14% (MgO , Fe_2O_3 , SiO_2 e CaO somados).

Dispersou-se a alumina em água deionizada, com teor de sólidos de 80%, empregando 1% de poliacrilato de amônio (PAA, LIOSPERSE 511, Miracema Nuodex, de massa molecular 500 g/mol e concentração de aproximadamente 50% em massa) como agente defloculante. O PAA é um polímero formado a partir da reação de neutralização do ácido poliacrílico com hidróxido de amônio, e possui características eletro-estéricas devido aos grupos funcionais carboxílicos e aminas presentes em sua cadeia, que interagem bem com óxidos de metais de transição promovendo boa dispersão destes e evitando formação de aglomerados na barbotina. O PAA, ao ser adicionado na suspensão aquosa, é adsorvido na superfície das partículas de alumina, formando uma barreira de impedimento estérico, além de alterar toda a camada eletrostática, resultando numa repulsão muito eficiente. Após formada uma barbotina, manteve-se sob constante agitação com misturador mecânico por aproximadamente 5 minutos.

Para o controle reológico da barbotina, utilizou-se goma xantana comercial como agente espessante, que favorece a adesão da barbotina na estrutura da esponja molde. A quantidade de goma xantana adicionada foi de 0,1% da massa de sólidos. Vários testes foram feitos para determinar a quantidade ideal de espessante que conferisse a melhor adesão da barbotina ao *template*. Tanto a goma xantana quanto o PAA também apresentam propriedades ligantes, o que confere resistência à verde para a peça conformada. Após o preparo, a barbotina foi mantida sob agitação mecânica para homogeneização. Utilizou-se esponjas vegetais da planta *Luffa sp.* (figura 3.1) como molde para deposição da barbotina. As esponjas *in natura* foram cortadas nos tamanhos desejados (pequenos cilindros com diâmetro de aproximadamente 15mm) e mantidas sob atmosfera saturada em vapor de água durante 24h para

terem sua superfície umedecida, com intuito de promover a adesão da barbotina nas esponjas de forma mais homogênea.



Figura 3.1: Planta Luffa sp. (esquerda) e esponjas vegetais (direita). Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Bucha_%28planta%29.

Para deposição da barbotina nas esponjas, seguiu-se o método da réplica, proposto pela patente depositada por Schwartwalder e Somers [16]. O fluxograma para obtenção das peças com os passos desse método pode ser visualizado na figura 3.2.

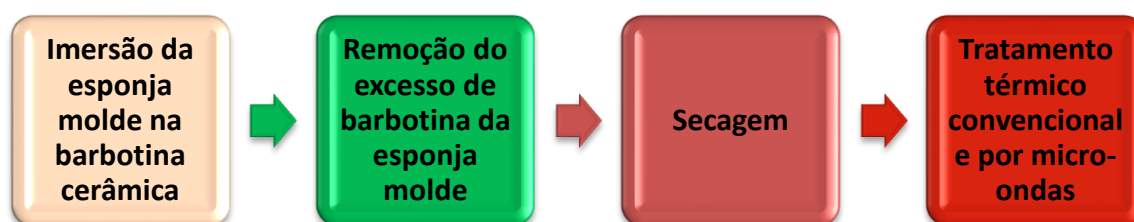


Figura 3.2: Diagrama de blocos do processo de preparação das esponjas macroporosas pelo método da réplica. Adaptado de Schwartwalder e Somers, 1961 [16].

No método da réplica, normalmente a esponja molde utilizada como molde é uma esponja de poliuretano, que é um material sintético e que pode gerar resíduos tóxicos durante a sua decomposição térmica, tais como: monóxido de carbono, óxido nitroso, hidrocarbonetos cíclicos de difícil dissociação e até isocianatos dependendo da composição específica da esponja. A figura 3.3a é uma imagem do revestimento poroso de um forno de micro-ondas que ilustra os resíduos deixados pela decomposição de apenas uma esponja de poliuretano de aproximadamente 4 cm de diâmetro. Já a figura 3.3b ilustra a peça cerâmica obtida a partir da esponja vegetal. Percebe-se claramente a ausência de resíduos na esponja natural processada nas mesmas condições da esponja de poliuretano.

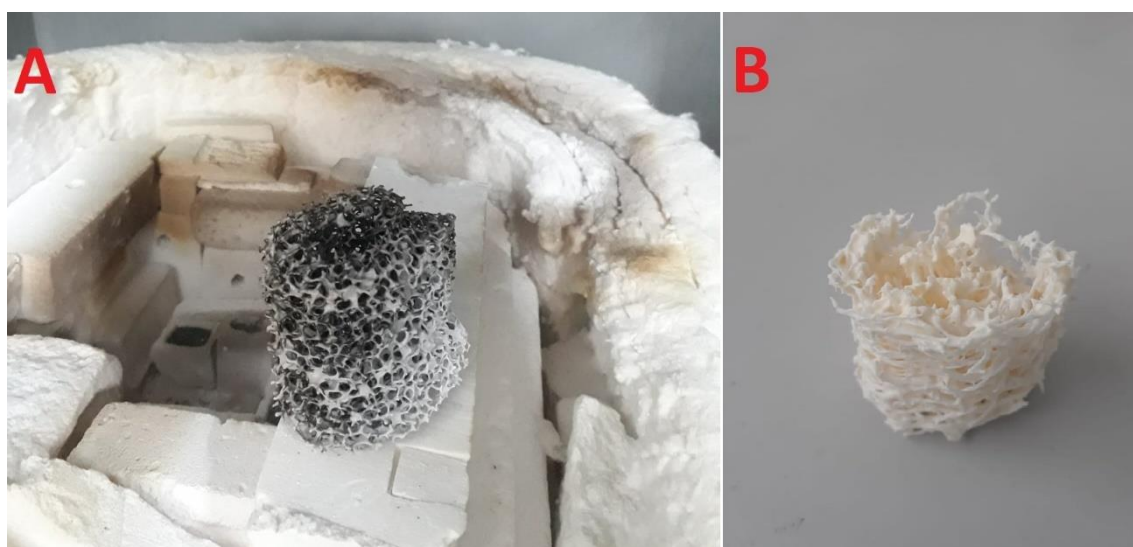


Figura 3.3: A) Peça cerâmica obtida a partir da esponja de poliuretano; B) Peça cerâmica obtida a partir da esponja vegetal.

Em seguida, após a imersão das esponjas na barbotina, cuidadosamente espremeu-se estas para remoção do excesso de barbotina nos filamentos da esponja molde. No processo de secagem da esponja com a barbotina depositada, deixou-se as amostras recobertas em repouso sob temperatura ambiente em ambiente fechado durante um período de 24h. Após secas, levou-se as amostras para um forno (Thermo Scientific Lindberg-Blue M) seguindo o tratamento térmico descrito: aquecimento da temperatura ambiente até 350 °C

por 1h, com taxa de 1 °C/min; aquecimento de 350 a 500 °C por 1h, com taxa de 3 °C/min; aquecimento até a temperatura de sinterização em 1600 °C por 2h com taxa de 5 °C/min, seguido de resfriamento até a temperatura ambiente com o forno desligado. Também realizou-se o tratamento térmico das amostras em forno micro-ondas (Cober Electronics MS6K), seguindo o tratamento térmico descrito: aquecimento da temperatura ambiente até 350 °C por 10 minutos, com taxa de 50 °C/min; aquecimento de 350 a 500 °C por 10 minutos, com taxa de 50 °C/min; aquecimento de 500 a 1100 °C sem tempo de patamar com taxa de 50 °C/min; aquecimento até a temperatura de sinterização em 1500, 1550 e 1600 °C por 15, 20 ou 25 minutos com taxa de 20 °C/min, seguido de resfriamento até a temperatura ambiente com o forno desligado. As curvas de sinterização convencional e assistida por micro-ondas são retratadas na figura 3.4. Ressalta-se que não se considerou nestas curvas o resfriamento, que foi ao natural em função da capacidade calorífica de cada um dos fornos. O resfriamento no forno de micro-ondas foi consideravelmente mais rápido devido à necessidade de volumes muito inferiores de refratários e isolantes. O aquecimento por micro-ondas é direto e normalmente volumétrico, e não enfrenta o problema de inércia térmica de uma transferência de calor convencional. As peças foram retiradas do forno de micro-ondas em aproximadamente 40 minutos após o fim do aquecimento e patamar.

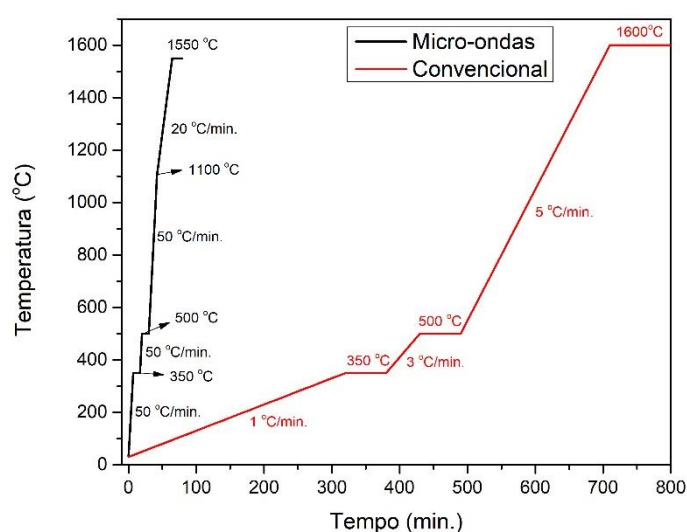


Figura 3.4: Curvas de aquecimento das peças bioinspiradas de alumina na sinterização convencional e assistida por micro-ondas.

Após sinterizadas, armazenou-se as amostras para posterior deposição dos materiais catalíticos e separou-se algumas destas amostras produzidas para análise quanto à sua densidade relativa utilizando-se o método baseado no princípio de Arquimedes. Para este cálculo, as amostras bioinspiradas sinterizadas foram imersas em água destilada e fervidas durante 1h e deixadas em água a resfriar em recipiente selado a vácuo durante 24h, segundo a norma ASTM C373-88 [180]. Após esse período, foram pesadas em balança analítica adaptada para medidas de PADA (porosidade aparente e densidade aparente), onde registrou-se sua massa úmida (M_u) e sua massa imersa em água (M_i). A densidade aparente (D_a) e a porosidade aparente (P_a) foram calculadas utilizando-se as equações 3.1 e 3.2, respectivamente:

$$D_a = \frac{M_s}{M_u - M_i} \times \rho_L \quad (3.1)$$

$$P_a = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \quad (3.2)$$

Onde M_s é a massa seca da amostra pesada antes do processo de imersão destas em água e ρ_L a densidade do líquido no qual as amostras foram imersas para medida de massa úmida e massa imersa (água, nesse caso). Adicionalmente, a densidade relativa (D_r) das amostras foi calculada utilizando-se a densidade teórica (D_t) da alumina, cujo valor adotado foi de 3,98 g/cm³, utilizando-se a equação 3.3:

$$D_r = \frac{D_a}{D_t} \times 100 \quad (3.3)$$

Utilizando-se as medidas dimensionais das amostras (altura e diâmetro interno e externo), empregou-se a equação 3.4 para obtenção da retração linear das amostras. Ademais, as amostras foram analisadas quanto a sua microestrutura por microscopia eletrônica de varredura e tiveram sua permeabilidade a água avaliada.

$$R_l = \frac{D_i - D_f}{D_i} \times 100 \quad (3.4)$$

onde D_i é a dimensão inicial e D_f é a dimensão final da amostra após sinterização.

3.2 Síntese dos óxidos catalisadores para deposição nos substratos e prensagem de pastilhas

Na etapa de síntese dos óxidos utilizados como catalisadores, produziu-se as seguintes composições: titanato de bário (BTO, BaTiO_3), titanato de estrôncio (STO, SrTiO_3), titanato de bário-estrôncio (BST, $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$) e titanato de magnésio (MTO, MgTiO_3). Os reagentes que foram utilizados na síntese são descritos na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Relação de reagentes utilizados na síntese dos materiais catalíticos.

Reagente	Fórmula química	Fabricante	Pureza (%)
Nitrato de magnésio	MgNO_3	Merck	99,0
Nitrato de bário	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Sigma-Aldrich	99,0
Nitrato de estrôncio	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Sigma-Aldrich	99,0
Tetrabutóxido de titânio	$\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$	Sigma-Aldrich	97,0
Hidróxido de amônio	NH_4OH	Synth	27,0*
Ácido nítrico	HNO_3	Merck	65,0*
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Merck	99,5*
Ácido cítrico anidro	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Éxodo Científica	99,0
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Éxodo Científica	95,0*

* Concentração

O método utilizado para a síntese desses compostos é o método baseado em precursores poliméricos, ou também conhecido como método Pechini [181, 182]. Inicialmente, dissolveu-se os reagentes precursores dos cátions em uma solução de água destilada e adicionou-se ácido nítrico para obter uma solução com concentração 0,5 mol/L (quando necessário) para auxiliar na dissolução de determinados sais, exceto o tetrabutóxido de titânio, que foi dissolvido em etanol para evitar a precipitação de óxido de titânio por hidratação do reagente durante

o processo de síntese. Após preparadas as soluções contendo os cátions, misturou-se em outro recipiente ácido cítrico anidro e etileno glicol, mantendo-se essa mistura sob constante agitação em agitador magnético aquecido a 70 °C até completa dissolução do ácido cítrico. Em seguida, adicionou-se a solução contendo os cátions à mistura de ácido cítrico e etileno glicol, mantendo-se essa mistura sob agitação a 70 °C até completa homogeneização. Para controle do pH da solução em questão, realizou-se a titulação de hidróxido de amônio na solução até que se atingisse pH equivalente a 9 (utilizou-se uma quantidade aproximada de hidróxido de amônio de 20 a 30 mL, dependendo da composição). Após atingido o pH desejado, manteve-se a solução sob agitação aquecida a 70 °C durante 4h. Após formada a solução precursora dos óxidos, aumentou-se a temperatura para secar a solução até atingir-se o ponto que permitisse a deposição de uma camada da solução no substrato de alumina bioinspirado preparado na seção anterior. Nesta etapa, separou-se parte da solução para tratamento térmico a fim de obter-se os pós dos óxidos para posterior caracterização estrutural por difração de raios X (Bruker D8 Advance ECO, radiação $\text{CuK}\alpha$), procedendo-se o refinamento de Rietveld utilizando o software GSAS-II. Também determinou-se os *band-gaps* óticos por espectroscopia de reflectância difusa (Thermo Scientific Evolution 300), e avaliou-se a morfologia e estrutura do pó por microscopia eletrônica de varredura (Philips XL-30 FEG) e transmissão (FEI Tecnai G² F20).

O processo de tratamento térmico dos pós produzidos seguiu-se por aquecimento convencional em mufla elétrica (EDG 3P-S): aquecimento da temperatura ambiente até 220 °C por 1h (para que houvesse a decomposição do polímero precursor) com taxa de aquecimento de 1 °C/min; aquecimento até a temperatura de calcinação do material por 2h com taxa de aquecimento de 5 °C/min. Também realizou-se o tratamento térmico dos compostos em forno micro-ondas: aquecimento até a temperatura de calcinação do material por 15 minutos com taxa de aquecimento de 50 °C/min. Cada material foi calcinado em três patamares de temperatura a fim de encontrar-se a temperatura mínima de cristalização do material onde este apresentasse apenas a fase principal pura

(sem a presença de fases secundárias indesejadas). A tabela 3.2 apresenta as temperaturas de calcinação dos compostos produzidos:

Tabela 3.2: Temperaturas de calcinação dos óxidos sintetizados.

Composição	Temperaturas de calcinação (°C)
BaTiO ₃	750, 800 e 850
SrTiO ₃	850, 900 e 950
(Ba _{0,5} Sr _{0,5})TiO ₃	850, 900 e 950
MgTiO ₃	650, 700 e 750

Nos parágrafos que seguem é descrito o processo de deposição nos substratos de alumina macroporosas já preparadas e preparação dos materiais utilizados. O processo inclui a deposição da solução precursora dos óxidos catalisadores no substrato e posterior tratamento térmico realizado (idêntico ao tratamento térmico realizado para calcinação dos óxidos em mufla descrito anteriormente).

Após atingir a viscosidade necessária da solução precursora, aguardou-se o resfriamento à temperatura ambiente dessa solução. Para preparação do substrato, realizou-se o pré-aquecimento deste em mufla à temperatura de 100 °C durante 15 minutos. Depois de pré-aquecido, utilizando-se uma pinça realizou-se cuidadosa e lentamente a imersão seguida do soerguimento do substrato (tentando-se ao máximo manter velocidades de subida e descida constantes) de alumina aquecido na solução precursora, a fim de garantir a formação de uma fina camada de solução na superfície da estrutura bioinspirada do substrato. Após depositada essa camada, levou-se o substrato novamente à mufla aquecida a 100 °C, onde esse substrato permaneceu por mais 15 minutos antes da próxima deposição. Repetiu-se esse processo 3 vezes para cada amostra. Após finalizar a deposição da terceira camada no substrato, realizou-se o tratamento térmico das amostras como já descrito.

As amostras de substrato contendo os óxidos depositados foram tratadas por plasma de argônio gerados por micro-ondas, a fim de verificar o efeito da ablação por plasma nos recobrimentos para melhor entendimento desta complexa interação de plasma com materiais catalíticos. Para compreender esse efeito, as amostras de substrato com óxidos depositados não tratadas e tratadas

com plasma por 2 e 20 minutos foram analisadas, comparando-se seus resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura (Philips XL-30 FEG) para verificar sua microestrutura, a interface de contato do recobrimento e do substrato e por fim avaliar a estabilidade do recobrimento pós tratamento com plasma de Argônio.

Por último, com os pós resultantes da síntese convencional, realizou-se a prensagem uniaxial a frio mantendo-se por 1 minuto a 0,5 tonelada-força para conformação de pastilhas cilíndricas do material, com diâmetro de 5 mm. Utilizou-se aproximadamente 0,1g de material para conformação de cada pastilha e não foi necessário utilizar nenhum aditivo de processamento nesta etapa. As pastilhas prensadas uniaxialmente foram sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas. Para a sinterização convencional utilizou-se forno elétrico (Thermo Scientific Lindberg/Blue M), seguindo o tratamento térmico descrito: aquecimento até 1250 ou 1300 °C (a depender da composição) por 3h, com taxa de 5 °C/min, seguido de resfriamento até a temperatura ambiente com o forno desligado. Para a sinterização assistida por micro-ondas, utilizou-se micro-ondas multimodal (Cober Electronics MS6K), seguindo o tratamento térmico descrito: aquecimento até 1100 °C sem tempo de patamar, com taxa de 50 °C/min; aquecimento de 1100 °C até a temperatura de sinterização em 1250 ou 1300 °C por 15 minutos com taxa de 20 °C/min, seguido de resfriamento até a temperatura ambiente. As curvas de sinterização convencional e assistida por micro-ondas das pastilhas prensadas podem ser visualizadas na figura 3.5:

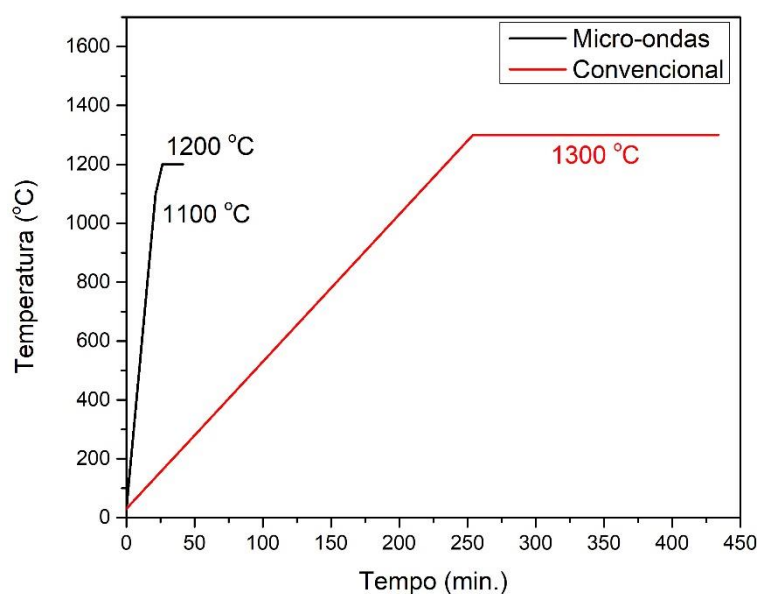


Figura 3.5: Curvas de aquecimento das pastilhas na sinterização convencional e assistida por micro-ondas.

Após sinterizadas, separou-se as pastilhas em três grupos de amostras, onde um grupo foi separado para deposição de eletrodo com tinta de prata seguido da cura a temperatura ambiente por pelo menos 72h para posterior análise de propriedade elétricas, e os outros dois grupos foram separados para o tratamento com plasma de argônio ou nitrogênio gerados por micro-ondas durante 2 minutos. Das amostras sinterizadas também se separou uma alíquota de pastilhas de cada composição e condição de sinterização para avaliação da densidade pelo método baseado no princípio de Arquimedes, seguindo o mesmo roteiro de preparação que foi utilizado para avaliação da densidade das amostras bioinspiradas sinterizadas na primeira seção deste capítulo.

3.3 Testes de interação dos materiais produzidos com plasma de argônio ou nitrogênio gerados por micro-ondas

Nesta seção, descreve-se os dois tipos de testes com plasma realizados nas amostras produzidas. O primeiro, descreve os testes de resistência a ablação por plasma de argônio realizados nas amostras bioinspiradas recobertas com os óxidos catalisadores, e o segundo descreve os testes com plasma de

argônio ou nitrogênio realizados nas pastilhas sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas.

Na etapa de testes de resistência à abrasão por plasma de argônio em micro-ondas multi-modal utilizou-se as amostras bioinspiradas de alumina com os óxidos catalisadores depositados que foram produzidas na seção anterior. Esses testes foram realizados em forno micro-ondas multi-modal utilizando-se a configuração que é retratada na figura 3.6. Nessa configuração, o tubo de alumina-mulita funciona como uma “camisa” para o tubo de quartzo, isolando-o do ambiente da cavidade do forno que se encontra em temperatura ambiente, a fim de evitar falhas por choque térmico do tubo de quartzo. O plasma é formado por toda a extensão do tubo de quartzo que se encontra no interior da cavidade do forno micro-ondas, pois onde houver incidência de micro-ondas nessa extensão do tubo haverá a formação de plasma. A fim de verificar a temperatura do plasma gerado, utilizou-se um pirômetro (RAYTEK Marathon series MA2SC) focalizado no interior do tubo de quartzo enquanto o plasma estava sendo gerado, e a temperatura média do plasma encontrou-se na faixa de 450 a 470 °C.

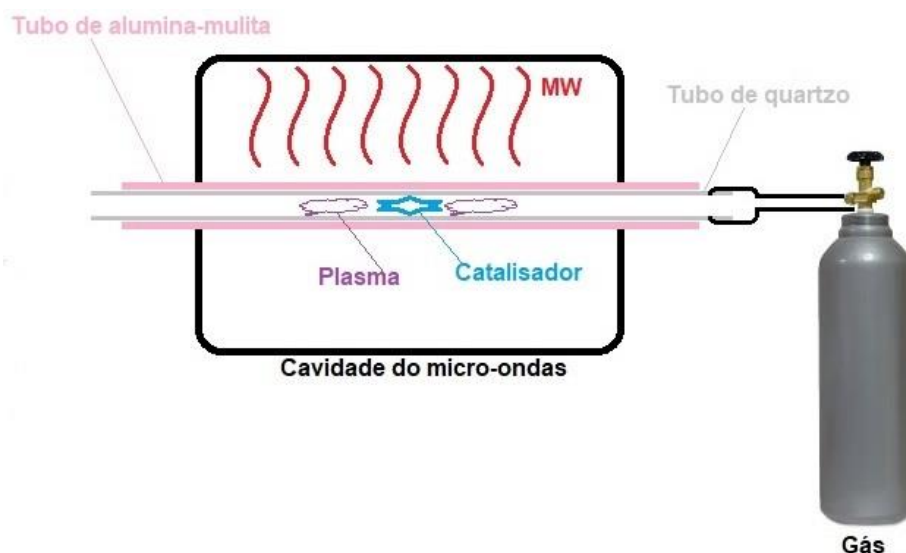


Figura 3.6: Esquema ilustrado da configuração do micro-ondas multi-modal utilizada nos testes de resistência a abrasão por plasma de argônio.

O gás utilizado para gerar o plasma nessas condições foi o argônio. Inicialmente, realizou-se testes com diversas potências e diferentes níveis de

fluxo de gás para compreender o processo da geração de plasma de argônio nessas condições. A intenção era conseguir sustentar o plasma de argônio de maneira estável no interior do tubo de quartzo utilizando-se a menor potência e menor fluxo de gás que permitisse atingir esse objetivo durante toda a duração do experimento de cada amostra (com tempo máximo de 20 minutos). Após diversos testes, foi possível inferir que a potência mínima necessária para sustentar o plasma foi de 1,5 kW; e o fluxo de argônio de 2 L/min.

Para os testes de resistência a ablação por plasma de argônio, inseriu-se as amostras bioinspiradas produzidas no interior tubo de quartzo, posicionando-as na parte central do tubo. Para a ignição inicial do plasma, foi necessário utilizar um material gerador de fagulhas, e utilizou-se grafite em pó para esse fim. Prosseguiu-se com as amostras bioinspiradas sem recobrimento e recobertas com cada composição de óxidos catalisadores sintetizados. O tempo de duração destes testes foi de 2 e 20 minutos. Para avaliar o efeito da ablação por plasma nas amostras produzidas, caracterizou-se a microestrutura e a superfície dessas por microscopia eletrônica de varredura antes e após os testes dentro do plasma de argônio.

Para as amostras que foram prensadas na forma de pastilhas e sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas, também se realizou os testes de interação com plasma. Para essas amostras foram utilizados dois tipos de plasma: plasma de argônio ou plasma de nitrogênio. Esses testes em amostras sinterizadas foram realizados a fim de compreender não apenas a interação desses catalisadores na forma de pó, mas também na forma de amostras consolidadas com o plasma e verificar se elas apresentariam comportamentos distintos ou semelhantes das amostras depositadas sobre a superfície de um suporte. Para a geração do plasma de nitrogênio a potência utilizada foi de 1,8 kW, e o fluxo de gás utilizado de 1 L/min. Além disso, para a geração de fagulhas necessárias para início do plasma, também foi trocado o material utilizado, passando a empregar para esse plasma pequenas limalhas de latão posicionadas dentro do tubo, visto que não era possível iniciar o plasma utilizando-se grafite em pó como gerador de fagulhas.

3.4 Caracterizações

3.4.1 Difração de raios X

Para a caracterização da estrutura cristalina e fases presentes nos pós dos óxidos sintetizados nesta tese, utilizou-se a técnica de difração de raios X (DRX) em pó. O equipamento utilizado na caracterização foi o Bruker D8 Advance ECO, utilizado com radiação de $\text{CuK}\alpha$. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE-UFSCar). A partir dos dados provenientes da análise, foi possível gerar os difratogramas das amostras, que foram processados, realizando-se a indexação dos planos e perfis de difração correspondente a cada uma das composições produzidas a partir de padrões de difração (fichas cristalográficas) JCPDS encontrados em bases de dados cristalográficas.

Além disso, os difratogramas obtidos foram refinados através da técnica de refinamento de Rietveld, realizada utilizando-se o software GSAS-II. Para esse refinamento, os padrões de difração teóricos utilizados foram buscados na base de dados COD (*Crystallographic Open Database*). Com os dados dos difratogramas refinados, foi possível calcular os parâmetros de rede dos materiais sintetizados de forma mais precisa, excluindo-se erros operacionais, de equipamento e da amostra.

A fim de comparação, os parâmetros de rede dos titanatos sintetizados e analisados por DRX foram calculados utilizando-se a distância interplanar que pode ser obtida pela Lei de Bragg (equação 3.5), onde para o sistema cúbico utilizou-se a equação 3.6 e para o sistema hexagonal utilizou-se a equação 3.7 para calcular-se os parâmetros de rede referentes a cada estrutura cristalina. Apesar do titanato de magnésio pertencer ao sistema cristalino romboédrico, o arranjo compacto transformado de sua estrutura cristalina é organizado na forma hexagonal, o que permite utilizar essa relação para o cálculo de seus parâmetros de rede.

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (3.5)$$

Onde d_{hkl} é a distância interplanar, λ é o comprimento de onda da radiação CuK α utilizada na difração de raios X (nesse caso, 0,154nm), e θ o ângulo de difração corresponde ao plano analisado.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{a}{\sqrt{(h^2+k^2+l^2)}} \quad (3.6)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \cdot \left(\frac{h^2+h.k+k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.7)$$

Onde “ a ” e “ c ” são os parâmetros de rede da estrutura cristalina e h , k e l os índices dos planos de difração correspondentes.

Os tamanhos de cristalito do material foram calculados utilizando o método de Scherrer e o método de Williamson-Hall. Ambos os métodos permitem a obtenção do tamanho de cristalito do material, porém o método de Williamson-Hall leva em consideração o efeito conjunto que o tamanho de cristalito e que a microdeformação dos cristais causa no alargamento de picos presentes nos difratogramas resultantes da análise de DRX.

O método de Scherrer utiliza a equação 3.8 para o cálculo do tamanho de cristalito (D):

$$D = \frac{k.\lambda}{\beta.\cos\theta} \quad (3.8)$$

Onde k é um fator de forma da partícula do material geralmente utilizado como 0,9 que é um valor aproximado para partículas esféricas e β é a largura a meia altura do pico de difração em radianos (chamado de FWHM, do inglês *Full Width at Half Maximum*).

O método de Williamson-Hall para o cálculo do tamanho de cristalito e microdeformação utiliza a equação 3.9, onde D_{WH} é o tamanho de cristalito e ϵ é a microdeformação.

$$\beta.\cos\theta = \frac{0,9\lambda}{D_{WH}} + 4\epsilon.\sen\theta \quad (3.9)$$

Para a determinação dos valores de tamanho de cristalito e microdeformação utilizando-se esse método, é preciso aplicar a equação 3.9 para todos (ou boa parte) os picos de difração do material, onde a partir dos valores obtidos através da equação, é possível plotar os valores em uma curva $4.\text{sen}\theta \times \beta.\text{cos}\theta$.

3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada nesta tese com intuito de se verificar diversos aspectos das amostras aqui produzidas. O microscópio utilizado foi o Philip XL-30 FEG, do Laboratório de Caracterização Estrutural da UFSCar (LCE) tanto para as amostras bioinspiradas de alumina sinterizadas, verificando e comparando o efeito da sinterização assistida por micro-ondas em relação à sinterização convencional, quanto para as amostras na forma de pó dos óxidos catalisadores sintetizados, avaliando-se a morfologia do pó e finalmente estimando o tamanho médio de partícula do material produzido. As amostras bioinspiradas depositadas com os óxidos catalisadores que não foram submetidas e as que foram submetidas ao tratamento com plasma de argônio gerado por micro-ondas, também foram analisadas por MEV.

Já nas amostras dos óxidos catalisadores que foram prensadas e sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas, a técnica de MEV foi utilizada para avaliar a microestrutura da superfície polida e de fratura do material sinterizado, comparando-se o efeito da técnica de sinterização empregada, avaliando-se o tamanho médio de grãos do material. Esse tamanho médio de grão foi calculado através da análise das imagens de microscopia utilizando-se o software ImageJ, empregando uma funcionalidade do software que permite medir um determinado segmento desenhado na imagem. Realizando-se a medida da escala da imagem e dos grãos com essa funcionalidade, através de uma regra de três simples estimou-se o tamanho dos grãos da amostra, onde pelo menos 50 grãos de cada amostra foram medidos. Em seguida, realizou-se a distribuição do tamanho médio de grão na forma de histograma, onde através do ajuste utilizando-se uma função do tipo LogNormal foi possível calcular o

tamanho médio de grão das amostras e gerar uma curva de distribuição do tamanho desses grãos.

Além disso, nas amostras que foram sinterizadas e tratadas com plasma de argônio ou nitrogênio, avaliou-se o efeito desse tratamento na superfície tratada, a fim de verificar a estabilidade dessas amostras sinterizadas sob ação de diferentes tipos de plasma, além de compará-las às amostras processadas nas mesmas condições e que não foram tratadas por plasma.

3.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada nesta tese para verificar os aspectos microscópicos estruturais das amostras de BTO, STO e MTO calcinadas por micro-ondas, avaliando-as com relação ao seu tamanho de partícula, sua homogeneidade composicional e com relação à sua estrutura e organização atômica. Para preparar as amostras, uma quantidade ínfima de pó dos materiais foi dispersada em álcool isopropílico e submetida a ultrassom durante 5 minutos para garantir boa dispersão das partículas. Uma pequena gota dessa suspensão foi utilizada para deposição das partículas.

Fez-se o uso das técnicas HAADF (*High angle anular dark field*), HRTEM (*High resolution transmission electron microscope*) e EDS (*Energy dispersive X ray spectroscopy*) para poder avaliar o material e validar as afirmações realizadas utilizando-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura. O microscópio utilizado foi o FEI Tecnai G² F20, um MET FEG que opera a 200 kV, do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da UFSCar.

3.4.4 Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Visível

Algumas das características mais importantes quando se pensa na aplicabilidade e seletividade de um óxido catalisador são a largura de banda (ou *band-gap*) e a posição das bandas de valência e condução do material. Para poder caracterizar o *band-gap* dos materiais sintetizados, utilizou-se a técnica de espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Visível. Essa técnica permite entender a interação do material com radiação em comprimentos de onda específicos (comprimentos de onda do ultra-violeta e da luz visível, nesse

caso), e através dessa interação quantificar a reflexão ou absorção dessa radiação no material, fornecendo assim informações sobre as propriedades relacionadas a esses efeitos.

O resultado da análise é dado em porcentagem (%) de reflexão da luz incidida na amostra em função da variação do comprimento de onda. Para que seja possível obter o valor de *band-gap* das amostras analisadas, é preciso realizar alguns cálculos envolvendo esses valores resultantes da análise. O primeiro passo é converter o comprimento de onda (λ) em energia (E), que pode ser convertida utilizando-se a relação de Planck (equação 3.10):

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (3.10)$$

Onde c é a velocidade da luz e h é a constante de Planck.

Em seguida, utiliza-se a função de Kubelka-Munk (equação 3.11) para expressar a relação da reflectância difusa no material com o coeficiente de absorção e espalhamento da radiação no material:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (3.11)$$

Da equação, R é a reflectância do material, o termo $(1-R)^2$ representa o coeficiente de absorção e o termo $2R$ representa o coeficiente de espalhamento da radiação no material.

Após obter a função de Kubelka-Munk, é possível através da relação de Tauc (equação 3.12) relacionar o *band-gap* (E_g) do material com a função calculada anteriormente:

$$[F(R) \cdot h \cdot \nu]^n = A(h \cdot \nu - E_g) \quad (3.12)$$

n depende do tipo de transição eletrônica permitida para o material sendo adotado 0,5 para transições diretas permitidas e 2 para transições indiretas permitidas, e A é uma constante de proporcionalidade.

Por essa relação, é possível plotar uma curva de $h.v \times [F(R).h.v]^n$, onde ao extrapolar a região de linearidade da curva para o valor de $[F(R).h.v]^n=0$ é possível extrair o valor de *band-gap* do material.

3.4.5 Espectroscopia de impedância

A análise de espectroscopia de impedância foi utilizada para compreender o comportamento dielétrico das amostras produzidas nesta tese. Foram avaliadas antes e depois do tratamento com plasma, comparando-se o comportamento das amostras e verificando-se o efeito do tratamento com plasma de argônio ou plasma de nitrogênio gerados por micro-ondas nas propriedades desses materiais. O equipamento utilizado na análise foi o analisador de impedância Keysight Technologies, modelo E4990A. Para preparação das amostras, após prensadas e sinterizadas, foram depositados eletrodos de prata na superfície dessas pastilhas, onde após a deposição foram necessárias 72h para cura dos eletrodos à temperatura ambiente. As amostras foram avaliadas utilizando um circuito do tipo RLC em paralelo para ajuste da análise.

Nessa análise, o equipamento fornece os dados da variação do módulo da impedância, $|Z|$, e ângulo de fase, θ_z , em função da variação de frequência. O intervalo de frequência avaliado foi de 20 Hz a 10 MHz, com passo de 50 KHz. Através desses dados é possível obter os valores da componente real da impedância (Z') e da componente imaginária da impedância (Z''). Com esses dados, foi possível gerar os diagramas de Nyquist dessas amostras, que apresentam o comportamento de $Z' \times Z''$, permitindo avaliar o comportamento elétrico do material na faixa de frequências analisada. Além disso, também foi possível entender o comportamento do módulo da impedância em função da variação da frequência e avaliar propriedades do material como a frequência de relaxação destes materiais.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seção a seguir descreve os resultados obtidos pelo desenvolvimento e execução dos experimentos descritos na seção anterior (materiais e métodos) e verificados através das análises realizadas, assim como também apresenta as discussões pertinentes acerca dos resultados obtidos. Os resultados aqui abordados são referentes à sinterização convencional e assistida por micro-ondas dos substratos bioinspirados de alumina, à síntese dos óxidos catalisadores pelo método baseado em Pechini convencional e assistido por micro-ondas e também aos testes sob ação de plasma realizados com os óxidos sintetizados e sinterizados em plasma de argônio ou nitrogênio gerado por micro-ondas.

4.1 Sinterização convencional e assistida por micro-ondas dos substratos bioinspirados de alumina

4.1.1 Avaliação microestrutural, de densidade e de porosidade

As amostras bioinspiradas de alumina produzidas pelo método da réplica foram sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas, de forma a tentar otimizar o gasto energético despendido no processo de sinterização desse material. Normalmente a sinterização assistida por micro-ondas permite a obtenção de peças cerâmicas densas (e muitas vezes com propriedades melhoradas) e com gastos energéticos consideravelmente reduzidos comparada à sinterização convencional, por exemplo. Dessa forma, os resultados aqui comparados visam evidenciar a utilização dessa técnica a fim de justificá-la para utilização na sinterização de materiais cerâmicos.

Após sinterizadas, avaliou-se a densidade e a retração linear das amostras, comparando as amostras sinterizadas convencionalmente a 1600 °C por 2h com as sinterizadas por micro-ondas a 1550 e 1600 °C. A tabela 1 denota os valores de densidade relativa e retração linear dessas amostras. A notação Conv. é utilizada para identificar as amostras sinterizadas convencionalmente e MW para as amostras sinterizadas em micro-ondas.

Analisando-se a tabela 4.1, é possível observar uma tendência de aumento de densidade e retração linear das amostras sinterizadas com o aumento da temperatura de sinterização e aumento do tempo de patamar, simultaneamente. Essa tendência era prevista, visto que no processo de sinterização naturalmente espera-se que ocorra a retração linear/volumétrica com conseqüente diminuição da porosidade da amostra e aumento da sua densidade. Entretanto, nota-se que existe uma queda na densidade relativa e aumento da porosidade aparente das amostras sinterizadas em micro-ondas a 1600 °C com tempos de patamar de 20 e 25 minutos comparadas à de 15 minutos. Provavelmente isso se deu devido a um fenômeno que pode favorecer excessivamente o crescimento de alguns grãos, contribuindo para a não eliminação da porosidade intergranular e tornando os grãos não uniformes [110], podendo ainda apresentarem uma texturização na sua superfície (figura 4.1).

Tabela 4.1: Densidade relativa, retração linear e porosidade aparente das amostras bioinspiradas sinterizadas.

Amostra	Densidade relativa (%)	Retração linear (%)	Porosidade aparente (%)
Conv. 1600 2h	75,48	19,78	13,47
MW 1550 15min.	76,10	19,23	13,55
MW 1600 15min.	78,86	19,01	11,07
MW 1600 20min.	76,16	20,51	14,35
MW 1600 25min.	76,62	21,32	13,63

Esse fenômeno pode comprometer algumas propriedades do material, como as mecânicas e térmicas devido a heterogeneidade na distribuição de tamanhos de grão e surgimento de pequenas trincas na microestrutura do material. Essas podem ser as causas prováveis para o aumento da porosidade e redução da densidade, ainda que não expressiva. No tempo mais curto de sinterização (15 minutos) esse fenômeno parece não ter ocorrido, o que fez as amostras apresentarem os maiores valores de densidade relativa e menor porosidade aparente. Observa-se ainda que, mesmo em temperatura inferior quando comparado à sinterização convencional, além do tempo de patamar consideravelmente menor (12,5% da convencional), as amostras densificaram.

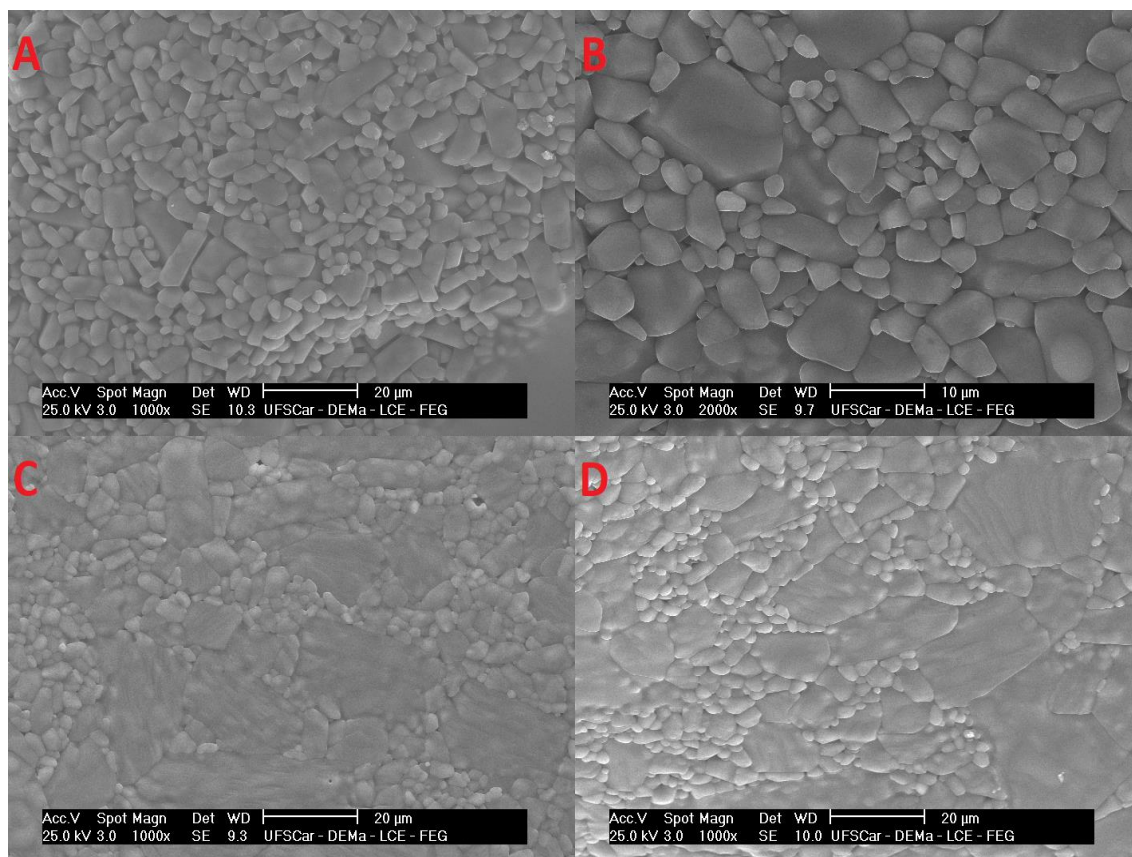


Figura 4.1: Microscopia eletrônica de varredura das amostras bioinspiradas sinterizadas a 1600 °C: A) Conv 2h; B) MW 15min; C) MW 20min; D) MW 25min.

É possível, segundo a literatura, evitar o crescimento anormal de grãos de alumina pela adição em pequena quantidade de MgO [113]. Um dos mecanismos de ancoramento é a formação de espinélio ($MgAl_2O_4$) na superfície da alumina. Entretanto, em trabalhos paralelos à tese, tentou-se sinterizar uma peça cerâmica contendo aquela fase e percebeu-se um aquecimento excessivo, indicando que o material em questão é um bom absorvedor de micro-ondas, propriedade indesejável para a aplicação almejada nesta tese. A formação do espinélio pode ocasionar aquecimento seletivo localizado na peça, e, por conseguinte, uma corrida térmica indesejada, levando a falhas mecânicas do substrato, decomposição do catalisador, aquecimento indesejado do meio reacional, além de outros efeitos não previstos.

Após a remoção da bucha, o espaço vazio deixado por ela (espaço interno deixado no interior da alumina que recobria o filamento de bucha, observar

região indicada com seta na figura 4.2a) é gradativamente reduzido à medida que o processo de sinterização progride.

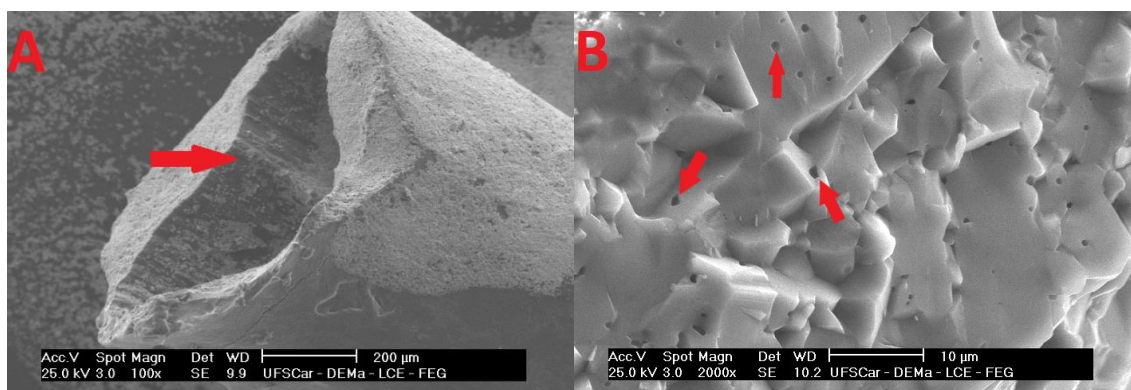


Figura 4.2: Microscopia eletrônica de varredura do substrato bioinspirado de alumina sinterizado em micro-ondas a 1600 °C por 25 min: A) vazio deixado pela remoção da bucha; B) superfície de fratura.

Na figura 4.2b, onde denota-se a superfície de fratura da amostra sinterizada a 1600 °C por 15 minutos, é possível observar pequenos poros, de aparência uniforme e fechados. Esses poros são muito comuns, especialmente para a alumina, e ocorre durante a sinterização via estado sólido, segundo modelo analítico [113, 183]. Como observado nessa mesma imagem, esses poros são fechados. Além da própria estrutura de canais porosos, que ocorrem pela decomposição do *template*, estes poros residuais das paredes também contribuem para a redução da densidade. Essa mesma observação é válida para as outras amostras, onde esse resultado se repetiu independente da técnica de sinterização empregada.

A alteração no grau de porosidade aparente das amostras em função da mudança na condição de sinterização (tempo ou temperatura de patamar) pode indicar uma modificação de algumas propriedades dos substratos bioinspirados. Dentre essas propriedades, uma que pode ser considerada de interesse nessa tese é a resistência à fratura. Segundo o trabalho de Maiti, Ashby e Gibson (1984) [111], os autores sugerem que há correlação entre a tenacidade à fratura (K_{IC}^*) e a densidade relativa (ρ) de um material frágil (nesse caso, uma cerâmica) na forma de esponja macroporosa. Essa relação diz que a tenacidade à fratura

é proporcional à densidade relativa e/ou a porosidade do material e depende da sua resistência à fratura. Ou seja, quanto maior a densidade relativa e menor porosidade aparente da peça, maior é a sua tenacidade à fratura. Dessa forma, ao observar-se os resultados listados na tabela 4.1, pode-se afirmar um aumento na tenacidade à fratura dos substratos bioinspirados de alumina sinterizados por micro-ondas, fato que contribui positivamente na utilização desta técnica para sinterização de peças cerâmicas que requerem uma melhoria nessa propriedade mecânica.

Para avaliar o efeito da técnica de sinterização (convencional ou assistida por micro-ondas) no crescimento de grão e distribuição dos tamanhos de grãos das amostras, além de outros aspectos que serão discutidos a seguir, optou-se por utilizar imagens de microscopia eletrônica de varredura com a mesma escala para uma melhor visualização dos tamanhos de grão das diferentes amostras. Obteve-se um tamanho médio de grão bem maior na sinterização convencional quando comparada à sinterização assistida por micro-ondas, ambas em 1600 °C, como pode-se observar na figura 4.3. Entretanto, mesmo com um tamanho médio de grão menor, verifica-se que existem alguns poucos grãos com crescimento anormal nas amostras sinterizada por micro-ondas. Esse efeito é resultado do desaparecimento de grãos menores, que nada mais é que o crescimento de um grão maior às custas de grãos menores, que são “engolidos” durante o processo de sinterização por mecanismo de difusão no estado sólido, porém nesse caso esse fenômeno ocorreu de forma acentuada [112]. Tanto é fato que é possível observar dezenas de pequenos grãos ao redor dos grãos maiores, que provavelmente serviram fonte para o crescimento desses grãos. Entretanto, é curioso que esse fenômeno tenha ocorrido na amostra sinterizada por micro-ondas, visto que normalmente devido aos curtos tempos de sinterização empregados nessa técnica, espera-se que este fenômeno seja reduzido. Isso também é um indicativo de que a microestrutura da amostra sinterizada por micro-ondas encontra-se no estágio final da sinterização (terceiro estágio), segundo Rahaman [113], onde os poros já estão isolados nas extremidades dos grãos e já se detecta uma microestrutura desenvolvida com poucos grãos facetados, enquanto que a microestrutura da amostra sinterizada

convencionalmente parece se encontrar no estágio intermediário (segundo estágio), onde os grãos atingem sua forma geométrica de equilíbrio porém sem a eliminação da porosidade ainda existente entre estes grãos, além de sua geometria cilíndrica. A densificação nesta etapa se dá em boa parte pela retração da seção transversal de contato entre os poros, que eventualmente é eliminado da microestrutura à medida que a sinterização progride.

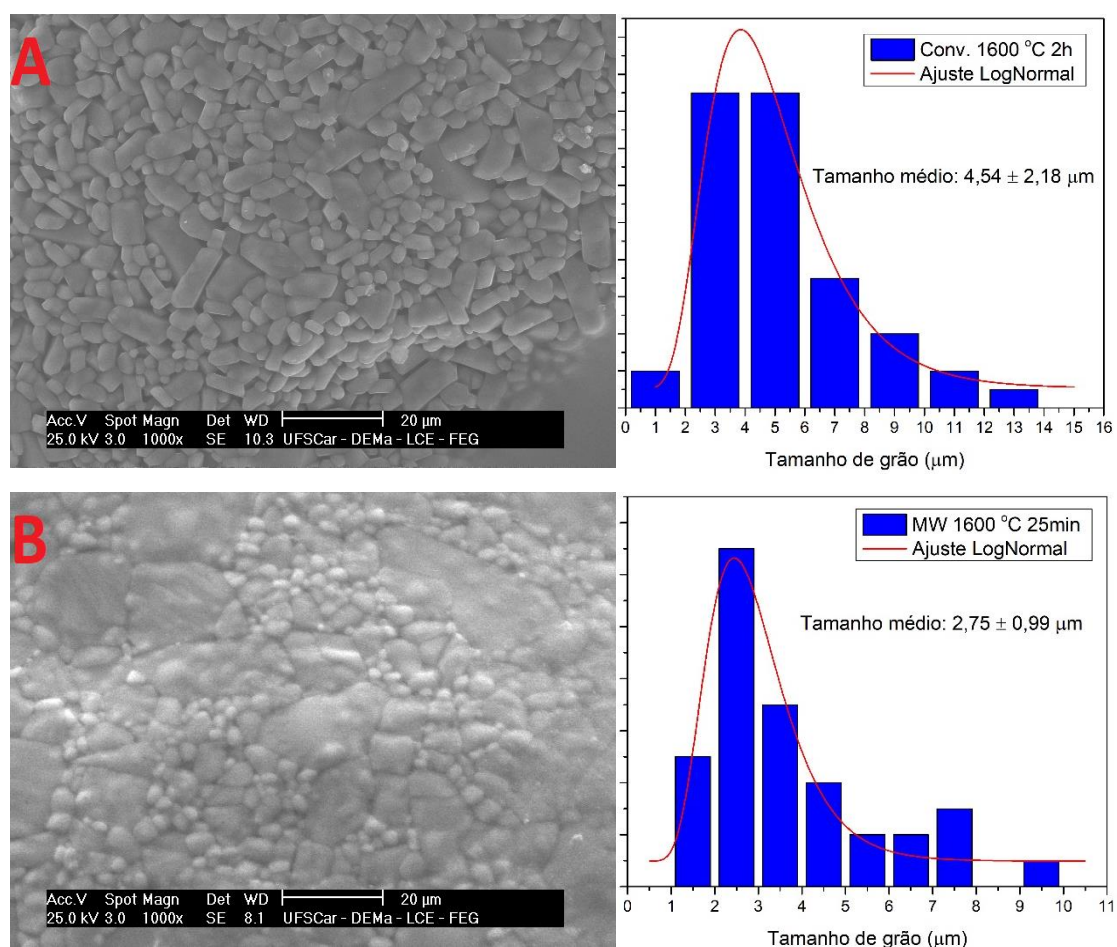


Figura 4.3: Microscopias eletrônica de varredura dos substratos bioinspirados de alumina sinterizados a 1600 °C convencionalmente durante 2 horas (A) e por micro-ondas durante 25 minutos (B).

Analisando-se os tamanhos médio de grãos das amostras sinterizadas (figura 4.4), é possível observar uma variação considerável de tamanho quando se compara as amostras sinterizadas convencionalmente e as sinterizadas em

micro-ondas. Essas amostras apresentaram valores muito próximos de densidade relativa (variando de 75,4 a 78,6%), porém com tamanho médio de grãos consideravelmente distintos. Isso ocorre, pois, a técnica de sinterização assistida por micro-ondas pode evitar o crescimento de grãos, especialmente devido ao tempo e temperatura reduzidos no processo.

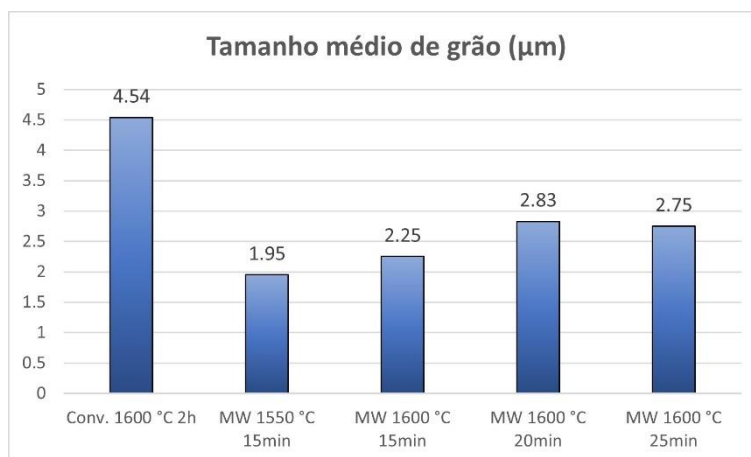


Figura 4.4: Tamanho médio de grãos das amostras bioinspiradas de alumina sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas.

A sinterização é um processo termocinético, em que se deve atingir uma energia mínima de ativação para a difusão. Tal energia é em parte fornecida pelo próprio campo eletromagnético e devido à interação das partículas do material com esse campo eletromagnético, ocorrem processos difusionais atômicos acelerados, fazendo com que a sinterização como um todo aconteça em um tempo consideravelmente reduzido em comparação à sinterização convencional, visto que nesta última só há a energia térmica atuando [114]. Dessa forma, como o tempo de patamar para as amostras sinterizadas por micro-ondas é bem menor, esse mecanismo da supressão de crescimento de tamanho de grão é notável para uma mesma faixa de densidade relativa. Uma possível explicação para esse fenômeno é apresentada: como parte da energia livre de Gibbs é fornecida pelo campo eletromagnético, a componente da temperatura pode ser reduzida. Isso possivelmente explica a redução da temperatura na sinterização por micro-ondas. Por outro lado, em temperaturas superiores, a componente eletromagnética eleva a energia livre, possivelmente explicando a redução

considerável no tempo de sinterização. Cabe ressaltar que, pela natureza diamagnética da alumina, pode-se desprezar o efeito do campo magnético, porém sendo considerável o do elétrico [184].

4.1.2 Permeabilidade a água dos substratos bioinspirados sinterizados em micro-ondas

Para entender como é o comportamento do plasma no interior dos substratos bioinspirados de alumina, procedeu-se com análises de permeabilidade de fluido, de modo a compreender se a técnica de sinterização, temperatura e tempo de patamar teria algum impacto nesta propriedade, já que o fluxo de gás deveria ser equivalente ao da análise (porém facilitado devido ao fluido não espesso que são os gases) e conseqüentemente formação de plasma no interior das peças. A escolha da análise de permeabilidade a água foi devido ao tamanho de poro do substrato, apesar de o plasma assemelhar-se mais a um gás do que a um fluido. Em substratos cerâmicos utilizados para catálise, os poros desses materiais são chamados de “megaporos”, e estes criam um caminho tortuoso para o fluxo de gases levando possivelmente a um escoamento turbulento. O fluxo radial nesses materiais é bem mais elevado que em leito de catalisadores na forma de esferas, por exemplo. Isto melhora o fluxo turbulento dentro dos poros resultando no aumento do transporte de massa e calor, fator que é crucial em reações catalíticas [22].

O cálculo da relação de velocidade de escoamento da água (v_s) por queda de pressão ($\Delta P/L$) foi realizado utilizando-se a equação de Forchheimer (equação 4.1), empregada para explicar o fluxo de um fluido em meio poroso considerando efeitos não lineares. Para isso, relaciona-se a constante de permeabilidade Darciana (k_1) e não-Darciana (k_2), que representam a resistência ao fluxo de fluido em meio poroso no regime viscoso e turbulento, respectivamente [115]. A primeira, Darciana, mede a capacidade que um meio poroso apresenta à passagem (ou fluxo) de um fluido por esse meio; a segunda, não-Darciana, representa os efeitos não lineares e inerciais do fluido em fluxo e depende das propriedades do meio poroso e do fluido.

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k_1} \cdot v_s + \frac{\rho}{k_2} \cdot v_s^2 \quad (4.1)$$

Da equação 4.1, μ é a viscosidade do fluido (água, nesse caso) e ρ é a densidade do fluido.

Analisando-se a figura 4.5 e a tabela 4.2, é possível observar que as amostras sinterizadas a 1600 °C apresentam uma queda de pressão consideravelmente menor do que as amostras sinterizadas a 1550 °C. Isso significa que o fluxo de fluido através dos poros dessas amostras é bastante favorecido. Entretanto, não foi possível encontrar uma correlação que indicasse o motivo desse fenômeno ocorrer, pois como houve uma retração linear maior nas amostras sinterizadas a 1600 °C, esperava-se que a queda de pressão para essas amostras fosse maior, e não menor, como foi constatado. Adicionalmente, para explicar esse resultado, observa-se que a estrutura porosa das buchas vegetais utilizadas como *template* para produção dos substratos bioinspirados não apresenta uma regularidade definida, já que é um produto de origem natural e crescimento não controlado, não é possível prever que se tenha uma distribuição homogênea tanto de tamanho de poros como da quantidade destes na sua macroestrutura.

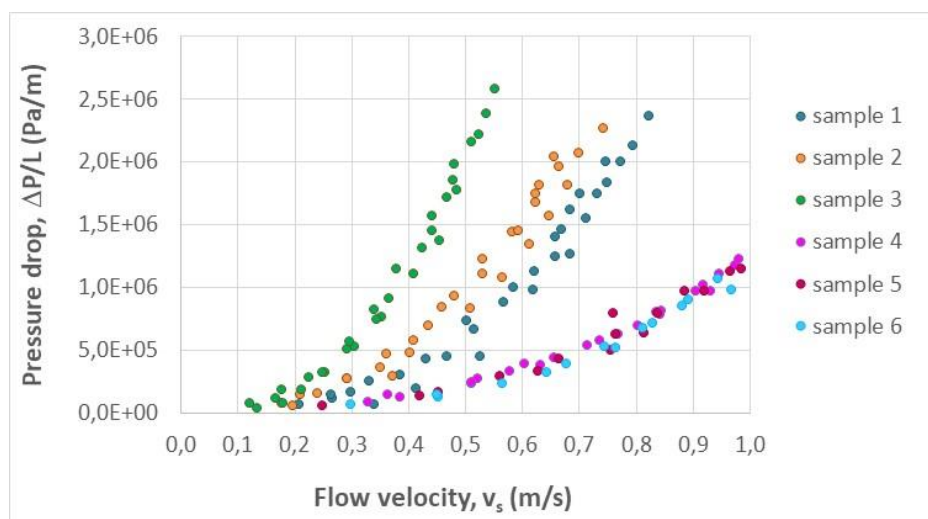


Figura 4.5: Curvas de velocidade de escoamento de água em função da queda de pressão nos substratos bioinspirados de alumina sinterizados em micro-ondas. Amostras: 1 – 1550 °C 15min.; 2 – 1550 °C 20min.; 3 – 1550 °C 25min.; 4 – 1600 °C 15min.; 5 – 1600 °C 20min.; 6 – 1600 °C 25min.

Como existe uma relação direta da porosidade total do meio (nesse caso estamos considerando o volume total de poros microestruturais e macroestruturais, e não apenas a porosidade aparente calculada pelo método baseado no princípio de Arquimedes) com a queda de pressão do fluido na amostra, onde quanto maior a porosidade total, menor a queda de pressão. Dessa forma, seria factível afirmar que as amostras 4, 5 e 6 (sinterizadas em micro-ondas a 1600 °C por 15, 20 e 25min., respectivamente) apresentam um volume total de poros maior do que as amostras 1, 2 e 3 (sinterizadas em micro-ondas a 1550 °C por 15, 20 e 25min., respectivamente), o que explicaria os resultados apresentados na figura 4.5. O mesmo raciocínio é válido para os valores das constantes Darciana e não-Darciana mostradas na tabela 4.2, onde os valores da constante Darciana das amostras 4, 5 e 6 são consideravelmente mais elevados que das amostras 1, 2 e 3.

Tabela 4.2: Constantes Darciana (k_1) e não-Darciana (k_2) das amostras bioinspiradas sinterizadas em micro-ondas.

	1550 15min.	1550 20min.	1550 25min.	1600 15min.	1600 20min.	1600 25min.
k_1 (m ²)	$8,87 \times 10^{-10}$	$1,27 \times 10^{-9}$	$9,97 \times 10^{-10}$	$2,44 \times 10^{-9}$	$2,58 \times 10^{-9}$	$2,55 \times 10^{-9}$
k_2 (m)	$1,99 \times 10^{-4}$	$1,99 \times 10^{-4}$	$9,98 \times 10^{-5}$	$4,99 \times 10^{-4}$	$4,99 \times 10^{-4}$	$9,97 \times 10^{-4}$

4.1.3 Consumo energético: sinterização convencional vs sinterização assistida por micro-ondas

Um dos pontos principais quando se fala de sinterização assistida por micro-ondas é a economia de energia que esta técnica pode proporcionar quando comparada à convencional (em forno elétrico), por exemplo, especialmente quando se trata de sinterizações com tempos de patamar prolongados, onde o material necessita de várias horas em temperatura muito elevada para atingir as propriedades almejadas, o gasto energético dispendido no processo acaba sendo muito elevado.

Para estimar o consumo energético das técnicas de sinterização empregadas nessa tese no processamento dos substratos bioinspirados de

alumina, utilizou-se um multímetro para medir a potência no forno elétrico convencional utilizado durante alguns pontos da queima, o que permitiu obter um perfil do consumo energético médio durante a corrida. Já para o consumo de energia no forno micro-ondas, utilizou-se o valor médio da potência das micro-ondas geradas (2,8 kW) durante todo o processo de queima a 1550 °C durante 15 minutos, tomando este valor para o cálculo da energia gasta durante o processo. Escolheu-se essa amostra para esse cálculo pois ela apresentou os resultados mais similares às amostras sinterizadas em forno convencional a 1600 °C.

No cálculo do gasto energético total de cada uma das técnicas, levou-se em consideração também o tempo de operação de cada um dos fornos. Adicionalmente, é preciso contabilizar a quantidade de amostras que podem ser sinterizadas por vez em cada um dos fornos, pois o forno convencional comporta uma quantidade maior de amostras do que o forno micro-ondas na configuração atual. O forno convencional comporta 12 amostras bioinspiradas por corrida, enquanto que o sistema de sinterização do forno micro-ondas, pela configuração, comporta apenas 5 amostras. Dessa forma, é possível realizar uma comparação razoável levando-se em conta o gasto energético por amostra sinterizada, e não apenas o gasto energético de cada equipamento durante o processo.

De forma a deixar o cálculo mais preciso, utilizou-se o modelo proposto por Moreira *et al.*, 2023 [116], que estima a energia térmica demandada no processo de secagem de cimentos refratários em fornos elétricos e fornos micro-ondas. Dessa forma, é possível também comparar a energia que é consumida no aquecimento dos componentes que estão envolvidos no processo de sinterização. Nesse modelo, são levados em consideração a energia térmica necessária para o aquecimento da amostra (E_{am}), a energia térmica do sistema que é cedida no aquecimento do ar no interior do forno (E_{ar}) e a energia térmica do sistema que é absorvida pelas paredes refratárias e isolantes do forno (E_{ref}). Dessa forma, pode-se calcular a energia total do processo através da equação 4.2:

$$E = E_{am} + E_{ar} + E_{ref} \quad (4.2)$$

Onde a energia térmica (em J) relacionada a cada um dos componentes considerados nesse cálculo depende do volume do componente (V), do calor específico do componente (C_p), da densidade do componente (ρ) e da variação de temperatura do componente (ΔT), e pode ser desdobrado na seguinte equação utilizando o cálculo da energia térmica associado à amostra como exemplo:

$$E_{am} = V_{am} \cdot C_{p\ am} \cdot \rho_{am} \cdot \Delta T_{am} \quad (4.3)$$

Essas variáveis são equivalentes para cada componente do sistema (amostra, ar e revestimento refratário do forno).

Optou-se por utilizar o volume e densidade dos componentes no lugar da massa para esse cálculo pois a massa das amostras era variável, visto que estas continham aproximadamente 20% em massa de água residual eliminada durante a sinterização, e outros aditivos de processamento que se decompõe durante o processo de aquecimento, além do fato que o revestimento refratário do forno já estava instalado, impossibilitando sua pesagem.

Os componentes levados em consideração nesse modelo e os valores correspondentes de suas propriedades para o cálculo do gasto energético são descritos na tabela 4.3. Além disso, para esse cálculo é preciso considerar que uma parte do revestimento refratário do forno estará em contato direto com a fonte de calor (frente quente) e outra parte estará em contato com a temperatura ambiente (frente fria), e para a fim de simplificar o cálculo considerou-se que há um decréscimo linear da temperatura da frente quente para a frente fria através da espessura do refratário nessa direção.

Tabela 4.3: Dados das propriedades dos componentes dos fornos de sinterização.

Componente	Calor específico (J/Kg.K)	Densidade (Kg/m ³)
Refratário forno conv.	890	2660
Refratário forno MW	1047	480
Ar atmosférico	1,0	1,22
Alumina	775	498

Utilizando-se esse modelo como fator de correção e calculando o gasto energético por número de amostra sinterizada em cada técnica, foi possível estimar o consumo energético na sinterização convencional e na sinterização assistida por micro-ondas. Estes dados são retratados na figura 4.5. A partir da análise desse comparativo, é possível afirmar que a sinterização das amostras em ambas as técnicas possibilitou a obtenção de peças com as características satisfatórias, estando aptas a serem utilizadas como substrato para deposição de materiais catalisadores.

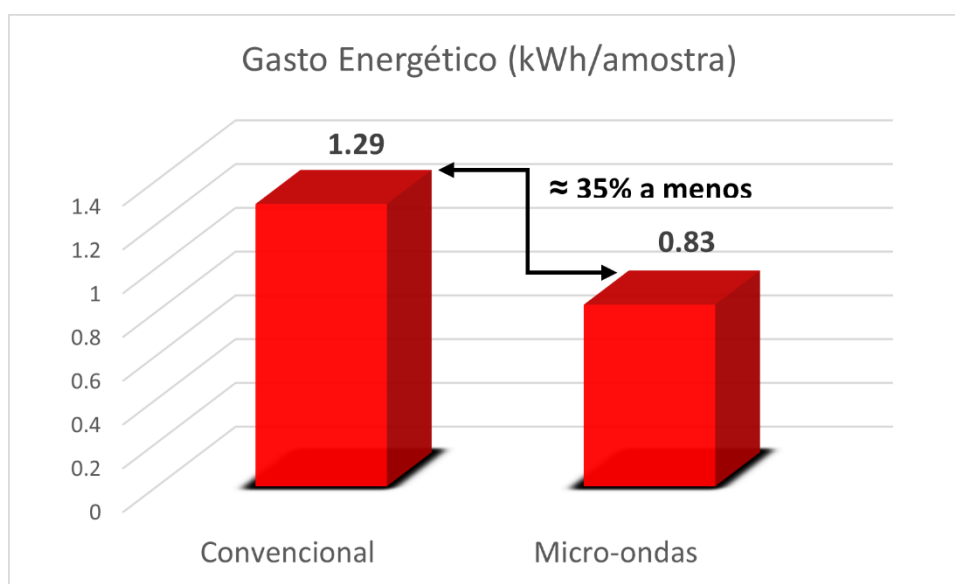


Figura 4.5: Comparativo do gasto energético por amostra sinterizada utilizando sinterização convencional e sinterização assistida por micro-ondas.

Além disso, comparando-se as técnicas de sinterização empregadas na presente tese, é possível observar que utilizando-se a sinterização assistida por micro-ondas é possível obter peças com características microestruturais,

densidade e porosidade aparentes bem similares às amostras sinterizadas em forno convencional, porém alcançando uma economia energética significativa de 35%, além do fato que foi necessária uma temperatura menor (1550 °C comparada a 1600 °C) na sinterização assistida por micro-ondas.

Entretanto, existem desafios quando se trata da sinterização de materiais em micro-ondas, como por exemplo a utilização de revestimentos refratários e isolantes que suportem temperaturas bastante elevadas sem sofrerem dano estrutural por choque térmico, visto que as taxas de aquecimento e resfriamento nesse tipo de sinterização são bastante elevadas, a seleção de materiais susceptores de elevada durabilidade e efetivos quando o material alvo da sinterização não absorve as micro-ondas em temperaturas mais baixas, a otimização da cavidade de aquecimento do forno micro-ondas, possibilitando a melhor distribuição das ondas eletromagnéticas no interior do forno fazendo com que se tenha uma melhor efetividade de absorção e aquecimento dos materiais da sinterização, dentre outros. Fatores como esses ainda dificultam a implementação dessa técnica de sinterização em escala industrial, porém são desafios que necessitam do esforço de pesquisadores da área para serem suprimidos, possibilitando assim a adesão da indústria a esse tipo de técnica.

4.1.4 Conclusões parciais

Feitas essas considerações e discussões com relação à sinterização dos substratos bioinspirados de alumina, pode-se afirmar que a sinterização assistida por micro-ondas foi bem sucedida no processo de consolidação dos substratos, permitindo sua obtenção em um tempo consideravelmente reduzido, e a redução do gasto energético que a técnica proporcionou é bastante elevado quando considera-se fornos elétricos convencionais utilizados na queima de cerâmicas, o que favorece fortemente a utilização desse tipo de técnica como possível alternativa para a sinterização de materiais cerâmicos similares a estes produzidos em escala reduzida.

Além disso, constatou-se que o fator – distribuição do volume total de poros – exerce uma influência marcante na velocidade de escoamento de fluidos nesses materiais, e por associação, pode-se dizer que o plasma se comportaria

de maneira similar ao fluido no interior dos poros do substrato bioinspirado de alumina. Apesar dos poros em buchas sintéticas serem mais regulares, utilizando-se buchas vegetais obteve-se um material denso e que apresenta um apelo ecológico muito grande, com emissão reduzida de resíduos orgânicos e gases nocivos.

É interessante ressaltar que na sinterização assistida por micro-ondas, utilizou-se materiais susceptores de carbeto de silício (SiC), que serviram de fonte de calor inicial até se atingir uma faixa de temperatura onde as amostras conseguissem absorver micro-ondas de forma q se aquecerem de forma híbrida (tanto por calor gerado pela absorção das micro-ondas como pelo calor transmitido pelo susceptor de carbeto de silício).

Finalmente, foi possível estimar o gasto energético de ambas as técnicas de sinterização empregadas nesta tese, utilizando um modelo matemático que leva em consideração tanto o gasto energético do forno quanto a energia perdida no sistema pelo aquecimento dos diferentes componentes envolvidos no processo de aquecimento do forno (ar no interior do forno, refratário de revestimento térmico do forno e as próprias amostras). Como o valor majoritário de energia (cerca de 98%) é perdido no aquecimento do refratário para essa faixa de temperatura, os outros dois componentes podem ser considerados negligenciáveis para esse cálculo nesta condição específica.

4.2 Síntese dos óxidos catalisadores pelo método baseado em Pechini convencional e assistido por micro-ondas

O método de síntese utilizado para a produção dos óxidos catalisadores empregados nessa tese foi o método baseado em precursores poliméricos tipo Pechini convencional e assistido por micro-ondas. Em ambos os métodos, o objetivo era obter os óxidos catalisadores na menor temperatura de cristalização possível, de forma que os óxidos se apresentassem sem a presença de fases secundárias indesejadas, que potencialmente prejudicariam seu desempenho na sua utilização em reações catalíticas. Além disso, a calcinação assistida por micro-ondas foi utilizada para melhorar os resultados frente aos da calcinação

convencional, porém reduzindo-se consideravelmente o tempo demandado nessa etapa. No tratamento térmico convencional são necessárias taxas de aquecimento reduzidas e longos tempos de patamar para que a cristalização dos óxidos ocorra de forma efetiva e também para que haja a decomposição térmica de fases secundárias indesejadas, como carbonatos por exemplo. Essas fases comumente estão presentes em sínteses contendo precursores poliméricos, pois na etapa de decomposição térmica do polímero, gera-se resíduos carbônicos que permanecem no sistema até sua completa decomposição. Isso pode favorecer a formação desses compostos usualmente indesejados na síntese de óxidos. Já em calcinações assistidas por micro-ondas, devido aos efeitos originados da interação do material alvo com a ondas eletromagnéticas (além da energia térmica produzido através do uso de materiais susceptores e pela absorção das micro-ondas pelo próprio material alvo), espera-se que o tempo demandado para que reações cinéticas de cristalização ocorram seja consideravelmente reduzido comparado à calcinação convencional (onde há apenas a energia térmica em ação).

Nesta seção, optou-se por dividir os resultados em função da composição de cada um dos óxidos produzidos para facilitar o entendimento dos resultados, onde serão abordados individualmente e discutidos os resultados pertinentes comparando-se os métodos de síntese convencional e assistido por micro-ondas em cada composição sintetizada.

4.2.1 Titanato de bário (BaTiO₃)

Titanato de bário (BTO) é um material dielétrico bastante conhecido e pertence à família das perovskitas, cuja fórmula geral é ABO₃. Apresenta uma temperatura de Curie relativamente baixa, normalmente entre 120 a 140 °C e exibe fases cristalinas distintas dependendo da temperatura: romboédrica, ortorrômbica, tetragonal e cúbica. As características do titanato de bário que delimitam seu comportamento dielétrico, usualmente a propriedade mais estudada nesse material, dependem da sua estrutura cristalina, estequiometria de sua composição, homogeneidade de partículas e propriedades de superfície do material. O controle dessas variáveis está diretamente relacionado com o

método de síntese empregado na sua produção, e depende principalmente dos reagentes utilizados, da temperatura de síntese e da rota de síntese escolhida. Dependendo da rota de síntese e reagentes utilizados, a temperatura de preparação do titanato de bário pode variar bastante. Porém normalmente não ultrapassa a temperatura de 1000 a 1100 °C no caso da síntese via estado sólido [117].

Após sintetizadas e analisadas as amostras de BTO, foi possível constatar que em ambos os métodos de síntese (convencional e assistido por micro-ondas) obteve-se o material na forma de pó, que era de coloração branca opaca e com aparência bastante fina, o que é um bom indício da formação do material nanoestruturado. Contudo o material apresentava pequenos aglomerados mais grosseiros, facilmente desaglomeráveis com uso de almofariz e pistilo.

Após a síntese, submeteu-se os pós à análise estrutural por difração de raios X. Os difratogramas dessas amostras calcinadas convencionalmente e por micro-ondas podem ser observados na figura 4.6. O padrão de difração observado em todas as temperaturas e em ambos métodos de calcinação mostra um material cristalino. Ao analisar-se as fases cristalinas presentes, é possível verificar que para todas as temperaturas e técnicas de síntese do material formou-se o BaTiO₃. Os picos da fase encontrada coincidem com os do padrão JCPDS #79-2263, pertencendo ao sistema cristalino cúbico e grupo espacial Pm-3m.

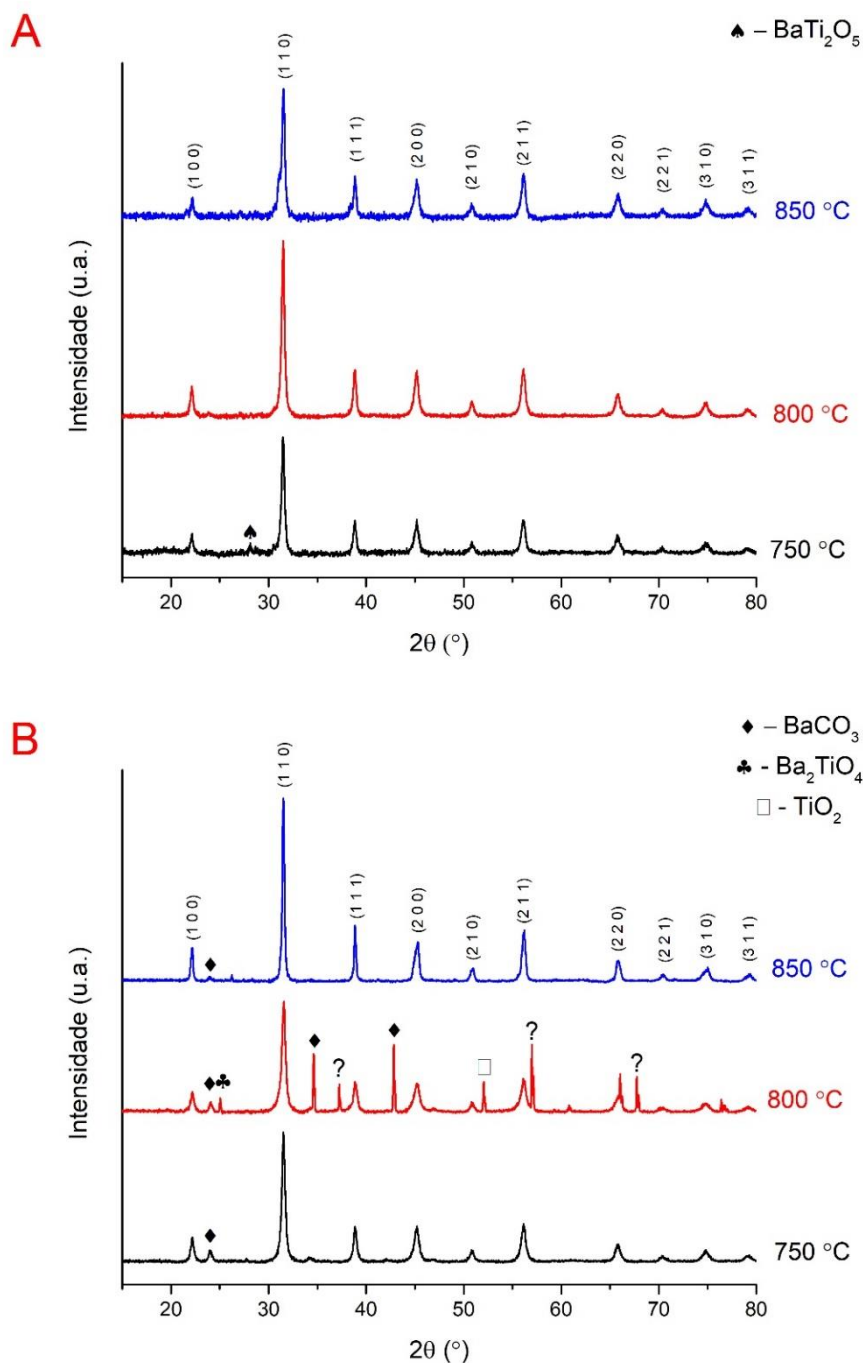


Figura 4.6: Difratoograma das amostras de BTO calcinadas (a) convencionalmente por duas horas e por (b) micro-ondas por 15 minutos.

O titanato de bário pode se apresentar em duas fases distintas com um padrão de difração bastante similar: fase cúbica e fase tetragonal. A fase obtida foi a cúbica, e isso pode ser confirmado pelo fato que na fase tetragonal, os picos referentes aos planos de difração (200) e (211) ($2\theta \approx 45^\circ$ e 56° , respectivamente)

se apresentam duplicados e adjacentes um ao outro, diferente do caso representado aqui. Além disso, Yen, Hsiang e Chang (1995) afirmam que a formação da fase cúbica ou tetragonal está relacionada a alguns fatores que incluem a temperatura de calcinação do material, em que quanto maior a temperatura de calcinação mais provável a formação da fase tetragonal em detrimento da cúbica, sendo essa transição ocorrendo em torno de 1000 °C; e também o tamanho de cristalito médio, que quanto maior, mais favorecida é a formação da fase tetragonal, além de alguns outros fatores relacionados ao método de síntese e reagentes utilizados [118].

Ainda, é possível observar pelos difratogramas do BTO que nem todos os materiais produzidos foram obtidos com formação da fase cúbica pura, apresentando em alguns casos fases secundárias remanescentes. Na calcinação convencional por duas horas (Figura 4.6a), a fase secundária remanescente encontrada foi o BaTi_2O_5 na temperatura de 750 °C, porém com apenas um pico de difração de baixa intensidade representando essa fase, o que mostra sua presença em quantidades diminutas. Vale a pena observar que à medida que a temperatura de calcinação aumenta, essa fase não é mais encontrada nos difratogramas. Essa fase apresenta propriedades piezoelétricas e ferroelétricas, além de possuir uma temperatura de Curie bastante elevada (aprox. 470 °C) comparada ao BTO. Porém, a formação dessa fase de forma estável se dá normalmente em temperaturas mais elevadas (1200 °C ou maiores), o que sugere que nesse caso, a formação dessa fase na temperatura de 750 °C possivelmente ocorreu devido a um desbalanço na proporção de Ba/Ti havendo maior presença de titânio, como sugerido por Lee, Rendall e Liu (2007) [119], fato que também pode ser favorecido quando a taxa de aquecimento utilizada no processo de calcinação é lenta.

Nas amostras calcinadas por micro-ondas por 15 minutos (Figura 4.6b), também é possível se observar algumas fases secundárias presentes no material produzido. Porém, nesse caso as fases secundárias encontradas diferem das encontradas na calcinação convencional. Isso ocorre devido à diferença no mecanismo de cristalização do BTO para cada uma das condições de calcinação. Na calcinação convencional, esse mecanismo é interfacial e na

calcinação por micro-ondas o mecanismo é difusional [120]. De forma recorrente, em todas as amostras calcinadas por micro-ondas é possível observar picos remanescentes de carbonato de bário (BaCO_3). Essa fase é comumente encontrada como resultado da síntese do titanato de bário utilizando-se precursores poliméricos, especialmente em temperaturas mais baixas de calcinação. Entretanto, para explicar sua existência nas temperaturas de 750 a 850 °C, duas hipóteses podem ser levantadas. A primeira é que como a taxa de aquecimento foi muito elevada e o tempo de calcinação bastante curto, não houve tempo suficiente para decomposição da parte orgânica do polímero precursor do composto, o que fez com que a fase BaCO_3 , não fosse decomposta completamente, aparecendo assim como fase secundária nos difratogramas. A segunda hipótese, é que houve um favorecimento da reação do composto com o CO_2 presente na atmosfera, formando assim essa fase. Em ambas as situações, Prado *et al.*, 2016 sugere um procedimento simples para remoção dessa fase do composto BTO, onde pode-se utilizar da lavagem com ácido nítrico diluído para dissolução do carbonato de bário, seguido da secagem do material para obtenção do BTO na forma pura [121]. De forma excepcional, a amostra calcinada por micro-ondas a 800 °C apresentou diversas fases secundárias (algumas identificadas e outras não) que não foram observadas nos difratogramas das outras amostras, o que sugere fortemente que houve algum problema durante o processo de calcinação dessa amostra.

Utilizando-se os dados da difração de raios X do material, com o software GSAS-II aplicou-se a técnica de refinamento de Rietveld, onde através de um padrão de difração calculado (teórico) da fase do material, refina-se o difratograma observado (experimental) do material em questão baseando-se na estrutura cristalina já estudada anteriormente na literatura. A partir do refinamento, é possível obter informações mais completas e precisas sobre a cristalografia do material, como posições atômicas na estrutura cristalina, fatores de ocupação atômica, desordem e defeitos cristalinos, parâmetros do perfil de difração, dentre outras características cristalográficas. No caso aqui apresentado, comparou-se os resultados obtidos pelos diferentes métodos de cálculo de parâmetros cristalográficos com os resultados obtidos no refinamento

de Rietveld, refinando aspectos como posições atômicas na estrutura cristalina e parâmetros térmicos dos átomos (o que permite obter os valores dos parâmetros de rede refinados do material). Os refinamentos realizados pra as amostras de BTO podem ser observados na figura 4.7.

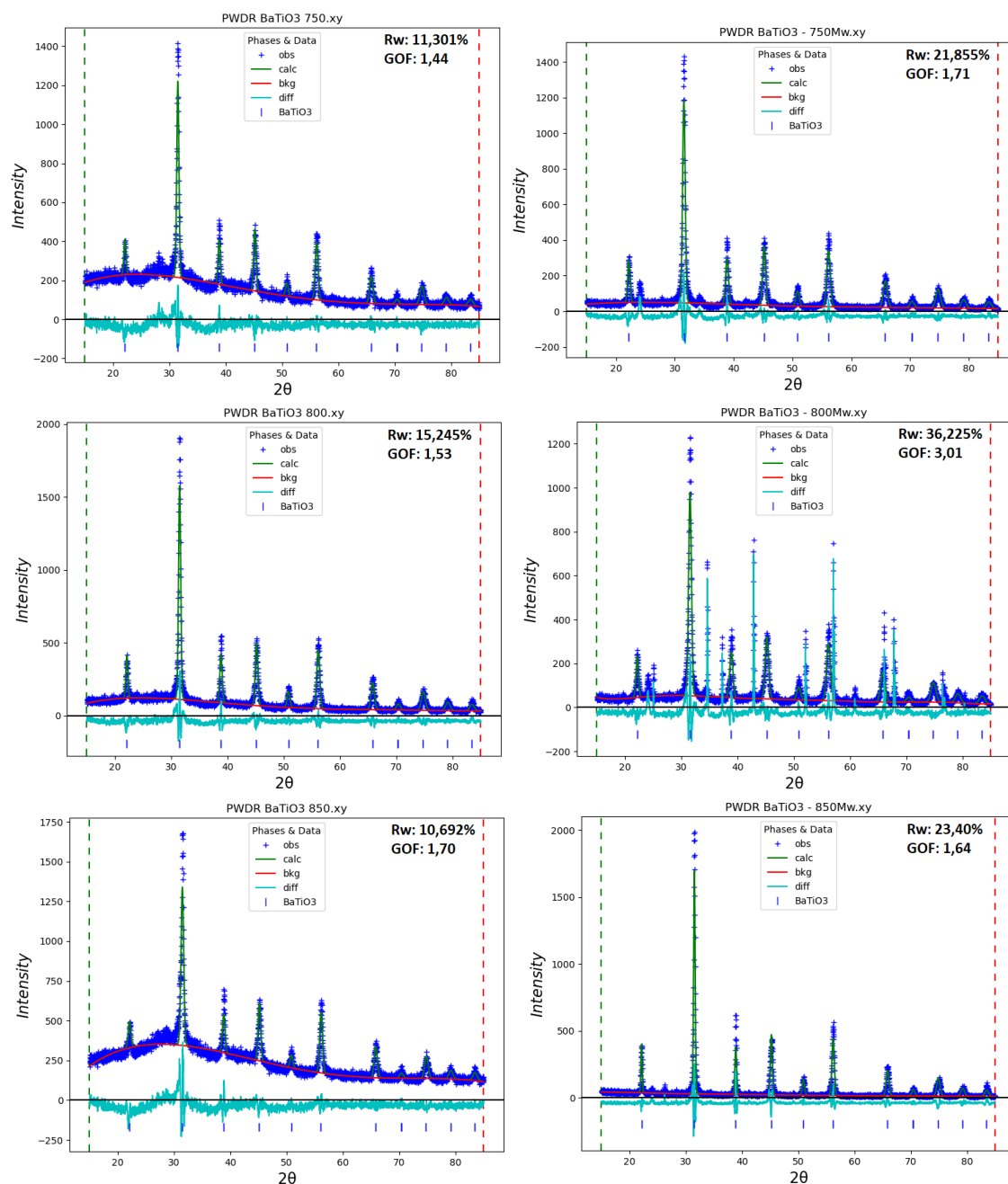


Figura 4.7: Refinamento de Rietveld das amostras de BTO calcinadas convencionalmente (à esquerda) e por micro-ondas (à direita) nas temperaturas de 750, 800 e 850 °C.

É possível notar que o padrão observado (experimental), etiquetado como “obs”, está em conformidade com o padrão calculado (teórico), etiquetado como “exp”, contendo pequenas discrepâncias de ajuste na maioria dos picos de reflexão através da análise das curvas em azul claro (etiquetadas como “diff”). O padrão calculado utilizado no refinamento da fase BTO foi retirado do banco de dados *Crystallography Online Database* (COD), código número 1507757.

Essas discrepâncias de ajuste se refletem através do parâmetro R_w , que quantifica a qualidade do ajuste ponderando a diferença entre os dados calculados (fase previamente escolhida para o ajuste) e os dados experimentais (medidos através da análise de difração de raios X). Com relação aos valores desse parâmetro, quanto menor, melhor a qualidade do refinamento, onde refinamentos com valores abaixo de 15% são considerados refinamentos de boa qualidade. Já o parâmetro GOF (do inglês, *Goodness of Fit*), que é a raiz quadrada do parâmetro Chi quadrado reduzido (uma medida da discrepância dos dados experimentais e do modelo ajustado), indica o quão bom o modelo ajustado reproduz os dados experimentais, indicando também a qualidade do refinamento realizado: quanto mais próximo de 1 for o seu valor, melhor a qualidade do refinamento. Refinamentos que não ultrapassem 1 unidade inteira de discrepância já são considerados de boa qualidade.

Ainda analisando-se a figura 4.7, é possível observar que os valores de R_w obtidos para as amostras calcinadas convencionalmente são consideravelmente menores que os obtidos para as amostras calcinadas por micro-ondas. Ao comparar-se uma amostra de BTO calcinada em mesma temperatura pelos dois métodos, é possível denotar pelo refinamento de Rietveld que as amostras calcinadas por micro-ondas apresentam picos ligeiramente mais intensos (maiores). Segundo Lee *et al.*, 2003, a sub-rede de oxigênio (O^{2-}) pode ter mantido a neutralidade da estrutura se associando a grupamentos funcionais livres durante o processo de cristalização que ocorreu mais intensamente nas amostras calcinadas convencionalmente, além disso também favorecer a estabilização da fase cúbica à temperatura ambiente [122], como observado em todas amostras. Devido a isso, os valores de R_w obtidos nas

amostras calcinadas por micro-ondas são maiores que os obtidos por calcinação convencional, visto que graças a essa diferença na intensidade dos picos referentes à fase BTO, houve um ajuste menos preciso do difratograma observado em relação ao calculado, já que para ambos os casos a intensidade dos picos da fase teórica é menor que os do material sintetizado nesta tese.

Os parâmetros obtidos nos refinamentos realizados estão compilados na tabela 4.4. Esses dados exprimem alguns dados cristalográficos que foram obtidos no refinamento, e foram comparados aos dados cristalográficos calculados por outros dois métodos, que serão abordados adiante.

Tabela 4.4: Dados obtidos através do refinamento de Rietveld das amostras de BTO calcinadas convencional e por micro-ondas.

Amostra	Rw (%)	GOF	Parâmetro de rede 'a' (nm)
750 °C Conv.	11,301	1,44	0,4010
800 °C Conv.	15,245	1,53	0,4011
850 °C Conv.	10,692	1,70	0,4009
750 °C MW	21,855	1,71	0,4014
800 °C MW	36,225	3,01	0,4013
850 °C MW	23,400	1,64	0,4009

Os tamanhos de cristalito das amostras de titanato de bário foram calculados para ambos métodos de calcinação utilizando-se duas formas de cálculo: por inferência de Scherrer e pelo método de Williamson-Hall (equações 3.8 e 3.9, respectivamente). Esse segundo método leva em consideração não apenas o efeito do tamanho de cristalito no alargamento de picos do difratograma, mas também considera o efeito da microdeformação cristalina, originada das tensões no cristal (especialmente devido à heterogeneidade encontrada no contorno do cristal) que causam variações nas distâncias interplanares e por consequência afetam o alargamento ou encolhimento dos picos de difração no difratograma do material. O segundo método de cálculo possibilita a separação desse efeito ao tamanho de cristalito [123]. Devido a isso

espera-se que haja uma variação no tamanho de cristalito calculado considerando os diferentes métodos empregados.

É possível observar que houve uma variação dos tamanhos de cristalito quando compara-se os métodos de calcinação utilizados para as mesmas temperaturas de calcinação. Esses resultados podem ser observados na tabela 4.5.

Tabela 4.5: Dados cristalográficos calculados do titanato de bário (BTO) calcinado convencionalmente (Conv.) por duas horas e por micro-ondas (MW) por 15 min.

Amostra	Tam. de cristalito – Scherrer (nm)	Tam. de cristalito – Williamson-Hall (nm)	Microdeformação – Williamson-Hall ($\times 10^{-3}$)
BTO 750 °C Conv.	25,8	35,6	1,53
BTO 800 °C Conv.	25,3	31,3	1,23
BTO 850 °C Conv.	23,1	32,8	1,32
BTO 750 °C MW	22,9	29,7	1,34
BTO 800 °C MW	20,5	32,4	2,42
BTO 850 °C MW	37,4	56,1	1,50

É possível notar que quando se compara a técnica de calcinação assistida por micro-ondas com a calcinação convencional, ocorre uma leve redução no tamanho de cristalito do BTO até 800 °C, aumentando a 850 °C. Essa primeira diferença (até 800 °C) ocorre, pois, na calcinação assistida por micro-ondas, além do efeito térmico produzido pelo material suscepter (como já explicado na seção anterior) e pelo aquecimento do próprio pó precursor, as taxas de aquecimento são consideravelmente elevadas. Isso afeta fatores como a taxa de nucleação e crescimento de cristais, que são diretamente influenciadas, pois a difusão atômica no material é aumentada devido à alta energia envolvida no processo de calcinação por micro-ondas, favorecendo a formação dos cristais de forma mais rápida ao mesmo tempo em que o crescimento destes é inibido

devido ao tempo relativamente curto do processo. Há uma discrepância do padrão de aumento do tamanho de cristalito quando analisamos os valores obtidos pelo cálculo da amostra calcinada convencionalmente a 750 °C com o método Williamson-Hall, e isso ocorre pois no caso dessa amostra obteve-se um erro associado relativamente elevado, de $\pm 5,8$ nm, enquanto nas outras amostras o erro médio foi de aprox. $\pm 1,4$ nm.

Já no caso da amostra calcinada em micro-ondas a 850 °C, é possível observar que há um aumento abrupto de tamanho de cristalito comparado à amostra calcinada convencionalmente a 850 °C (observado para ambos métodos de cálculo empregados). Durante a calcinação desse material, foi observado que em determinado momento quando o sistema se encontrava na temperatura de patamar da calcinação assistida por micro-ondas, ocorreu um fenômeno chamado de *thermal runaway*, ou fuga térmica em tradução livre, que nada mais é que um descontrole momentâneo da temperatura, que sobe abruptamente por alguns instantes durante o processo de aquecimento devido à variação das propriedades dielétricas do material em função do aumento da temperatura (que controlam a absorção de micro-ondas e conversão desta em calor), que são intrínsecos do material suscepto e do material alvo do aquecimento. Foi possível observar que a temperatura subiu para aprox. 910 °C (medida pelo pirômetro), e após alguns instantes retornou para valores próximos ao patamar de 850 °C. Este fato pode parcialmente explicar o súbito aumento no tamanho de cristalito encontrado nessa amostra, como observado na tabela citada.

Os parâmetros de rede do material foram calculados utilizando-se a lei de Bragg (equação 3.5) para encontrar a distância interplanar dos planos de difração, que posteriormente foi utilizado para o cálculo do parâmetro de célula unitária. É possível observar que, ao comparar os valores de parâmetro de rede obtidos no refinamento (expressos na tabela 4.4), estes se encontram bem próximos dos calculados utilizando aquela lei. Isso mostra que não houve inconformidade com relação ao volume de célula unitária dos materiais sintetizados por ambas as técnicas em relação à fase teórica utilizada no

refinamento, confirmando novamente a formação da fase cúbica do titanato de bário.

Para verificar a morfologia do pó do titanato de bário sintetizado e calcinado convencionalmente e por micro-ondas, analisou-se o material por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias obtidas da análise do pó do BTO calcinado podem ser observadas na figura 4.8, que apresenta as amostras calcinadas convencionalmente e por micro-ondas ambos a 850 °C. Analisando-se as micrografias, fica claro notar a presença de um grande aglomerado poroso de nanopartículas do material, de aparência frágil, obtido para ambas técnicas de calcinação empregadas. Aparentemente, os aglomerados são bastante similares, apresentando a mesma morfologia. O mesmo pode ser dito para as nanopartículas do material, sendo ambas esféricas. Esse tipo de aglomerado é típico de ser encontrado em rotas de síntese que envolvem a decomposição térmica de precursores poliméricos, pois durante esse processo ocorre a liberação de gases que conferem esse aspecto poroso ao aglomerado. As nanopartículas do material permanecem unidas por ligações secundárias e podem ser facilmente desaglomeradas utilizando-se almofariz e pistilo, por exemplo.

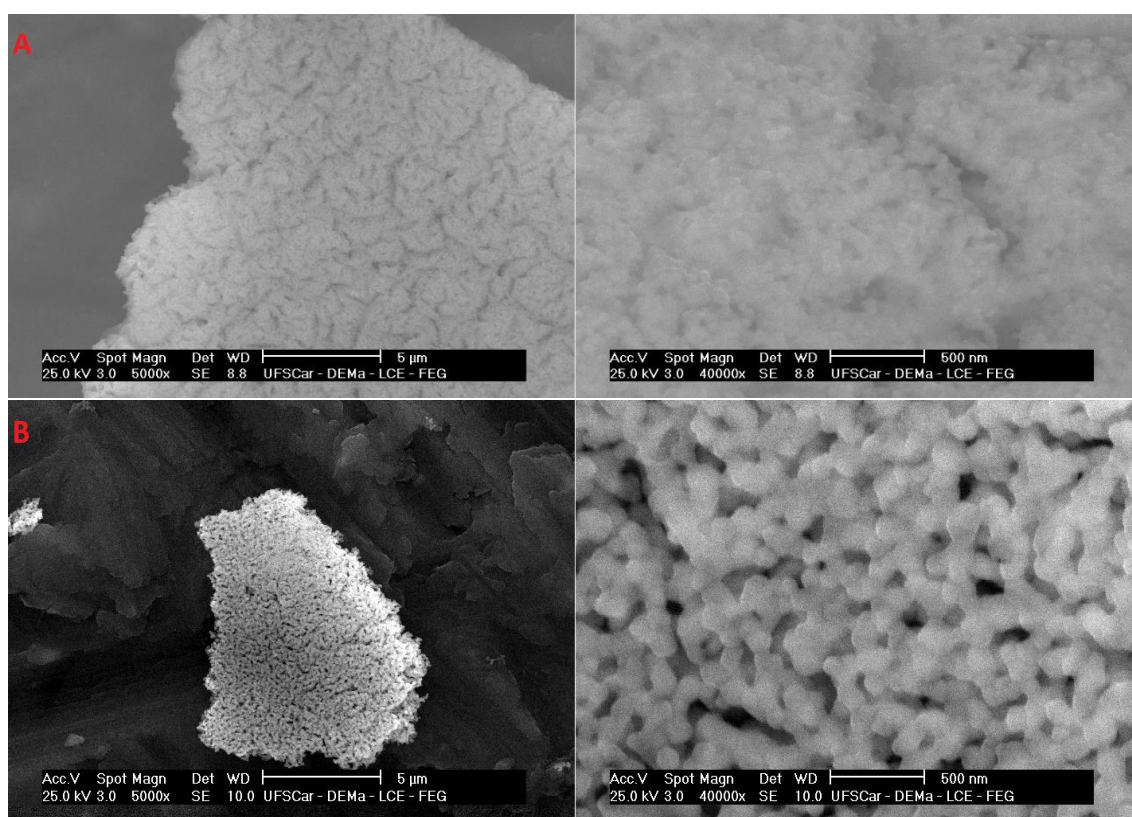


Figura 4.8: MEV do pó de titanato de bário calcinado: (a) convencionalmente e (b) por micro-ondas.

Investigou-se também o tamanho médio das nanopartículas obtidas pelos dois métodos de síntese do titanato de bário, a fim de compará-los. As curvas de distribuição do tamanho de partícula do BTO calcinado convencionalmente e por micro-ondas são mostradas na figura 4.9. Analisando-se essas curvas, é possível notar que o tamanho médio de partícula do BTO calcinado convencionalmente é um pouco menor que do calcinado por micro-ondas. Isso corrobora o padrão observado nos cálculos de tamanho de cristalito realizados anteriormente, pois notou-se que o tamanho de cristalito da amostra calcinada convencionalmente era menor do que a calcinada por micro-ondas, e o mesmo era esperado com relação ao tamanho de partícula. Entretanto, isso foge um pouco do esperado com relação às sínteses por micro-ondas de óxidos cerâmicos, pois na calcinação por micro-ondas o tempo sob ação da temperatura de patamar é consideravelmente menor (2 horas convencionalmente comparado a 15 minutos em micro-ondas), o que deveria inibir o crescimento de cristalito e

consequentemente das nanopartículas do material. Entretanto, como o titanato de bário apresenta uma elevada constante dielétrica o que o confere perdas dielétricas elevadas, fazendo dele um bom absorvedor de micro-ondas [185], pode ter ocorrido uma absorção excessiva das micro-ondas por parte das partículas do BTO calcinado por micro-ondas, favorecendo o crescimento de suas partículas, o que também explicaria o fenômeno observado de *thermal runaway* durante a calcinação dele, como mencionado anteriormente.

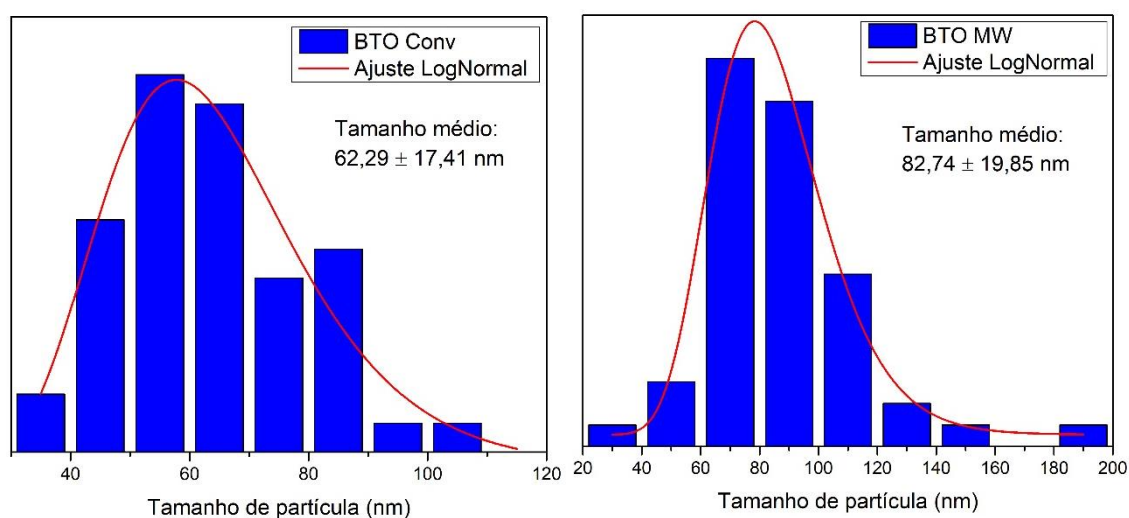


Figura 4.9: Distribuição do tamanho de partícula do BTO calcinado convencionalmente e por micro-ondas.

Adicionalmente às análises de microscopia eletrônica de varredura, também se realizou a análise do BTO calcinado por micro-ondas pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET), para confirmar algumas informações com relação à morfologia e tamanho das partículas sintetizadas. A imagem de campo escuro com alto ângulo (HAADF, do inglês *High Angle Annular Dark Field*) é apresentada na figura 4.10a, e através da análise dessa imagem é possível confirmar o tamanho médio de partícula do material, com valor encontrado de 25,11 nm, que é próximo do tamanho de cristalito calculado pelos métodos empregados anteriormente. Sendo assim, as partículas que são visualizadas nas imagens de MET possivelmente denotam os cristalitos do material, enquanto que o visualizado nas imagens de MEV são de fato as

partículas que são compostas por mais de um cristalito sem orientação preferencial observada.

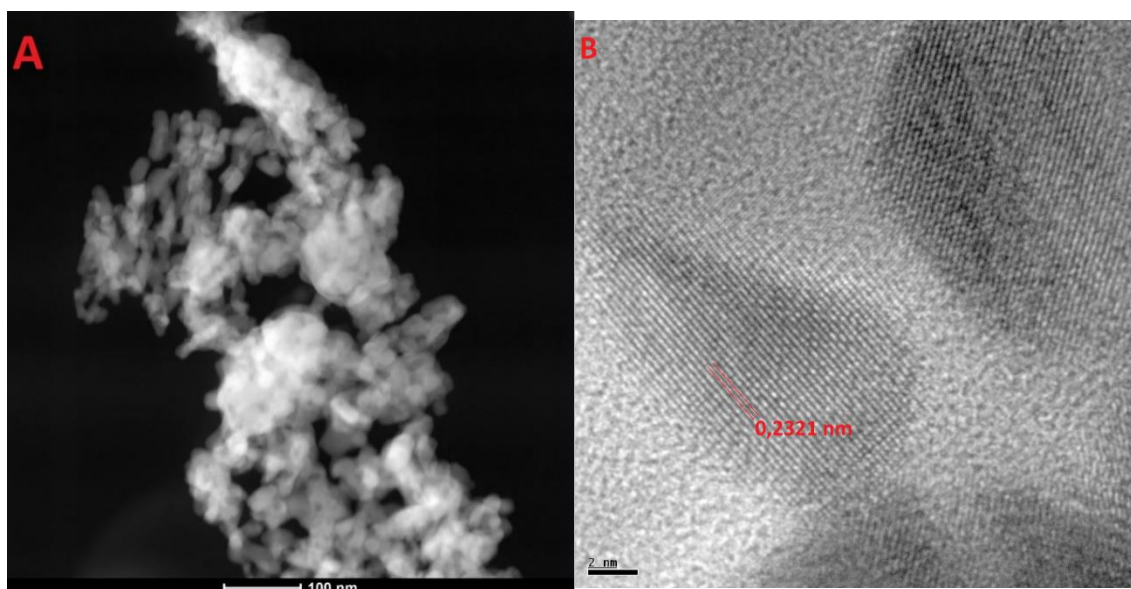


Figura 4.10: Microscopia eletrônica de transmissão no modo HAADF (a) e HRTEM (b) do BTO calcinado por micro-ondas a 850 °C por 15 min.

Também foi possível observar através da MET de alta resolução (HRTEM) a distância interplanar dos planos cristalográficos do BTO, expressa na figura 4.10b. A distância interplanar encontrada nessa imagem foi de 0,2321 nm, o que corresponde ao pico de difração (1 1 1), corroborado pelo valor calculado de 0,2319 nm utilizando-se a equação de Bragg. Como forma de avaliar a homogeneidade composicional do material, verificando se houve a segregação preferencial de algum elemento, realizou-se a análise de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX, do inglês *Energy Dispersive X-rays*), que visa mapear a composição do material, indicado através da emissão de raios X característicos de cada elemento da amostra pela interação do feixe de elétrons do microscópio com esses elementos químicos. O mapeamento elementar por MET-EDX é mostrado na figura 4.11, que detalha separadamente por cores cada um dos elementos analisados. Havia a intenção de identificar também a presença do elemento carbono para verificar a possível localização da fase BaCO_3 que foi identificada pela análise de DRX, porém não foi possível realizar

essa identificação visto que no porta amostras de cobre utilizado para conter a amostra existe uma fina película de carbono, o que se misturaria com o sinal emitido pelo carbono presente no carbonato de bário, dificultando a separação das contribuições de cada um desses componentes. Ademais, analisando-se o mapeamento elementar, notou-se que não houve segregação de nenhum dos elementos majoritários encontrados na amostra, indicando uma elevada homogeneidade composicional do BTO calcinado por micro-ondas.

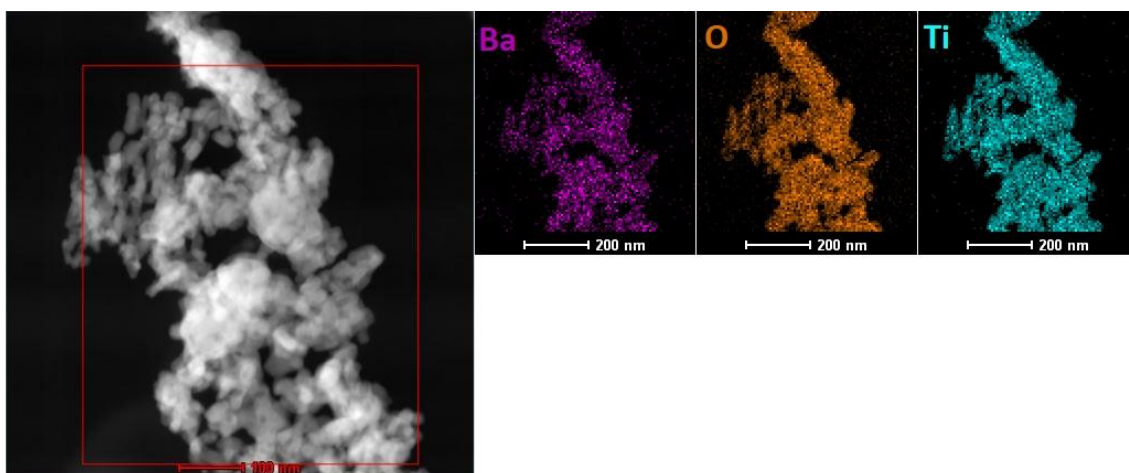


Figura 4.11: Mapeamento composicional por MET-EDX do BTO calcinado por micro-ondas.

Focando-se na aplicação dos titanatos sintetizados nessa tese, a principal aplicação almejada é visando a conversão de gases de efeito estufa, principalmente a de CO_2 , em outros produtos que possam gerar a possibilidade de reutilização como combustíveis limpos, por exemplo, através da catálise plasmônica em micro-ondas. Além da conversão por plasma do gás ocorrer no reator de conversão, o material catalisador também interagirá com o plasma, que é uma fonte de espécies carregadas, havendo assim a geração de espécies fotogeradas (fótons ultravioletas, principalmente) [186] a partir dessa interação, e possivelmente também serão responsáveis por participar do processo de conversão do gás. Dessa forma, uma das características que é muito importante de ser avaliada quando se trata da conversão por catálise plasmônica de gases é o *bandgap* desses materiais. Para avaliar essa característica dos materiais

sintetizados, utilizou-se a técnica de Espectroscopia de Reflectância Difusa (do inglês *Diffuse Reflectance Spectroscopy*, DRS), que é uma técnica que avalia a interação do material com a radiação incidente, nesse caso, radiação ultravioleta e luz visível (também chamada de UV-Vis). A interação da radiação com o material permite obter informações como o fator de absorção (chamado de absorbância) e reflexão (reflectância) dessa radiação no material, e através dessa interação é possível extrair informações como o *bandgap* direto e indireto do material, dependendo do tipo de transição eletrônica permitida para a estrutura eletrônica do mesmo.

O espectro de absorbância em função do comprimento de onda do titanato de bário pode ser observado na figura 4.12. A partir do comprimento de onda próximo a 322 nm, verifica-se uma queda significativa de absorção da radiação pelo material. A região a partir do ponto onde essa absorção começa a cair, é a região do UVA (ultravioleta A, de 315 a 400 nm), e segue com uma queda abrupta até a região de aproximadamente 430 nm, que é onde já se encontra o espectro da luz visível (400 a 700 nm). A partir dessa região da curva, a queda de absorção continua progredindo, porém de forma menos acentuada e aparentemente constante. Essa região, também chamada de borda de absorção, indica a região a partir da qual a energia da radiação passa a ser suficiente para excitar os elétrons da estrutura eletrônica do material para um nível de maior energia (da banda de valência para a banda de condução), também associado ao *bandgap* do material. Ou seja, analisando-se a figura 4.12, comprimentos de onda menores do que 430 nm (que promovem uma maior absorção da radiação pelo material) permitem que a energia absorvida promova essa excitação dos elétrons.

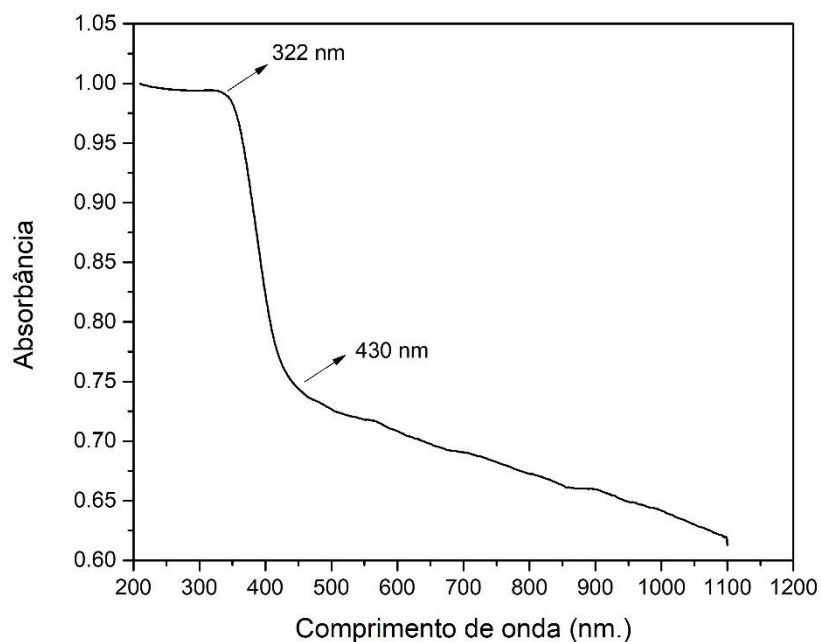


Figura 4.12: Espectro de absorção do BTO calcinado convencionalmente a 850 °C.

Na região do ultravioleta, a absorção da radiação pelo material é quase que completa (sendo em torno de 99%), pois seu valor antes do início do declínio da curva está bem próximo à unidade, que correspondem à região do UVC (200 a 280 nm) e UVB (280 a 315 nm). Após o declínio inicial da curva, tem-se a região da luz visível, que é onde o material perde boa parte da capacidade de absorção da radiação incidente (a partir de 400nm). A partir dessa região, tem-se um declínio quase que constante da absorção da radiação em função do aumento do comprimento de onda. Isto mostra, que a região preferencial de absorção do material se dá principalmente na região do ultravioleta C e B, e uma pequena região do ultravioleta A. De forma geral, a queda na absorção à medida que o comprimento de onda aumenta, apesar de considerável, ainda assim atinge na curva o valor mínimo de aproximadamente 62% para o comprimento de onda máximo de 1100 nm. Isto indica que até a região do infravermelho, o titanato de bário ainda apresenta absorção de mais da metade da radiação incidente, que mostra que esse material manifesta um comportamento de absorção de radiação razoável em um grande intervalo de comprimentos de onda.

Não há um consenso na literatura com relação ao tipo de transições eletrônicas que são permitidas para esse material, se são diretas ou indiretas. Há autores que sugerem que o BTO é um material que permite transições diretas [124], há autores que sugerem que o BTO permite transições eletrônicas indiretas [125], e há autores que enfatizam o fato de não haver uma definição clara para qual o tipo de transição eletrônica que o titanato de bário apresenta [126]. Dessa forma, optou-se por calcular ambos os valores de *bandgap* direto e indireto do titanato de bário. Para tal, converteu-se o valor de reflectância obtido na análise de espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Visível para o valor de absorbância. Através da relação de Kubelka-Munk, obteve-se os valores das funções $[F(R).hv]^n$, também chamados de coeficiente de absorção, relativas aos *bandgap* direto e indireto (com valores de n iguais a 1/2 e 2, respectivamente), e utilizando-se a relação de Tauc, que considera o coeficiente de absorção da radiação em função da energia de fóton, plotou-se os gráficos dessas funções associada a cada tipo de transição eletrônica. As curvas resultantes desse procedimento estão representadas na figura 4.13. A amostra representada pela curva é o titanato de bário calcinado convencionalmente a 850 °C por duas horas.

A partir das curvas plotadas na figura 4.13, é possível observar os valores de *bandgap* direto e indireto do titanato de bário. O valor do *band-gap* direto obtido foi de 3,47 eV. Este valor condiz exatamente com o *bandgap* do BTO obtido por Suzuki e Kijima, 2005 em seu trabalho sobre o titanato de bário com tamanho de partícula de 6,7 nm [127], e é um pouco mais elevado que os valores normalmente encontrados na literatura, que normalmente são na faixa de 3,0 a 3,2 eV. Isso ocorre principalmente devido ao tamanho reduzido de partícula. Neste trabalho, os autores mencionam que existe uma relação direta entre o tamanho médio de partícula do titanato de bário com seu *bandgap*, e inclusive destacam essa relação comparando-o à forma de *bulk* do material, que apresenta valores menores de *bandgap*. Ainda, explicam que o motivo para esse aumento no valor do *bandgap* do material se dá devido ao fenômeno de confinamento quântico que ocorre devido ao reduzido tamanho de partícula, pois a medida que o tamanho de partícula diminui, a banda de condução tende aos

níveis e subníveis discretos devido à reduzida quantidade de átomos presentes, e por isso os valores de *bandgap* nessas condições são mais elevados. Porém, para o caso do material sintetizado nesta tese, não seria possível relacionar o aumento do *bandgap* a esse fenômeno pois ele ocorre normalmente em partículas que variam de 1 a 10 nm, muito inferiores às partículas aqui sintetizadas. Já no caso de outros autores, como no trabalho de Samantaray, Sim e Hwang [128], os valores de *bandgap* do titanato de bário obtidos são de 3,15 eV, o que é bastante próximo do *bandgap* indireto daqui, com valor de 3,13 eV. Isto mostra que, para o caso do material aqui sintetizado, o tipo de transição eletrônica mais condizente com a literatura é a indireta.

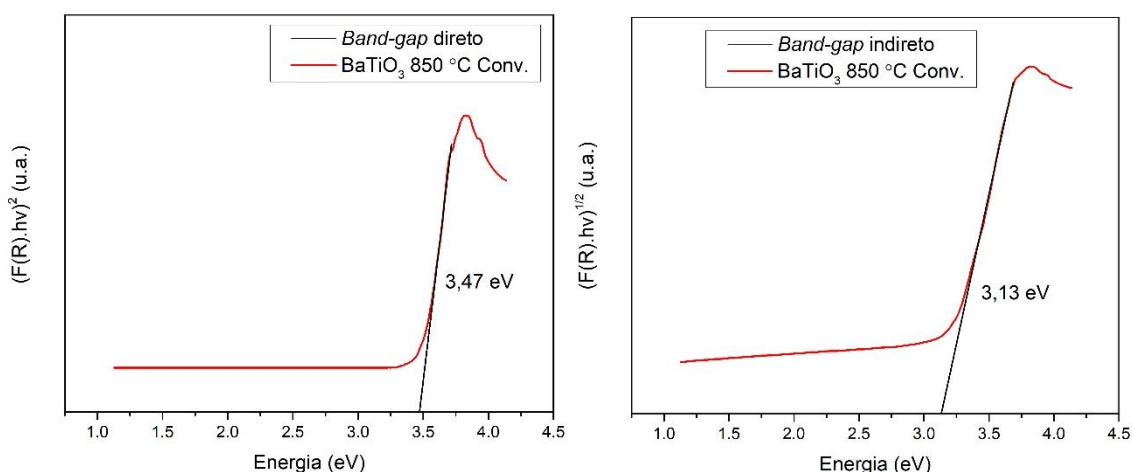


Figura 4.13: Coeficiente de absorção em função da energia de fótons do titanato de bário calcinado convencionalmente a 850 °C.

4.2.2 Titanato de estrôncio (SrTiO₃)

O titanato de estrôncio, STO, se apresenta na forma de perovskita com fórmula geral ABO₃, e assim como o titanato de bário, também exhibe transições de fases dependentes de temperatura, sendo as duas mais largamente estudadas a cúbica e tetragonal (podendo haver também estruturas do tipo romboédrica e ortorrômbica, como no BTO). A cúbica é a estável à temperatura ambiente na maioria dos casos [129]. A condutividade elétrica do STO é dependente da concentração de defeitos (especialmente de vacâncias de oxigênio) além de ser facilmente manipulada pela adição de dopantes como La⁺³

e Nb^{+5} [130, 131]. Na maiorias dos casos, ele é considerado um material semicondutor. O STO também encontra aplicações em diversas áreas eletrônicas, além do uso bem estabelecido como catalisador na reação de hidrólise da água. Sua estrutura é definida por alguns fatores, mas principalmente é regida pela temperatura e método de síntese empregados na sua fabricação. Tradicionalmente, o STO é produzido pelo método de síntese via estado sólido, misturando-se SrCO_3 e TiO_2 nas devidas proporções e com temperatura de reação variando de 900 a 1000 °C.

O STO foi sintetizado em diversas condições nos métodos convencional e por micro-ondas e analisado. Constatou-se que em ambos os casos obteve-se o material na forma de pó, com aparência bastante fina, porém contendo pequenos aglomerados maiores facilmente desaglomeráveis. O pó resultante exibiu coloração branca opaca.

A figura 4.14 denota os difratogramas de raios X das amostras sintetizadas. O padrão de difração nos difratogramas condizem com o referente à fase cúbica do titanato de estrôncio, sendo essa fase formada em ambos os métodos de síntese empregados e para todas as temperaturas de calcinação escolhidas. Também é possível observar que o material sintetizado apresenta elevado grau de cristalinidade, que pode ser observado pela acentuada intensidade dos picos referentes à fase em questão para todos os métodos de síntese e temperaturas adotados. Além disso, observa-se que à medida que se aumenta a temperatura de calcinação, também há um incremento crescente na intensidade dos picos de reflexão referentes ao SrTiO_3 , com exceção da temperatura de 900 °C convencional, onde coincidentemente ocorreu a ocorrência mais notável da presença da fase SrCO_3 (apesar desta também estar presente diminutamente nas outras amostras), o que sugere que a presença dessa fase pode estar inibindo a evolução da cristalinidade e do tamanho de cristalito do material. A formação da fase SrCO_3 é comum na síntese química do STO, especialmente quando se utiliza reagentes que podem liberar ânions livres, como é o caso do nitrato de estrôncio, que libera NO_3^- e interfere estericamente no processo de interação dos cátions Sr^{+2} e Ti^{+4} , promovendo a precipitação da

fase supracitada que consome os íons Sr^{+2} , comprometendo a formação da fase cúbica do STO pura [132].

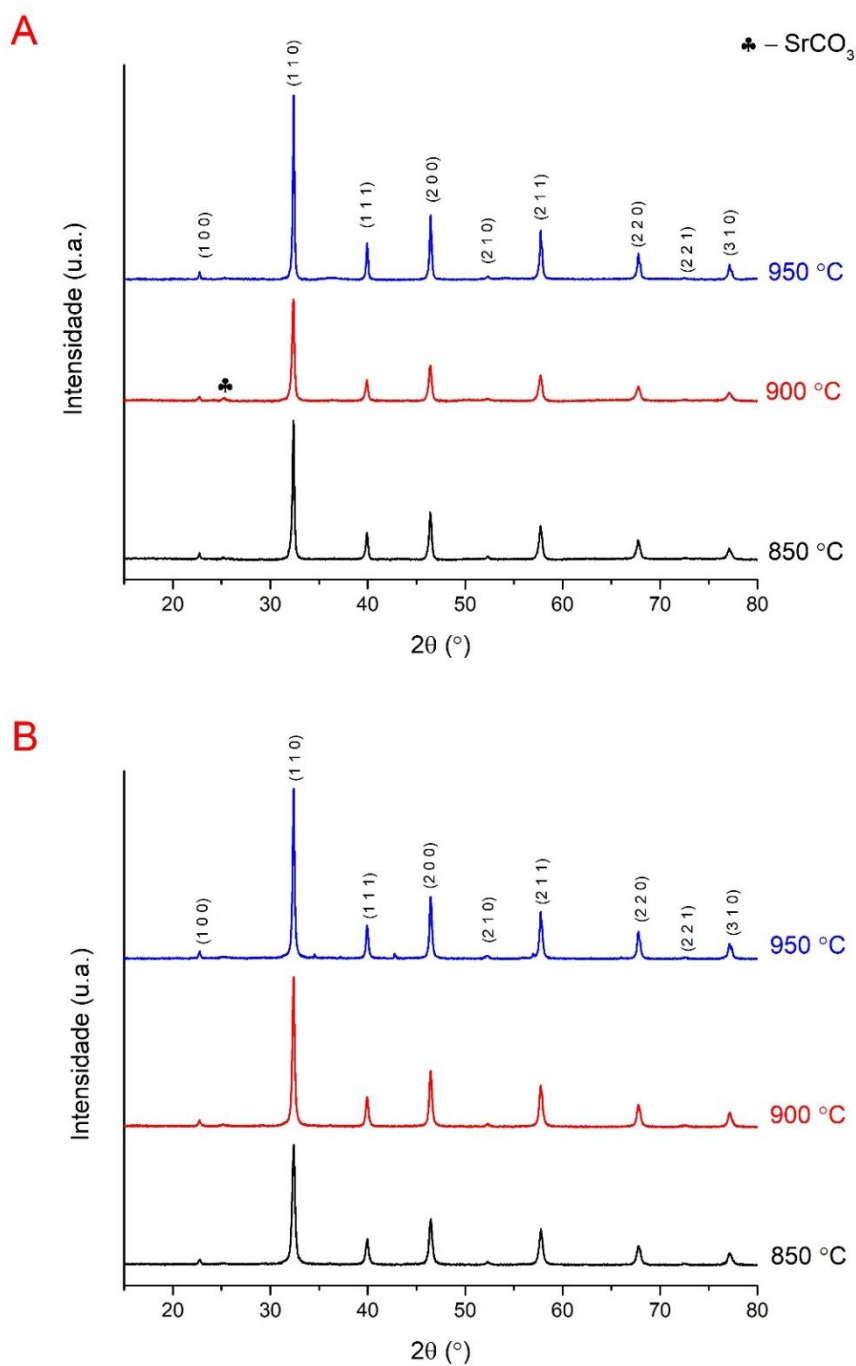


Figura 4.14: Difratogramas das amostras de STO calcinadas convencionalmente por duas horas (a) e por micro-ondas (b) por 15 minutos.

Os picos de difração indexados coincidem com os do padrão JCPDS #74-1296, pertencendo ao sistema cristalino cúbico e grupo espacial Pm-3m . Em

“alta temperatura” (temperatura ambiente e acima dela), a fase encontrada mais comumente do STO é de fato a cúbica, diferentemente do titanato de bário que pode se apresentar na fase cúbica ou tetragonal, dependendo do método de síntese e outras características do material. Porém em baixas temperaturas (abaixo de 105 K), o STO pode passar por uma transformação estrutural para a fase tetragonal [133].

É possível observar pelos difratogramas que a fase cúbica formada se apresenta quase que em sua totalidade na forma pura, com um resquício de carbonato de estrôncio (SrCO_3) como fase secundária, sendo quase não detectada se considerado o ruído do equipamento. Entretanto achou-se prudente para melhor interpretação dos dados resultantes da análise incluir essa fase no difratograma, como indicado na figura. Vale ressaltar que apesar dessa fase ser indicada apenas na temperatura de 900 °C na calcinação convencional, ela se mostra presente em todas as condições de síntese e calcinação, mesmo que em quantidades diminutas. Como relatado por Ay e Aktas (2023), o carbonato de estrôncio como resultado da síntese do STO também pode ocorrer durante o processo de cristalização do material, onde devido à presença do CO_2 existente no ar atmosférico (no caso de calcinação sem atmosfera controlada), este acaba por reagir com o material formando essa fase que contamina o material sintetizado quando não eliminado, sendo esta a hipótese mais provável de ter ocorrido para esse método de síntese. Entretanto, essa fase secundária pode ser facilmente removida ao lavar-se o pó do material produzido com ácido diluído, por exemplo com ácido acético [134].

Além disso, observa-se que à medida que se aumenta a temperatura de calcinação, também há um incremento crescente na intensidade dos picos de reflexão referentes à fase do SrTiO_3 , com exceção da temperatura de 900 °C convencional, onde coincidentemente se deu a ocorrência mais notável da fase SrCO_3 (apesar desta também estar presente infimamente nas outras amostras), o que sugere, como mencionado anteriormente, que a presença dessa fase pode estar impedindo de certa forma a evolução da cristalinidade e do tamanho de cristalito do material, como pode ser observado nas tabelas 4.6 e 4.7, onde há um leve decréscimo no tamanho de cristalito dessa amostra, voltando a crescer

novamente na temperatura de 950 °C pela calcinação convencional, onde a presença de SrCO₃ é quase inexistente. Como esse padrão não se repetiu nas amostras calcinadas por micro-ondas, destaca-se que isso ocorreu de forma excepcional nessa amostra.

Utilizando os dados obtidos na análise de difração de raios X das amostras de titanato de estrôncio calcinadas convencionalmente e por micro-ondas, refinou-se os difratogramas por Rietveld. Os resultados desse refinamento podem ser observados na figura 4.15. Analisando-os, é possível observar que o padrão experimental está em conformidade com o padrão teórico (retirado do banco de dados *Crystallographic Online Database*, COD, código número 7212245), contendo pequenas discrepâncias de ajuste que podem ser constatadas através das variações na linha em azul claro, localizada abaixo do padrão de difração.

Analisando-se a figura 4.15, ao observar os valores de R_w obtidos para as amostras de STO, pode-se notar para todas as amostras esses valores não foram elevados, indicando uma boa qualidade do refinamento da fase sintetizada em relação à fase teórica utilizada como padrão para ajuste. Assim como no caso do titanato de bário analisado na seção anterior, em todas amostras é possível observar que a principal discrepância de ajuste notada no refinamento realizado resulta da intensidade dos picos da fase sintetizada serem maiores que a intensidade de picos da fase teórica, o que é indício da elevada cristalinidade do material sintetizado.

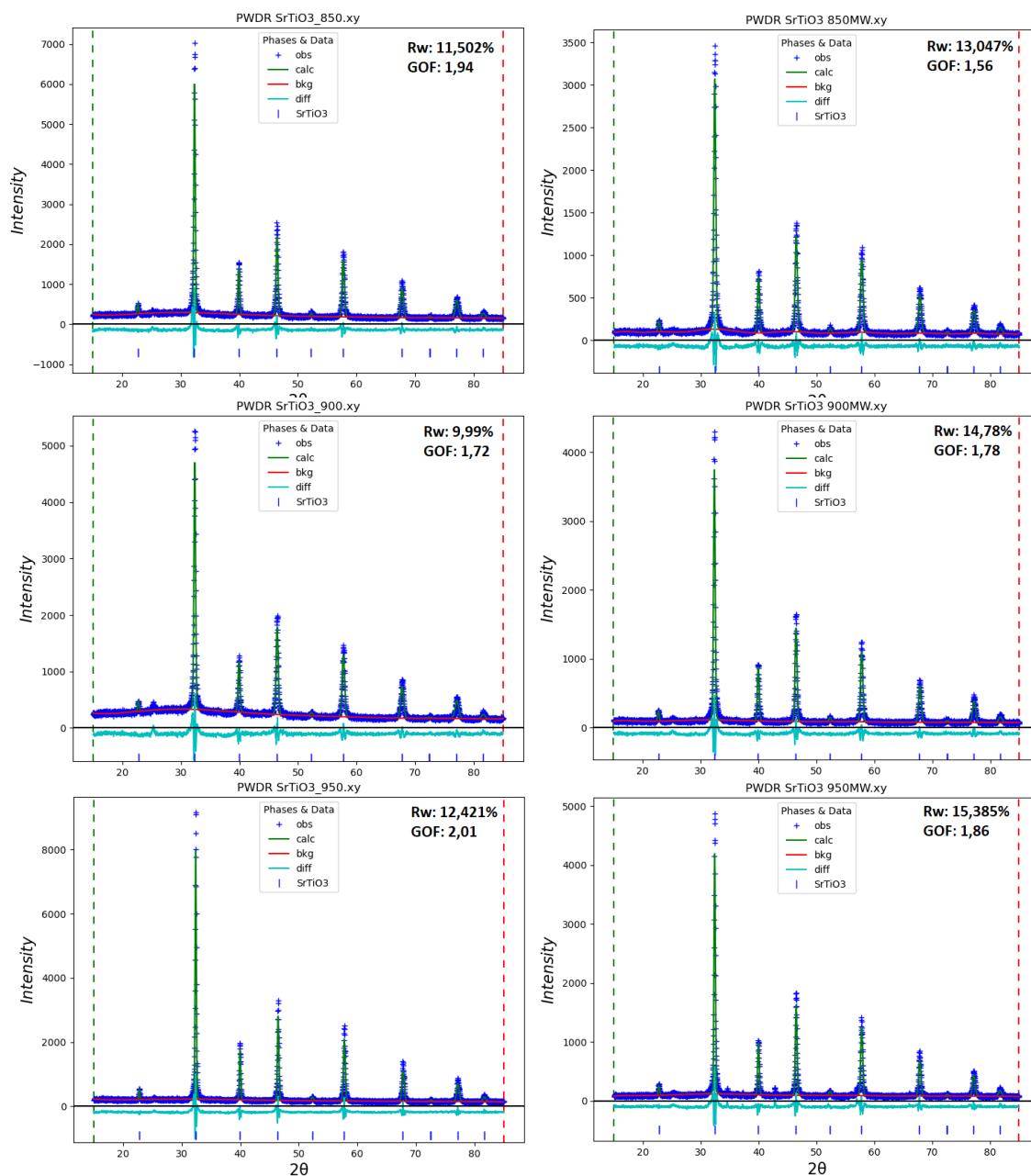


Figura 4.15: Refinamento de Rietveld das amostras de STO calcinadas convencionalmente (à esquerda) e por micro-ondas (à direita) nas temperaturas de 850, 900 e 950 °C.

Os parâmetros obtidos através do refinamento de Rietveld das amostras de titanato de estrôncio estão compilados na tabela 4.6. Os valores de parâmetros de rede obtidos se encontram com valores similares aos calculados utilizando-se a lei de Bragg (apresentados na tabela 4.7), mostrando que não

houve muita discrepância do volume de célula unitária, evidenciando novamente a formação da fase cúbica do titanato de estrôncio.

Tabela 4.6: Dados obtidos através do refinamento de Rietveld das amostras de STO calcinadas convencionalmente (Conv.) e por micro-ondas (MW).

Amostra	Rw (%)	GOF	Parâmetro de rede 'a' (nm)
850 °C Conv.	11,50	1,94	0,3909
900 °C Conv.	9,99	1,72	0,3909
950 °C Conv.	12,42	2,01	0,3907
850 °C MW	13,04	1,56	0,3907
900 °C MW	14,78	1,78	0,3907
950 °C MW	15,38	1,86	0,3907

Os tamanhos de cristalito das amostras de STO também foram calculados pelos dois métodos utilizados na seção anterior, por inferência de Scherrer e pelo método de Williamson-Hall, para ambas as técnicas de calcinação empregadas. Através dos dados cristalográficos exibidos na tabela 4.7, é possível observar que há redução considerável no tamanho de cristalito quando se compara as técnicas de calcinação. Nas amostras calcinadas por micro-ondas, os tamanhos de cristalitos obtidos, em alguns casos, chegam a menos da metade do tamanho da amostra equivalente calcinada convencionalmente. Além disso, os valores de microdeformação das amostras calcinadas por micro-ondas são consideravelmente menores do que das amostras calcinadas convencionalmente. Isso pode indicar que as amostras calcinadas por micro-ondas possuem uma maior cristalinidade e que possivelmente apresentam uma quantidade menor de defeitos estruturais tais como defeitos pontuais, deformação nos contornos, gradientes de concentração de discordâncias ou também de falhas de empilhamento atômico [135]. Estas características podem ser vantajosas quando se busca a aplicação desse material em reações fotocatalíticas, por propiciarem menos defeitos estruturais, o que pode, por exemplo, evitar o efeito da recombinação de pares elétron-buraco fotogerados.

Entretanto esses efeitos nas reações de plasma catálise ainda não foram muito explorados na literatura. Com base nisso, pode-se afirmar que quando calcinada por micro-ondas, a perovskita de composição SrTiO_3 é obtida mais rapidamente e com a mesma estrutura cristalina de quando é calcinada convencionalmente.

Tabela 4.7: Dados cristalográficos calculados do titanato de estrôncio (STO) calcinado convencionalmente (Conv.) por duas horas e por micro-ondas (MW) por 15 min.

Amostra	Tam. de cristalito – Scherrer (nm)	Tam. de cristalito – Williamson-Hall (nm)	Microdeformação – Williamson-Hall ($\times 10^{-3}$)
STO 850 °C Conv.	39,5	75,7	1,60
STO 900 °C Conv.	33,0	61,3	1,68
STO 950 °C Conv.	48,9	127,2	1,53
STO 850 °C MW	26,9	30,1	0,51
STO 900 °C MW	32,9	39,9	0,75
STO 950 °C MW	38,4	50,4	0,87

Para investigar a morfologia e tamanho de partícula dos pós de titanato de estrôncio sintetizados e calcinados convencionalmente e por micro-ondas, realizou-se a análise do material utilizando microscopia eletrônica de varredura. As micrografias do pó de STO calcinados podem ser observadas na figura 4.16, que apresenta as amostras calcinadas convencionalmente e por micro-ondas a 950 °C. Assim como nas amostras de BTO analisadas por MEV, para a composição STO também se nota a presença de grandes aglomerados porosos de nanopartículas do material, sem que se percebesse uma morfologia distinta entre os dois métodos de calcinação utilizados, visto que as nanopartículas em ambos apresentam morfologia esférica.

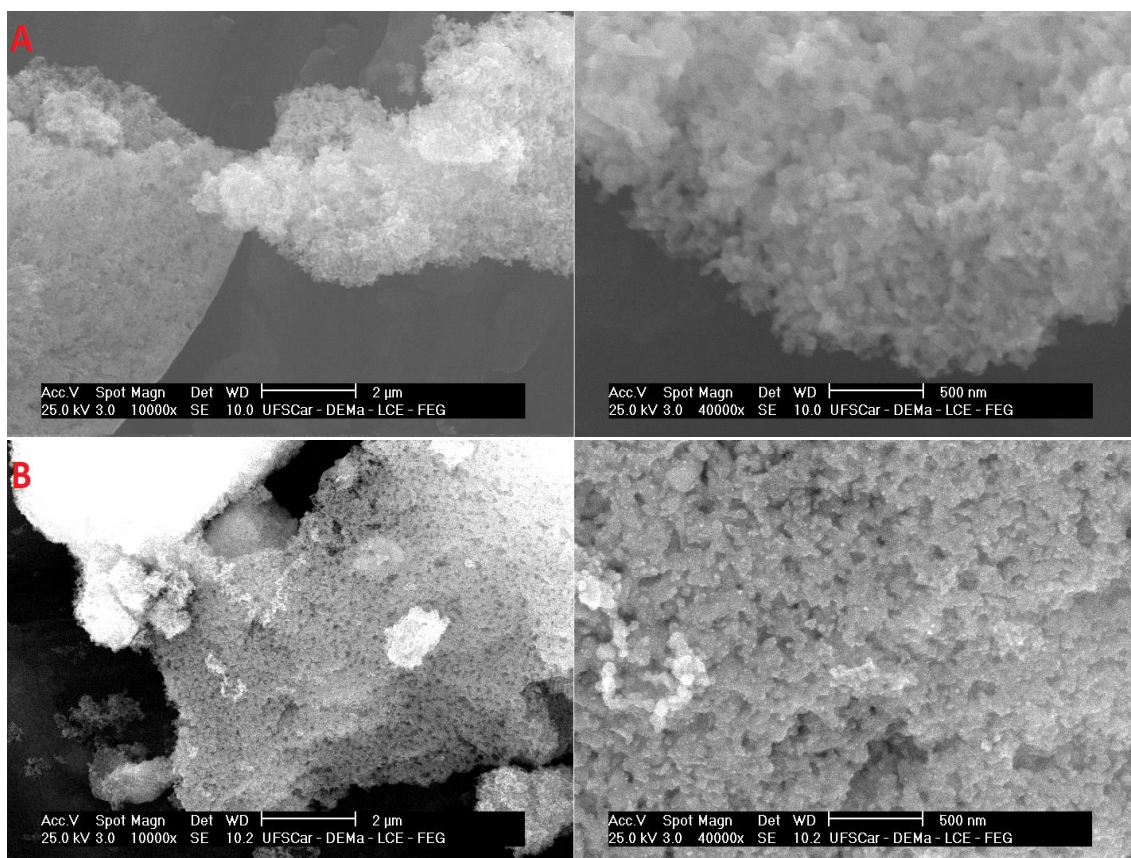


Figura 4.16: MEV do pó de titanato de estrôncio calcinado: (a) convencionalmente e (b) por micro-ondas.

De posse das imagens de MEV, foi possível investigar o tamanho médio de nanopartículas dos pós de STO calcinados convencionalmente e por micro-ondas, a fim de compará-los. As curvas de distribuição do tamanho de partículas do STO podem ser visualizadas na figura 4.17. Com ajuste LogNormal na figura (linha vermelha), é possível observar um tamanho consideravelmente menor do STO calcinado por micro-ondas comparado ao calcinado convencionalmente, sendo quase metade do tamanho médio de partícula. Esse comportamento era esperado considerando-se o tipo de método de calcinação empregado em cada um. O tamanho de partícula médio encontrado para o STO calcinado convencionalmente, é quase o dobro do calculado pelos métodos anteriores. Já no STO calcinado por micro-ondas, ocorre que as partículas apresentam um tamanho médio bem próximo do tamanho de cristalito calculado, o que é um forte indício de que as nanopartículas observadas na imagem de MEV são em boa parte os cristalitos do STO.

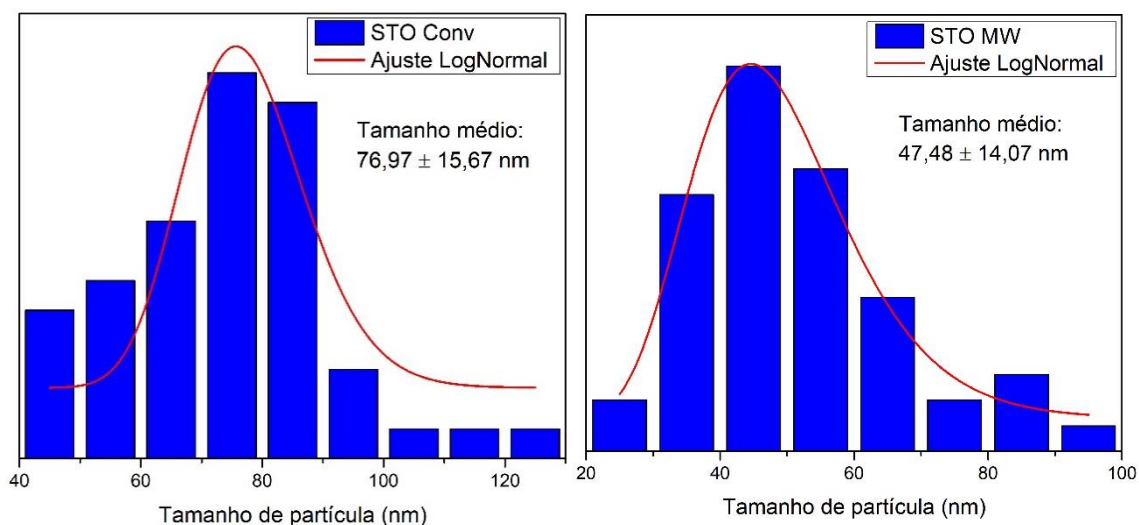


Figura 4.17: Distribuição do tamanho de partícula do STO calcinado convencionalmente e por micro-ondas.

O tamanho de cristalito e distribuição do tamanho de partícula de óxidos catalisadores tem um impacto importante na sua eficiência catalítica. Encontra-se na literatura informações que versam sobre o tamanho de partícula do STO, que quando na faixa de 30 a 100 nm, tem sua eficiência catalítica consideravelmente melhorada devido ao aumento de sua área superficial específica quando comparado a materiais submicrométricos. A eficiência catalítica é ainda melhor caso o material apresente uma distribuição de tamanho de partícula estreita [136], como é o caso do STO sintetizado nesta tese. Nesse caso, segundo o trabalho de Xian *et al.*, 2011, que apresentou a eficiência fotocatalítica do STO na degradação de diversos compostos comparando tamanhos de partículas de ~55 nm e ~100 nm, verificou-se que a eficiência do STO com menor tamanho de partícula era consideravelmente maior [137].

Para complementar a análise morfológica e estrutural do STO, adicionalmente às análises de MEV, também foi realizada a análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do STO calcinado por micro-ondas a 950 °C. A imagem de campo escuro HAADF é mostrada na figura 4.18a. Através da análise dessa imagem, verifica-se a presença de estruturas cuboides muito bem definidas. Além disso, o tamanho médio desses cubos é de 52,11 nm, que é muito próximo dos valores de tamanho de cristalito calculado

anteriormente das amostras de STO calcinados por micro-ondas, confirmando que o que é visualizado nessa imagem são os cristalitos cúbicos do material.

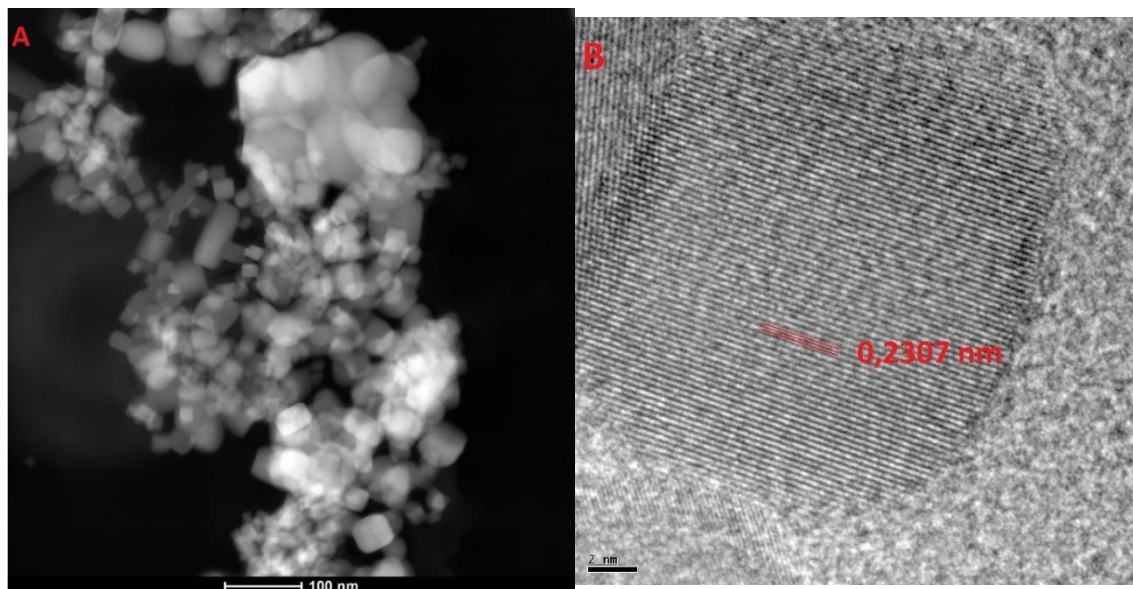


Figura 4.18: Microscopia eletrônica de transmissão no modo HAADF (a) e HRTEM (b) do STO calcinado por micro-ondas.

Pela microscopia de transmissão de alta resolução (HRTEM) do STO calcinado por micro-ondas, é possível mensurar a distância interplanar do plano cristalográfico (111) do material, de 0,2307 nm, enquanto que a distância interplanar calculada pela lei de Bragg para esse plano corresponde a 0,2254 nm, sendo bem próxima da distância medida pela microscopia de transmissão. Para verificar a homogeneidade composicional do STO calcinado por micro-ondas, realizou-se o mapeamento elementar por MET-EDX, que é apresentado na figura 4.19. É possível notar que não houve segregação composicional de nenhum elemento pelo qual o material é composto, comprovando de fato homogeneidade na distribuição elementar do titanato de estrôncio. Como não houve presença de fases secundárias nessa composição e técnica de síntese, não era esperado encontrar-se nenhum outro elemento além dos apresentados no mapeamento elementar.

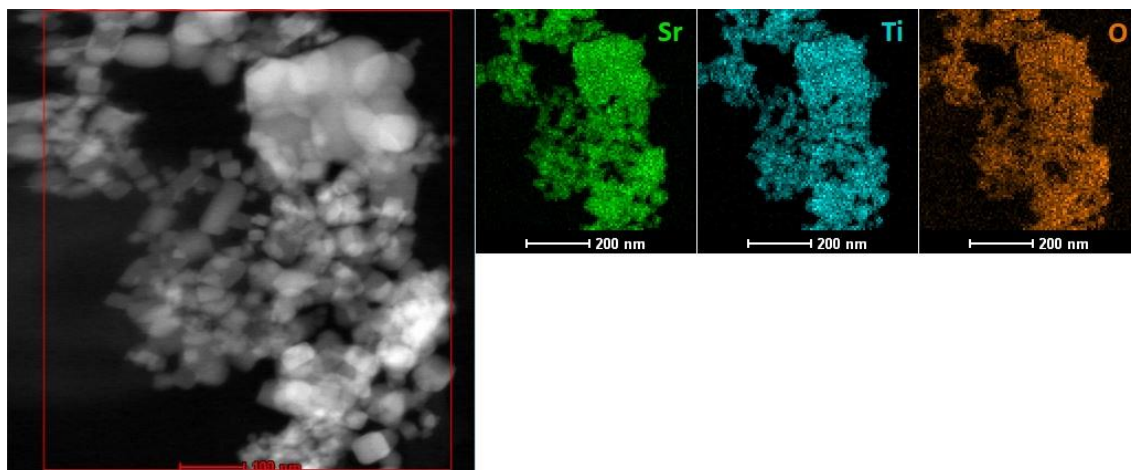


Figura 4.19: Mapeamento composicional por MET-EDX do STO calcinado por micro-ondas.

Para avaliar as propriedades óticas do titanato de estrôncio, utilizou-se a técnica de DRS (espectroscopia de reflectância difusa) no UV-Vis. O espectro de absorção do material em função do comprimento de onda da radiação pode ser verificado na figura 4.20. É possível observar que inicialmente tem-se uma leve queda na absorção da radiação, que estabiliza por volta de 201 nm, como indicado na figura. Após essa leve queda inicial, onde aproximadamente 95% da radiação ainda é absorvida, na região próxima a 346 nm tem-se uma queda abrupta da absorção, que prossegue até o comprimento de onda correspondente a 415 nm, a partir do qual essa queda progride de forma constante e menos acentuada que na queda de absorção anterior. Esses resultados mostram que o STO possui uma absorção significativa da radiação ultravioleta, especialmente na região do UVC e UVB, além de uma absorção razoável no espectro da radiação UVA. Entretanto, quando se trata de comprimentos de onda a partir de 415 nm, a absorção do material cai consideravelmente, fazendo com que menos de 25% da radiação com comprimento de onda a partir desse valor seja absorvida pelo material.

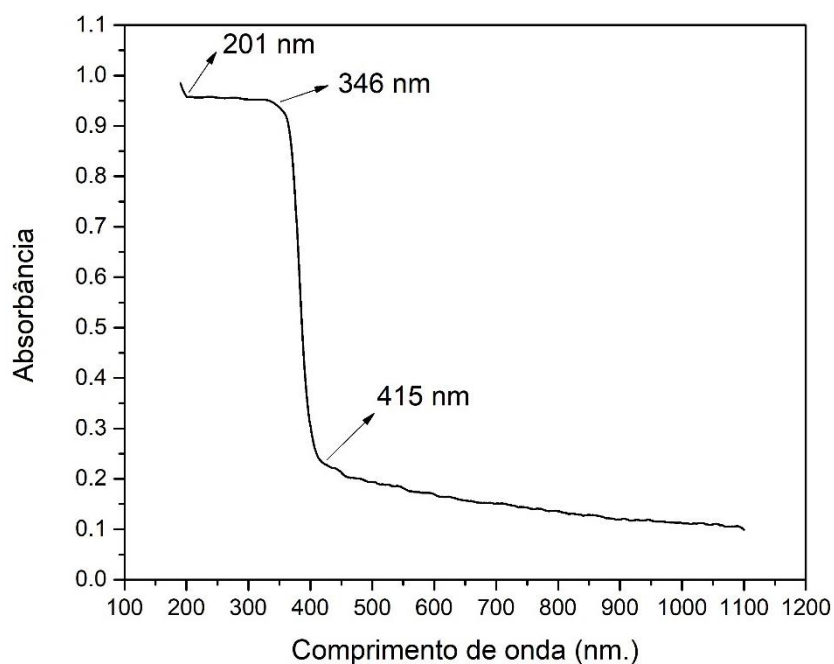


Figura 4.20: Espectro de absorção do STO calcinado convencionalmente a 950 °C.

O titanato de estrôncio é considerado um material que apresenta transições eletrônicas do tipo indiretas [138, 139], porém para fins ilustrativos também se calculou o *bandgap* direto do STO, pois há autores que também levam em consideração esse tipo de transição eletrônica do material [140], apesar dos valores encontrados para o material nesta tese serem consideravelmente diferentes dos relatados na literatura para as transições diretas.

Utilizando a equação de Kubelka-Munk e valendo-se da relação de Tauc, foi possível plotar as curvas do coeficiente de absorção $(F(R).hv)^n$ em função da energia de fótons e calcular a energia de *bandgap* direto e indireto do STO calcinado convencionalmente a 950 °C, apresentadas na figura 4.21. O valor encontrado de *bandgap* indireto, que foi de 3,13 eV, se encontra bem próximo dos valores relatados na literatura [140, 141], geralmente sendo em torno de 3,1 a 3,2 eV. As transições eletrônicas indiretas são aquelas onde para que ocorra uma transição da banda de valência para a banda de condução, é necessário que o elétron absorva a energia necessária para suprir o intervalo de energia para a transição eletrônica (valor representado pelo *bandgap* do material) e

também que ele absorva a energia de um fônon oriundo de vibrações da rede cristalina para que o momento do sistema seja conservado [142].

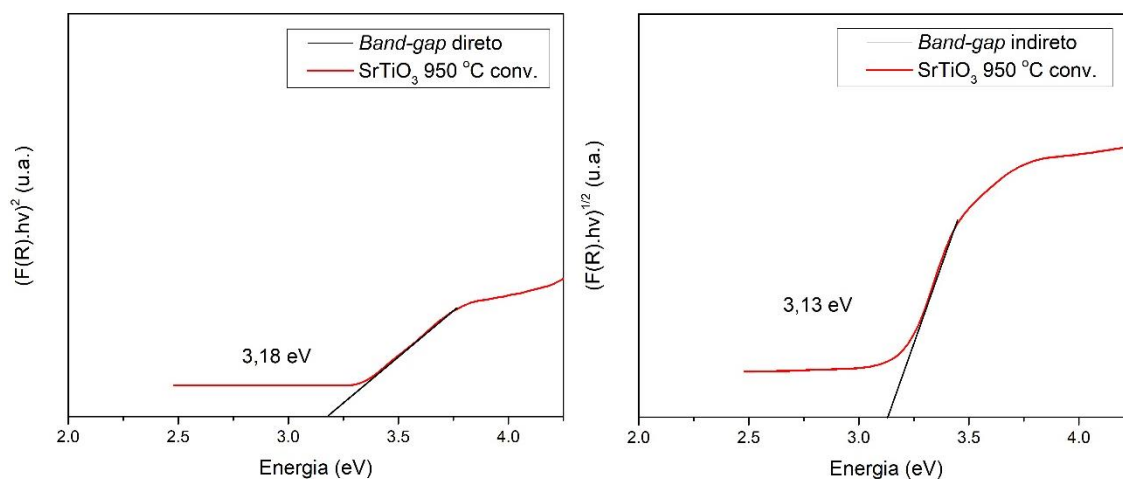


Figura 4.21: Coeficiente de absorção em função da energia de fótons do titanato de estrôncio calcinado convencionalmente a 950 °C.

4.2.3 Titanato de bário-estrôncio (Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃)

O titanato de bário-estrôncio, abreviado como BST, também é uma perovskita que segue a mesma fórmula geral ABO₃ das outras já apresentadas, porém no caso específico dessa composição, o sítio A pode estar preenchido por dois átomos distintos, o bário (Ba) e o estrôncio (Sr), com proporção variável em função da composição estabelecida na síntese do material. A estrutura do BST depende da proporção de bário e estrôncio presente em sua composição, e à temperatura ambiente ele é cúbico. É também um material com aplicações em capacitores de multicamadas, sensores e atuadores, transdutores, entre outras diversas aplicações eletrônicas [142]. As propriedades dielétricas do BST também fazem com que esse material seja extremamente atrativo para aplicações relacionadas a micro-ondas, especialmente por apresentar características que permitem a manipulação de propriedades como seu acoplamento às micro-ondas através da variação de seu ângulo de defasagem ou tangente de perdas, que é o fator de dissipação de energia eletromagnética absorvida que é convertida em energia térmica pelo material [143]. É possível controlar essas variações com pequenas alterações composicionais entre o

bário e estrôncio, além de outras modificações que permitem obter melhores propriedades ao adicionar outros átomos que podem ser incorporados como dopantes na estrutura do material, como é o caso de filmes finos dopados com tungstênio (W), que permitem aplicações relacionadas à armazenamento de energia e células solares [144]. O titanato de bário-estrôncio normalmente é produzido por variados métodos de síntese, mas o mais comum é também via estado sólido, através da mistura em proporções estequiométricas de BaCO_3 , SrCO_3 e TiO_2 , com temperatura de reação na faixa de 1150 a 1180 °C, onde a proporção dos carbonatos de bário e de estrôncio definem a composição final do produto [145].

Os pós resultantes da síntese do BST foram analisados, e foi possível verificar que para ambos métodos de síntese, convencional ou por micro-ondas, foi obtido o material na forma de pó fino e coloração branca opaca. Também foi possível observar que houve formação de pequenos aglomerados mais grosseiros do pó do material, facilmente desaglomeráveis com o uso de almofariz e pistilo.

Os dados resultantes da análise de difração de raios X do pó sintetizado foram tratados e a partir desses dados foi possível gerar os difratogramas dessa composição, contendo os picos de difração correspondentes à cada plano de reflexão e fases secundárias indexadas nos mesmos, agrupados em função do método de síntese e da temperatura de calcinação, exibidos na figura 4.22.

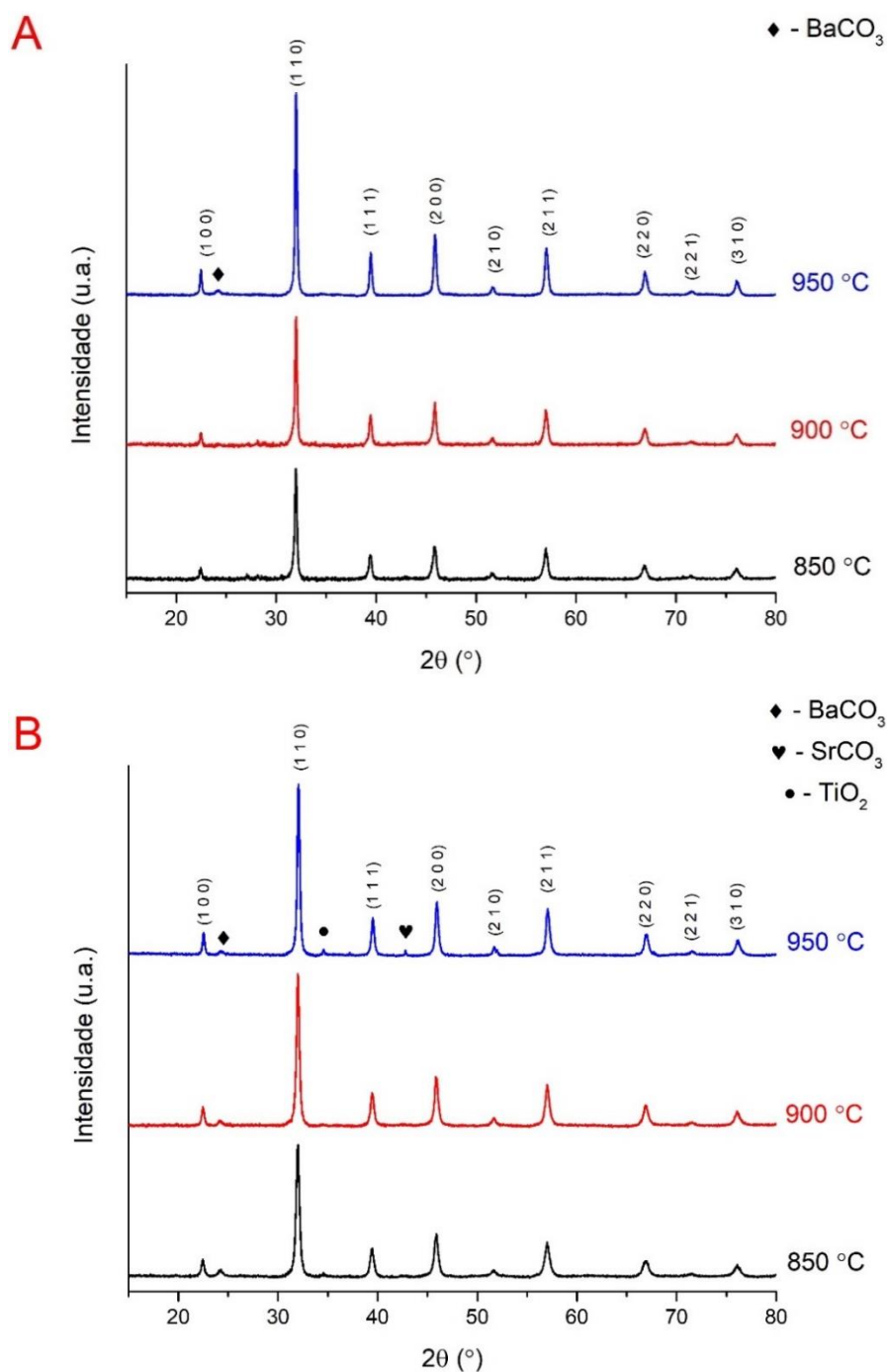


Figura 4.22: Difratogramas das amostras de BST calcinadas convencionalmente por duas horas (a) e por micro-ondas por 15 minutos (b).

O padrão de difração observado na figura 4.22 para ambos métodos de calcinação indicam a formação da fase cúbica do titanato de bário-estrôncio nos dois métodos de síntese e em todas as temperaturas de calcinação adotadas. Os picos de difração dessa fase coincidem com os do padrão JCPDS #39-1395,

pertencendo ao sistema cristalino cúbico e grupo espacial Pm-3m. A fase que melhor coincide com o padrão de difração do BST aqui sintetizado, é referente à composição com estequiometria $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$. A formação dessa composição era esperada visto que no processo de síntese calculou-se a quantidade de reagentes de forma que houvesse proporções atômicas iguais de bário e estrôncio na formação da perovskita. Além disso, constata-se elevado grau de cristalinidade em todas amostras sintetizadas para todas temperaturas de calcinação e métodos de síntese, denotados pelos picos de difração bem definidos e intensos para a fase em questão, onde observa-se que com o incremento da temperatura, a intensidade dos picos de difração aumenta, o que sugere que com o aumento da temperatura de calcinação há uma maior cristalização do material.

Assim como nos materiais sintetizados anteriormente, detectou-se também no BST a presença de fases secundárias, em quantidades diminutas, associadas ao carbono, especialmente nas amostras calcinadas em micro-ondas. Elas foram identificadas como carbonato de bário ($BaCO_3$), carbonato de estrôncio ($SrCO_3$) e o óxido de titânio (TiO_2). O $BaCO_3$ foi observado unicamente na amostra calcinada convencionalmente a 950 °C, e em todas amostras calcinadas por micro-ondas, enquanto que o $SrCO_3$ e o TiO_2 foram encontrados apenas na amostra calcinada por micro-ondas, também a 950 °C. O aparecimento de óxido de titânio nas amostras calcinadas por micro-ondas muito provavelmente se deu pela precipitação deste devido a hidratação do reagente precursor de titânio (butóxido de titânio) durante a mistura dos reagentes da síntese, o que gerou um desbalanço estequiométrico na composição do material e fez com que “sobrassem” cátions Ba^{+2} e Sr^{+2} em solução, favorecendo a formação de seus respectivos carbonatos e fazendo com que essas fases não reagissem e formassem a fase do BST. Assim como nos casos anteriores, uma lavagem do pó sintetizado com ácidos diluídos seria suficiente para eliminação dos carbonatos e uma recalcinação promoveria a formação da fase desejada em sua totalidade. A temperatura de calcinação que melhor promoveu a formação do material de forma eficiente e com a menor presença de fases secundárias, para ambos métodos de calcinação, foi a de 900 °C, o que sugere que

possivelmente para esse método de síntese essa seja a temperatura ideal de calcinação do BST.

Uma constatação importante de ser realizada é com relação ao deslocamento de picos de difração quando se leva em consideração a inserção de estrôncio no sistema do titanato de bário. Essa comparação pode ser observada ao analisar-se a figura 4.23. Nessa comparação, optou-se por utilizar amostras que foram calcinadas à mesma temperatura para que se minimizasse a diferença estrutural das amostras comparadas. É possível observar que há um deslocamento progressivo de picos para maiores valores de 2θ à medida que se adiciona estrôncio à composição do titanato de bário. Apesar de mostradas apenas as amostras calcinadas convencionalmente a $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, esse comportamento também foi observado nas amostras calcinadas por micro-ondas, seguindo o mesmo padrão. Esse deslocamento progressivo permite constatar que as amostras de BST representam uma solução sólida com composição intermediária entre o BaTiO_3 e o SrTiO_3 , seguindo a Lei de Vegard, onde há uma distribuição homogênea dos cátions na estrutura, e não uma mistura estequiométrica de BTO e STO, e essa variação nos valores de 2θ dos picos de difração se dá pela diferença nos raios iônicos dos cátions Ba^{+2} (0,161 nm) e Sr^{+2} (0,144 nm) dodecaedricamente coordenados na estrutura do BST, que modificam a estrutura atômica de forma a reduzir as distâncias entre os planos cristalinos, alterando o ângulo de difração dos raios X incidentes nesses planos.

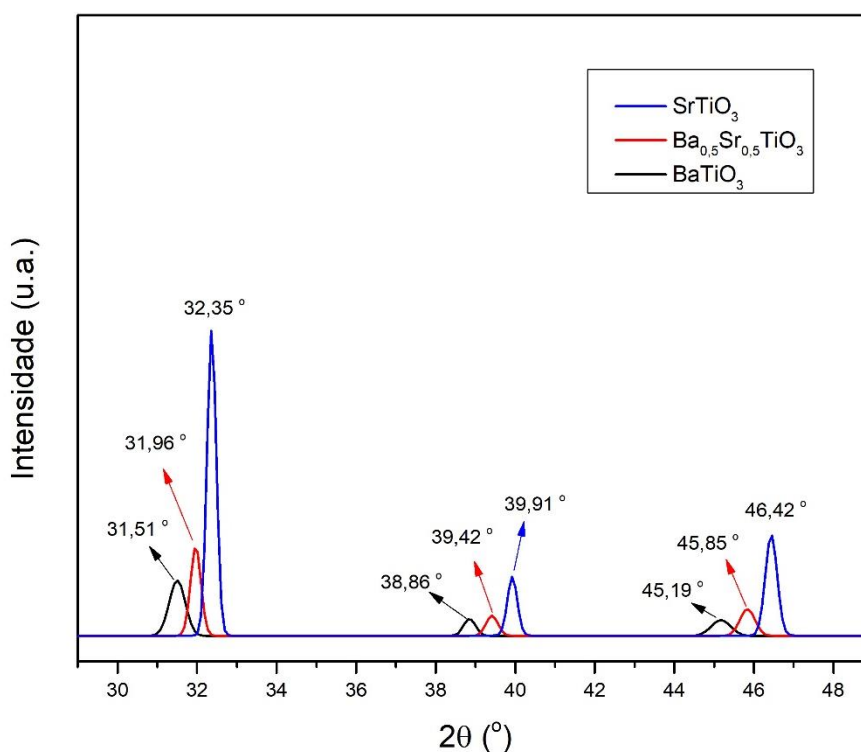


Figura 4.23: Deslocamento de picos de difração nas amostras de BTO, STO e BST calcinadas convencionalmente a 850 °C.

Os dados de difração de raios X das amostras de BST foram utilizados para gerar os difratogramas refinados através do refinamento de Rietveld das amostras calcinadas convencionalmente e por micro-ondas. Os difratogramas refinados são exibidos na figura 4.24.

Analisando-se os difratogramas refinados, é possível verificar que todos os picos da fase do BST coincidem com os picos da fase teórica utilizada no refinamento, apesar de apresentar discrepâncias com relação à intensidade dos picos de difração, que diferem em algumas amostras com menor intensidade e outras amostras com mais intensidade. Contudo, é plausível se afirmar que apesar dessas discrepâncias, o ajuste da fase sintetizada do BST é aceitável, já que a diferença do ajuste, denotada pela curva em azul claro, apresenta apenas algumas regiões de maior intensidade em alguns picos. O padrão teórico utilizado no refinamento da fase cúbica do BST foi retirado do banco de dados *Crystallography Online Database (COD)*, código número 1512123. Essa ficha

crystallográfica corresponde ao BST de composição $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$, de fase cúbica.

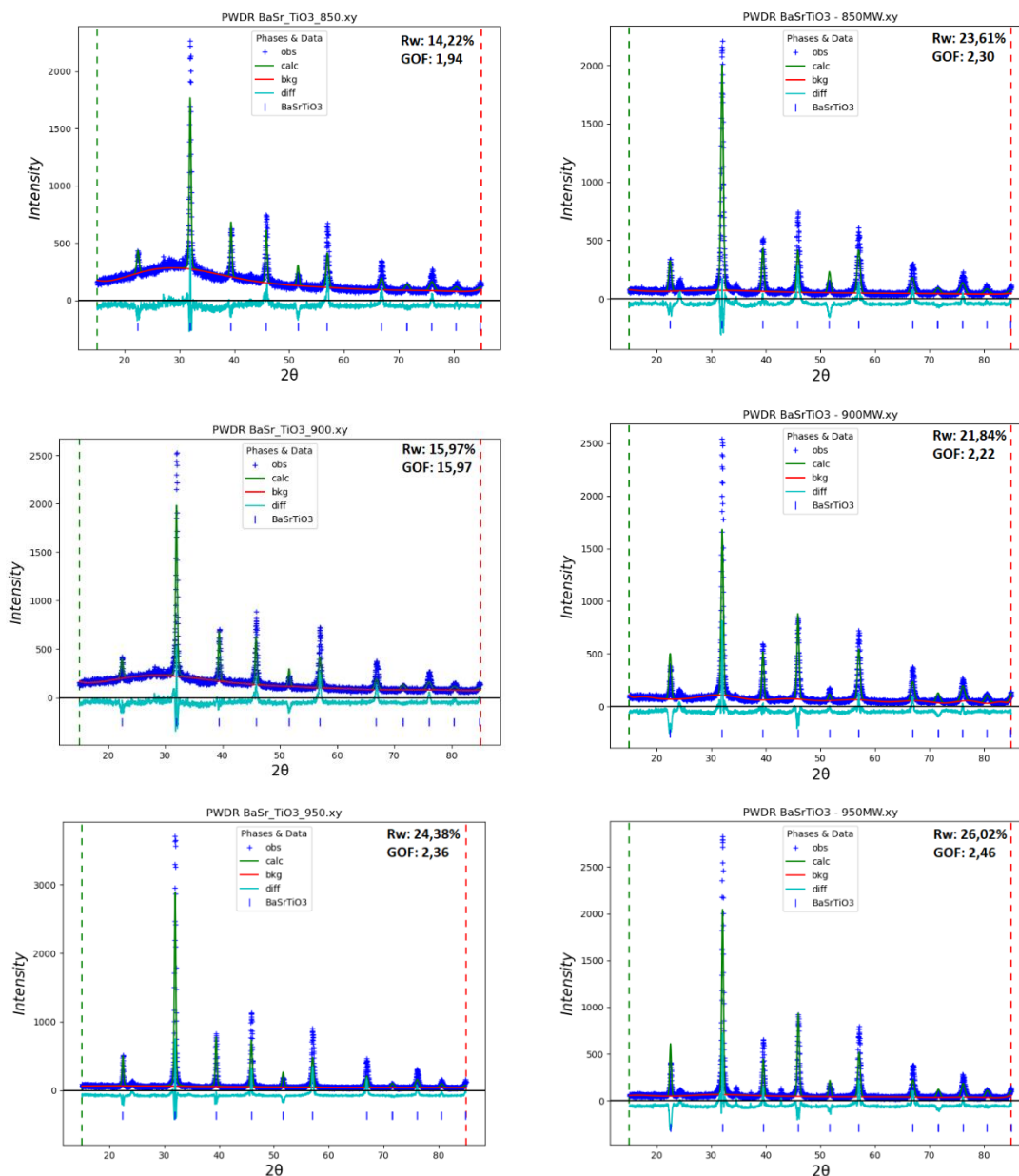


Figura 4.24: Refinamento de Rietveld das amostras de BST calcinadas convencionalmente (à esquerda) e por micro-ondas (à direita) nas temperaturas de 850, 900 e 950 °C.

É possível se observar também que os parâmetros R_w e GOF obtidos para as amostras de BST não foram tão reduzidos quanto das amostras anteriormente

discutidas, apesar de ainda serem considerados não muito elevados. Isso leva a crer que a fase teórica escolhida pode não ter sido a mais indicada para o refinamento desse material. Há alguns fatores que podem explicar essa pequena discrepância: os dados da ficha são realmente teóricos ou se experimentais, diferem muito do método utilizado para sua síntese e, conseqüentemente do particulado obtido. Entretanto, para essa composição, foi a melhor ficha encontrada.

Os parâmetros obtidos através do refinamento de Rietveld estão compilados na tabela 4.8, e os valores dos parâmetros de rede refinados estão de acordo com os parâmetros de rede calculados utilizando-se a equação da Lei de Bragg (apresentados na tabela 4.9). Para estimar a estequiometria, levantou-se uma curva do parâmetro de rede a em função do teor de Ba para dados teóricos extraídos da base de dados JCPDS (figura 4.25). As fichas utilizadas foram: 34-411, 39-1395, 89,8211, 31-174 e 35-734. Após o ajuste linear, foi possível estimar, através da lei de Vergard a composição aproximada apresentada na tabela 4.8. Verifica-se uma pequena variação estequiométrica utilizando-se essa lei que pode também ser explicada pelas fases secundárias formadas. Ressalta-se que a variação do parâmetro de rede não é exclusiva da variação estequiométrica, mas também de defeitos dos cristalitos, baixa cristalinidade das partículas, microdeformação e relação do volume do cristal e de seu contorno (estimado em aproximadamente 2 nm). O contorno do cristalito é uma região naturalmente cheia de defeitos e de baixa cristalinidade e é um dos fatores de alargamento de pico de difração em materiais nanoestruturados.

Tabela 4.8: Dados obtidos através do refinamento de Rietveld das amostras de BST calcinadas convencionalmente (Conv.) e por micro-ondas (MW).

Amostra	Rw (%)	GOF	Parâmetro de rede 'a' (nm)	Teor de Ba (%)
850 °C Conv.	14,22	1,94	0,3957	48,9 ± 2,9
900 °C Conv.	15,97	2,05	0,3956	48,1 ± 2,9
950 °C Conv.	24,38	2,36	0,3952	44,9 ± 2,7
850 °C MW	23,61	2,30	0,3955	47,3 ± 2,8
900 °C MW	21,84	2,22	0,3954	46,5 ± 2,8
950 °C MW	26,02	2,46	0,3954	46,5 ± 2,8

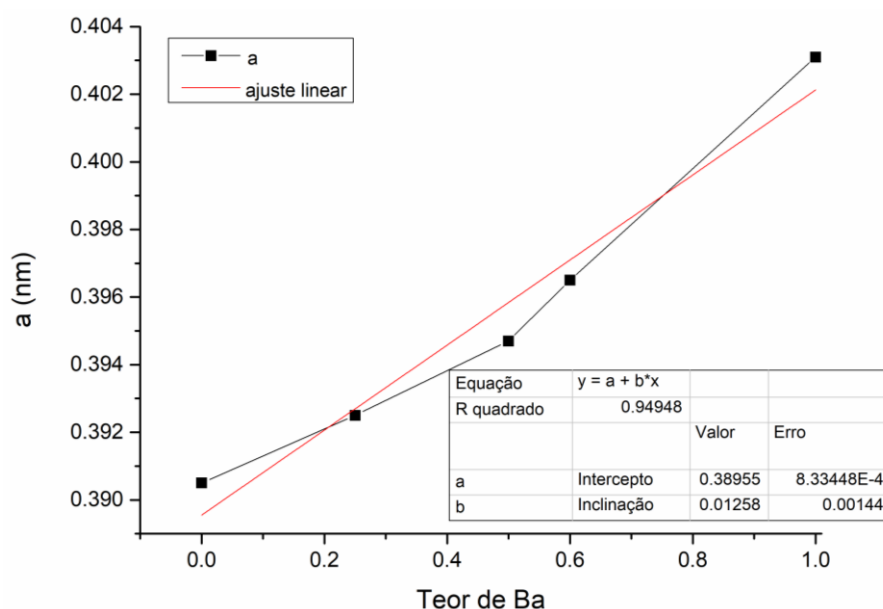


Figura 4.25: Curva de ajuste teórico da lei de Vegard para diferentes composições de BST cúbico.

Os dados cristalográficos das amostras de BST calculados por inferência de Scherrer e pelo método Williamson-Hall para as amostras calcinadas convencionalmente e por micro-ondas são exibidos na tabela 4.9. Assim como nas amostras de STO, manteve-se a mesma tendência de crescimento de tamanho de cristalito à medida que se eleva a temperatura de calcinação do material, como esperado. Além disso, também houve uma redução do tamanho de cristalito das amostras calcinadas por micro-ondas quando comparadas às amostras calcinadas convencionalmente, que são consideravelmente menores. A única variação anômala nesse padrão ocorreu na amostra calcinada

convencionalmente a 900 °C que apresentou um tamanho de cristalito bem mais elevado calculado pelo método de Williamson-Hall, porém não ficou claro o motivo dessa variação.

Tabela 4.9: Dados cristalográficos calculados do titanato de bário-estrôncio (BST) calcinado convencionalmente (Conv.) por duas horas e por micro-ondas (MW) por 15 min.

Amostra	Tam. de cristalito – Scherrer (nm)	Tam. de cristalito – Williamson-Hall (nm)	Microdeformação – Williamson-Hall ($\times 10^{-3}$)
BST 850 °C Conv.	33,78	71,44	1,99
BST 900 °C Conv.	37,44	133,26	2,27
BST 950 °C Conv.	40,24	97,60	1,86
BST 850 °C MW	23,41	40,64	2,17
BST 900 °C MW	27,02	45,59	1,79
BST 950 °C MW	31,88	52,10	1,47

A microdeformação das amostras de titanato de bário-estrôncio se manteve relativamente na mesma faixa, não variando consideravelmente quando se leva em consideração o método de calcinação. Porém, é possível observar a sua redução gradual à medida que se eleva a temperatura de calcinação. Isso é um fator estritamente relacionado ao crescimento de grão. Normalmente a microdeformação de cristais cerâmicos reduz conforme seu tamanho aumenta (para condições normais, sem dopagem ou aditivação). Observa-se redução no parâmetro de rede, que, além do fator estequiométrico, pode indicar a possibilidade de redução na concentração de defeitos atômicos em amostras de BST calcinadas a temperaturas mais elevadas, fato que causou a redução tanto da microdeformação quanto do parâmetro de rede dessa composição.

Assim como o deslocamento nos picos de difração comparando-se as composições discutidas até o momento (BTO, STO e BST), também é possível

realizar-se a comparação da variação do parâmetro de rede dessas três composições à medida que determinado cátion é inserido na estrutura do material. No caso, é possível observar a diminuição do parâmetro de rede à medida que o bário é substituído pelo estrôncio na estrutura da perovskita, de forma progressiva e proporcional à quantidade do cátion adicionado, seguindo também a lei de Vegard, assim como ocorreu para o deslocamento de picos de difração. Essa comparação é representada pela figura 4.26, onde as amostras comparadas foram todas calcinadas na temperatura de 850 °C.

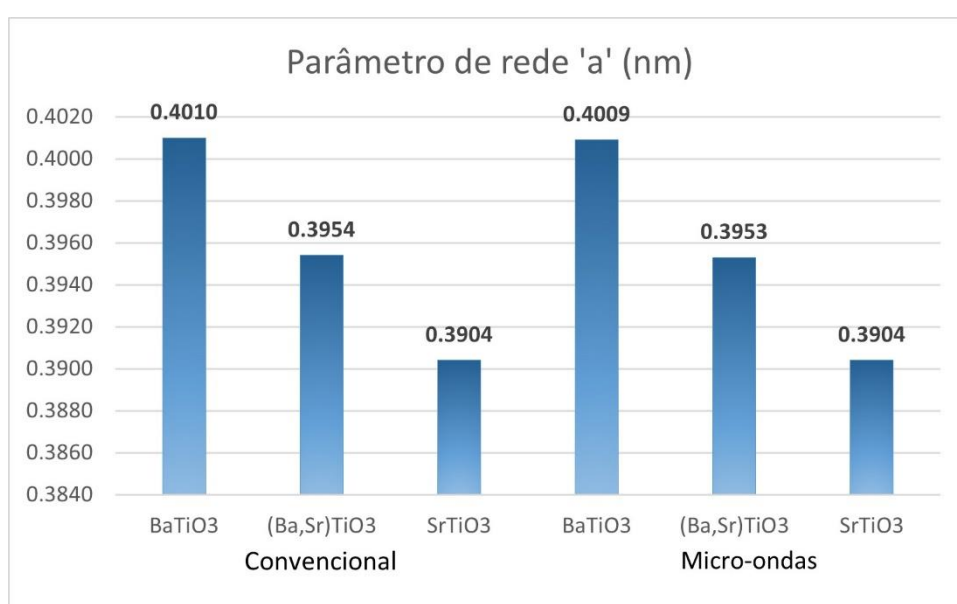


Figura 4.26: Variação dos parâmetros de rede em função da composição das amostras calcinadas a 850 °C.

Com intuito de verificar a morfologia e tamanho de partículas do pó do titanato de bário-estrôncio sintetizado e calcinado convencionalmente e por micro-ondas, realizou a análise de microscopia eletrônica de varredura do material. As micrografias resultantes da análise podem ser visualizadas na figura 4.27, e mostram os pós resultantes da calcinação convencional e por micro-ondas do BST na temperatura de 950 °C. Ao analisar as micrografias, similarmente aos outros titanatos sintetizados e discutidos anteriormente, é possível notar a presença de grandes aglomerados porosos, compostos das nanopartículas do material.

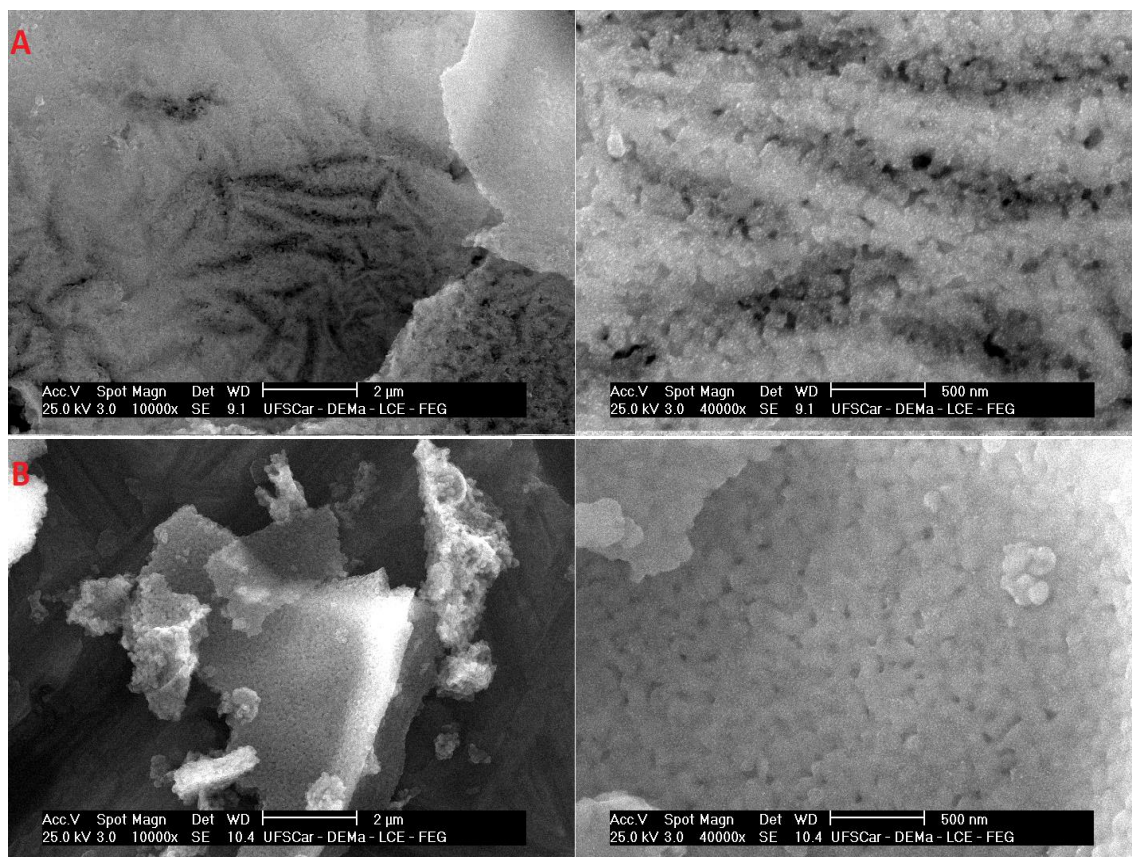


Figura 4.27: MEV do pó de titanato de bário-estrôncio calcinado: (a) convencionalmente e (b) por micro-ondas.

Pelas micrografias do BST calcinado, foi possível investigar o tamanho médio e a distribuição do tamanho de partículas do material, comparando os dois métodos de síntese empregados, descritos na figura 4.28. Ao analisar essas curvas, observa-se que o tamanho de partícula médio pelos dois métodos de síntese é bem similar, assim como a sua distribuição de tamanho. Ao comparar esses tamanhos com os tamanhos de cristalitos, nota-se que o tamanho de partícula médio é bem similar ao tamanho de cristalito encontrado para o BST calcinado convencionalmente, o que indica que as partículas que são visualizadas nas micrografias referentes a esse material possivelmente correspondem ao seu cristalito. Já no caso do BST calcinado por micro-ondas, o tamanho de cristalito é quase metade do tamanho das partículas. Ainda assim, mesmo que com pouca diferença de tamanho observada pelas microscopias de

varredura, o tamanho médio do titanato de bário-estroncio calcinado por micro-ondas se mostrou menor que do calcinado convencionalmente.

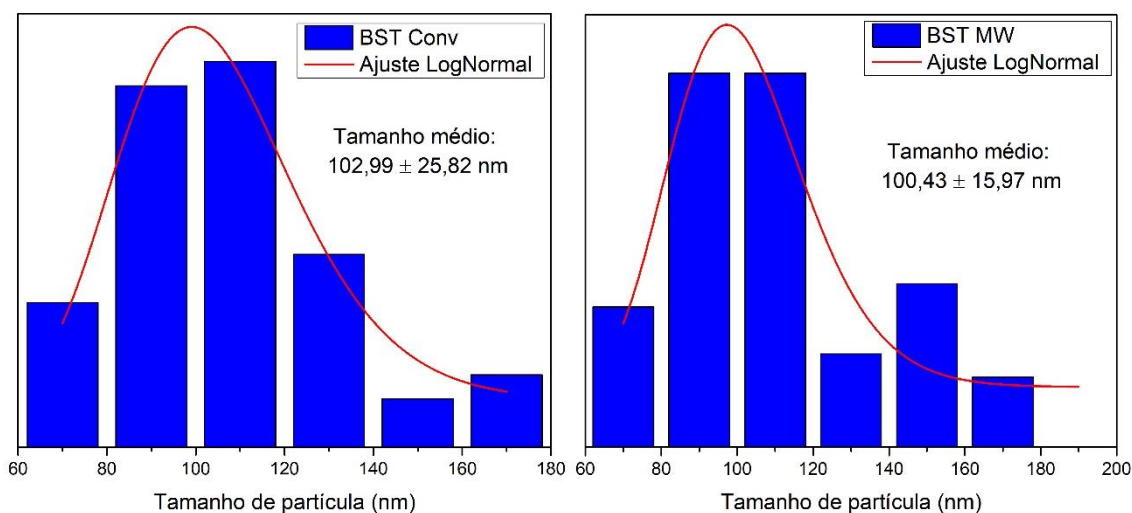


Figura 4.28: Distribuição do tamanho de partícula do BST calcinado convencionalmente e por micro-ondas.

Com intuito de se avaliar as propriedades óticas do titanato de bário-estroncio, realizou-se análises de DRS no UV-Vis com o material sintetizado e calcinado a 900 °C. O espectro de absorção do BST em função do comprimento de onda pode ser observado na figura 4.29. É possível notar que, diferentemente das características estruturais e cristalográficas do BST quando comparado ao BTO e STO, ele não apresenta propriedades óticas intermediárias aos dois. As suas propriedades óticas em relação à absorção de radiação são bem mais similares ao STO do que ao BTO, como pode ser observado pela sua curva de absorbância. Pelo espectro apresentado, observa-se uma leve queda inicial de absorção de aproximadamente 5% a partir do comprimento de onda de 201 nm, seguindo com a taxa de absorção praticamente constante até 345 nm. Assim como no titanato de estrôncio observa-se uma queda abrupta e considerável até cerca de 25% de absorbância, com a radiação com comprimento de onda correspondente a 412 nm, já no espectro de luz visível, onde não há uma absorção tão significativa dessa radiação incidente sobre o material. A partir dessa região, continua-se a observar uma leve queda de forma constante da absorção da radiação até o limite avaliado pela análise em 1100 nm., onde o

mínimo absorvido é em torno de 15% da radiação incidente. Esses resultados mostram que assim como o STO, o BST apresenta uma absorção significativa da radiação incidente na região do ultravioleta C e B, além de uma faixa do espectro referente ao ultravioleta A.

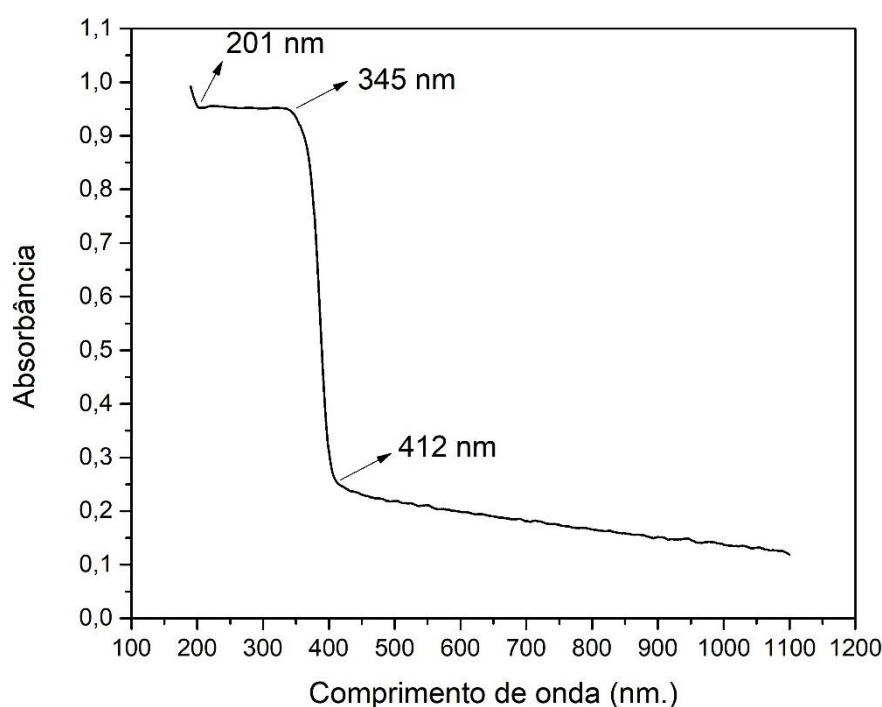


Figura 4.29: Espectro de absorção do BST calcinado convencionalmente a 900 °C.

Utilizando-se a equação de Kubelka-Munk e pela relação de Tauc, foi possível obter as curvas do coeficiente de absorção em função da energia de fótons, para que o *bandgap* direto e indireto do titanato de bário-estrôncio pudesse ser estimado pelas curvas correspondentes. Essas curvas são retratadas na figura 4.30. O valor estimado do *bandgap* direto do BST foi de 3,30 eV, e encontra-se próximo do valor obtido por Devi e Sharma, 2022, que foi de 3,41 eV para a fase cúbica do BST com composição $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ [146]. Dois fatores podem ter influenciado a variação desse valor de *bandgap* encontrado na literatura e no estimado pela análise realizada. O primeiro, é que o material analisado no trabalho citado foi produzido na forma de filme fino, o que pode

afetar o valor do *bandgap* do material quando comparado ao material na forma de pó.

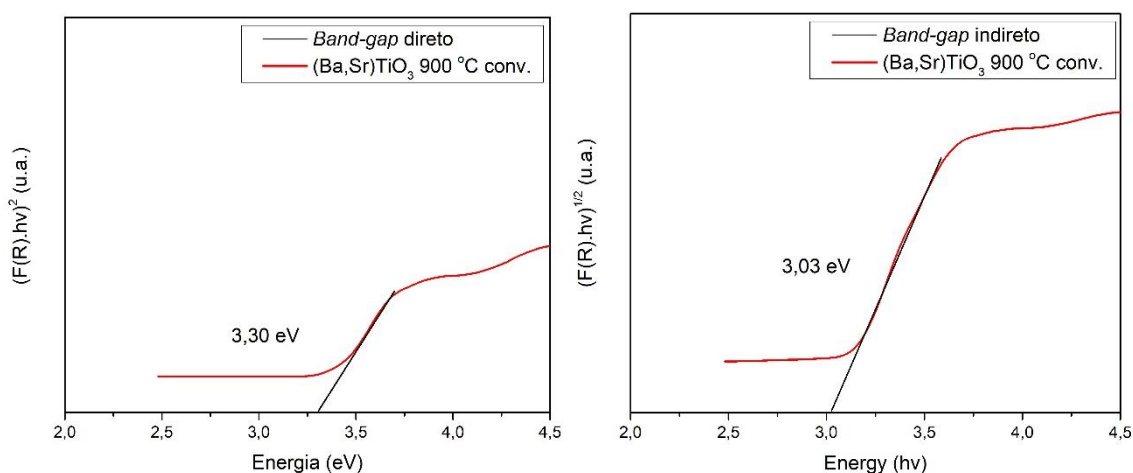


Figura 4.30: Coeficiente de absorção em função da energia de fótons do titanato de bário-estrôncio calcinado convencionalmente a 900 °C.

O segundo fator relaciona-se à parte estrutural, visto que diversos trabalhos encontrados na literatura que tratam das propriedades óticas do titanato de bário-estrôncio consideram composições com proporções variadas de bário e estrôncio. Essas variações afetam significativamente o valor de *bandgap* do material, pois suas características estruturais como parâmetros de rede e grau de sua ordem-desordem estrutural variam com essa mudança composicional [147], e, conseqüentemente, ocorre uma variação nas suas propriedades óticas oriundas dessas variações. Já o *bandgap* indireto do BST, cujo valor estimado foi de 3,03 eV, encontra-se muito próximo do valor calculado por Karthikeyan *et al.*, 2021 [148] produzido pelo método de sol-gel, cujo valor foi de 3,05 eV para o BST com composição e estrutura cristalina iguais aos do sintetizado aqui.

4.2.4 Titanato de magnésio (MgTiO₃)

O titanato de magnésio, abreviado como MTO, também é uma perovskita. Entretanto, difere das outras discutidas anteriormente no que diz respeito ao tipo de estrutura cristalina que possui, porém, ainda apresentando a fórmula geral

ABO_3 . A estrutura cristalina do MTO é uma estrutura romboédrica, e a disposição dos cátions em sua estrutura se dá pela formação de octaedros MgO_6 e TiO_6 , onde há a ausência de elétrons na banda de valência 3d [149]. O titanato de magnésio é uma cerâmica dielétrica e é um material bastante utilizado como parte de capacitores multicamadas, dispositivos na comunicação por antenas, comunicação na transmissão via satélite e sistemas de GPS [150]. Quando se trata dos métodos de síntese para produção do MTO, é comum encontrar trabalhos na literatura que relatam a dificuldade em se obter o material na forma pura sem a presença de nenhuma fase secundária, e que o método mais comum utilizado é a síntese via estado sólido. Contudo é necessário realizar-se repetidas moagens e calcinações para favorecer as reações entre os reagentes utilizados para que o material seja formado. A fase $MgTi_2O_5$ é a fase mais comum de ser encontrada como secundária contaminante. Porém, o Mg_2TiO_4 também é uma fase que pode ser encontrada como resultado da síntese. Esta é uma fase metaestável que normalmente se decompõe em temperaturas próximas de 1000 °C [151]. As propriedades mais almejadas desse material de forma geral são sua elevada constante dielétrica e baixa perda dielétrica, que faz com que o titanato de magnésio seja tão utilizado em aplicações relacionadas às micro-ondas. Porém para obter essas propriedades é preciso que se tenha um controle preciso da estequiometria, pureza de composição, morfologia de partículas bem definida e partículas com distribuição estreita de tamanho [150].

Após sintetizadas e analisadas as amostras de MTO, constatou-se que no método de síntese convencional em todas temperaturas e no método de síntese por micro-ondas na temperatura de 750 °C (maior temperatura), obteve-se o material na forma de pó com cor branca opaca e aparência bastante fina. O material continha pequenos aglomerados grosseiros que são comuns na síntese por precursores poliméricos, já evidenciada nas outras sínteses. As amostras resultantes da calcinação por micro-ondas a 650 e 700 °C se apresentaram com coloração amarronzada, o que sugere que não houve completa decomposição e formação da fase cristalina do titanato de magnésio nessas amostras, já que uma forte evidência dessa formação é a mudança de coloração do pó para branca.

Tratando-se os dados da difração de raios X das amostras de MTO, foi possível obter os difratogramas das amostras calcinadas convencionalmente e por micro-ondas. Esses difratogramas podem ser observados na figura 4.31.

No padrão de difração que pode ser observado nos difratogramas representados na figura 4.31, nota-se que, para as menores temperaturas (650 e 700 °C) na calcinação por micro-ondas, não houve a completa formação da estrutura cristalina do material, apesar de ser possível identificar a progressão de cristalização à medida que se aumenta a temperatura. Uma possível causa é sua menor tangente de perdas quando comparada aos outros materiais sintetizados e discutidos até então (BTO, STO e BST), reduzindo seu acoplamento com as micro-ondas quando comparado aos outros titanatos [152]. Dessa forma, devido à elevada taxa de aquecimento e baixo tempo de patamar da calcinação por micro-ondas, nas temperaturas mais baixas o calor transferido pelo material suscepto pode não ter fornecido energia suficiente para que a energia de ativação para nucleação e crescimento de cristais fosse suprida de forma adequada para promover a completa cristalização do material, diferentemente do que ocorreu na calcinação convencional e na calcinação por micro-ondas a 750 °C. Por isso, define-se que a temperatura de calcinação por micro-ondas a 750 °C seja a mínima que permite formação da fase cristalina desse material. Nas amostras com elevado grau de cristalinidade, denotado pelos picos de difração bem definidos e com alta intensidade, é possível observar a formação da fase geikielita do titanato de magnésio, e os picos de difração dessa fase coincidem com os do padrão JCPDS #79-831, pertencendo ao sistema cristalino romboédrico e grupo espacial R-3.

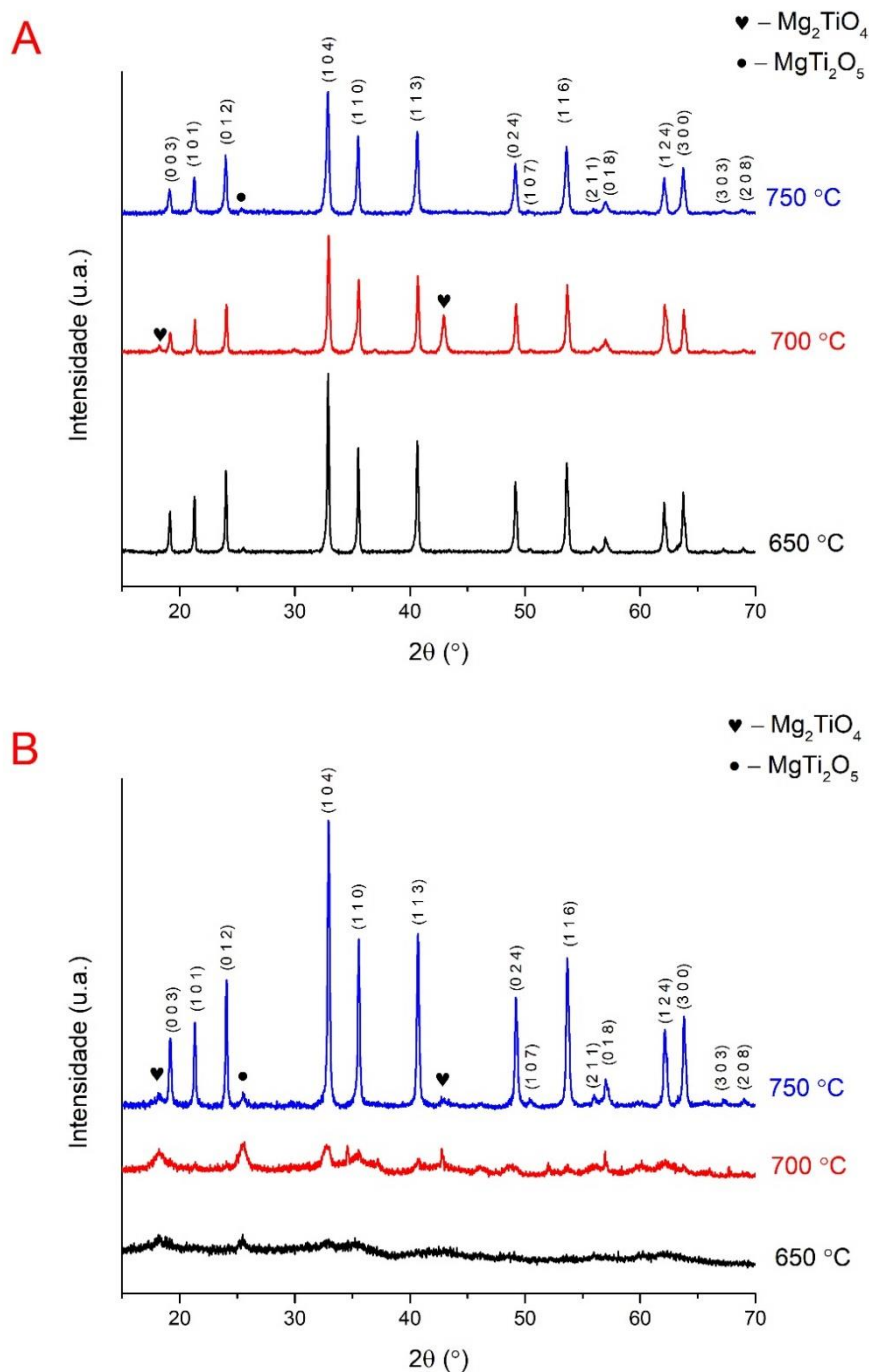


Figura 4.31: Difratogramas das amostras de MTO calcinadas convencionalmente por duas horas (a) e por micro-ondas (b) por 15 minutos.

Nas amostras sintetizadas, tanto convencionalmente como por micro-ondas, se mostram presentes duas fases secundárias: Mg_2TiO_4 e MgTi_2O_5 . Essas fases são encontradas em pequenas quantidades, fato que pode ser notado pela baixa intensidade dos picos referentes às mesmas, porém, de forma

anômala, na amostra calcinada convencionalmente a 700 °C os picos referentes ao Mg_2TiO_4 se manifestam com uma intensidade bem mais marcante que nas outras amostras. Durante o processo de síntese do titanato de magnésio, pode ocorrer a formação de complexos de magnésios, como alcóxidos, e a baixa solubilidade desses alcóxidos de magnésio que é um motivo para formação de fases secundárias que não reagem completamente em temperaturas mais baixas [153]. Essa é uma das possíveis razões para a persistência de fases secundárias nessa situação, pois na síntese dos titanatos aqui discutidos, utilizou-se etanol para solubilização do butóxido de titânio, ocasionando na possível formação deles, que conseqüentemente levou à precipitação dessas fases Mg_2TiO_4 e $MgTi_2O_5$. A síntese pura do MTO é difícil, pois a formação de fases intermediárias ocorrem durante o processo de cristalização do material. Entretanto, foi possível na calcinação convencional a 750 °C sintetizar quase que completamente fase perovskítica do MTO, com um pico ínfimo de $MgTi_2O_5$, que é uma fase metaestável e pode ser facilmente decomposta ao tratar-se termicamente o material em temperaturas próximas ou acima de 1000 °C.

Utilizando-se os dados obtidos na análise de difração de raios X das amostras de titanato de magnésio calcinadas convencionalmente e por micro-ondas, foi possível obter os difratogramas e alguns dados cristalográficos refinados utilizando-se a técnica de refinamento de Rietveld. Os resultados desse refinamento podem ser observados na figura 4.32. Analisando os refinamentos, é possível observar que os padrões experimentais estão em conformidade com os padrões teóricos, apresentando pouca discrepância de ajuste constatadas pela análise da curva representada pela linha em azul claro. O padrão teórico utilizado no refinamento da fase romboédrica do MTO foi retirado do banco de dados *Crystallography Online Database* (COD), código número 9003758.

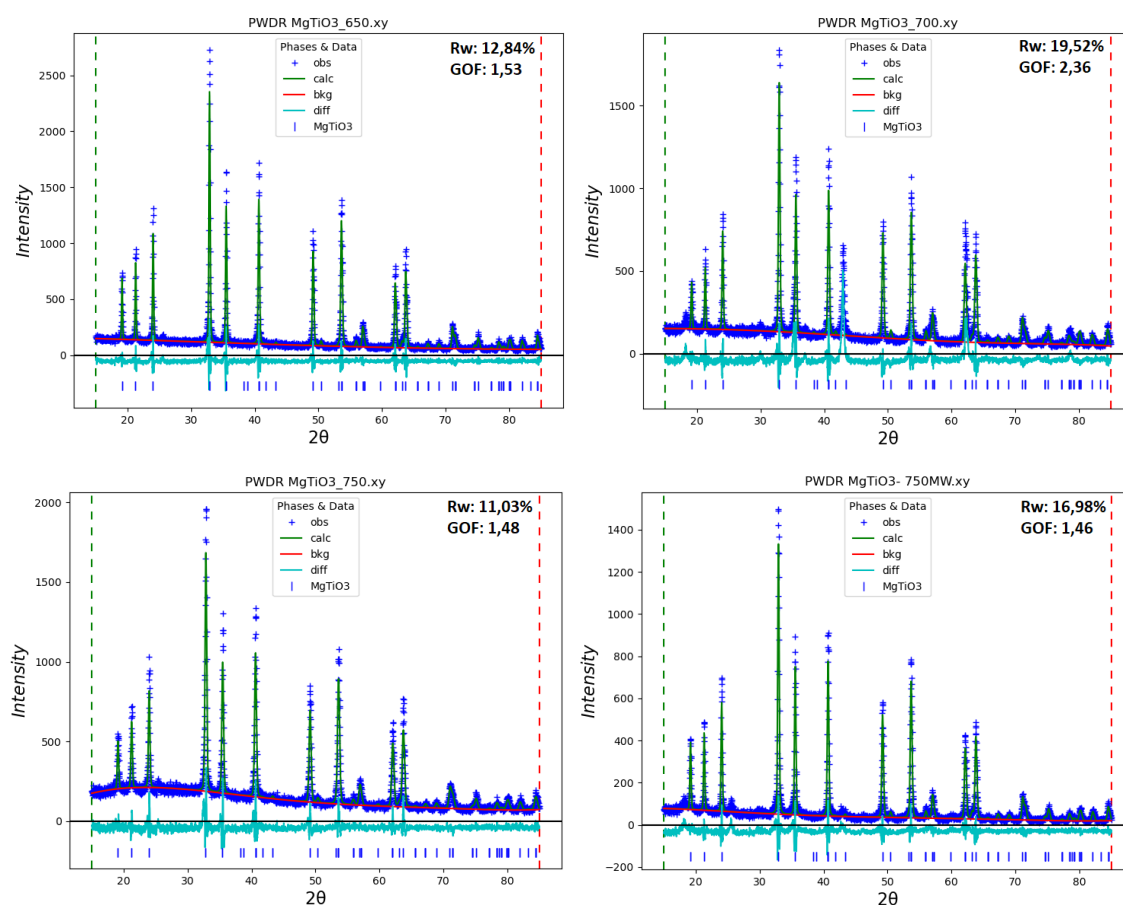


Figura 4.32: Refinamento de Rietveld das amostras de MTO calcinadas convencionalmente e por micro-ondas (inferior direita).

Analisando-se os resultados do refinamento de Rietveld realizados para as amostras de MTO e expressos na figura 4.32, é possível notar que as amostras calcinadas convencionalmente a 650 e 750 °C apresentaram valores de R_w relativamente menores comparados às outras amostras. Isso deve-se ao fato da presença reduzida de fases secundárias comparadas às outras amostras. Apesar disso, todas as amostras ainda mostraram valores não muito elevados desse parâmetro. Ainda, é possível notar que os picos de difração referentes ao MTO sintetizado coincidem com os picos da fase teórica utilizada no refinamento, o que corrobora a formação da fase romboédrica desse material. Já se tratando do parâmetro GOF, apenas a amostra calcinada convencionalmente a 700 °C apresentou um valor mais elevado, que reflete na

qualidade do ajuste parcialmente prejudicado desta amostra devido à maior presença de fases secundárias encontradas na mesma.

Os parâmetros obtidos no refinamento de Rietveld do titanato de magnésio estão compilados na tabela 4.10. Os parâmetros de rede refinados estão de acordo com os da fase teórica e com os parâmetros calculados utilizando a lei de Bragg (apresentados na tabela 4.11 adiante). É possível observar um sutil acréscimo dos valores do parâmetro de rede 'c' à medida que se eleva a temperatura de calcinação do MTO, o que reflete no leve aumento do volume de célula unitária.

Tabela 4.11: Dados obtidos através do refinamento de Rietveld das amostras de MTO calcinadas convencionalmente (Conv.) e por micro-ondas (MW).

Amostra	Rw (%)	GOF	Parâmetro de rede 'a' (nm)	Parâmetro de rede 'c' (nm)
650 °C Conv.	12,84	1,53	0,5055	1,3908
700 °C Conv.	19,51	2,36	0,5053	1,3904
750 °C Conv.	11,03	1,48	0,5055	1,3913
750 °C MW	16,98	1,46	0,5053	1,3904

O tamanho de cristalito das amostras de titanato de magnésio foram calculados pelo método de Scherrer e pelo método de Williamson-Hall para os dois tipos de calcinação empregados na produção do material. Esses e outros dados cristalográficos calculados para essas amostras são denotados na tabela 4.11. Para as amostras de MTO, ocorreu um comportamento anômalo às outras composições, onde é possível perceber uma diminuição do tamanho de cristalito das amostras calcinadas convencionalmente à medida que se eleva progressivamente a temperatura de calcinação do material. Isso indica que há um alargamento (aumento do valor de FWHM) dos picos de difração do material à medida que se eleva a temperatura de calcinação do MTO. Porém, observa-se que os parâmetros de rede associados, e conseqüentemente o volume de célula unitária, não diminuem progressivamente com o aumento da temperatura. Além disso, também é possível observar que a microdeformação das amostras

calcinadas convencionalmente. Sua redução pode ter ocorrido pelo alívio das tensões internas do cristal devido ao aumento da cristalinidade em função da temperatura. Isso normalmente ocorre às custas do aumento do tamanho de cristalito, que atendeu a uma relação inversa aqui. Essa redução progressiva do tamanho de cristalito não foi completamente compreendida.

Tabela 4.11: Dados cristalográficos calculados do titanato de magnésio calcinado convencionalmente (Conv.) por duas horas e por micro-ondas (MW) por 15 min.

Amostra	Tam. de cristalito – Scherrer (nm)	Tam. de cristalito – Williamson-Hall (nm)	Microdeformação – Williamson-Hall ($\times 10^{-3}$)
MTO 650 °C Conv.	53,31	93,64	0,90
MTO 700 °C Conv.	44,63	58,97	0,52
MTO 750 °C Conv.	36,82	47,79	0,54
MTO 750 °C MW	46,13	88,28	1,02

Nota-se que os resultados do cálculo dos dados cristalográficos obtidos para as amostras calcinadas por micro-ondas a 650 e 700 °C foram desconsiderados pois não houve a completa cristalização do material nessas temperaturas. Para a amostras de MTO calcinada por micro-ondas a 750 °C, é possível notar que o tamanho de cristalito é maior do que da amostra calcinada convencionalmente nessa mesma temperatura. Na mesma direção, sua microdeformação é consideravelmente maior. Portanto, a síntese em micro-ondas favoreceu o aumento considerável do tamanho de cristalito, conjuntamente com o aumento da microdeformação. Espera-se que ela possa

ter sido causada pela inserção de defeitos pontuais no material, o que poderia favorecer as reações de catálise, em especial as fotocatalíticas.

Para prosseguir com o estudo das características do titanato de magnésio, avaliou-se a morfologia e tamanho de partícula do pó calcinado convencionalmente e por micro-ondas utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura. Estão representadas na figura 4.33 as micrografias do pó de MTO sintetizados e calcinados convencionalmente e por micro-ondas a 750 °C. Assim como todas as composições avaliadas até então, se observa que as nanopartículas se dispõem na forma de grandes aglomerados porosos. Entretanto, na amostra calcinada por micro-ondas é possível verificar a presença de estruturas com geometria que se assemelham a fibras ou agulhas. Não foi possível encontrar na literatura informações que pudessem ajudar a identificar a origem desse tipo de estrutura pelo método de preparação utilizado, visto que morfologias assim só eram obtidas ao utilizar técnicas específicas de síntese, como a técnica de eletrospinning (do inglês, *electrospinning*) [154]. Entretanto, sugere-se que tais agulhas sejam associadas à segunda fase, com uma morfologia muito específica. Há alguns materiais cerâmicos, especialmente a mulita, em que ocorre uma mudança morfológica drástica de particulado equiaxial para acicular em função da temperatura, sem variação na fase cristalina.

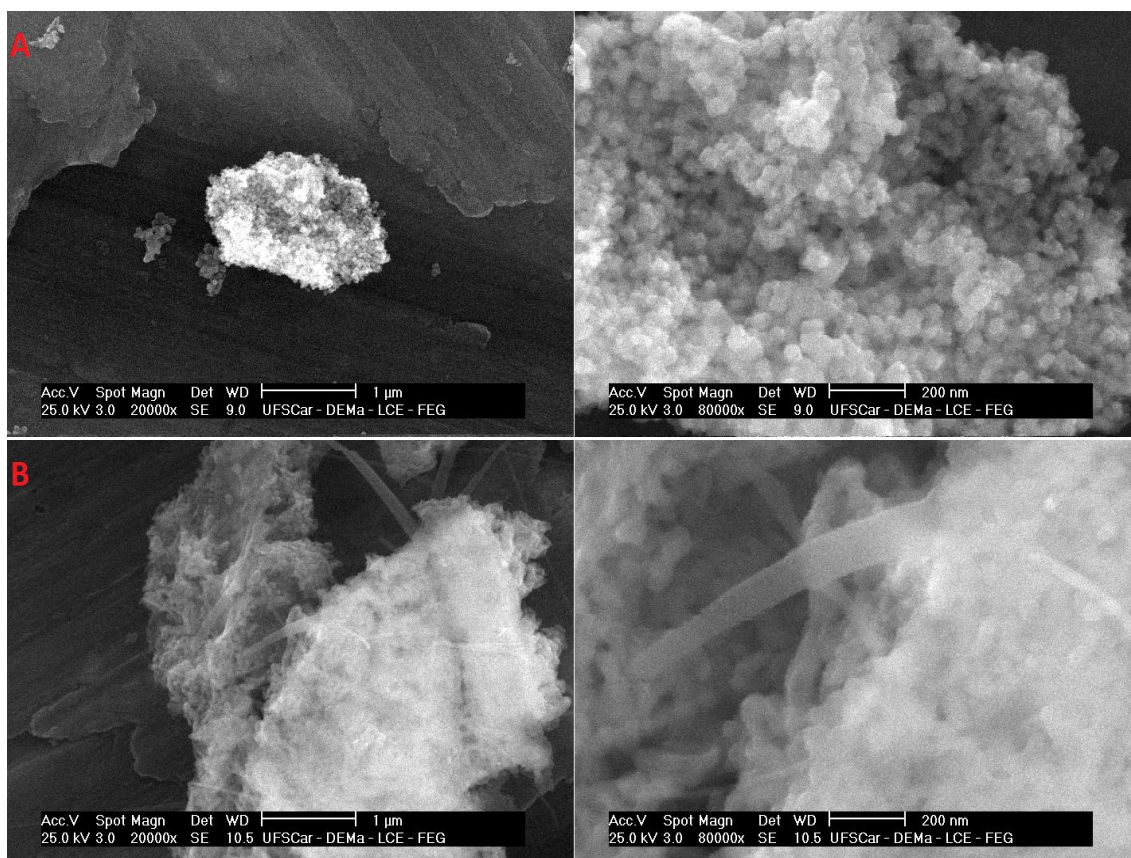


Figura 4.33: MEV do pó de titanato de magnésio calcinado: (a) convencionalmente e (b) por micro-ondas.

Através das microscopias de varredura do MTO, foi possível obter a distribuição do tamanho de partículas e calcular seu tamanho médio. Essas informações podem ser verificadas na figura 4.34, que mostra as curvas de distribuição do tamanho de partículas, além do valor de seu tamanho médio. Ao comparar os valores de cristalito calculados anteriormente para o titanato de magnésio, observa-se que eles se encontram bem próximos do tamanho de partícula médio calculados através da análise de microscopia eletrônica, indicando que as partículas que são observadas nas micrografias possivelmente representam os cristalitos do material. Além disso, essa análise corrobora o fato da síntese por micro-ondas no caso do MTO não ser muito vantajosa, visto que ela provê além de tamanho de partícula mais elevado, uma distribuição mais larga de tamanhos.

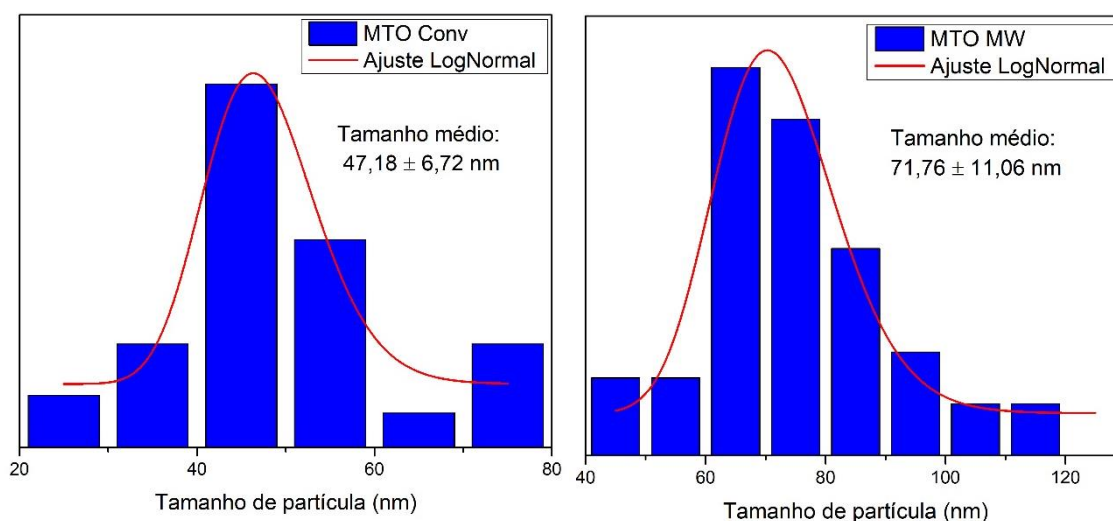


Figura 4.34: Distribuição do tamanho de partícula do MTO calcinado convencionalmente e por micro-ondas.

Para complementar as análises microestruturais do titanato de magnésio, procedeu-se a análise do MTO calcinado por micro-ondas a 750 °C pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão. A análise de campo escuro HAADF é mostrada na figura 4.35a. Ao analisar essa imagem, nota-se a presença de partículas esféricas com diâmetro médio de 67,37 nm, tamanho médio que se encontram bem próximo do calculado anteriormente, indicando que o que se observa nessa imagem são os cristalitos do material. Além disso, vale ressaltar que nessa análise não se observou a presença daquelas estruturas com geometria acicular, observadas por MEV.

Pela microscopia de transmissão de alta resolução (HRTEM) mostrada na figura 4.35b, observa-se a distância interplanar calculada de 0,2280 nm, que se encontra bem próxima do valor da distância interplanar correspondente ao plano (113), que é 0,2218 nm (calculada utilizando a equação de Bragg). Para avaliar a homogeneidade composicional do MTO calcinado por micro-ondas, realizou-se o mapeamento elementar por MET-EDX do material, que é apresentado na figura 4.36.

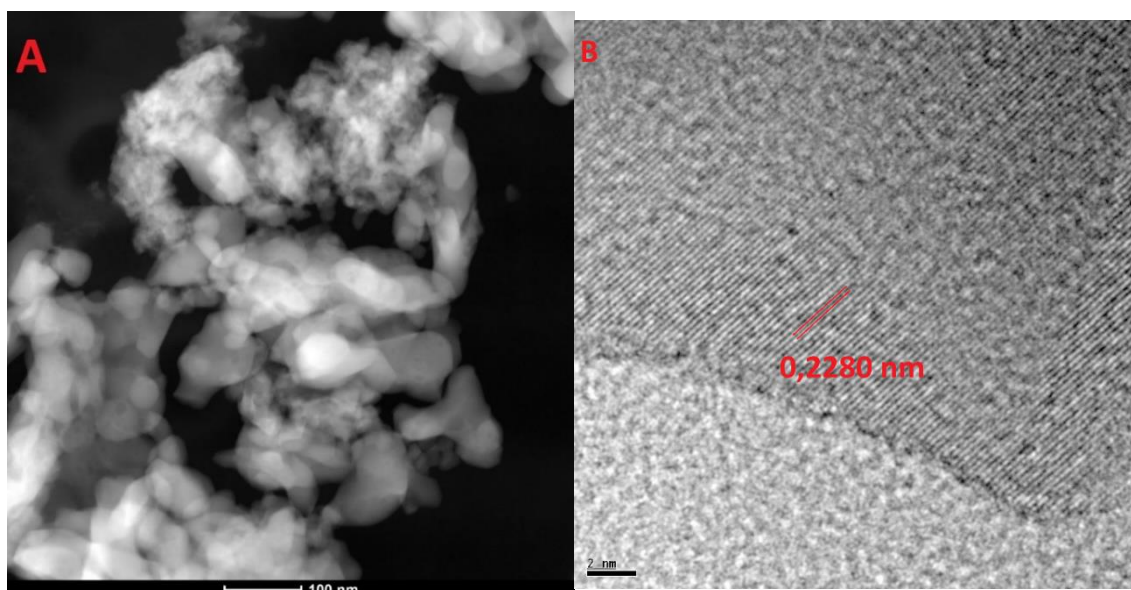


Figura 4.35: Microscopia eletrônica de transmissão no modo HAADF (a) e HRTEM (b) do MTO calcinado por micro-ondas.



Figura 4.36: Mapeamento composicional por MET-EDX do MTO calcinado por micro-ondas.

Para o titanato de magnésio calcinado convencionalmente a 750 °C, após realizada a análise de suas propriedades óticas por espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Visível, plotou-se a curva referente à sua absorbância em função do comprimento de onda da radiação incidente. Essa curva é retratada na figura 4.37. Como observado nessa figura, a curva de

absorbância do MTO segue um padrão similar aos titanatos apresentados anteriormente, porém com algumas variações. Inicialmente, na região do ultravioleta, é possível notar que há uma queda inicial de aproximadamente 8% até o comprimento de onda de 197 nm. Após esse declínio inicial da curva, a absorção se mantém praticamente constante, e em seguida apresenta uma curta banda de absorção em 274 nm (na região do UVC), seguido de um declive intenso da absorção da radiação pelo material até a região de comprimento de onda correspondente a 405 nm, próximo do início da região da luz visível, a 400 nm. A partir dessa região, a absorção da radiação parcialmente se estabiliza em torno de 20%, seguida de declínio suave até próximo de 10% no comprimento de onda final. Isso mostra que o titanato de magnésio não apresenta uma boa absorção de radiação na região da luz visível e do infravermelho. A faixa de radiação onde o MTO melhor absorve é na região do ultravioleta, especialmente no UVC e UVB.

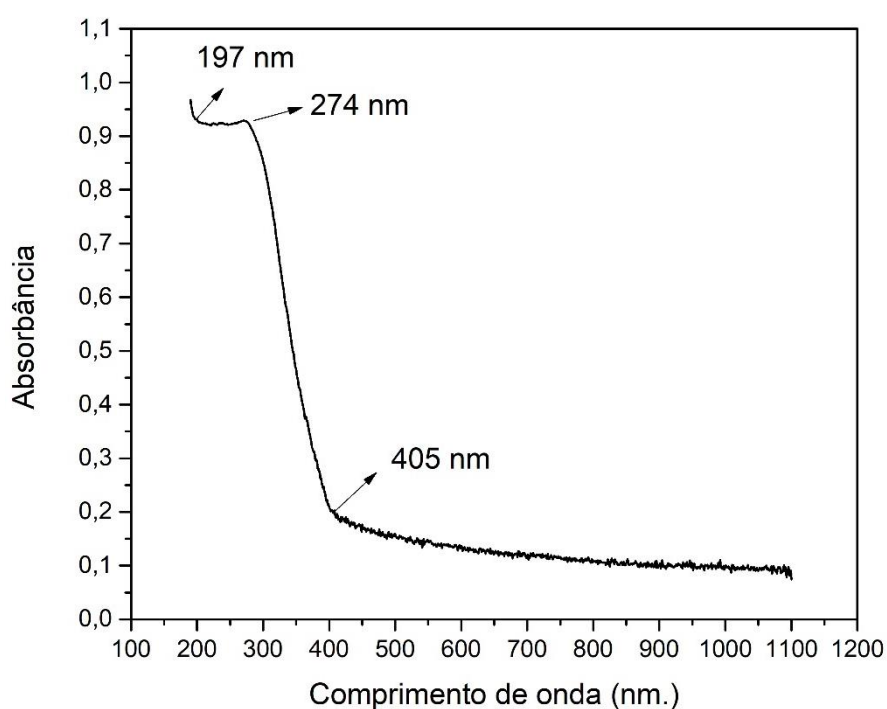


Figura 4.37: Espectro de absorção do MTO calcinado convencionalmente a 750 °C.

O titanato de magnésio é tido por alguns autores [155, 156] como um material que apresenta transições eletrônicas do tipo indireta. Apesar disso, também há autores encontrados na literatura que retratam o MTO como um material que também apresenta transições do tipo direta [157]. O *bandgap* indireto do titanato de manésio reportado na literatura se encontra em torno de 3,4 a 3,7 eV [156], o que se encaixa bem no *bandgap* indireto estimado para o material sintetizado nesta tese, utilizando-se das curvas representadas na figura 4.38 para essa inferência.

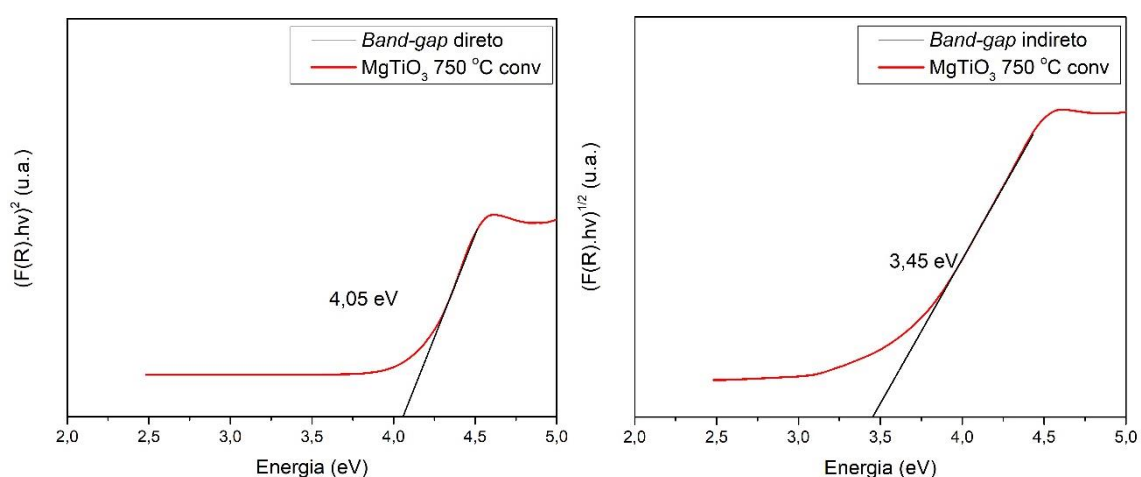


Figura 4.38: Coeficiente de absorção em função da energia de fótons do titanato de magnésio calcinado convencionalmente a 750 °C.

Um dos pontos importantes sobre o MTO no quesito da aplicação do material como fotocatalisador recai exatamente sobre o aspecto que trata do valor de seu *bandgap*, pois o mesmo apresenta o que é chamada de *bandgap* largo ou grande. Como quase todo o espectro da luz solar (mais de 95%) é composto por luz visível e infravermelho, e como demonstrado anteriormente, esse tipo de radiação não é muito bem absorvida pelo material. Dessa forma, é contra intuitivo pensar nessa aplicação para o MTO. Entretanto, Zhang *et al.*, 2016, comentam que essa aplicação ainda é possível para o material pois ele apresenta boas propriedades de separação de carga, baixa resistência interfacial e elevada densidade de corrente gerada, no caso de um material com elevada área superficial, ou seja, materiais preferencialmente nanométricos e/ou

porosos [158]. Vale ressaltar que boa parte dos trabalhos encontrados na literatura que versam sobre as propriedades óticas do titanato de magnésio consideram a fase MgTiO_3 e também a fase Mg_2TiO_4 , que apresenta, sob consenso, transição eletrônica do tipo direta, fazendo com que se torne ainda mais ampla a gama de valores de *bandgap* encontrados para esse titanato.

4.2.5 Conclusões parciais

Na síntese dos titanatos produzidos nesta tese, foi possível empregar a técnica de aquecimento por micro-ondas, o que proporcionou a obtenção desses materiais em questão em um tempo reduzido comparado ao aquecimento convencional.

Nas composições sintetizadas, produziu-se as composições BTO, STO, BST e MTO com estrutura nanométrica em todos os métodos de síntese. Para todas composições, o material produzido se apresentou com pouca ou nenhuma presença de fases secundárias (com exceção de uma amostra com comportamento anômalo) e com homogeneidade composicional (não houve segregação preferencial de fases). A morfologia do material obtido é a morfologia típica do método de síntese empregado, onde se tem a presença de aglomerados grandes e porosos, facilmente desaglomeráveis.

As composições obtidas também foram avaliadas quanto a seus *bandgaps*, apresentando valores que condizem com aplicações na área da catálise, sendo promissores candidatos a essa utilização, com absorção majoritária na região do UV.

4.3 Avaliação da interação dos óxidos catalíticos com plasma gerado por micro-ondas

Esta seção descreve os testes com plasma gerado por micro-ondas realizados com os óxidos catalíticos depositados sobre os suportes de alumina bioinspirados, e também com os óxidos catalíticos prensados na forma de pastilhas e sinterizados convencionalmente e por micro-ondas, além de discutir

os resultados pertinentes a estes testes de forma a compreender a interação desses titanatos na forma de pó e depositados sobre um suporte ou sinterizados com plasmas gerados por micro-ondas. Os óxidos catalíticos depositados nos suportes bioinspirados foram submetidos a testes de resistência a ablação por plasma de argônio gerado por micro-ondas com fluxo de gás e potência constante, durante um intervalo de tempo determinado, a fim de avaliar se o material na forma de pó depositado sobre os suportes bioinspirados resistiriam ao tempo de exposição ao plasma. Para estas amostras, selecionou-se apenas uma temperatura de calcinação dos óxidos para cada condição de análise. Os óxidos catalíticos prensados e sinterizados convencionalmente ou por micro-ondas também foram avaliados quanto à sua estabilidade superficial e microestrutural frente à ação do plasma de argônio e de nitrogênio gerados por micro-ondas. Para essas amostras, selecionou-se, baseado na literatura disponível sobre esses materiais, uma condição de sinterização convencional ou por micro-ondas, seguido de uma condição de tratamento por plasma de argônio e de nitrogênio para cada composição.

Essa condição foi limitante devido ao fato de o plasma de nitrogênio manter-se estável por no máximo dois minutos, tempo a partir do qual o plasma entrava em estado de intermitência, pois o tubo de alumina-mulita utilizado para a reação começava a aquecer até temperaturas próximas a 800 °C. Entende-se que a partir dessa temperatura, o tubo de alumina-mulita começava a absorver parte da radiação incidente das micro-ondas. Devido à dependência das permissividades dielétricas dos materiais tanto à frequência incidente quanto à temperatura, quanto maior a temperatura maior a potência absorvida pelo material. Isso fez com que houvesse uma redução na potência disponível para sustentação do plasma de nitrogênio, ocasionando intermitência na sustentação do plasma durante o tratamento das amostras, limitando o tempo de experimento máximo a dois minutos de duração. Dessa forma, para fins comparativos, definiu-se para essas amostras o tempo de tratamento por plasma de argônio ou nitrogênio como sendo de dois minutos para todas as composições produzidas.

4.3.1 Teste de resistência a ablação por plasma de argônio dos óxidos catalíticos depositados nos suportes bioinspirados

Durante o processo de síntese dos materiais avaliados nesta tese, antes de secar os precursores poliméricos dos óxidos sintetizados, utilizou-se os precursores para deposição sobre a superfície dos suportes bioinspirados de alumina discutidos na seção 4.1 desta tese. Como mencionado na metodologia, os suportes de alumina bioinspirados sinterizados foram mergulhados nos precursores, e, em seguida, foram secos formando uma fina camada do precursor sobre a superfície do suporte. Após secos, foram calcinados nas temperaturas pré-definidas anteriormente para cristalizar os óxidos catalíticos e, em seguida, avaliados quanto à sua resistência e sobrevivência em plasma de argônio gerado por micro-ondas.

Avaliou-se três parâmetros para essas amostras dos óxidos depositados no suporte bioinspirado: sem tratamento por plasma, com tratamento por plasma durante 2 minutos e com tratamento por plasma durante 20 minutos. O plasma de argônio para esses experimentos foi iniciado utilizando-se grafite em pó como agente gerador de fagulha. Ele, quando submetido às micro-ondas, é capaz de gerar pequenas fagulhas. Elas são originadas devido aos elétrons do grafite que são acelerados graças ao bom acoplamento desse material com o campo eletromagnético das micro-ondas, fator que é intensificado devido ao grafite utilizado estar na forma de pó. Essas fagulhas geradas por uma pequena quantidade de grafite (aproximadamente 0,01g) promovem o “acendimento” do plasma pela quebra do equilíbrio das partículas do gás, diminuindo consideravelmente o gasto energético inicial necessário para o processo, que se autossustenta pelo campo eletromagnético incidente. Vale ressaltar que o trabalho com plasma é bastante seguro quando são gerados por gases inertes, pois, ao se suprimir o campo, acaba-se instantaneamente com o plasma. O plasma igualmente cessa se o fluxo de gás é interrompido. O plasma gerado preenche todo o tubo sob ação das micro-ondas no interior da cavidade.

Além das amostras bioinspiradas com óxidos catalíticos depositados sobre sua superfície, também se analisou as amostras bioinspiradas de alumina

sem a deposição dos óxidos em sua superfície a fim de avaliar se teria algum efeito sobre o suporte bioinspirado após o tratamento com plasma.

A figura 4.39 apresenta a microscopia eletrônica de varredura da amostra bioinspirada de alumina sinterizada sem deposição dos óxidos catalíticos e sem tratamento por plasma de argônio. Pela microscopia é possível observar uma amostra bem sinterizada, com uma superfície típica.

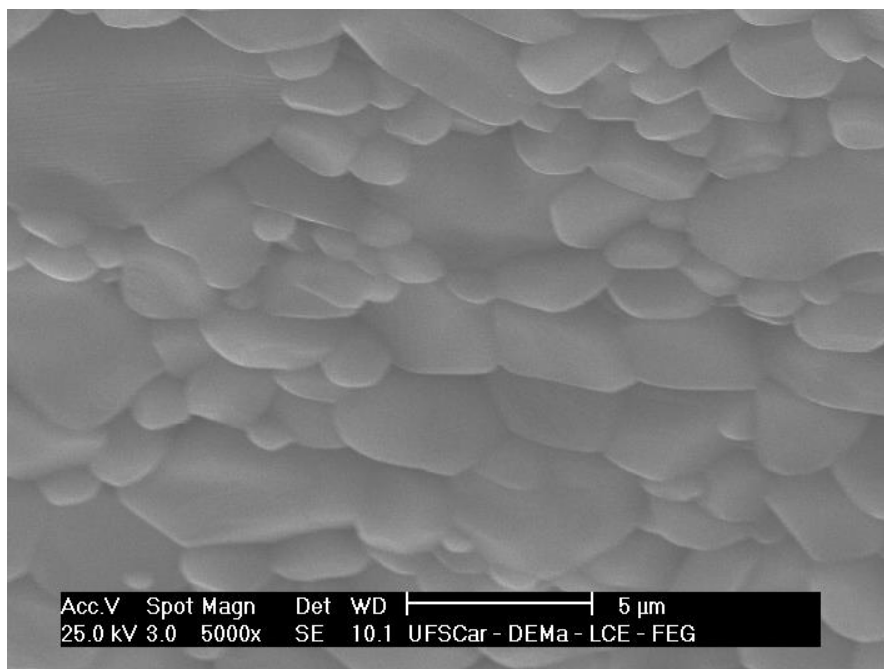


Figura 4.39: Microscopia eletrônica de varredura da microestrutura da amostra bioinspirada de alumina sinterizada.

Após a incidência de plasma de argônio por 2 minutos, é possível observar mudanças significativas em sua microestrutura ao comparar-se essa imagem à da figura 4.40. O primeiro aspecto a se notar é um desgaste na região de contorno de grão, observável pelo que se assemelha a buracos nessa região. O processo de ablação foi muito acentuado na alumina sem recobrimento.

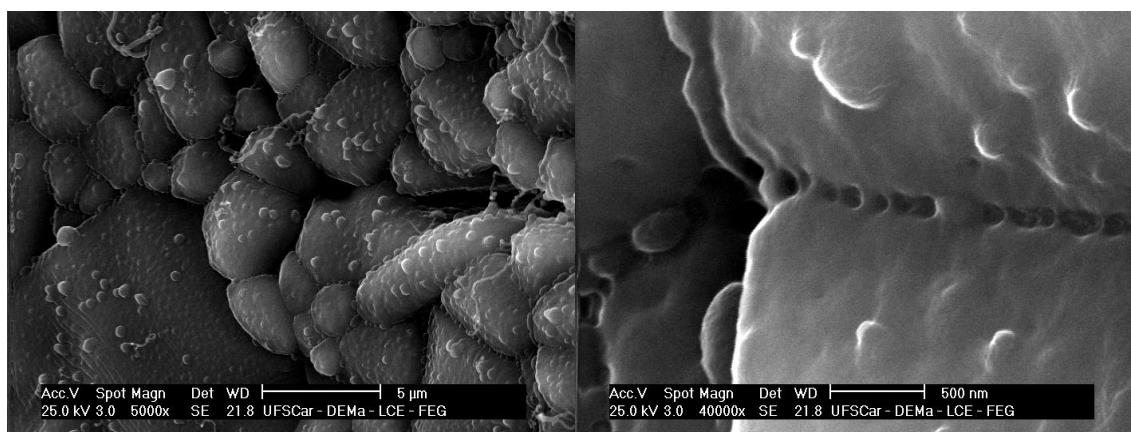


Figura 4.40: Microscopia eletrônica de varredura da amostra bioinspirada de alumina tratada com plasma de argônio por 2 minutos.

Em um trabalho desenvolvido por Yang *et al.*, em 2017, que avalia o efeito do tratamento por plasma de argônio na α -alumina, foi observado na microestrutura do material tratado por plasma que houve a formação de pequenos buracos, similar aos observados na figura 4.40. Os autores relataram que a formação deles é causada pelo efeito de pulverização (do inglês, *sputtering*) de partículas do material causado pelo plasma [159]. Infere-se que a formação desses orifícios observados se deu inclusive em tempos de ablação muito similares, sendo de 3 minutos naquele comparado a 2 minutos do realizado nessa tese. Esse comportamento também é observado no trabalho de Huo *et al.*, 2018, onde se pode notar que recobrimentos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2$ tratados com plasma de oxiacetileno também passam por esse efeito de pulverização na região de contorno de grão [160]. Esse efeito é notável nessa região de contorno pois ela é uma região de maior desordem e maior energia, comparado ao grão em si, o que faz com que reações desse tipo sejam mais propensas de ocorrerem na região de contorno do que nos grãos, e conseqüentemente esse fenômeno é observado no contorno de grão muito mais nitidamente que no grão do material, embora a ablação tenha sido muito evidente também nessas superfícies. Não foi possível determinar se o efeito é mais abrupto em função de determinadas direções cristalográficas ou se tal efeito independe das energias interfaciais relativas às direções cristalográficas.

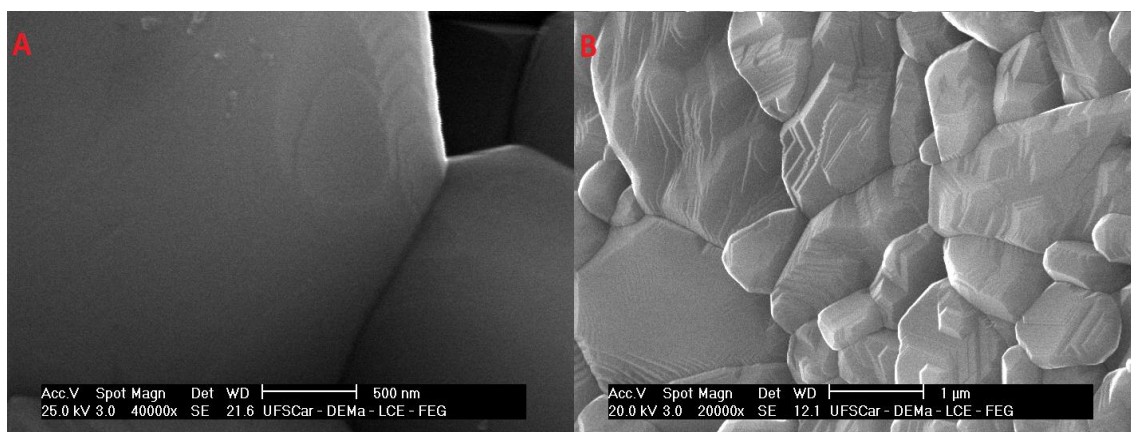


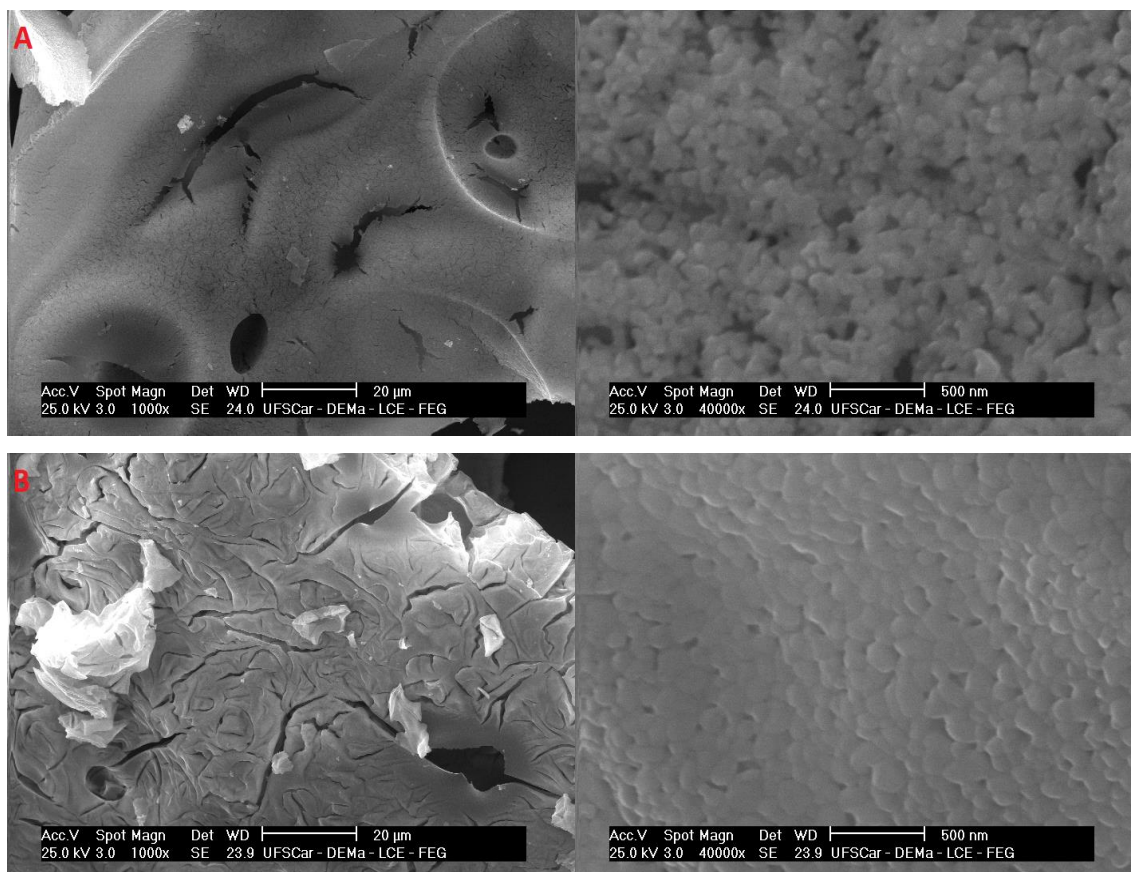
Figura 4.41: Microscopia eletrônica de varredura dos grãos da amostra bioinspirada tratada com plasma de argônio por 2 minutos (a) e por 20 minutos (b).

Além desse efeito, mais duas constatações podem ser feitas sobre essas amostras bioinspiradas de alumina que passaram pelo tratamento com plasma de argônio. A primeira delas, é que se pode notar pequenas regiões que se assemelham a partículas soerguidas nos grãos do material (que podem ser observadas na figura 4.40). Yang *et al.*, 2017 sugerem que essas partículas podem ser alumínio metálico oriundo da interação do plasma com a superfície do material, que pode reduzir a alumina a alumínio metálico, dependendo do gás utilizado para gerar o plasma. Porém, como o plasma utilizado para esse tratamento foi o plasma de argônio (que é inerte), esse fenômeno é improvável para esse caso, e seria necessário realizar análises que revelassem a natureza dessas partículas soerguidas para esclarecer sua origem dessas. A segunda, é o surgimento de rugosidade em alguns grãos, localizados preferencialmente nas suas extremidades, fato que não é observável na amostra que não foi tratada por plasma. Essa segunda constatação pode ser observada na figura 4.41a e 4.41b.

As amostras bioinspiradas com óxidos catalíticos depositados também foram tratadas com plasma de argônio, para verificar sua sobrevivência sob ação do plasma gerado por micro-ondas. Os tempos de teste foram de 2 ou 20 minutos. As amostras não tratadas são apresentadas na figura 4.42, identificadas segundo sua composição. A temperatura de calcinação na

preparação de cada uma dessas amostras foi a máxima utilizada para calcinação de cada composição descrita na seção anterior (BaTiO_3 a 850 °C, SrTiO_3 a 950 °C, $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ a 950 °C e MgTiO_3 a 750 °C). São retratadas nessa figura duas magnificações com intuito de ilustrar a morfologia do suporte bioinspirado com o material catalítico depositado sobre ele (micrografias à esquerda) e também de apresentar a estrutura nanométrica do material depositado sobre os suportes bioinspirados (micrografias à direita), ambas antes do tratamento com plasma de Argônio gerado por micro-ondas.

Pelas microscopias apresentadas, é possível observar que o material sintetizado se encontra bem aderido à estrutura do suporte bioinspirado, de forma a recobri-lo quase que completa e uniformemente. Há algumas pequenas falhas de recobrimento, com estruturas que se assemelham a trincas, possivelmente oriundas da eliminação de água da etapa de secagem do precursor polimérico após a etapa de deposição ou mesmo pela sua retração durante a decomposição térmica.



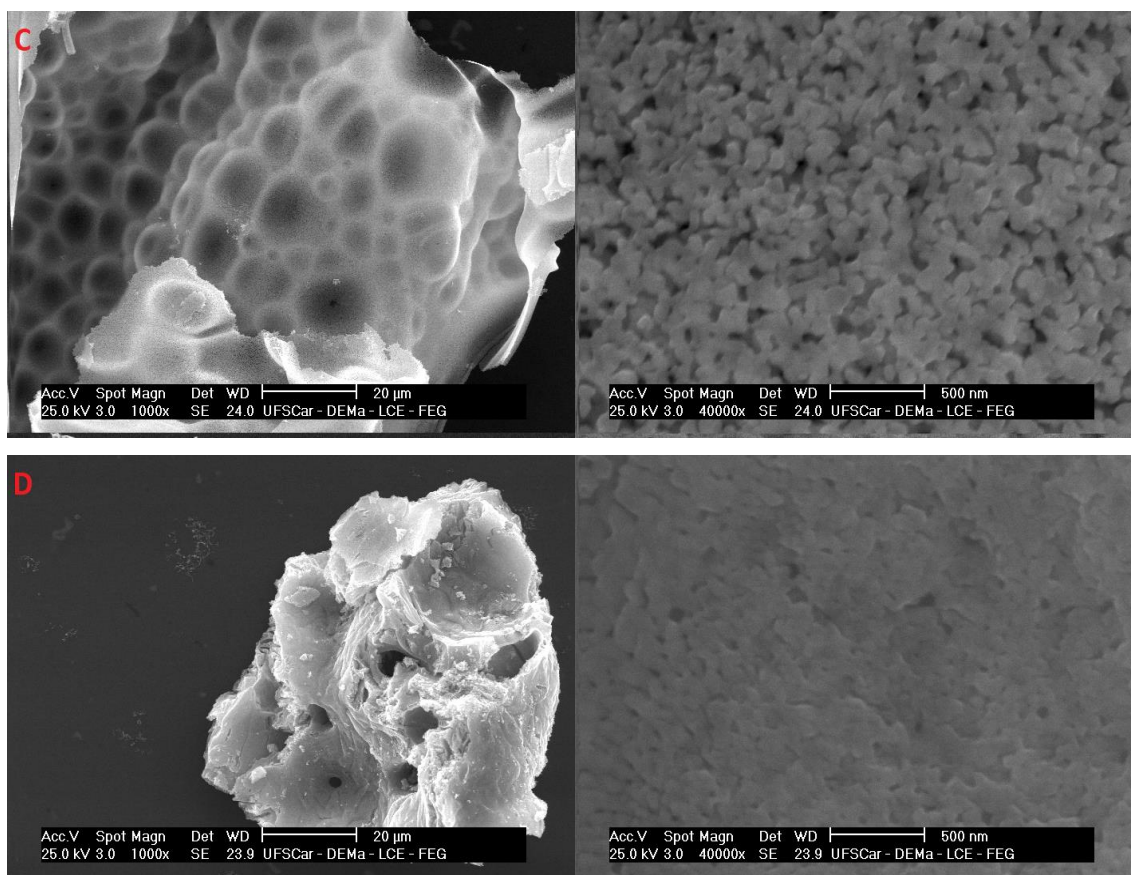


Figura 4.42: Microscopias eletrônicas de varredura óxidos catalíticos depositados sobre a estrutura do suporte bioinspirado. A) BaTiO₃; B) SrTiO₃; C) Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO₃; D) MgTiO₃.

Também se observa dessas microscopias que o material aparentemente encontra-se com o tamanho de partícula similar ao tamanho de cristalito calculado na seção anterior: 68,4 nm para o BTO, 89,4 nm para o STO, 78,3 nm para o BST e 88,0 nm para o MTO. As curvas de distribuição do tamanho de partícula dessas composições estão denotadas na figura 4.43. Verifica-se que o recobrimento foi muito adequado com tamanho e distribuição de tamanho adequados, que é um bom indicativo para a aplicação almejada como materiais catalíticos na conversão de gases.

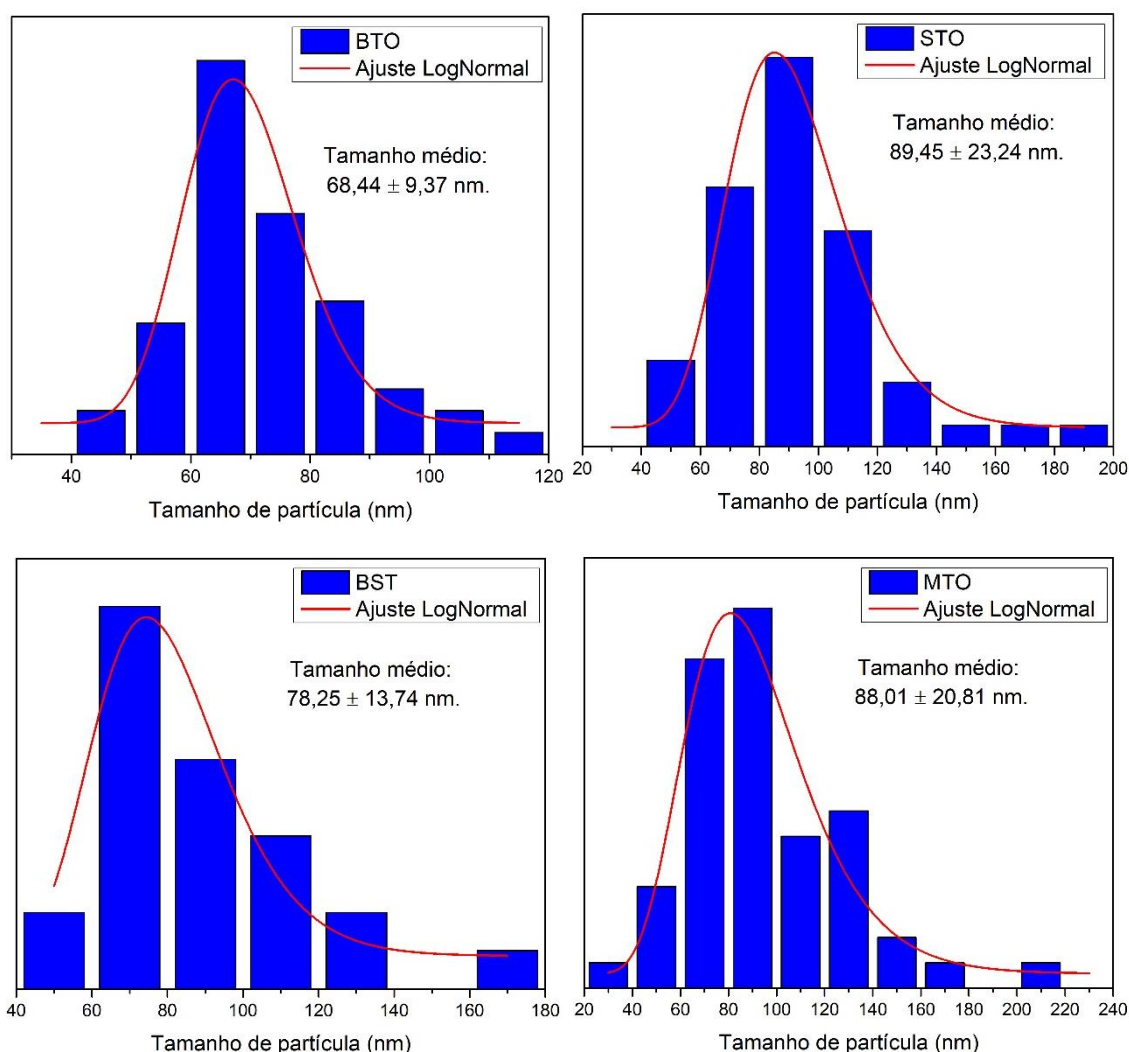


Figura 4.43: Distribuição do tamanho de partículas dos titanatos depositados sobre o suporte bioinspirado.

As amostras bioinspiradas com titanatos depositados passaram por tratamentos com plasma de argônio com duração de 2 minutos ou 20 minutos. A fim de facilitar a análise e comparação dos resultados, elas serão avaliadas e discutidas agrupadas por composição, comparando o efeito do tempo de tratamento com plasma.

Para as amostras de titanato de bário (BTO), observou-se a presença das falhas semelhantes a trincas devido à eliminação de água durante o processo de secagem e retração da resina precursora do recobrimento, e que essas trincas permaneceram na superfície do material após a etapa de tratamento com plasma sem que fosse perceptível um aumento de seu tamanho ou mudança na forma

(identificadas com setas vermelhas na figura 4.44a). Adicionalmente, é possível também observar que nas amostras tratadas, existem regiões do recobrimento que mostram pequenos buracos, porém com forma e padrão diferentes das falhas oriundas do recobrimento, além de pequenos sulcos que surgiram na superfície do recobrimento (indicados pelas setas em azul claro na figura 4.44a). Essas regiões possivelmente foram formadas devido à ação do plasma sobre o recobrimento, ocasionando o desgaste dessas regiões em detrimento do desgaste do suporte que se encontra sob o BTO. Além disso, quando se observa a figura 4.44b, que mostra a amostra tratada com plasma por 20 minutos, é possível notar uma superfície com relevo mais homogêneo, apesar das trincas oriundas da secagem ainda estarem presentes. Essa maior homogeneização da superfície e relevo do BTO depositado possivelmente foi originada pelo tratamento com plasma de argônio.

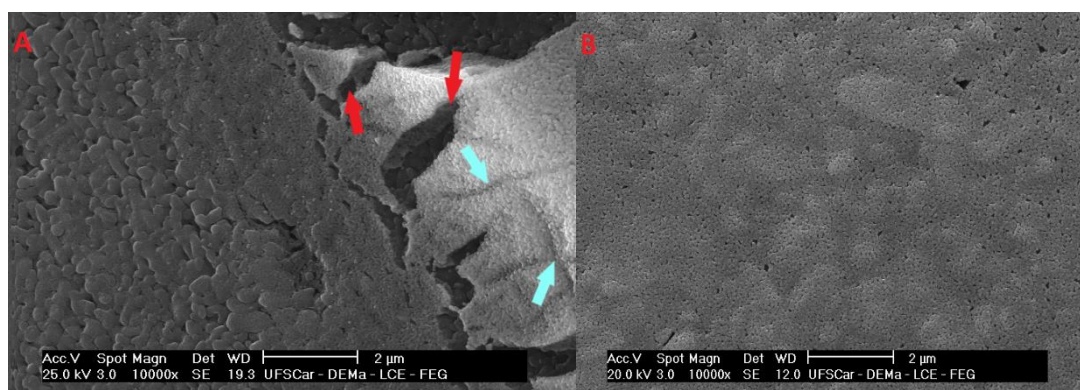


Figura 4.44: Suporte bioinspirado com titanato de bário depositado tratado com plasma de argônio por 2 minutos (a) e 20 minutos (b).

Quando comparam-se as duas amostras de BTO depositados em função dos diferentes tempos de tratamento com plasma de argônio, é possível observar que na amostra tratada com 2 minutos se tem a formação de pequenos sulcos originados da ação do plasma na superfície do material depositado, enquanto que na amostra tratada com 20 minutos, essa ação do plasma já progrediu e foi suficiente pra suavizar o relevo da superfície do material, deixando-o com uma aparência homogênea. Pode-se dizer que o surgimento desses sulcos seria esse processo de suavização e homogeneização da superfície do material

depositado, porém ainda em um estágio inicial e incompleto. Um efeito similar foi observado no trabalho de Olszyna *et al.*, 2007, onde os autores observaram uma suavização e homogeneização da superfície microestrutural de alumina sinterizada contendo 10% de cromo, avaliando esse efeito através da técnica de microscopia de força atômica (AFM, do inglês *Atomic Force Microscopy*). Nesse trabalho, os autores mencionam uma redução considerável na altura do que foi chamado de “colinas” na microestrutura do material, passando de 1000 nm de altura máxima, para uma média de 200 nm de altura, e relataram que isso foi atingido através da utilização de plasma de nitrogênio gerado por descarga de coroa [161].

Com relação às amostras de titanato de estrôncio (STO) depositadas e tratadas com plasma de Argônio, não foi possível notar mudanças significativas com relação ao tempo de tratamento com plasma, como pode ser observado pela figura 4.45. Essas amostras apresentam as mesmas trincas oriundas da etapa de secagem, porém sem mudança de morfologia ou aparente suavização da estrutura superficial como ocorreu com o titanato de bário mencionado anteriormente. Elas também se apresentam com aparência similar à amostra de STO que não foi tratada por plasma de argônio. Isso denota uma característica que pode ser promissora na utilização desse catalisador em reações de catálise plasmônica, que é sua estabilidade ante o plasma.

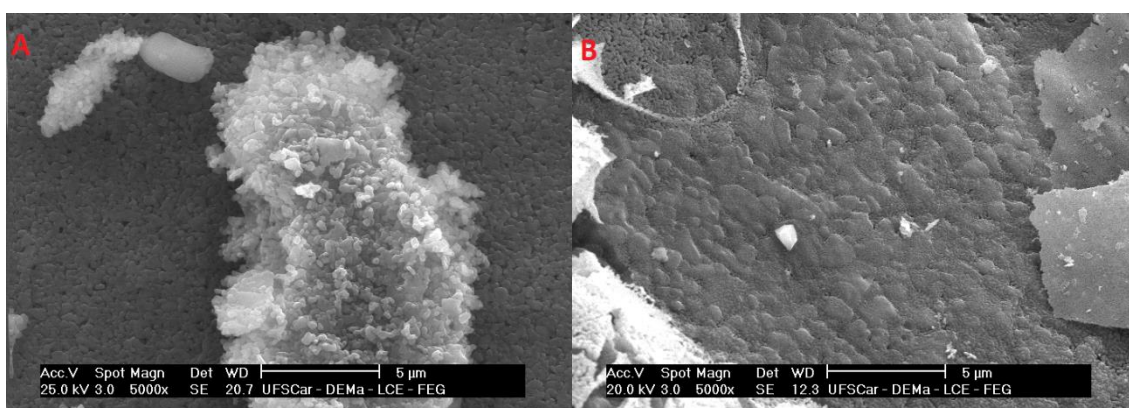


Figura 4.45: Suporte bioinspirado com titanato de estrôncio depositado tratado com plasma de argônio por 2 minutos (a) e 20 minutos (b).

Quando se analisa as amostras de titanato de bário-estrôncio (BST) depositadas que passaram por tratamento de plasma de Argônio com duração de 2 e 20 minutos, é possível observar algumas mudanças com relação às modificações de sua estrutura (figura 4.46).

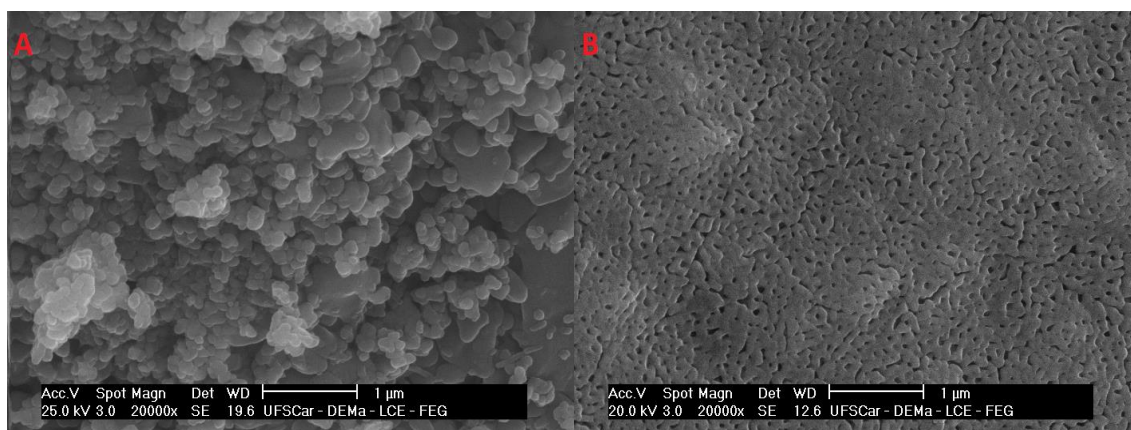


Figura 4.46: Suporte bioinspirado com titanato de bário-estrôncio depositado tratado com plasma de argônio por 2 minutos (a) e 20 minutos (b).

Essas mudanças são similares às observadas no recobrimento do suporte bioinspirado com BTO, onde ocorreu a suavização da estrutura do material. Porém, já é possível observar que ainda há pouca alteração estrutural-morfológica com o menor tempo de tratamento com plasma em comparação ao BST. Analisando-se a estrutura das partículas do depositado, praticamente não se observa variação da amostra após o tratamento durante 2 minutos. Isso mostra que essa composição já apresenta uma maior resistência ao efeito causado pelo plasma quando comparada às amostras recobertas com BTO, indicando uma melhor sobrevivência e durabilidade sob ação de plasmas devido à inserção de estrôncio na sua composição.

O plasma de argônio é inerte e age apenas como um bombardeador físico na superfície do material. Dessa forma, espera-se que não haja a formação de compostos entre os elementos composicionais dos materiais depositados e as espécies componentes do plasma de Argônio [162]. Essa afirmação foi comprovada pelos autores pela análise de espectroscopia de fotoelétrons na região de raios X (também conhecida como XPS, do inglês *X-ray photoelectron*

spectroscopy), medindo a emissão fotoeletrônica específica de cada elemento que compõe o material. Como não há a reação entre os radicais de argônio (Ar^+), o que poderia ocorrer, caso se identifique a presença deste elemento na composição do material, é o aprisionamento desses cátions em vacâncias catiônicas, mas que são facilmente removíveis com tratamento térmico posterior, caso necessário [163].

As amostras de titanato de magnésio (MTO) tratadas com plasma de argônio por 2 minutos e 20 minutos podem ser observadas na figura 4.47. Diferentemente das amostras avaliadas anteriormente, o plasma de argônio parece ter agido como um modificador da estrutura superficial do material depositado em regiões preferenciais. Esse fato é mais evidente no tratamento de 20 minutos, em que o plasma parece ter causado um desgaste da superfície de forma desigual e irregular, apresentando uma aparência de dunas.

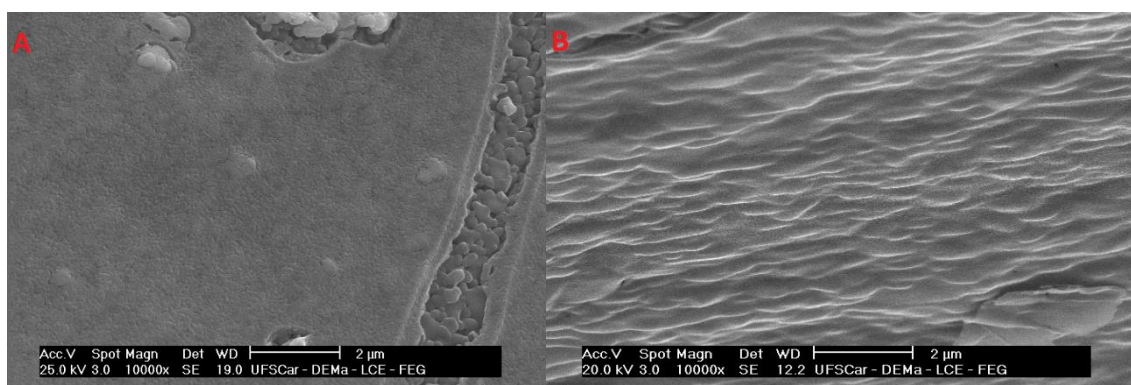


Figura 4.47: Suporte bioinspirado com titanato de magnésio depositado tratado com plasma de argônio por 2 minutos (a) e 20 minutos (b).

Essas irregularidades formadas são similares aos efeitos do tratamento com plasma de $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{Ar}$ realizado em filmes fino de BTO, expressas no trabalho desenvolvido por Wang *et al.*, em 2014. Nesse trabalho citado, os autores constataram que realizar o tratamento de plasma com durações mais elevadas pode induzir a reação de espécies reativas do plasma com elementos da composição do material alvo, fazendo com essas irregularidades sejam formadas devido à formação de novas fases [164]. Entretanto, essas fases formadas entre as espécies do plasma e elementos do material alvo

normalmente são comuns quando se utiliza plasmas mais reativos, sendo improvável que esse mesmo fenômeno ocorresse utilizando-se plasma puramente de argônio. Dessa forma, a explicação mais plausível para esse fenômeno ter ocorrido utilizando-se plasma de argônio, é que houve regiões preferenciais de ataque do plasma de argônio de forma que ocorresse uma ejeção localizada de partículas (ou átomos) do material, conferindo essa aparência identificada na amostra, inclusive a ablação seletiva em determinados íons variando-se a estequiometria e possivelmente formando fases secundárias, que são bastante comuns para esse material, como anteriormente discutido. Ainda, como outra explanação provável, o plasma pode ter interagido mais especificamente com alguma das fases secundárias, removendo-as.

De maneira geral, foi possível observar que o tratamento com plasma de argônio altera a estrutura superficial dos materiais, porém espera-se que seja pouco provável que utilizando esse tipo de plasma houve alguma alteração composicional ou formação de novas fases nos materiais, visto que o plasma utilizado no tratamento é de gás inerte. Apesar disso, foi possível constatar que ao realizar-se tratamentos com plasma nos materiais depositados sobre o suporte bioinspirado de alumina, evitou-se o desgaste do suporte bioinspirado, pois o ataque do plasma ocorreu nos recobrimentos, modificando-os ao invés de atacar o suporte. Dessa forma, a utilização desses recobrimentos em suportes catalíticos pode ser bastante vantajosa quando deseja-se preservar a integridade de materiais que serão utilizados em ambientes que possuam características agressivas como as de um plasma, por exemplo, fato que abre possibilidades de utilização desses materiais como recobrimentos nestes ambientes severos que requerem esse tipo de aplicação.

Para sumarizar os resultados com relação ao grau de ataque por plasma, elaborou-se uma tabela para elencar de forma qualitativa o grau de ataque ou grau de alteração por plasma de Argônio da superfície dos óxidos catalíticos que foram utilizados como recobrimento do suporte bioinspirado, sendo classificados em grau baixo, moderado ou alto. Esses resultados são expressos na tabela 4.12.

Tabela 4.12: Avaliação qualitativa do grau de ataque ou alteração por plasma da superfície dos titanatos depositados no suporte bioinspirado e tratados com plasma.

Grau de ataque		
Amostra	Plasma de Ar por 2 min.	Plasma de Ar por 20 min.
Alumina pura	Moderado	Alto
BaTiO ₃	Baixo	Moderado
SrTiO ₃	Baixo	Baixo
Ba _{0,5} Sr _{0,5} TiO ₃	Baixo	Moderado
MgTiO ₃	Baixo	Moderado

4.3.2 Efeito do tratamento com plasma de argônio e plasma de nitrogênio nos óxidos catalíticos sinterizados

Após avaliar os efeitos do tratamento com plasma de argônio gerado por micro-ondas nos óxidos depositados sobre o suporte bioinspirado, percebeu-se que havia um efeito de proteção contra o ataque por plasma no suporte e que a camada obtida da deposição dos óxidos catalíticos evitou o desgaste no suporte de alumina, mesmo em regiões expostas do suporte. No suporte sem recobrimento, houve um ataque severo causado pelo plasma de argônio.

Para melhor compreensão desse efeito, preparou-se pastilhas prensadas dos óxidos catalíticos que foram sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas para obter peças consolidadas somente dos titanatos, no intuito de avaliar a natureza da interação e o quão severo seria o ataque de plasma de argônio e outros gases. Um dos escolhidos foi o de nitrogênio, que também seria um dos plasmas utilizados para conversão de gases em compostos de maior valor agregado, como a amônia por exemplo.

Também almejava-se submeter essas pastilhas ao tratamento com plasma de gás carbônico (CO₂). Porém, com a configuração disponível do micro-ondas multimodal para esse experimento, não foi possível estabilizar o plasma de CO₂, pois seria necessário um tubo com maior diâmetro (local onde o plasma seria conduzido) que coubesse na cavidade interna do micro-ondas. Dessa

forma, não foi possível sustentar a estabilização do plasma de CO₂ nessas condições. Para tentar solucionar o problema, optou-se pela mistura de gases argônio/CO₂, controlando-se o fluxo de argônio. O argônio puro, como esperado, possibilitou a ignição e estabilização do plasma quando incidiram-se as micro-ondas. Porém, qualquer concentração de CO₂ inserido possibilitava a ignição mas não a estabilização do plasma, de forma muito similar aos primeiros testes de nitrogênio. Testou-se em ambas configurações já apresentadas de tubos: de quartzo de menor diâmetro e de alumina-mulita de maior diâmetro. Isso indicou que seria realmente necessário um tubo de maior diâmetro, o que alteraria completamente a configuração atual do micro-ondas, inclusive na prevenção de vazamento de radiação. Diante de tais problemas, mesmo observando a possibilidade de abertura do plasma de CO₂, optou-se pelos testes apenas em plasmas de N₂ e Ar.

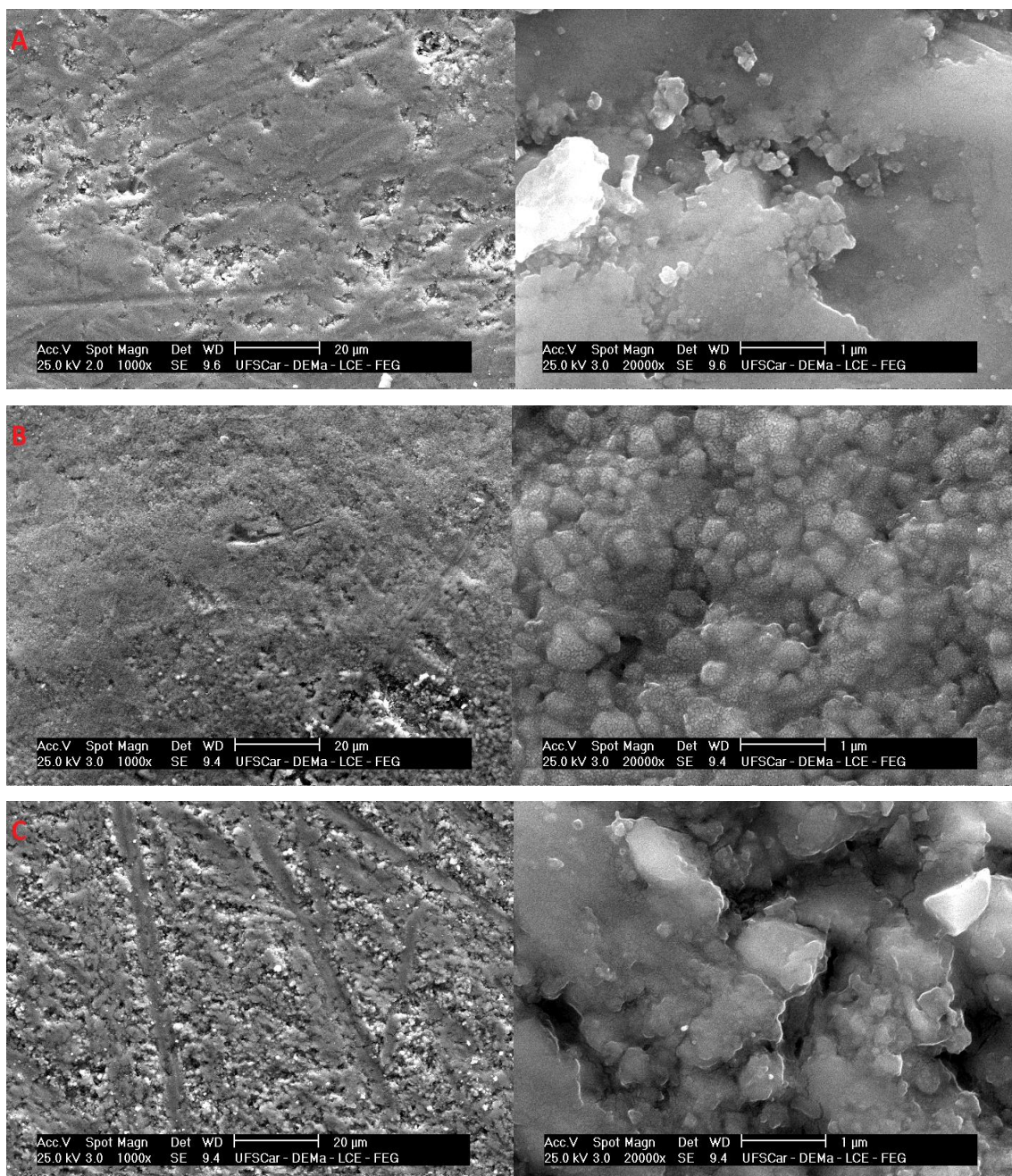
Nesta sub-seção, avaliaram-se os efeitos do tratamento com plasma de argônio e de nitrogênio gerados por micro-ondas nas amostras de óxidos catalíticos que foram prensadas e sinterizadas convencionalmente ou por micro-ondas. Esta sub-seção foi dividida em duas partes para melhor organizar os resultados e discussões: uma versando sobre os resultados pertinentes às amostras sinterizadas convencionalmente e outra sobre os resultados pertinentes às amostras sinterizadas por micro-ondas.

4.3.2.1 Efeito do tratamento com plasma de argônio e plasma de nitrogênio nos óxidos catalíticos sinterizados convencionalmente

Inicialmente, antes de avaliar o tratamento por plasma de argônio e nitrogênio das amostras de óxidos catalíticos sinterizadas convencionalmente, serão analisadas essas amostras com relação ao método de sinterização empregado, a fim de compará-las entre si, e, posteriormente compará-las com seus pares que passaram pelo tratamento pelos diferentes plasmas, verificando o efeito deste tratamento na sua superfície e/ou microestrutura.

As amostras dos óxidos catalíticos (BTO, STO, BST e MTO) sinterizadas convencionalmente sem tratamento com plasma estão representadas na figura 4.48. As amostras de BTO e MTO foram sinterizadas convencionalmente a 1250

°C por três horas, e as amostras de STO e BST a 1300 °C por três horas. Nestas microscopias são representadas as superfícies polidas das pastilhas prensadas e sinterizadas convencionalmente dos óxidos catalíticos.



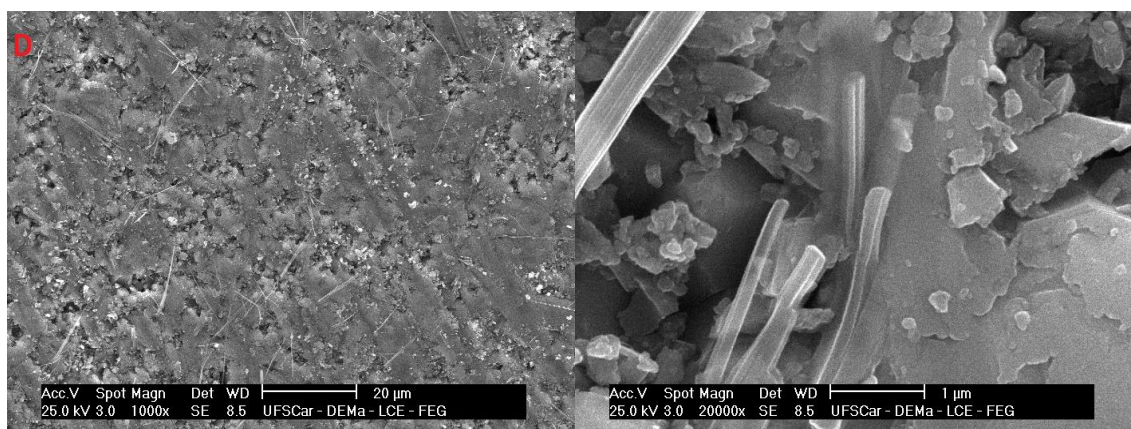


Figura 4.48: Microscopias eletrônicas de varredura das amostras de óxidos catalíticos sinterizadas convencionalmente: (a) BTO; (b) STO; (c) BST e (d) MTO.

É possível notar pelas micrografias apresentadas, que as microestruturas dos titanatos mostram a presença de poros. Porém, apesar de ainda apresentar essa porosidade, é possível observar as microestruturas bem desenvolvidas, evidenciando a sinterização na sua completude (último estágio de sinterização via estado sólido). Entretanto ressalta-se que esses materiais são mais difíceis de densificar quando comparado com outros, tais como a própria alumina deste trabalho. Na amostra 4.48b, é possível notar grãos facetados do material com tamanhos uniformes, que sugere que a última etapa da sinterização foi realmente atingida. Isso pode ser observado em todas as composições. Ainda, na figura 4.48d, é possível notar estruturas que possuem geometria acicular e distinta dos grãos equiaxiais do material. Aparentemente manteve-se a presença de uma segunda fase ou morfologia distinta advinda do pó de MTO sintetizado, porém mais evidente e melhor formada. Contudo, não foi possível identificar a origem dessas estruturas, pois não foi encontrado nada na literatura que versasse sobre esse ocorrido sem que houvesse a adição de algum tipo de dopante ou tratamento específico que proporcionasse a formação de estruturas com essa geometria, impossibilitando de se realizar uma constatação assertiva sobre seu surgimento com as técnicas utilizadas nesta tese.

Para complementar a análise microestrutural dos titanatos sinterizados, analisou-se as superfícies de fratura das amostras que foram posteriormente

polidas, para cada composição antes do tratamento com plasma. As micrografias referentes à cada uma dessas composições são apresentadas na figura 4.49.

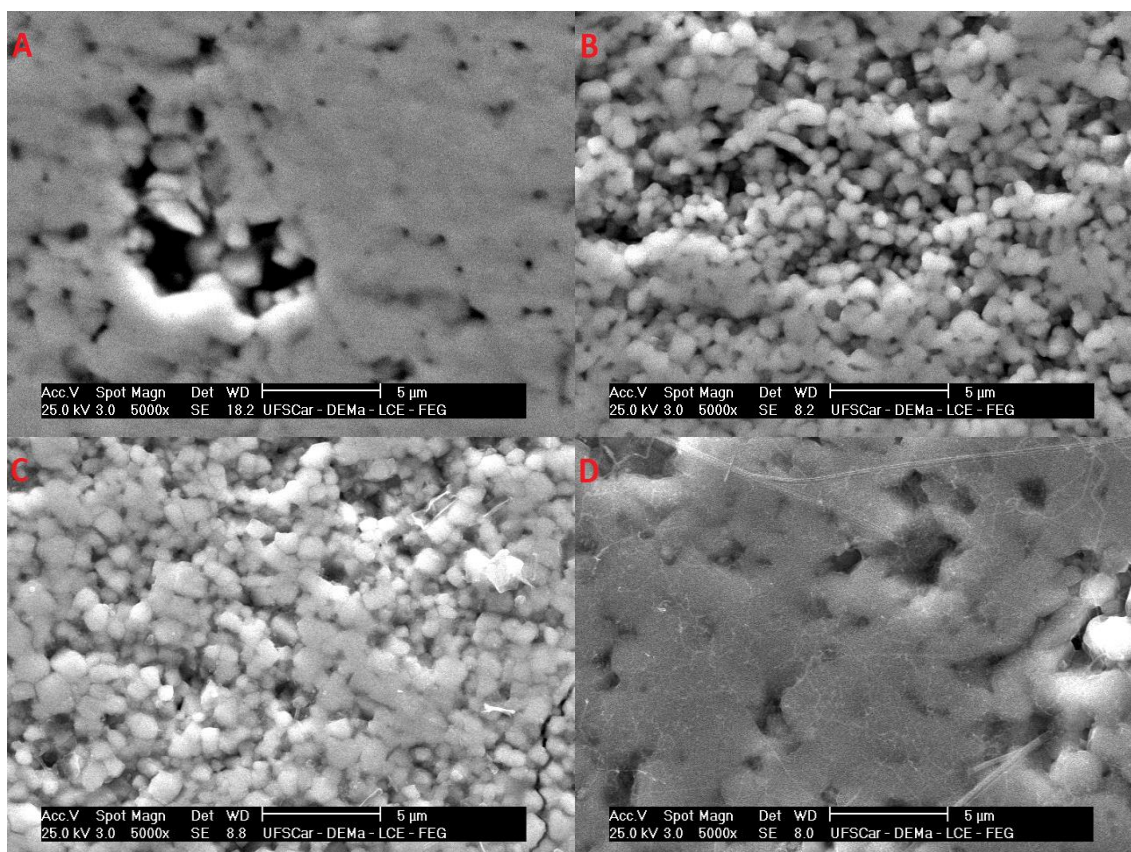


Figura 4.49: MEV da superfície polida das amostras sinterizadas convencionalmente de: (A) BTO, (B) STO, (C) BST e (D) MTO.

Os tamanhos médios dos grãos obtidos em cada composição também foram calculados e podem ser visualizados na figura 4.50. Um ponto interessante é o crescimento mais acentuado de grão para a amostra MTO, que, conseqüentemente é a que mais densifica quando sinterizada convencionalmente (tabela 4.13). O estrôncio parece inibir o processo cinético de crescimento, porém ele puro favorece a densificação quando comparado com o bário em sua presença (BST) ou mesmo puro (BTO).

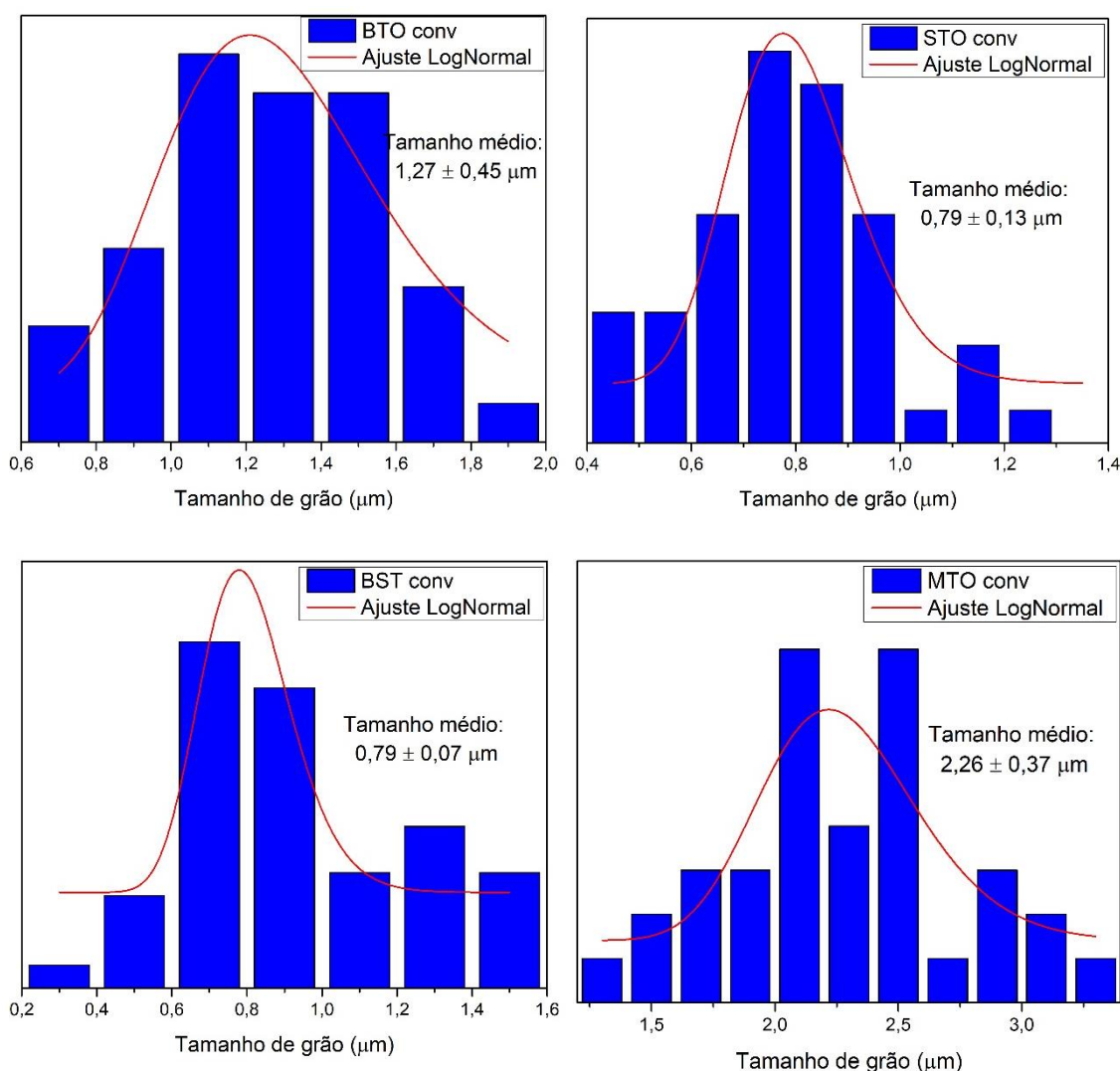


Figura 4.50: Distribuição do tamanho de grãos das amostras de titanatos sinterizadas convencionalmente.

Analisando-se a figura 4.48, é possível notar que em todas composições percebe-se claramente a presença de porosidade residual. Uma das causas pode ter sido na etapa de prensagem uniaxial de pós nanoestruturados, que dificulta o processo de compactação efetivo das partículas para que se promova o melhor empacotamento possível das partículas, reduzindo o volume de espaços vazios que seriam finalmente eliminados na etapa de sinterização [113]. Entretanto, constatou-se que todas as pastilhas tiveram uma densidade relativa

à verde superior a 50%. Esse grau de densidade a verde possibilita o fechamento de poros durante a sinterização, em que é possível atingir densidades relativas após a sinterização superiores a 95%. Diante disso, além da compactação, infere-se que o coeficiente difusional para a densificação destes materiais não são muito efetivos quando comparados a materiais mais usualmente estudados [165, 187].

À tabela 4.13 foram incluídas as densidades das amostras que foram tratadas com plasmas por dois minutos. É possível notar que quase todas amostras que passaram por tratamento com plasma apresentaram-se mais densas que as amostras sem tratamento. Os efeitos relacionados ao tratamento com plasma serão discutidos a seguir.

Tabela 4.13: Densidade relativa das amostras de titanatos sinterizados convencionalmente.

Densidade relativa (%)	BTO conv	STO conv	BST conv	MTO conv
Sem tratamento	84.92	87.87	83.20	89.60
Plasma Ar	90.52	87.63	86.92	91.56
Plasma N	89.43	86.07	91.28	91.22

A figura 4.51 retrata a superfície da amostra de titanato de bário sinterizada convencionalmente tratada com os plasmas de argônio ou nitrogênio. Observando-se as microscopias do titanato de bário sinterizado convencionalmente e tratado com plasma de argônio ou de nitrogênio, é possível observar que no tratamento com plasma de argônio, houve um efeito de desgaste em algumas regiões de contorno de grão do material, similar ao discutido anteriormente no suporte bioinspirado de alumina. Esse desgaste causou um efeito que se assemelha ao que seria o destacamento de um grão da microestrutura, algo parecido à fratura intergranular. Já quanto ao tratamento com plasma de nitrogênio, percebeu-se que não houve o mesmo desgaste na região de contorno de grão, mas houve um pequeno desgaste superficial.

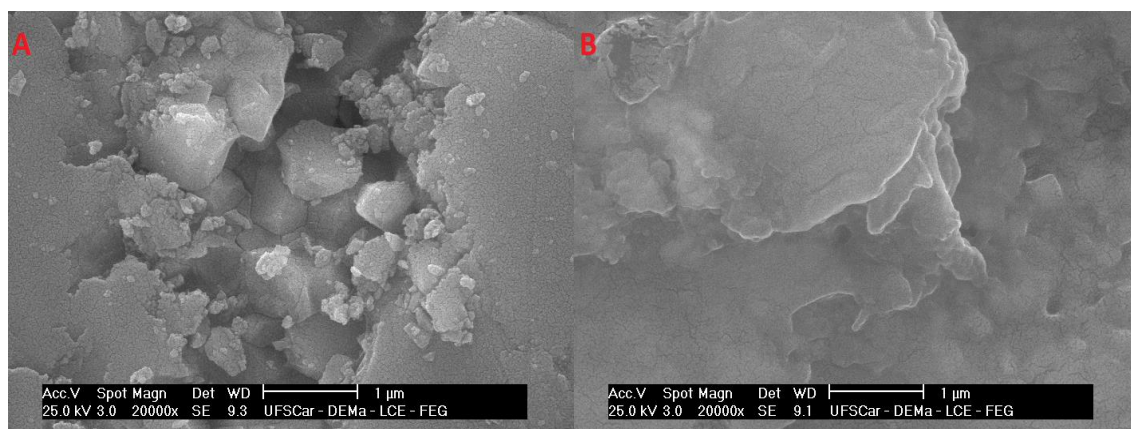


Figura 4.51: Microscopia eletrônica de varredura do titanato de bário sinterizado convencionalmente e tratado com plasma de argônio (a) e nitrogênio (b).

Outro fato a ser comentado, é que devido ao bombardeamento de íons nitrogênio contidos no plasma, pode haver o aumento da porosidade no material, como reportado no trabalho de Mota *et al.*, 2015 [166]. Isso é comum de ocorrer em materiais com constante dielétrica elevada, como o BTO. Entretanto não está muito claro se a porosidade observada é devido ao processamento ou ao plasma, apesar de fortes indícios de diferenças morfológicas quando comparadas a amostras tratada e a não tratada. Outro ponto conflitante é justamente o aumento da densidade relativa. Considerando-se que a amostra foi inserida em micro-ondas após a sinterização, esse poder ter continuado a densificar, mesmo que em apenas dois minutos. Gunnewiek mostrou que embora curtos os tempos de incidência de micro-ondas sobre um semicondutor, muitos efeitos relativos ao campo eletromagnético poderiam favorecer o processo acelerado de difusão atômica [187]. Ainda assim, o titanato de bário sinterizado convencionalmente apresenta uma melhor resistência ao desgaste por plasma de nitrogênio do que de argônio.

As imagens de microscopia contendo as amostras de titanato de estrôncio sinterizadas convencionalmente e tratadas com plasma de argônio ou de nitrogênio estão representadas na figura 4.52. Assim como nas amostras de alumina sinterizada que passaram por tratamento com plasma de argônio, foi possível verificar nestas amostras, especificamente nas regiões da extremidade dos grãos, o surgimento de rugosidade, bastante similar ao da amostra do

suporte bioinspirado de alumina discutido na seção anterior. Ainda assim, o efeito do tratamento com plasma de argônio no STO pareceu ser bem menos severo que na amostra de alumina bioinspirada.

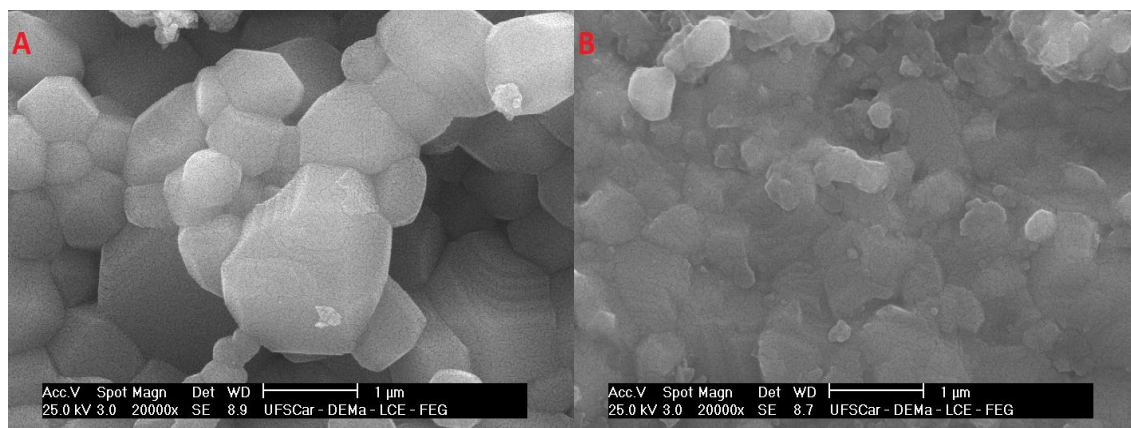


Figura 4.52: Microscopia eletrônica de varredura do titanato de estrôncio sinterizado convencionalmente e tratado com plasma de argônio (a) e nitrogênio (b).

Além disso, outro fenômeno importante de ser observado, é que comparativamente às amostras sinterizadas que não passaram por tratamento com plasma, as amostras de composição equivalente parecem apresentar um alargamento no tamanho dos poros abertos que podem ser notados pelas microscopias. Esse aumento está relacionado especialmente à utilização de plasma de argônio, e que também causa essa criação de rugosidade nas extremidades dos grãos do material sinterizado, fato que também foi observado no trabalho de Jin Ma *et al.*, 2024, ao tratar compósitos de cerâmicas sinterizadas de $Y_2O_3-Y_4Al_2O_9$ com plasma de $CF_4/Ar/O_2$, com composição majoritária de argônio nessa mistura de gases [167].

O tratamento do STO com plasma de nitrogênio foi muito mais intenso que o de argônio, podendo ser vista uma alteração drástica no relevo superficial entre os dois, causando muita rugosidade e aparente erosão. Adicionalmente às mudanças superficiais, percebe-se uma variação considerável no tamanho médio de grão das amostras tratadas com plasma de argônio comparando-se com as tratadas pelo de nitrogênio e com as sem tratamento. O tamanho médio

de grão nas amostras tratadas com argônio foi de $1,15 \pm 0,13 \mu\text{m}$, enquanto que as sem tratamento foi de $0,79 \pm 0,01 \mu\text{m}$, um aumento expressivo de 45%. Já a amostra tratada com nitrogênio apresenta uma distribuição bimodal, com grãos de $0,39 \pm 0,03 \mu\text{m}$ e de $0,95 \pm 0,05 \mu\text{m}$. Essa última distribuição está próxima com o crescimento verificado na amostra tratado com argônio. Porém, verifica-se um relevo mais arredondado nos grãos menores dessa, o que evidencia ablação mais severa do nitrogênio ao STO. O crescimento ocorreu da mesma forma que discutido anteriormente em virtude da incidência de micro-ondas no sistema. Porém, não há uma causa evidente para a erosão acentuada por nitrogênio: ambas as amostras apresentaram crescimento de grão equivalentes e com densidade também equivalentes.

As amostras de titanato de bário-estrôncio sinterizadas convencionalmente que foram tratadas com plasma de Argônio e plasma de Nitrogênio são apresentadas na figura 4.53. Como nas amostras de STO recém discutidas, o efeito de desgaste no contorno de grão do material não é perceptível de forma marcante como ocorreu com as amostras de BTO com relação ao tratamento com plasma de Argônio. Essa maior resistência ao efeito da ablação por plasma, que é um fenômeno físico, pode estar relacionada ao módulo de elasticidade desses materiais, visto que no caso do STO seu módulo é de aproximadamente 240 GPa, enquanto que o módulo de elasticidade do BTO é aproximadamente 215 GPa, e que a presença de estrôncio no BST faz com que seu módulo de elasticidade também seja maior comparado ao BTO, explicando a razão das composições contendo estrôncio tendem a sofrer menos esse efeito de desgaste físico por plasma [168].

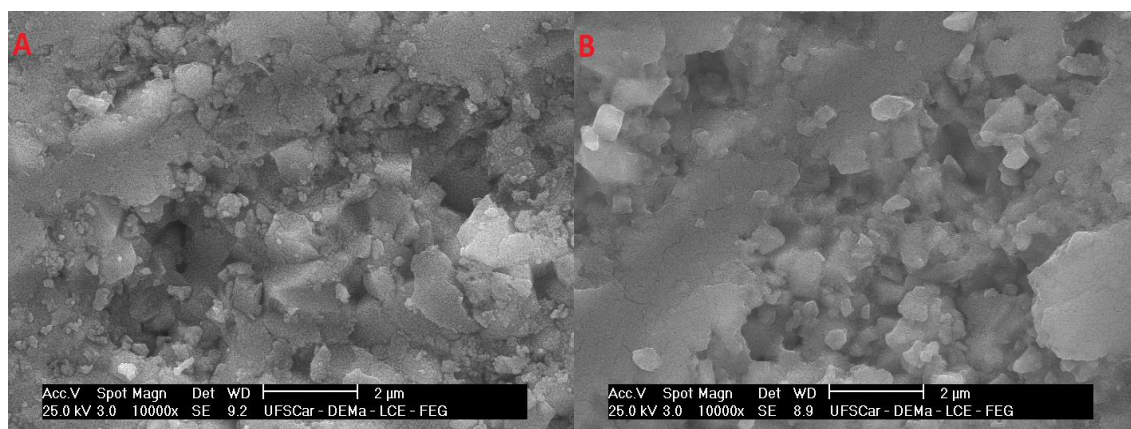


Figura 4.53: Microscopia eletrônica de varredura do titanato de bário-estrôncio sinterizado convencionalmente e tratado com plasma de argônio (a) e nitrogênio (b).

As amostras que foram tratadas com plasma de argônio ou com plasma de nitrogênio de composição titanato de magnésio são retratadas na figura 4.54. Após o tratamento com plasma de argônio por 2 minutos, a microestrutura em si do MTO se mostrou semelhante à do BTO após o mesmo tratamento no que tange o ataque do plasma na região de contorno de grão do material. Entretanto, aparentemente a intensidade do ataque parece ter sido reduzida para esse material.

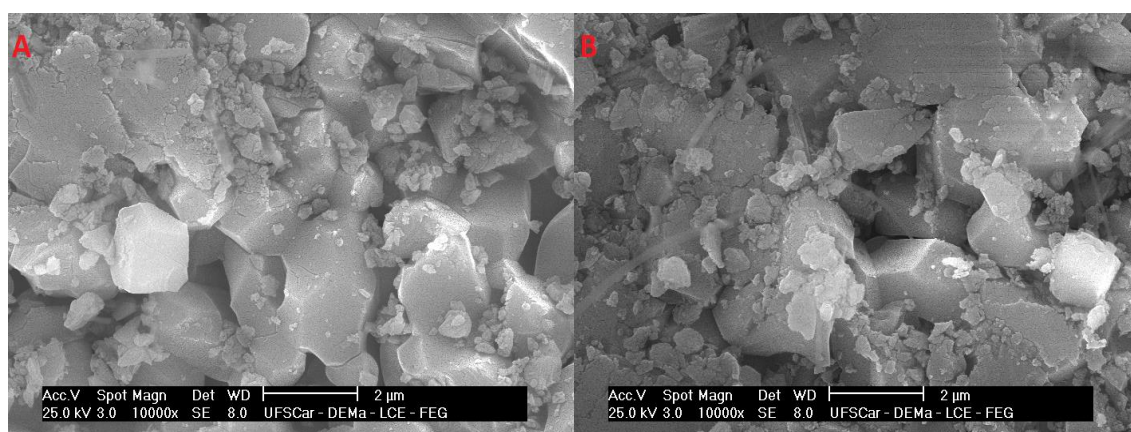


Figura 4.54: Microscopia eletrônica de varredura do titanato de magnésio sinterizado convencionalmente e tratado com plasma de argônio (a) e nitrogênio (b).

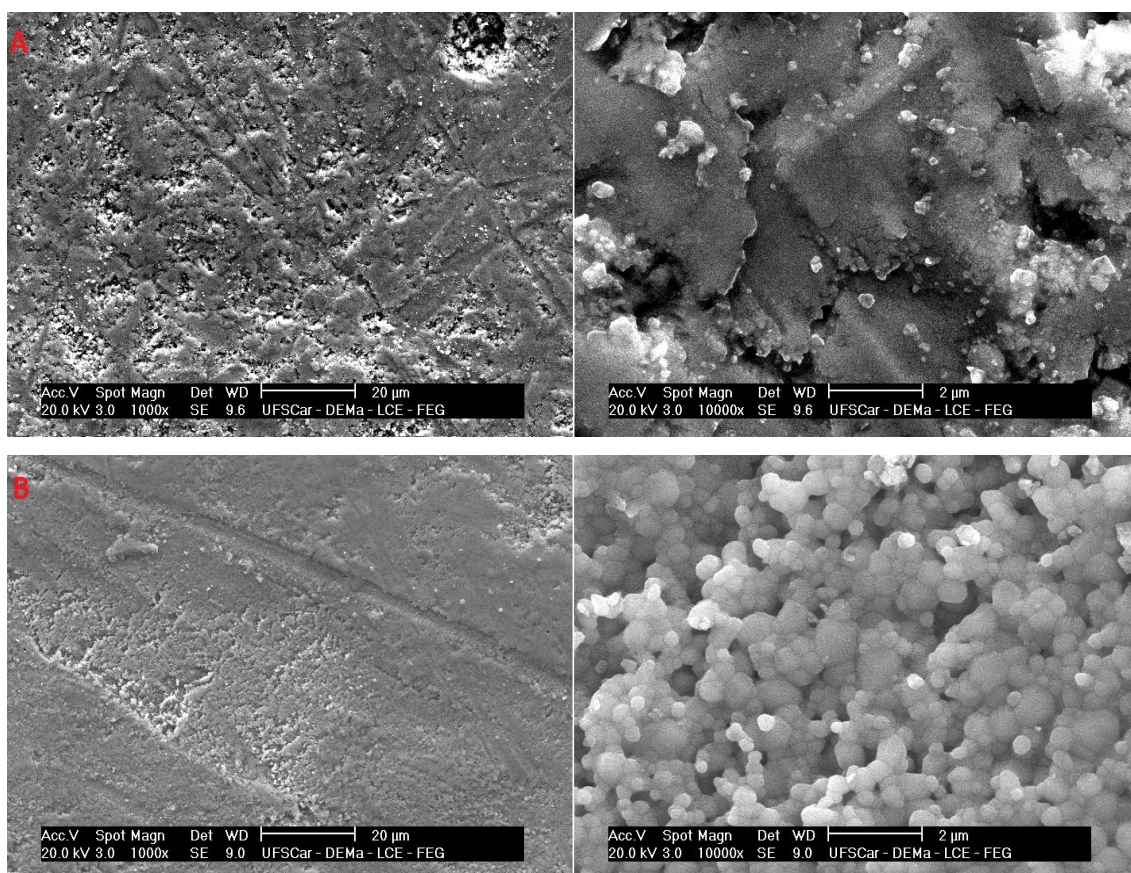
Um fato que diferencia a microestrutura do MTO das outras amostras avaliadas, é que na amostra de MTO não tratada com plasma foi possível observar estruturas com geometria acicular. Estas estruturas se encontram em quantidade muito reduzida (sendo observada apenas uma espícula na parte superior esquerda da figura 4.54a) no MTO tratado com plasma de argônio. Dito isso, algumas hipóteses podem ser levantadas: a primeira é que a realização de tratamentos com plasma contribuiu na eliminação dessas estruturas do material; a segunda, é que exatamente nessa região onde realizou-se a microscopia do material a presença dessas estruturas com geometria distinta era bastante reduzida, o que é pouco provável, visto que em outras regiões também analisadas da amostra a quantidade dessas estruturas também era menor que na amostra não tratada, além de uma distribuição muito homogênea das agulhas na amostra não tratada; a terceira seria a incidência de micro-ondas que afetaria a evolução dessa microestrutura, facilmente refutada pela microscopia que será apresentada na seção seguinte. Por fim, o próprio plasma teria um efeito drástico na evolução microestrutural. Entretanto, na amostra tratada com plasma de nitrogênio, nota-se a presença dessas estruturas, porém aparentemente em menor quantidade quando comparada à amostra que não foi tratada. Como comentado anteriormente, não foi possível identificar a origem dessas estruturas. Contudo, o plasma, independente do tipo, parece incidir diretamente nessas estruturas aciculares, reduzindo-as por mecanismo de pulverização ou por simples modificação geométrica (associada ou não à mudança de fase). Não somente, percebeu-se que não houve uma suavização de relevo da superfície da microestrutura do material, tal como não foi notado o alargamento dos poros abertos localizados nas regiões de análise microestrutural.

4.3.3.2 Efeito do tratamento com plasma de argônio e plasma de nitrogênio nos óxidos catalíticos sinterizados por micro-ondas

Como nas amostras sinterizadas convencionalmente e tratadas com plasma de argônio ou nitrogênio, também analisou-se as amostras sinterizadas por micro-ondas antes do tratamento com plasma a fim de compará-las com as amostras que passaram pelo tratamento com cada plasma, para avaliar se

empregando diferentes técnicas de sinterização, haveria modificação na microestrutura do material, e conseqüentemente se essa modificação na microestrutura afetaria de alguma forma a resposta que o material apresenta ao tratamento com plasma.

As amostras dos óxidos catalíticos sinterizados por micro-ondas e que não foram tratadas com plasma podem ser visualizadas nas figuras 4.55. Elas apresentam as microscopias eletrônicas de varredura de cada uma das composições produzidas. As amostras sinterizadas por micro-ondas foram sinterizadas em temperaturas distintas de seus pares sinterizados convencionalmente, sendo o BTO e MTO sinterizados a 1150 °C, e o STO e BST sinterizados a 1200 °C, todos durante 15 minutos na temperatura de patamar. São mostradas nas microscopias as superfícies polidas das pastilhas prensadas e sinterizadas por micro-ondas dos óxidos catalíticos.



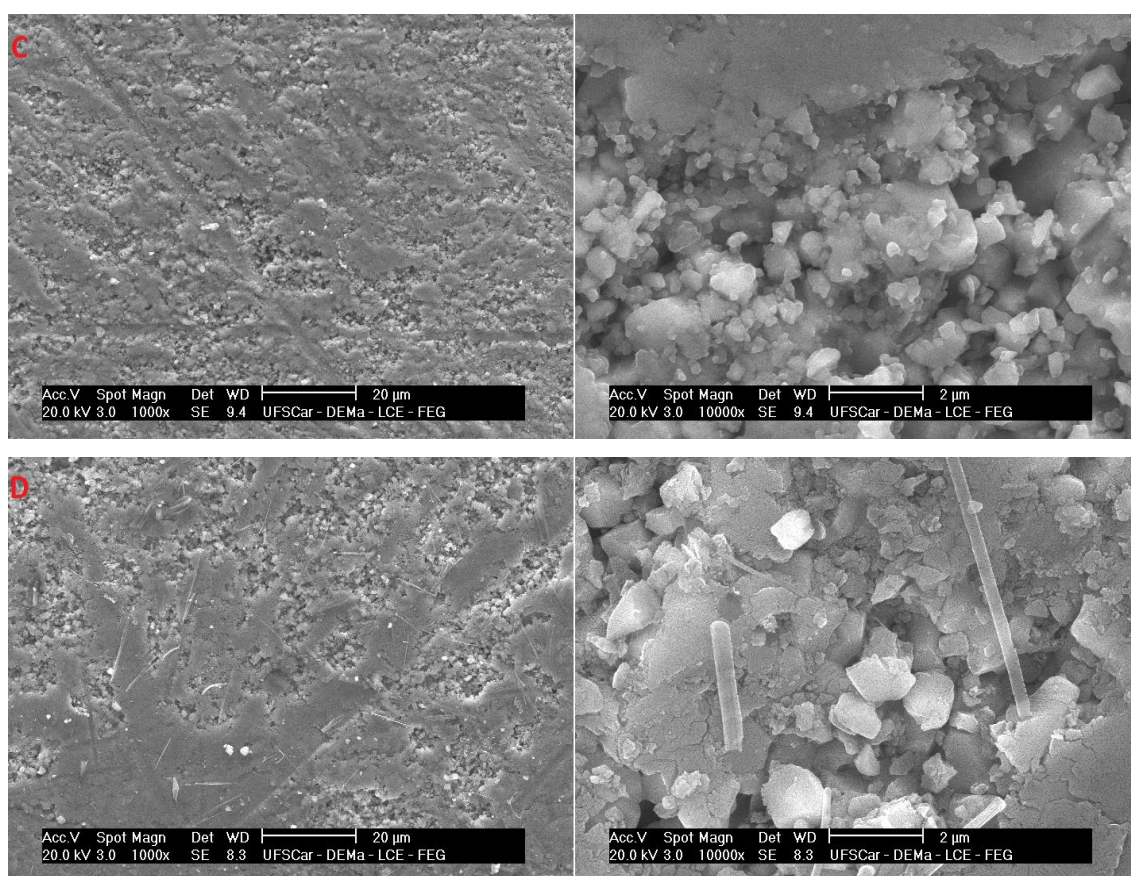


Figura 4.55: Microscopias eletrônicas de varredura das amostras de óxidos catalíticos sinterizadas por micro-ondas: (a) BTO; (b) STO; (c) BST e (d) MTO.

Nota-se que mesmo após sinterizadas, ainda se percebe a presença de poros grandes no material, também observados nos materiais sinterizados convencionalmente. Ainda, nota-se na amostra de MTO, figura 4.55d, a presença das mesmas estruturas aciculares. Através das microscopias da superfície polida dos materiais, não foi possível notar grande distinção em função do método de sinterização empregado.

Entretanto, é possível constatar que os grãos dessas amostras são consideravelmente menores (chegando a ser 62% menores no BTO), resultados do efeito da sinterização por micro-ondas, que leva um tempo consideravelmente mais curto em relação ao da sinterização convencional (15 minutos comparado a três horas, respectivamente), além de efeitos que incluem taxa de difusão acelerada e maior cinética de reação durante o processo, causado pela presença de campo eletromagnético das micro-ondas. Na alumina predomina-se apenas

a influência do campo elétrico, sendo desprezível o campo magnético pois é um material muito isolante e praticamente não haverá correntes de Foucault (indutivas) nos grãos [187] causadas por esse campo, e, conseqüentemente, forças Lorentzianas radiais que atuam como pressão mecânica no material. Além disso, há também a redução da temperatura de sinterização do material.

Assim como nas amostras sinterizadas convencionalmente, analisou-se também a superfície de fratura das amostras sinterizadas por micro-ondas para complementar a análise microestrutural do material, possibilitando calcular o tamanho médio de grão das amostras e compará-los com os das amostras sinterizadas convencionalmente. As microestruturas da superfície de fratura polida das amostras dos titanatos sinterizados por micro-ondas podem ser visualizadas na figura 4.56. Comparando essas amostras com as sinterizadas convencionalmente, observa-se uma mudança significativa na microestrutura da amostra de MTO (figura 4.56d), onde na amostra sinterizada por micro-ondas é possível observar com clareza a morfologia facetada dos grãos do material, indicando de fato que a geometria granular do tipo octaedro truncado do último estágio de sinterização foi atingida. Adicionalmente, também pode-se constatar que o mecanismo de fratura dessa amostra foi aparentemente modificado de transgranular para intergranular. Essa mudança de mecanismo de fratura está associada ao fato da amostra sinterizada convencionalmente apresentar o crescimento de grão mais pronunciado, e quando se há a supressão desse crescimento, pode-se modificar o mecanismo de fratura do material.

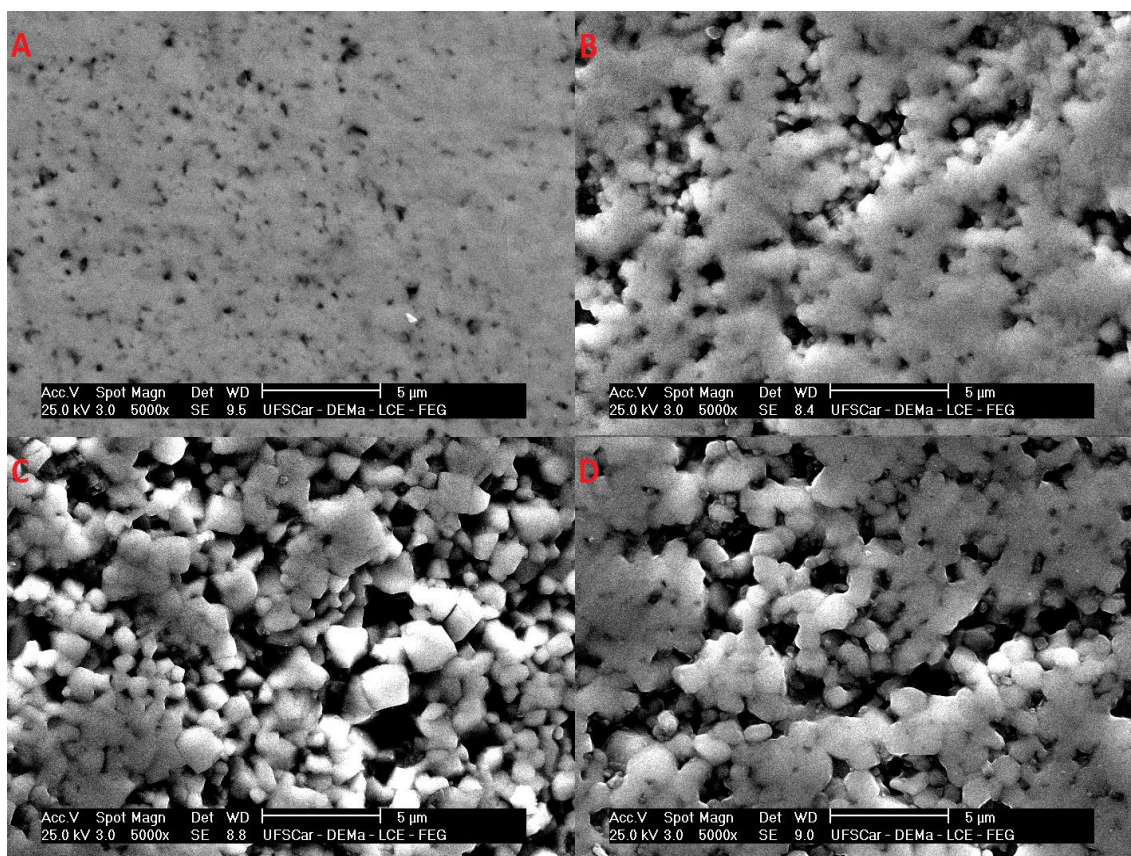


Figura 4.56: MEV da superfície polida das amostras sinterizadas por micro-ondas de: (A) BTO, (B) STO, (C) BST e (D) MTO.

O tamanho médio de grãos das amostras sinterizadas por micro-ondas foram calculados, e são expressos na figura 4.57. Observando o tamanho médio de grãos obtidos pela técnica de sinterização por micro-ondas, constata-se que para todas as composições, o tamanho médio de grão atingido foi menor que nas amostras sinterizadas convencionalmente.

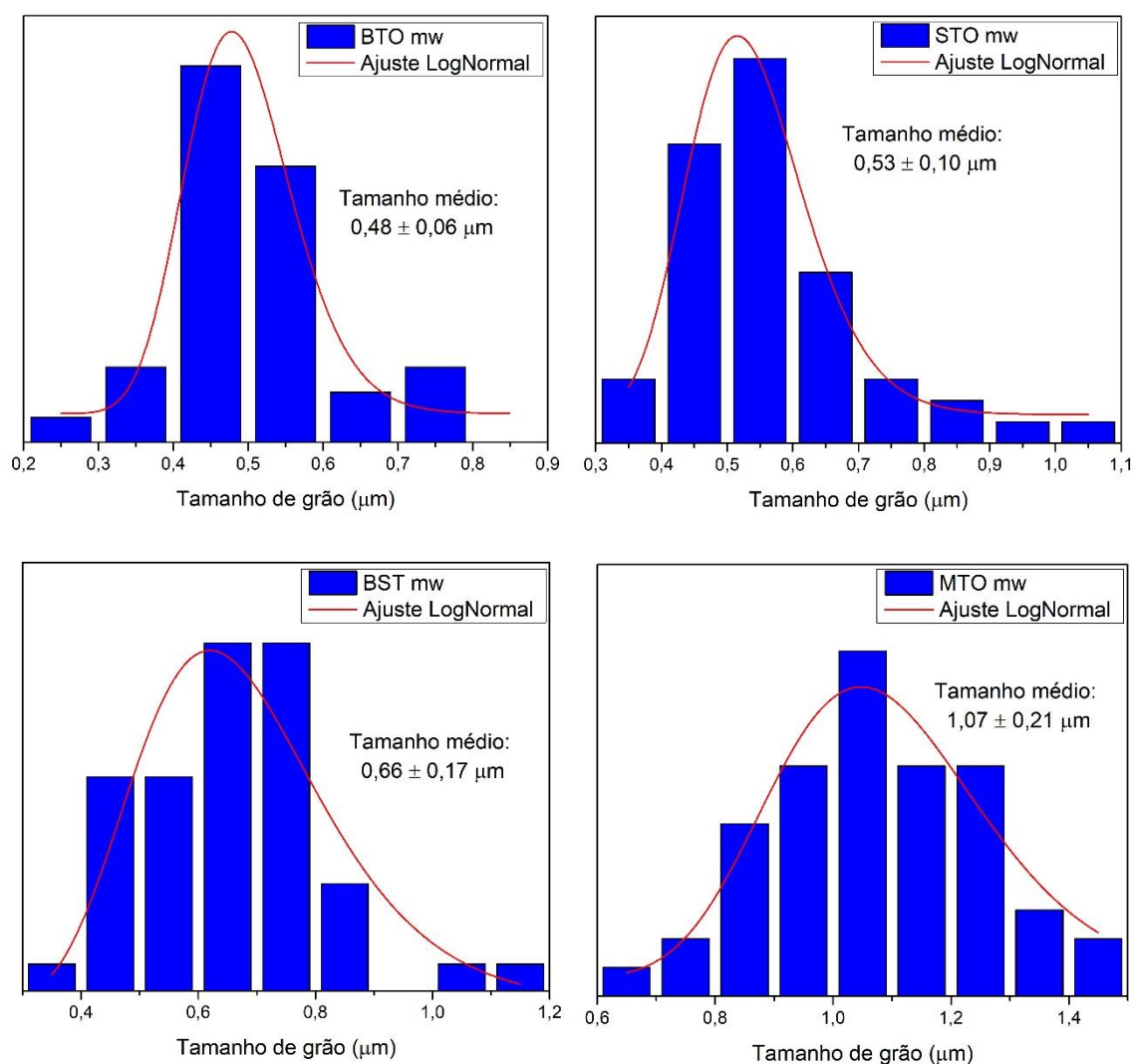


Figura 4.57: Distribuição do tamanho de grãos das amostras de titanatos sinterizadas por micro-ondas.

Para fins comparativos, agrupou-se os valores de tamanho médio de grãos de cada amostra em função do método de sinterização empregado, mostrado na figura 4.58. Nota-se claramente pela análise dessa comparação que o tamanho de grão obtido pela sinterização por micro-ondas é consideravelmente menor para o BTO e MTO, e um pouco menor para o STO e BST, mas mesmo assim apresentando a supressão de crescimento de grãos pela utilização da técnica de micro-ondas no processo de densificação do material.

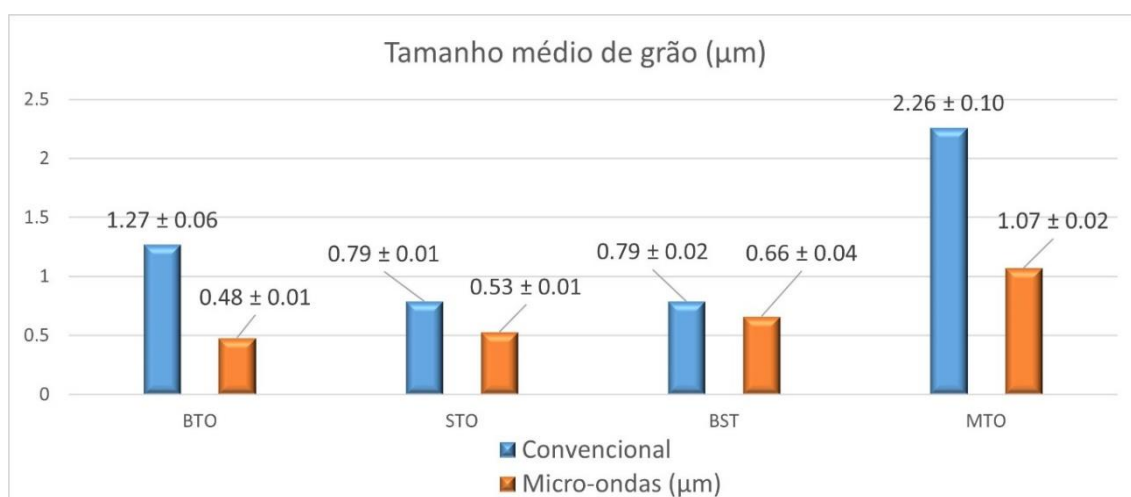


Figura 4.58: Distribuição do tamanho de grãos comparativa: Convencional x Micro-ondas.

Adicionalmente a esses resultados, também se calculou a densidade das amostras de titanatos sinterizados por micro-ondas, com seus resultados expressos na tabela 4.14. Os resultados das amostras tratadas por plasma foram praticamente equivalentes aos das sinterizadas convencionalmente.

Tabela 4.14: Densidade relativa das amostras de titanatos sinterizados por micro-ondas.

Densidade relativa (%)	BTO mw	STO mw	BST mw	MTO mw
Sem tratamento	89.82	89.13	90.39	83.43
Plasma Ar	87.74	90.95	91.34	82.59
Plasma N	88.09	88.74	94.42	83.58

Ademais, também realizou-se uma análise comparativa da densidade obtida para as amostras de titanatos sinterizados convencionalmente e por micro-ondas, que pode ser visualizada na figura 4.59. Analisando as densidades relativas, percebe-se que para quase todas amostras, obteve-se amostras mais densas ao utilizar a técnica de sinterização por micro-ondas. Exceto na composição MTO, todas amostras sinterizadas convencionalmente atingiram densidades relativas consideravelmente mais elevadas que as amostras sinterizadas por micro-ondas, mesmo obtendo-se um tamanho de grão

consideravelmente reduzido, resultado que era esperado dado o reduzido tempo de sinterização utilizado na sinterização por micro-ondas. Ainda não está claro o efeito das micro-ondas na densidade relativa consideravelmente mais baixa que as das amostras sinterizadas convencionalmente. O efeito das micro-ondas e seus mecanismos exclusivos ou acentuados, inclusive o efeito ponderomotivo [187], não tiveram praticamente nenhum efeito nessa composição.

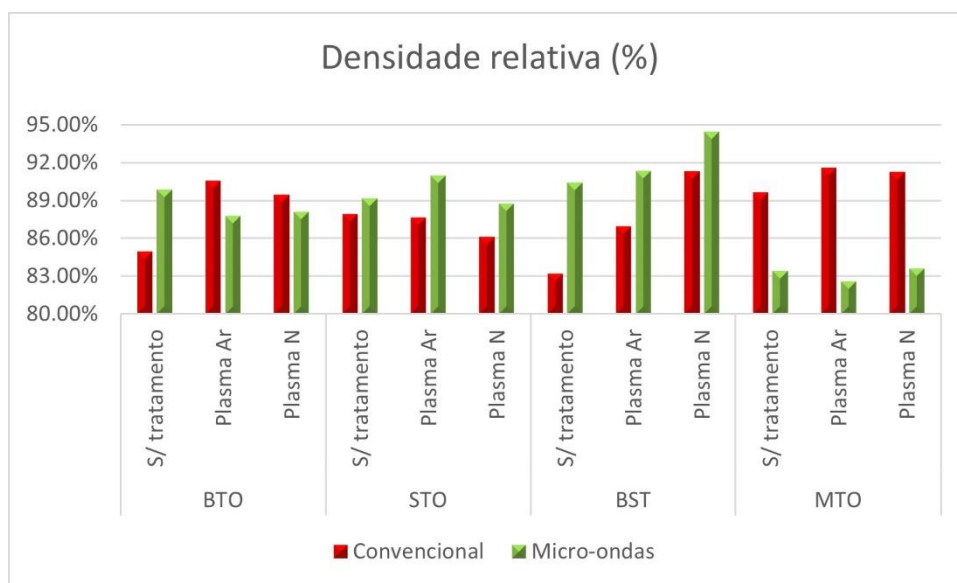


Figura 4.59: Densidade relativa comparativa das amostras sinterizadas: Convencional x Micro-ondas.

Na sequência, serão discutidos os resultados que tratam das amostras dos óxidos catalíticos prensados e sinterizados por micro-ondas e que foram tratados com plasma de argônio e de nitrogênio gerados por micro-ondas com duração de 2 minutos cada, para compreender se a modificação na microestrutura do material pelo emprego da técnica de sinterização por micro-ondas afetou a resposta desses materiais ao tratamento com plasma.

A figura 4.60 apresenta a microscopia eletrônica de varredura da superfície da amostra de titanato de bário sinterizada por micro-ondas tratada com os plasmas de argônio e de nitrogênio. Pela microscopia do BTO, é possível observar que no tratamento com plasma de argônio, o comportamento da amostra sinterizada por micro-ondas foi um pouco diferente em comparação à

amostra sinterizada convencionalmente. Essa diferença é notada principalmente na resposta ao tratamento com plasma, onde na amostra sinterizada convencionalmente o ataque do plasma no contorno de grão do material que conferiu o aspecto que foi chamado de “destacamento de grão”. Na sinterizada por micro-ondas esse fenômeno não foi observado. Nela, observa-se uma microestrutura bem mais refinada, com grãos consideravelmente menores, facetados, o que condiciona a presença de uma área específica de contornos de grão bem mais elevada. Uma das explicações possíveis é efeito de concentração de campo elétrico nestas regiões [187]. Quanto menor o grão, maior o efeito de concentração de campo. Essa elevação de campo nestas regiões pode proporcionar uma reflexão do plasma, protegendo o material. Porém, após o tratamento com plasma de nitrogênio na amostra de titanato de bário sinterizado por micro-ondas, não se observou alteração nítida da aparência da superfície do material, como também não se observa o ataque do plasma na região de contorno de grão.

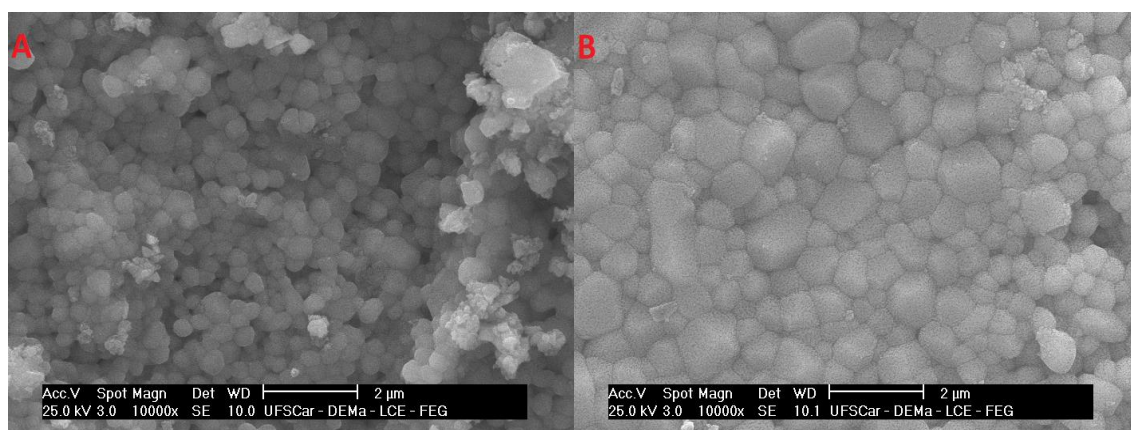


Figura 4.60: Microscopia eletrônica de varredura do titanato de bário sinterizado por micro-ondas e tratado com plasma de argônio (a) e nitrogênio (b).

As microscopias eletrônicas de varredura do titanato de estrôncio sinterizado por micro-ondas e tratado com plasma de argônio e plasma de nitrogênio são representadas na figura 4.61. Nas amostras sinterizadas por micro-ondas, além de observar grãos menores do que nas amostras sinterizadas convencionalmente, não se observa o ataque do plasma de argônio nem o de

nitrogênio na região das extremidades dos grãos, como relatado nas amostras sinterizadas convencionalmente e tratadas com plasma, e esse efeito possivelmente também é resultante da microestrutura mais refinada obtida empregando-se a sinterização rápida por micro-ondas.

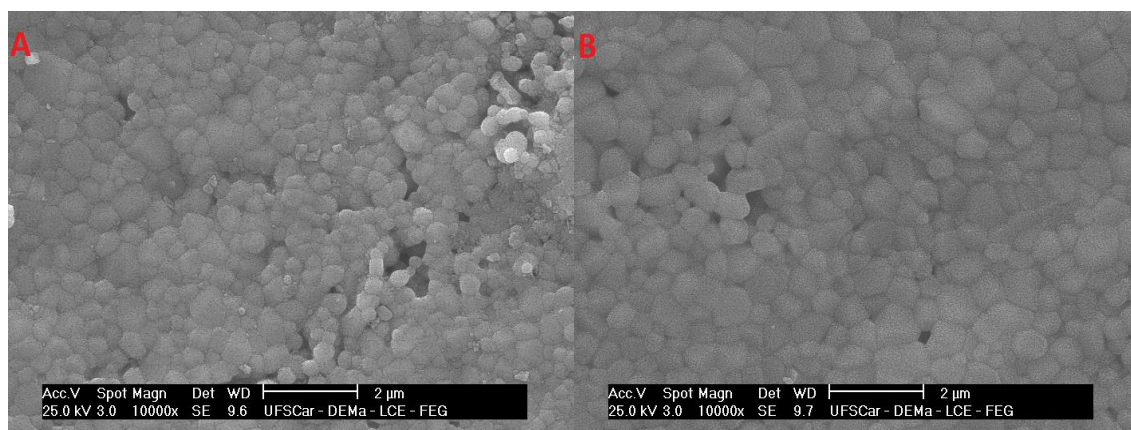


Figura 4.61: Microscopia eletrônica de varredura do titanato de estrôncio sinterizado por micro-ondas e tratado com plasma de argônio (a) e nitrogênio (b).

Dessa forma, é possível afirmar que o titanato de estrôncio, especialmente quando sinterizado por micro-ondas, apresenta considerável resistência a ablação e desgaste por plasma de Argônio ou Nitrogênio gerados por micro-ondas, pois não foi possível identificar alteração significativa da sua estrutura após os tratamentos realizados.

A seguir, são representadas na figura 4.62 as microscopias de varredura das amostras de titanato de bário-estrôncio sinterizadas por micro-ondas e que passaram pelo tratamento com plasma de argônio e de nitrogênio. De maneira correlata às amostras de BST sinterizadas convencionalmente e tratadas com plasma, pouco se observa de resultados ao ataque pelo plasma de argônio ou nitrogênio na superfície dessa composição além de um leve efeito de destacamento de alguns grãos do material. Além disso, especificamente nessa região avaliada na micrografia, não é possível observar a microestrutura bem formada e com grãos facetados, como nas duas composições anteriores, o que dificulta realizar afirmações com relação aos efeitos mitigados do ataque do plasma pelas microestruturas mais refinadas que foram obtidas, e possivelmente

essa é a razão da microestrutura estar bem similar à da amostra sinterizada convencionalmente.

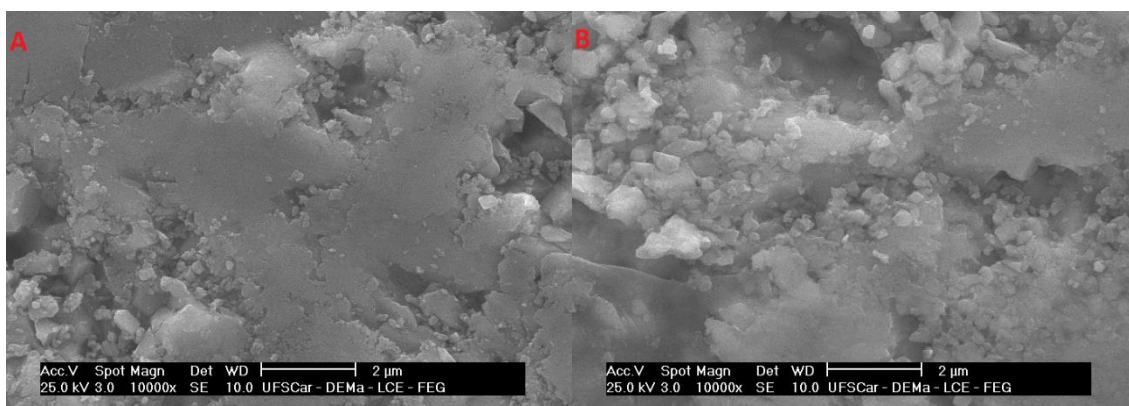


Figura 4.62: Microscopia eletrônica de varredura do titanato de bário-estrôncio sinterizado por micro-ondas e tratado com plasma de argônio (a) e nitrogênio (b).

Diferentemente das amostras sinterizadas convencionalmente, o titanato de magnésio sinterizado por micro-ondas e tratado com plasma de argônio ou nitrogênio (representado pelas micrografias na figura 4.63) não apresentou as estruturas com geometria distinta da matriz do material sinterizado, como foi o caso de seus pares sinterizados convencionalmente e de algumas amostras na forma de pó também avaliadas quanto à sua morfologia.

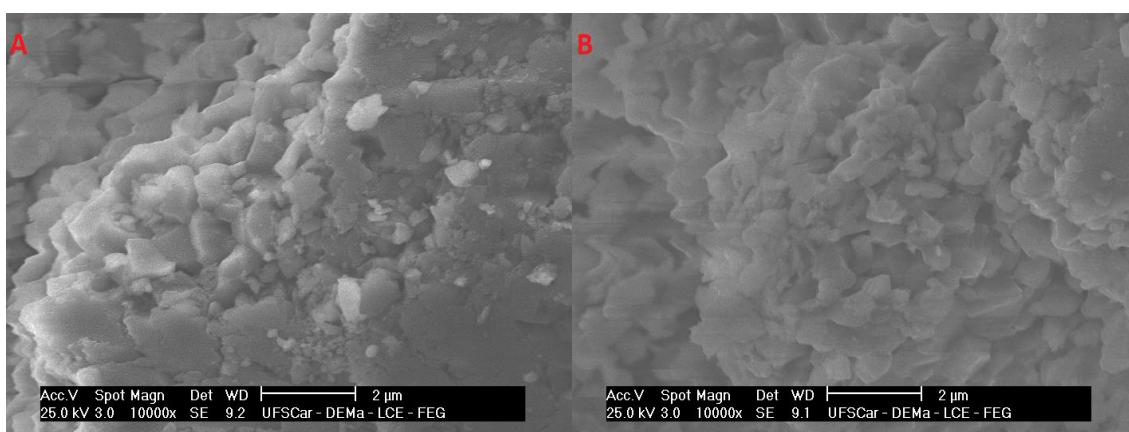


Figura 4.63: Microscopia eletrônica de varredura do titanato de magnésio sinterizado por micro-ondas e tratado com plasma de argônio (a) e nitrogênio (b).

Não foi possível estabelecer uma relação direta da ausência dessa estrutura após o tratamento com plasma de argônio ou nitrogênio, porém existe a possibilidade de que o tratamento com plasma possa reduzir a presença delas visto que especialmente nas amostras sinterizadas por micro-ondas e tratadas com plasmas, não foi possível observar sua presença em nenhuma região analisada nas microscopias eletrônicas de varredura.

Após realizar essas avaliações, nota-se que o plasma de argônio parece afetar mais a estrutura dos materiais analisados do que o plasma de nitrogênio.

4.3.3 Conclusões parciais

Através dos resultados discutidos nessa sub-seção, foi possível estabelecer uma melhor compreensão e relação de como os materiais com as composições BTO, STO, BST e MTO se comportam sob influência de plasmas de argônio ou de nitrogênio ambos gerados por micro-ondas, no que tange a modificação estrutural dos titanatos calcinados e depositados sobre um suporte cerâmico bioinspirado e também com relação às modificações microestruturais que sofreram os titanatos sinterizados que passaram pelo tratamento com plasmas gerados por micro-ondas.

O suporte cerâmico bioinspirado de alumina quando sob ação de plasma de argônio gerado por micro-ondas sofre modificações microestruturais, especialmente na sua região de contorno de grão, onde espaços vazios são gerados, assemelhando-se ao que seria o resultado da pulverização de átomos ejetados dessa região. Depositando-se os titanatos sobre a superfície do suporte bioinspirado e calcinando-os, foi possível evitar o desgaste do suporte bioinspirado sobre o qual estavam depositadas as partículas dos titanatos. Verificou-se qualitativamente o grau de ataque do plasma sobre a superfície das partículas depositadas. Após 20 minutos de tratamento com plasma de argônio o STO apresentou um baixo grau de ataque, já o BTO, BST e MTO apresentaram um grau moderado de ataque do plasma sobre suas superfícies. Isso evidenciou que o desgaste ocorreu preferencialmente na superfície das partículas depositadas dos titanatos, e que essas protegeram o suporte bioinspirado do desgaste sofrido, podendo funcionar como camadas protetoras para aplicação

em ambientes sob condições severas como ambientes sob ação de plasma, por exemplo.

Além disso, comparou-se também o efeito da sinterização convencional e por micro-ondas, e qual sua influência na microestrutura e na densificação dessas composições, a fim de verificar se modificando-se esses parâmetros o ataque por plasma agiria de maneira diferente. Notou-se uma maior densificação do BTO, STO e BST utilizando-se a técnica de sinterização por micro-ondas, enquanto para o MTO a sinterização convencional permitiu obter maiores densidades. Não está claro o mecanismo que proporcionou uma variação tão grande no modo de interação com as micro-ondas para esta composição. Já com relação à microestrutura, observou-se que para todas composições suprimiu-se o crescimento de grão dos materiais sinterizados.

Para entender com mais detalhes como o ataque pelo plasma se aplicava para cada composição estudada, analisou-se como o tratamento com plasma agiria sobre essas composições na forma de pastilhas sinterizadas. No BTO, observou-se que, diminuindo o tamanho médio de grãos com a sinterização por micro-ondas, foi possível reduzir o ataque do plasma no contorno de grão desse material. Para as outras composições, não se observou uma mudança marcante no comportamento do ataque do plasma modificando a técnica de sinterização empregada no material, visto que estas já não apresentavam um grau elevado de ataque por plasma sobre sua microestrutura.

4.4 Avaliação das propriedades elétricas dos óxidos catalíticos sinterizados

Para compreender como as variações microestruturais afetam as propriedades dielétricas do material e se há alguma evidência de formação de defeitos estruturais no material após os tratamentos com plasma, realizou-se análises de espectroscopia de impedância com frequência variável de 20 Hz a 10 MHz, valendo-se de um circuito equivalente do tipo RLC em paralelo. Apesar de boa parte dos materiais cerâmicos apresentarem um comportamento dielétrico a temperatura ambiente (inclusive os titanatos aqui analisados), confirmado pelos valores de ângulos de fase obtidos serem todos negativos,

ainda podem surgir respostas indutivas resultantes dessa análise em alguns casos.

Os resultados dessa seção foram agrupados segundo a composição dos óxidos catalíticos, para avaliar qual o efeito do tratamento com plasma nas amostras sinterizadas convencionalmente e por micro-ondas.

4.4.1 Titanato de bário (BaTiO_3)

As amostras de titanato de bário sinterizadas e com eletrodos de prata depositados sobre a superfície das faces das pastilhas foram analisadas por espectroscopia de impedância. O diagrama de Nyquist apresenta os dados de impedância do material, sendo a parte real (Z') representada no eixo x e a parte imaginária (Z'') no eixo y. A figura 4.64 apresenta o diagrama de Nyquist das amostras de BTO sinterizadas convencionalmente (legenda “conv”) ou por micro-ondas (legenda “mw”) e que passaram pelo tratamento com plasmas de Argônio (legenda “Ar”) ou Nitrogênio (legenda “N”).

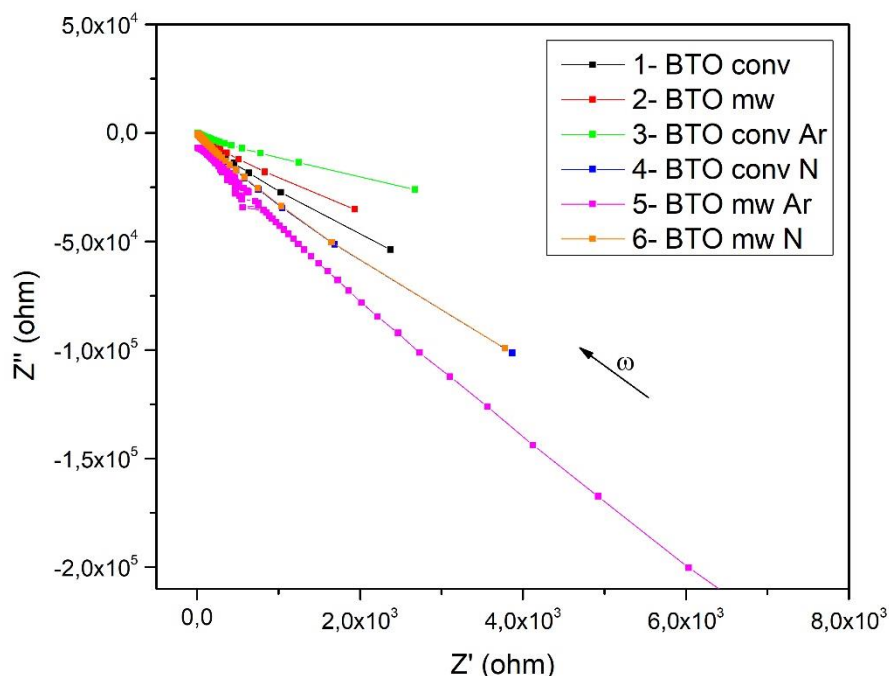


Figura 4.64: Diagramas de Nyquist das amostras de titanato de bário sinterizadas convencionalmente ou por micro-ondas e tratadas com plasma.

Esses gráficos foram gerados utilizando-se os valores do circuito equivalente RLC para resistência, indutância e capacitância apresentados na tabela 4.15. Para o caso de materiais dielétricos como os titanatos avaliados nesta tese, o modelo mais indicado de circuito equivalente para representar o comportamento do material seria o modelo RC, dado o comportamento capacitivo marcante que esses materiais apresentam. Observou-se pelo perfil das curvas obtidas $Z' \times Z''$ da impedância do material que estas se apresentaram de forma ligeiramente distinta do que normalmente se observa na literatura sobre o material, onde o resultado obtido se dá geralmente na forma de semicírculo(s) centrado(s) no eixo x (da parte real da impedância), onde cada semicírculo é uma contribuição do grão ou contorno de grão, descrevendo assim o mecanismo de condutividade do material. Entretanto, parece que a forma que os resultados se apresentam aqui se difere um pouco do esperado, pois as curvas se comportam quase que como retas lineares em função da variação de frequência.

Tabela 4.15: Dados de resistência, indutância e capacitância do circuito equivalente utilizado no ajuste da análise de espectroscopia de impedância das amostras de BTO.

Amostra	Resistência (Ω)	Indutância (H)	Capacitância (F)
BTO conv	$1,192 \times 10^6$	$-1,854 \times 10^6$	$5,883 \times 10^{-11}$
BTO mw	$6,408 \times 10^5$	$-1,232 \times 10^6$	$9,013 \times 10^{-11}$
BTO conv Ar	$2,549 \times 10^5$	$-6,934 \times 10^5$	$1,209 \times 10^{-10}$
BTO conv N	$2,630 \times 10^6$	$-5,801 \times 10^6$	$3,140 \times 10^{-11}$
BTO mw Ar	$2,996 \times 10^7$	$-3,573 \times 10^6$	$2,122 \times 10^{-12}$
BTO mw N	$2,585 \times 10^6$	$-2,128 \times 10^6$	$3,208 \times 10^{-11}$

No diagrama de Nyquist, é possível observar que na região de altas frequências (região mais próxima do zero do eixo X) é onde se encontra a maior concentração de pontos para todas as amostras de BTO. Esse tipo de comportamento é típico de materiais com comportamento capacitivo dominante. Dessa forma, na faixa de frequências baixas (região onde os valores de Z' são bem mais elevados) o comportamento resistivo do material é dominante,

indicando que o material apresenta elevada resistência à passagem de corrente nessa faixa de frequência. As amostras que apresentaram os maiores valores de Z' (associados a uma maior resistividade do material) foram as amostras 4, 5 e 6. Esse comportamento pode estar relacionado com um efeito de barreira elétrica dessas amostras, que pode ser resultante de porosidade excessiva, comportamento excessivamente resistivo dos grãos ou contornos de grão, ou ainda por modificações da superfície do material pelo tratamento com plasma, não descartando a possibilidade de mais de um fator atuar conjuntamente. Especialmente na amostra 5, há também uma forte tendência dos valores de Z'' seguirem para valores excessivamente negativos, indicando uma alta taxa de variação do módulo da impedância com a variação da frequência. Essa tendência acontece especialmente em baixas frequências, indicando que nessa amostra pode estar ocorrendo um efeito indutivo parasita para essa faixa de frequência. Todavia, esse efeito indutivo observado possivelmente é resultante da utilização de um circuito equivalente do tipo RLC para ajuste da análise, que força um comportamento indutivo da amostra, apresentando essa tendência anômala que migra para regiões de Z'' muito negativo, visto que em perovskitas baseadas em titânio esse comportamento não é muito comum [188].

Além do diagrama de Nyquist apresentado para as amostras, também foram obtidas as curvas referentes ao diagrama de Bode, que apresenta a variação do módulo da impedância em função do logaritmo da frequência, representados na figura 4.65. Ao observar-se esse diagrama, é possível constatar que com exceção à amostra 5, todas apresentam um comportamento que pouco varia o módulo da impedância, e a transição para uma região de linearização dessa variação (que chamaremos de “pico”) ocorre em regiões de baixa frequência. Esse “pico” corresponde à frequência de relaxação do material, que é quando ocorre a transição do comportamento mais resistivo para um comportamento capacitivo dominante. Esse fenômeno é chamado de relaxação dielétrica, e é recorrente no titanato de bário [189]. Quando não há um pico propriamente dito, pode ser considerada como a transição desse comportamento característico da relaxação dielétrica de um material quando ocorre a inflexão da curva do módulo de Z , como é o caso observado aqui.

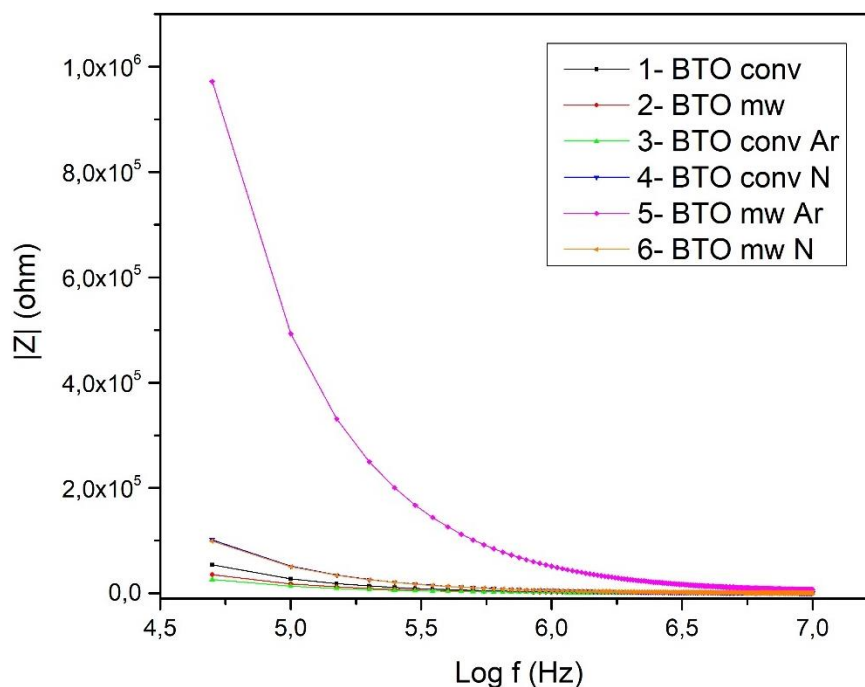


Figura 4.65: Diagrama de Bode das amostras de titanato de bário sinterizadas convencionalmente ou por micro-ondas e tratadas com plasma.

Sabe-se que as variações do comportamento da impedância do material têm relação direta com a microestrutura do material e, possivelmente, com o tipo de tratamento com plasma empregado nas amostras, visto que a utilização deles pode modificar (mesmo que de forma branda) a superfície do titanato de bário. Porém, especificamente no BTO, não foi possível estabelecer uma relação causal do método de sinterização ou tratamento com plasma com a variação do comportamento elétrico, pois, do grupo de amostras avaliados, apenas um deles (BTO mw Ar) apresentou comportamento consideravelmente distinto, o que dificultou estabelecer essa relação para essa composição específica.

O titanato de bário, normalmente é um material que apresenta uma elevada constante dielétrica quando na fase tetragonal. Entretanto, quando apresentado na fase cúbica (como é o caso aqui), esse valor de constante dielétrica tende a ser menor. Quando o tamanho de partícula do material sintetizado tende ao valor de aproximadamente 100 nm, a fase cúbica é a ais

provável à temperatura ambiente [169]. Dessa forma, espera-se que sua constante dielétrica seja menor que na fase tetragonal, apesar de ainda continuar elevada quando comparada à maioria dos materiais cerâmicos, perdendo a característica de polarização instantânea que a fase tetragonal apresenta. Isso ocorre pois os íons Ti^{4+} estão localizados simetricamente em relação aos outros íons na estrutura cúbica, diferente da assimetria apresentada na fase tetragonal. Entretanto, em dielétricos típicos, a parte real da constante dielétrica está na faixa de 10^3 a 10^4 . As constantes dielétricas (ϵ_r) das amostras analisadas foram calculadas utilizando a equação 4.4:

$$\epsilon_r = \frac{C \cdot d}{\epsilon_0 \cdot A} \quad (4.4)$$

Onde C é a capacitância do material, d é a espessura da amostra, ϵ_0 é a permissividade do vácuo ($8,85 \times 10^{-12}$ F/m) e A é a área superficial do eletrodo depositado na amostra.

O resultado das constantes dielétricas calculadas de cada amostra de BTO está representado na tabela 4.15. Observando os valores das constantes dielétricas obtidos, é possível verificar que mesmo na fase cúbica, o titanato de bário produzido ainda apresenta uma elevada constante dielétrica para algumas condições de processamento, como é o caso da amostra sinterizada convencionalmente, da amostra sinterizada por micro-ondas e da amostra sinterizada convencionalmente e tratada com plasma de argônio. Ao comparar essas três amostras com as outras, percebe-se que não houve um padrão onde se relacionasse o valor da constante dielétrica com alguma condição de processamento ou de tratamento com plasma. Mesmo na fase cúbica, são valores próximos aos encontrados na literatura para a fase tetragonal [190].

Tabela 4.15: Constantes dielétricas calculadas das amostras de titanato de bário.

Amostra	Constante dielétrica (ϵ_r)
---------	---------------------------------------

BTO conv	1344.20
BTO mw	1981.60
BTO conv Ar	2588.57
BTO conv N	653.74
BTO mw Ar	48.15
BTO mw N	724.28

4.4.2 Titanato de estrôncio (SrTiO₃)

As amostras de STO sinterizadas e com eletrodos de prata depositados também foram analisadas quanto à sua impedância, e o diagrama de Nyquist dessas amostras é representado na figura 4.66. A mesma legenda foi utilizada para identificar as amostras, sendo o método de sinterização convencional denotado “conv”, o método de sinterização por micro-ondas “mw”, o tratamento com plasma de argônio “Ar” e o tratamento com plasma de nitrogênio “N”. Os valores da resistência, indutância e capacitância obtidas para o material são exibidos na tabela 4.16.

Tabela 4.16: Dados de resistência, indutância e capacitância do circuito equivalente utilizado no ajuste da análise de espectroscopia de impedância das amostras de STO.

Amostra	Resistência (Ω)	Indutância (H)	Capacitância (F)
STO conv	$2,761 \times 10^7$	$9,116 \times 10^6$	$9,640 \times 10^{-12}$
STO mw	$1,817 \times 10^7$	$-4,372 \times 10^7$	$1,610 \times 10^{-11}$
STO conv Ar	$6,587 \times 10^7$	$8,538 \times 10^6$	$4,495 \times 10^{-12}$
STO conv N	$1,006 \times 10^8$	$-2,688 \times 10^8$	$5,626 \times 10^{-12}$
STO mw Ar	$2,451 \times 10^7$	$-8,618 \times 10^6$	$1,659 \times 10^{-11}$
STO mw N	$2,285 \times 10^7$	$-2,942 \times 10^6$	$1,588 \times 10^{-11}$

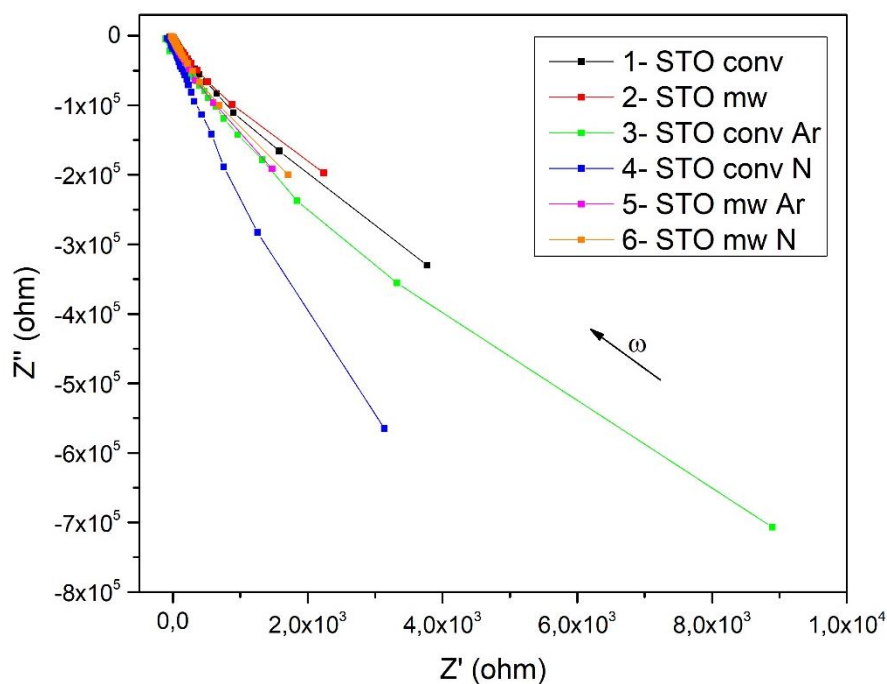


Figura 4.66: Diagramas de Nyquist das amostras de titanato de estrôncio sinterizadas convencionalmente ou por micro-ondas e tratadas com plasma.

Pela avaliação dos diagramas de Nyquist do titanato de estrôncio, nota-se um comportamento similar das amostras de BTO avaliadas anteriormente. O primeiro ponto a ser comentado é que todas as amostras apresentam valores bastante negativos de Z'' com inclinações das curvas bem similares entre si. Sabendo que a parte imaginária da impedância se relaciona com as propriedades capacitivas (e/ou indutivas) do material, ou seja, sua capacidade desse em armazenar carga, pode-se afirmar que essas amostras apresentam um comportamento capacitivo dominante que reduz gradativamente à medida que a frequência é elevada. No caso do STO, mesmo que a concentração de pontos no diagrama de Nyquist seja muito mais elevada na região de altas frequências (próximos do zero dos eixos), os valores de Z'' atingidos são bastante negativos sendo em média o dobro dos valores atingidos pelas amostras de BTO. Isso demonstra características capacitivas mais pronunciadas para o STO, já que as contribuições indutivas para essas composições tendem a ser negligenciáveis.

Como mencionado na discussão anterior sobre o BTO, mesmo titanatos não apresentando um comportamento indutivo, o fato de se utilizar um circuito do tipo RLC para ajuste da análise pode forçar uma resposta indutiva do material, fazendo com que possam surgir indutâncias parasitas no circuito [170] que causam esse comportamento mais retilíneo e não a formação de semicírculos centrados no eixo X, como é o usual de se esperar em um diagrama de Nyquist.

Outro ponto a ser destacado é que o valor de Z' (que representa a magnitude da resistividade do material) apresenta valores bem mais elevados para as amostras sinterizadas convencionalmente que para as amostras sinterizadas por micro-ondas. Isso era um resultado esperado, visto que as microestruturas das amostras sinterizadas por micro-ondas se apresentaram bem mais refinadas e com a porosidade aparentemente reduzida (resultados discutidos na seção 4.3 desta tese).

As curvas correspondentes ao diagrama de Bode do titanato de estrôncio também foram obtidas plotando-se um gráfico de $\text{Log } f \times |Z|$, e estão representadas na figura 4.67. Analisando esse diagrama, constata-se que é um comportamento típico de relaxação dielétrica, visto que o máximo de $|Z|$ se dá em baixas frequências e tende a diminuir e se aproximar de 0 em altas frequências. Adicionalmente, é possível observar que os máximos de $|Z|$ para as amostras sinterizadas convencionalmente são consideravelmente maiores que os atingidos para as amostras sinterizadas por micro-ondas. Pode-se dizer que as respostas obtidas para $|Z|$ são associadas às características capacitiva e resistiva da amostra. Relacionando essa informação com o método de sinterização empregado, é plausível afirmar que as amostras de STO sinterizadas por micro-ondas apresentaram uma menor impedância do que as amostras sinterizadas convencionalmente para a faixa de baixas frequências. Provavelmente essa redução pode ter ocorrido devido à sinterização por micro-ondas ter densificado melhor a amostra, que é associado à menor quantidade de poros. Porém, o comportamento delas converge similarmente à medida que se progride para regiões de mais alta frequência.

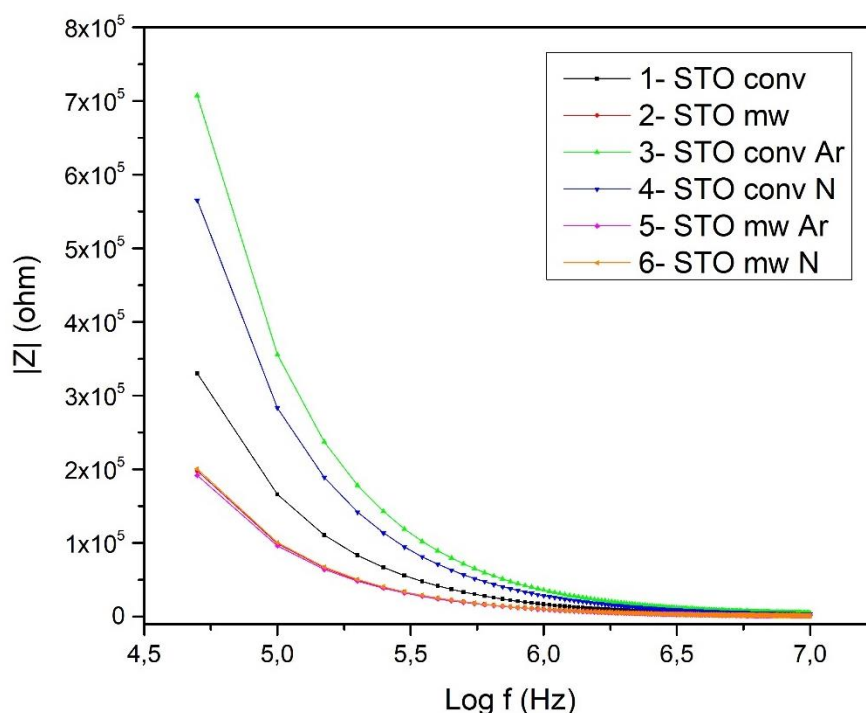


Figura 4.67: Diagrama de Bode das amostras de titanato de estrôncio sinterizadas convencionalmente ou por micro-ondas e tratadas com plasma.

O tratamento com plasma de nitrogênio no STO pode introduzir defeitos na estrutura e na superfície do material, induzindo maior condutividade [171]. Isso pode ser verificado ao se comparar as amostras 3 e 4, sinterizadas convencionalmente e que foram tratadas com plasma de argônio e nitrogênio, respectivamente. Porém, comparativamente à amostra não tratada com plasma (amostra 1), elas possuem maiores valores de $|Z|$, indicando maior impedância (fato que pode ser comprovado ao observar-se os resultados da resistência obtida para cada amostra na tabela 4.16). Dessa forma, há indícios fortes de que o tratamento com plasma pode alterar a superfície e também a microestrutura do material não apenas introduzindo defeitos pontuais e estruturais, mas também causando alterações microestruturais, como aumento o volume de poros do material, o que afeta diretamente o comportamento elétrico do material.

As constantes dielétricas das amostras do titanato de estrôncio também foram calculadas utilizando-se a mesma equação (equação 4.4), e os resultados obtidos são mostrados na tabela 4.17. Os valores das constantes dielétricas encontradas para o STO à temperatura ambiente estão na faixa em que é

descrita pela literatura, que varia de 100 a 500 dependendo do tipo de processamento, grau de densificação e porosidade presente no material [172].

Tabela 4.17: Constantes dielétricas calculadas das amostras de titanato de estrôncio.

Amostra	Constante dielétrica (ϵ_r)
STO conv	145.71
STO mw	405.42
STO conv Ar	127.13
STO conv N	153.36
STO mw Ar	431.02
STO mw N	408.51

Observando os valores obtidos, apesar de não serem tão elevados como os encontrados em algumas amostras de BTO, é possível estabelecer uma relação de aumento significativo do valor da constante dielétrica das amostras sinterizadas por micro-ondas comparadas às amostras sinterizadas convencionalmente. Nas amostras de STO, como discutido na seção 4.3, destaca-se maior densificação das amostras sinterizadas por micro-ondas. Essa característica contribui diretamente para esse aumento. A relação entre o aumento da densificação e aumento da constante dielétrica, baseia-se no fato que, com o incremento da densidade das amostras, há uma consequente redução na porosidade, e esta redução está diretamente relacionada ao aumento da constante dielétrica, visto que os poros são regiões vazias, o que reduz a quantidade efetiva de dipolos elétricos por unidade de volume de material que podem se alinhar com o campo elétrica aplicado [173].

4.4.3 Titanato de bário-estrôncio ($\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$)

Após produzir as amostras de BST, sinterizando-as, tratando-as com plasma e depositando eletrodos em suas superfícies, também se analisou estas por espectroscopia de impedância. Os valores de resistência, indutância e capacitância obtidas pelo circuito equivalente RLC utilizado no ajuste da análise

podem ser conferidos na tabela 4.18. As mesmas legendas também foram utilizadas para essas amostras de titanato de bário-estrôncio.

Tabela 4.18: Dados de resistência, indutância e capacitância do circuito equivalente utilizado no ajuste da análise de espectroscopia de impedância das amostras de BST.

Amostra	Resistência (Ω)	Indutância (H)	Capacitância (F)
BST conv	$8,559 \times 10^6$	$-8,929 \times 10^7$	$8,506 \times 10^{-12}$
BST mw	$6,785 \times 10^5$	$-4,343 \times 10^5$	$5,604 \times 10^{-11}$
BST conv Ar	$2,862 \times 10^7$	$-9,409 \times 10^6$	$1,876 \times 10^{-12}$
BST conv N	$3,885 \times 10^6$	$-1,890 \times 10^6$	$1,198 \times 10^{-11}$
BST mw Ar	$7,126 \times 10^5$	$-4,571 \times 10^5$	$3,893 \times 10^{-11}$
BST mw N	$9,079 \times 10^5$	$-7,566 \times 10^5$	$5,258 \times 10^{-11}$

Os diagramas de Nyquist das amostras de titanato de bário-estrôncio podem ser visualizados na figura 4.68. Pela análise dos diagramas, percebe-se que assim como as outras amostras, a maior concentração de pontos se encontra na região de altas frequências, reforçando o comportamento capacitivo dominante em altas frequências desses materiais, e mostrando que em faixas de menor frequência a impedância do material é dominante, fazendo com que esse comportamento seja reproduzido também nas curvas dessa composição. As amostras de BST sinterizadas convencionalmente são similares entre si, tendendo a valores bem mais elevados de Z' , o que mostra o comportamento mais resistivo dessas amostras comparado ao das amostras sinterizadas por micro-ondas, confirmado pelas resistências de cada amostra na tabela 4.18, de até 1 ordem de grandeza maior das amostras sinterizadas convencionalmente. Esse resultado indica que, ao comparar a sinterização convencional com a sinterização por micro-ondas é perceptível que as amostras sinterizadas por micro-ondas apresentaram uma menor impedância (ou resistência à passagem de cargas).

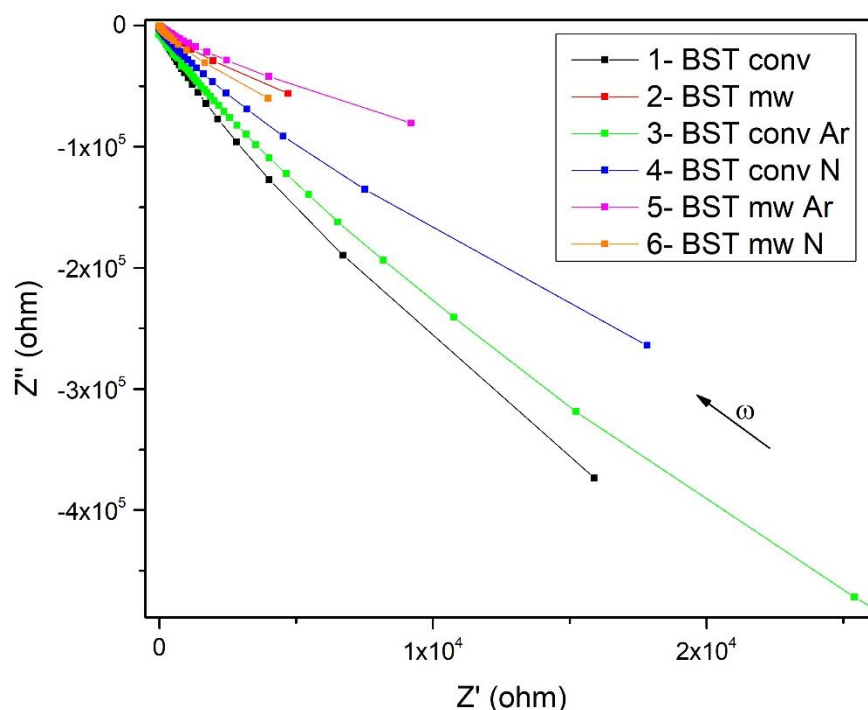


Figura 4.68: Diagramas de Nyquist das amostras de titanato de bário-estrôncio sinterizadas convencionalmente ou por micro-ondas e tratadas com plasma.

A obtenção de uma microestrutura mais refinada e aparentemente menos porosa utilizando-se a sinterização por micro-ondas (como apontado na subseção anterior) tem impacto direto nas características elétricas do material. A condutividade elétrica do titanato de bário-estrôncio (da mesma forma que também para o BTO e STO), se dá majoritariamente pelo grão que possui uma menor energia de ativação para condutividade elétrica. Já o contorno de grão apresenta maior energia de ativação para mobilidade de cargas, o que diminui a condutividade elétrica do material quando os portadores de carga chegam nesta região. Isso ocorre pois sua mobilidade é dificultada lá devido ao fenômeno chamado de “camadas de carga espacial” (do inglês, *space charge layers*) resultante da migração de vacâncias de oxigênio, elétrons ou buracos próximos à região de contorno de grão, que se acumulam e podem criar uma barreira potencial às quais os portadores de carga devem superar para continuar se movendo [174]. Entretanto, a utilização de técnicas de sinterização que empregam campos elétricos no processo de densificação (como também ocorre na técnica de sinterização por *spark plasma*) podem evitar a segregação desses

portadores de carga ou defeitos para o contorno de grão [175], melhorando significativamente a capacidade condutiva desses materiais, como pôde ser observado nas amostradas de BST e também de STO sinterizadas por micro-ondas.

Comparando-se as amostras de STO e BST, coincidentemente a amostra que atingiu os maiores valores de Z' , foram as amostras sinterizadas convencionalmente e tratadas com plasma de argônio. Ressalta-se que os valores atingidos foram consideravelmente mais elevados que os das outras amostras sinterizadas convencionalmente. Esse comportamento também é observado ao comparar as amostras de BST sinterizadas em micro-ondas seguidas do tratamento com plasma de argônio, onde estas também apresentam maior valor de Z' . Ele provavelmente remove os portadores de carga nessas amostras por *sputtering*, visto que o esse plasma é inerte e incapaz de introduzir espécies que afetem essa condutividade.

Os diagramas de Bode das amostras de BST também foram obtidos e são representados na figura 4.69. Como pode ser observado, o comportamento das amostras em função da variação de frequência é similar às das amostras já discutidas anteriormente, com as amostras que apresentaram os maiores valores de Z' apresentando também os maiores $|Z|$ em baixas frequências. Porém, todas convergem para valores próximos de zero, o que confirma o comportamento característico dominante da impedância em baixas frequências e o comportamento capacitivo dominante em altas frequências, esperado para materiais dielétricos.

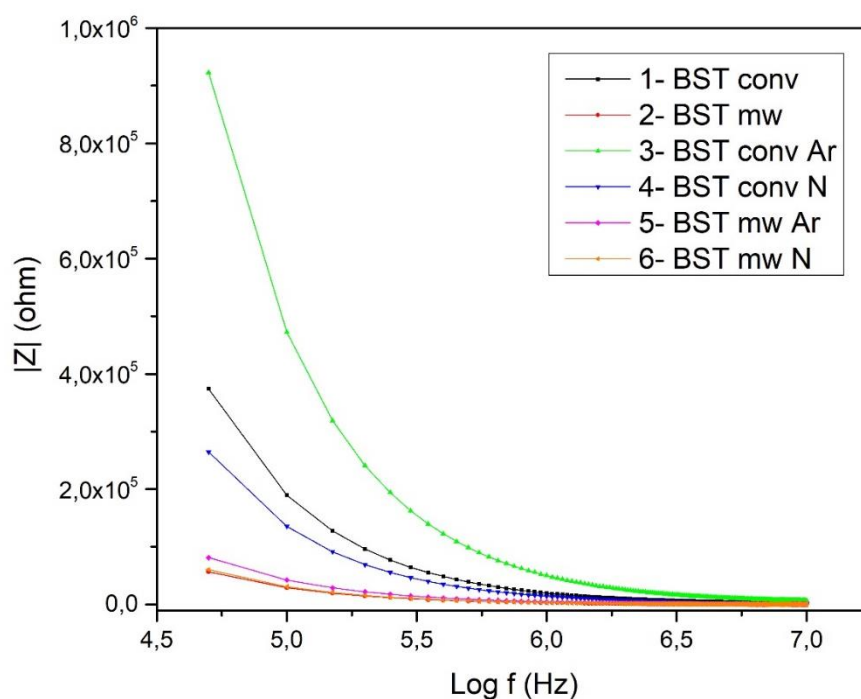


Figura 4.69: Diagrama de Bode das amostras de titanato de bário-estrôncio sinterizadas convencionalmente ou por micro-ondas e tratadas com plasma.

As constantes dielétricas das amostras de BST também foram calculadas e os resultados obtidos para cada amostra são mostrados na tabela 4.19 a seguir.

Tabela 4.19: Constantes dielétricas calculadas das amostras de titanato de bário-estrôncio.

Amostra	Constante dielétrica (ϵ_r)
BST conv	139.85
BST mw	1405.81
BST conv Ar	39.42
BST conv N	248.08
BST mw Ar	903.81
BST mw N	1231.64

Ao analisar os valores obtidos observa-se o mesmo comportamento de aumento da constante dielétrica do material em função da utilização da técnica

de sinterização por micro-ondas. Esse fenômeno, que ocorreu com o STO, também associa-se com o aumento da densidade das amostras alcançado pela sinterização por micro-ondas nas amostras de BST.

4.4.4 Titanato de magnésio ($MgTiO_3$)

As amostras de titanato de magnésio, após passarem pelos mesmos processamentos das amostras anteriores, também foram analisadas por espectroscopia de impedância na faixa de 20 Hz a 10 MHz. Os valores calculados pelo circuito equivalente RLC em paralelo utilizado para o ajuste das amostras de MTO estão representados na tabela 4.20.

Tabela 4.20: Dados de resistência, indutância e capacitância do circuito equivalente utilizado no ajuste da análise de espectroscopia de impedância das amostras de MTO.

Amostra	Resistência (Ω)	Indutância (H)	Capacitância (F)
MTO conv	8.068×10^8	8.531×10^7	1.061×10^{-12}
MTO mw	7.626×10^7	3.411×10^7	9.203×10^{-13}
MTO conv Ar	4.579×10^8	9.984×10^6	1.070×10^{-12}
MTO conv N	1.712×10^9	-1.697×10^7	1.056×10^{-12}
MTO mw Ar	4.856×10^7	-8.147×10^6	9.813×10^{-13}
MTO mw N	8.188×10^7	7.865×10^6	9.226×10^{-13}

Os diagramas de Nyquist referentes às amostras de titanato de magnésio são mostrados na figura 4.70. Ao analisar esse diagrama, é possível notar algumas distinções em relação às outras amostras. As amostras sinterizadas convencionalmente apresentam claramente um efeito da indutância forçada pelo circuito equivalente RLC em paralelo, onde o esperado é que ocorra o aumento gradativo das componentes real e imaginária da impedância (Z' e Z'' , respectivamente). Contudo, fogem ao padrão esperado pois ocorre uma redução nos valores de Z' , mantendo-se bem próximos de 0 ou até atingindo valores negativos como é o caso da amostra 4 ao invés de aumentarem de valor. Isso é um padrão que não é observado nas amostras sinterizadas por micro-ondas,

visto que os valores de Z' seguem para níveis bem elevados, chegando a serem uma ou duas ordens de grandeza maiores que os valores atingidos pelas amostras de BTO, STO e BST, mostrando que a componente resistiva dessas amostras é consideravelmente mais elevada que das amostras anteriores.

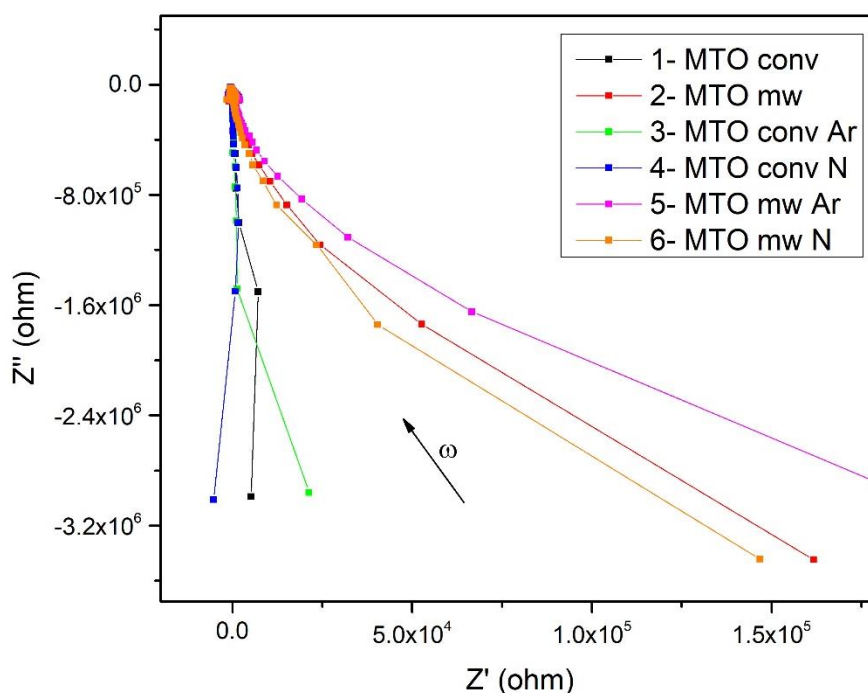


Figura 4.70: Diagramas de Nyquist das amostras de titanato de magnésio sinterizadas convencionalmente ou por micro-ondas e tratadas com plasma.

Outrossim, observa-se que o comportamento de acúmulo de pontos nas regiões de alta frequência (próximos do zero dos eixos X e Y) se repete para o MTO, assim como ocorreu para todas as amostras avaliadas até o momento. Uma das propriedades valiosas do titanato de magnésio reside na sua capacidade de poder ser utilizado em uma ampla gama de frequência e temperatura mantendo suas propriedades elétricas e dielétricas estáveis, o que o torna aplicável em capacitores cerâmicos multicamadas tipo I [176]. Essa marcante aplicação é bastante plausível quando se observa a dominância do efeito capacitivo que esse material apresenta em baixas frequências, sendo até uma ordem de grandeza mais elevado quando compara-se os valores atingidos de Z'' para o MTO com os das amostras de BTO, STO e BST.

Ao comparar o método de sinterização utilizado, é possível notar que os valores de Z'' atingidos nas amostras sinterizadas por micro-ondas na faixa de baixas frequências (de 20 Hz até 150 KHz) chega a ser mais elevado que das amostras sinterizadas convencionalmente. Isso pode ser explicado pela menor densidade alcançada pelo de MTO sinterizado por micro-ondas em comparação às sinterizadas convencionalmente (eventualmente quase 10% de diferença), além de apresentarem uma microestrutura mais porosa, que influencia diretamente a impedância do material. Adicionalmente ao efeito capacitivo (e/ou indutivo) relacionado à parte imaginária da impedância, também pode haver influência da parte resistiva do material. Essa influência da parte resistiva (originada da contribuição de Z' da impedância) que é bastante intensa nas amostras sinterizadas por micro-ondas pode fazer com que os seus valores de Z'' alcançados tenham sido maiores do que nas amostras sinterizadas convencionalmente.

Os diagramas de Bode das amostras de MTO são retratados na figura 4.71. Corroborando as afirmações realizadas com relação às propriedades capacitivas do titanato de magnésio, é possível observar que existe um comportamento de relaxação dielétrica do material, que ocorre próximo a faixa de 350 KHz, que é uma faixa de frequências maior que a do BTO, STO e BST (que é na faixa de 100 a 150 KHz). O comportamento característico de materiais dielétrico se repete para o MTO, em que em baixas frequências tem-se o valor elevado de $|Z|$, e que gradualmente se aproxima de 0. Nas amostras de titanato de magnésio, não foi possível distinguir claramente o comportamento das amostras em função das rotas de processamento adotadas, pois os valores apresentados são bem similares e não apresentam uma tendência específica com relação à técnica de sinterização empregada ou ao tratamento com plasma realizado.

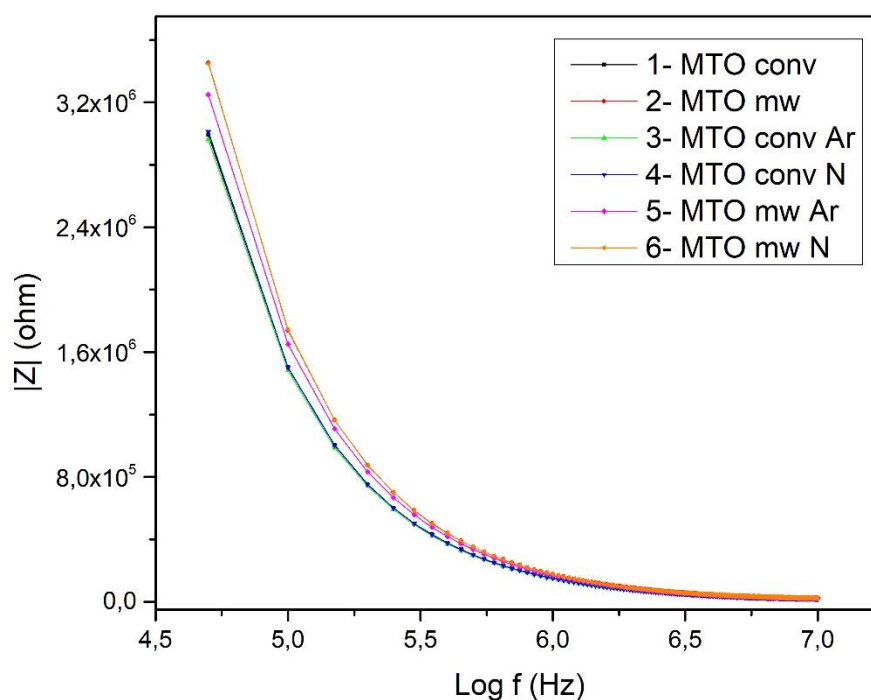


Figura 4.71: Diagrama de Bode das amostras de titanato de magnésio sinterizadas convencionalmente ou por micro-ondas e tratadas com plasma.

Os valores das constantes dielétricas das amostras de titanato de magnésio foram calculadas utilizando a equação 4.4 e são apresentadas na tabela 4.21 a seguir:

Tabela 4.21: Constantes dielétricas calculadas das amostras de titanato de magnésio.

Amostra	Constante dielétrica (ϵ_r)
MTO conv	37.86
MTO mw	36.94
MTO conv Ar	38.35
MTO conv N	37.96
MTO mw Ar	37.00
MTO mw N	35.31

Como observado na tabela acima, os valores de constante dielétrica do titanato de magnésio são muito menores que das outras amostras discutidas

anteriormente. Esses valores não diferem muito entre si, porém chegam a ser mais que dobro do valor reportado para o MTO na literatura [177, 178]. Dessa forma, pode-se dizer que a técnica de síntese utilizada para a produção do MTO nessa tese foi efetiva no que tange a obtenção deste composto com uma maior constante dielétrica. Mesmo os valores da constante dielétrica não sendo altos comparado aos outros titanatos, materiais como o titanato de magnésio já são considerados dielétricos com uma alta constante dielétrica, dados suas características capacitivas marcantes e aplicações relacionadas [179].

4.4.5 Conclusões parciais

Através da utilização da técnica de espectroscopia de impedância, foi possível avaliar e mensurar algumas características elétricas e dielétricas dos titanatos estudados nesta tese. Observou-se que todos os titanatos apresentaram características típicas de materiais com comportamento capacitivo dominante em baixas frequências, e comportamento resistivo marcante em altas frequências.

Adicionalmente, nas composições STO e BST, foi possível o aumento nas características capacitivas e nas propriedades dielétricas dessas composições ao utilizar a técnica de sinterização por micro-ondas, que as densificou mais e, conseqüentemente, melhorou suas propriedades elétricas.

O plasma de argônio alterou as propriedades elétricas do material, especialmente nas composições STO e BST, pela modificação microestrutural ocasionada, discutida anteriormente.

Foi possível calcular as constantes dielétricas de todas as composições avaliadas, onde especialmente na composição MTO atingiu-se valores que são o dobro dos comumente encontrados na literatura, mostrando que este método produção do MTO pode funcionar positivamente nesse aspecto para essa composição.

5 CONCLUSÕES

Com relação à sinterização dos suportes bioinspirados de alumina pela técnica convencional e assistida por micro-ondas, pode-se afirmar que a por micro-ondas foi bem sucedida no processo de consolidação dos substratos, permitindo sua obtenção em um tempo consideravelmente reduzido com características similares às amostras obtidas pela sinterização convencional. A redução do gasto energético que a técnica assistida por micro-ondas proporcionou é bastante elevado (cerca de 35%), sendo possível estimá-lo e compará-lo com fornos elétricos utilizados na queima convencional de cerâmicas.

Na síntese dos titanatos, foi possível empregar a técnica de aquecimento por micro-ondas, o que proporcionou a obtenção desses materiais em questão em um tempo reduzido comparado ao aquecimento convencional, mantendo a estrutura nanométrica almejada. Os materiais sintetizados apresentaram em sua maioria pouca ou nenhuma presença de fases secundárias e homogeneidade composicional, com o pó destes apresentando morfologia de aglomerados grandes e porosos.

Através do tratamento com plasma dos materiais produzidos, foi possível constatar que suporte cerâmico bioinspirado de alumina, quando sob ação de plasma de argônio gerado por micro-ondas, sofre modificações microestruturais severas, especialmente na sua região de contorno de grão. Depositando-se os titanatos sobre a superfície do suporte bioinspirado e calcinando-os, evitou-se a erosão deste. Verificou-se qualitativamente o grau de ataque do plasma sobre a superfície das partículas depositadas, onde todas as composições apresentaram um baixo ou moderado grau de ataque. Isso evidenciou que, embora muito menos que no suporte sozinho, o desgaste ocorreu preferencialmente na superfície das partículas depositadas dos titanatos, protegendo-o. Isso traz uma vantagem muito interessante na aplicação almejada que é justamente a reutilização do suporte após a reaplicação do material catalítico. Além disso, as perovskitas escolhidas, além de suas propriedades elétricas, dielétricas, óticas e mecânicas sob plasma e seu potencial catalítico, são de baixo custo, sua síntese é muito bem conhecida e estabelecida na literatura e há a possibilidade

de alterar suas propriedades através da composição pelo uso de dopantes ou aditivos composicionais.

Com relação à técnica de sinterização utilizada na consolidação das pastilhas dos titanatos produzidos, notou-se uma maior densificação do BTO, STO e BST utilizando-se a técnica de sinterização por micro-ondas, enquanto que para o MTO a sinterização convencional permitiu obter maiores densidades. Já com relação à microestrutura, observou-se que para todas as composições suprimiu-se o crescimento excessivo de grão dos materiais sinterizados. No BTO, observou-se que diminuindo o tamanho médio de grãos com a sinterização por micro-ondas, foi possível reduzir o ataque do plasma no contorno de grão desse material. Para as outras composições, não se observou uma mudança significativa no comportamento do ataque do plasma modificando a técnica de sinterização empregada.

Analisando as propriedades elétricas, observou-se que todos os titanatos apresentaram características típicas de materiais com comportamento capacitivo dominante em baixas frequências, e comportamento resistivo marcante em altas frequências. Não foi possível determinar se esse comportamento resistivo se mantém na faixa de micro-ondas, mas pode ser uma vantagem quando comparado a outros materiais catalíticos. Adicionalmente, nas composições STO e BST, foi possível observar uma melhora nas características capacitivas e nas propriedades dielétricas dessas composições ao utilizar a técnica de sinterização por micro-ondas, visto que foi possível, através do aumento de suas densificações, melhorar essas características. Ao utilizar plasma de argônio, especialmente nas composições STO e BST, alterou-se as propriedades elétricas do material devido à alteração microestrutural dessas composições que o plasma causou, afetando diretamente as propriedades elétricas deles.

Finalmente, foi possível calcular as constantes dielétricas de todas as composições avaliadas, onde especialmente na composição MTO atingiu-se valores que são o dobro dos comumente encontrados na literatura, mostrando que este método produção do MTO pode funcionar positivamente nesse aspecto para essa composição. Enquanto para as outras composições, os valores de constante dielétrica obtidos coincidiram com os valores encontrados na literatura

para esses materiais, onde mesmo utilizando-se um método de síntese distinto foi possível atingir valores razoáveis para esse parâmetro.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Avaliar qualitativamente e quantitativamente a aplicação desses materiais catalíticos na conversão de gases em compostos de maior valor agregado, através da reação de catálise plasmônica em micro-ondas.
- Verificar o efeito da incidência de plasma de CO₂ nas propriedades dos materiais.
- Caracterização dos materiais por outras técnicas, como XPS e EXAFS/XANES para verificar a influência do plasma na estrutura cristalina.
- Caracterização das propriedades dielétricas dos materiais na frequência de micro-ondas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Ritchie, H.; Rosado, P.; Roser, M. Greenhouse gas emissions. Our World in Data, 2024. Disponível em: <https://ourworldindata.org/greenhouse-gas-emissions>
- [2] ABEYDEERA, L. H. U. W.; MESTHRIGE, J. W.; SAMARASINGHALAGE, T. I. Global research on carbon emissions: A scientometric review. *Sustainability (Switzerland)*, vol. 11, no. 14, 2019.
- [3] FRIEDLINGSTEIN, P. et al. Global carbon budget 2019. *Earth System Science Data*, v. 11, n. 4, p. 1783–1838, 2019.
- [4] JACKSON, R. B. et al. Persistent fossil fuel growth threatens the Paris Agreement and planetary health. *Environmental Research Letters*, Institute of Physics Publishing, 2019.
- [5] PETERS, G. P. et al. Carbon dioxide emissions continue to grow amidst slowly emerging climate policies. *Nature Climate Change*, v. 10, n. 1, p. 3–6, 2020.
- [6] GUO, S. et al. Visible-Light-Driven Photoreduction of CO₂ to CH₄ over N,O,P-Containing Covalent Organic Polymer Submicrospheres. *ACS Catalysis*, v. 8, n. 5, p. 4576–4581, 2018.
- [7] KOHNO, Y. et al. Reaction mechanism in the photoreduction of CO₂ with CH₄ over ZrO₂. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 2, n. 22, 2000.
- [8] LI, D. et al. Photo reduction of CO₂ to CH₄ on g-C₃N₄: The effect of concentrating light and pretreatment. *AIP Conference Proceedings*. American Institute of Physics Inc., 2018.
- [9] ALSABEH, P. G. et al. Iron-catalyzed photoreduction of carbon dioxide to synthesis gas. *Catalysis Science and Technology*, v. 6, n. 10, p. 3623–3630, 2016.

- [10] CHU, S. et al. Tunable Syngas Production from CO₂ and H₂O in an Aqueous Photoelectrochemical Cell. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 55, n. 46, p. 14262–14266, 2016.
- [11] CHEN, G. et al. Role of Plasma Catalysis in the Microwave Plasma-Assisted Conversion of CO₂. In: *Green Chemical Processing and Synthesis*. [s.l.] InTechOpen, v. 11, p. 30–47, 2017.
- [12] FRIDMAN, A. A. *Plasma chemistry*. [s.l.] Cambridge University Press, 2008.
- [13] ARESTA, M. *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*. [s.l.]: John Wiley & Sons, 2010.
- [14] BOGAERTS, A. et al. Plasma-based conversion of CO₂: current status and future challenges. *Faraday Discussions*, v. 183, p. 217–232, 2015.
- [15] CHEN, G. et al. Plasma-catalytic conversion of CO₂ and CO₂/H₂O in a surface-wave sustained microwave discharge. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 214, p. 114–125, 2017.
- [16] SCHWARTZWALDER, K.; SOMERS, A. Method of Making Porous Ceramic Articles. U.S. Patent, p. 4, 1963.
- [17] FEY, T. et al. Reticulated Replica Ceramic Foams: Processing, Functionalization, and Characterization. *Advanced Engineering Materials*, v. 19, n. 10, p. 1–15, 2017.
- [18] HUANCA, K. Z.; NUNES, A. B. D. A. Obtenção de espumas cerâmicas a partir de resíduo da terra diatomácea e ignimbrita pelo método de réplica. *Cerâmica*, v. 62, n. 362, p. 110–114, 2016.
- [19] CUSIDÓ, J. A.; CREMADES, L. V.; GONZÁLEZ, M. Experience on a low-cost way to Obtain Al-Ti ceramic foams. *Materials Research*, v. 18, n. 4, p. 769–774, 2015.

- [20] ACCHAR, W. et al. Characterization of cellular ceramics for high-temperature applications. *Journal of Materials Science*, v. 43, n. 19, p. 6556–6561, 2008.
- [21] GÓMEZ, S. Y. et al. ZrO₂ foams for porous radiant burners. *Journal of Materials Science*, v. 44, n. 13, p. 3466–3471, 2009.
- [22] RICHARDSON, J.; PENG, Y.; REMUE, D. Properties of ceramic foam catalyst supports: pressure drop. *Applied Catalysis A: General*, v. 204, n. 1, p. 19–32, 2000.
- [23] HUFF, M.; SCHMIDT, L. D. Ethylene formation by oxidative dehydrogenation of ethane over monoliths at very short contact times. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 97, n. 45, p. 11815–11822, 1993.
- [24] HARUTA, M.; SOUMA, Y.; SANO, H. Catalytic combustion of hydrogen—II. An experimental investigation of fundamental conditions for burner design. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 7, n. 9, p. 729–736, 1982.
- [25] BUCK, R.; MUIR, J. F.; HOGAN, R. E. Carbon dioxide reforming of methane in a solar volumetric receiver/reactor: the CAESAR project. *Solar Energy Materials*, v. 24, n. 1–4, p. 449–463, 1991.
- [26] HOGAN, R. E. et al. A direct absorber reactor/receiver for solar thermal applications. *Chemical Engineering Science*, v. 45, n. 8, p. 2751–2758, 1990.
- [27] ASHBY, M. F.; MEDALIST, R. F. M. The mechanical properties of cellular solids. *Metallurgical Transactions A*, v. 14, n. 9, p. 1755–1769, 1983.
- [28] BARGARDI, F. L. et al. Bio-inspired self-shaping ceramics. *Nature Communications*, v. 7, n. 1, p. 13912, 2016.
- [29] MADAGHIELE, M. et al. Biomimetic cellulose-based superabsorbent hydrogels for treating obesity. *Scientific Reports*, v. 11, n. 1, p. 21394, 2021.

- [30] FEILDEN, E. et al. 3D Printing Bioinspired Ceramic Composites. *Scientific Reports*, v. 7, n. 1, p. 13759, 2017.
- [31] KOPER, M. T. M. Electrochemical Hydrogen Production. In: *Fuel Cells and Hydrogen Production*. New York, NY: Springer New York, 2012.
- [32] KARAMIAN, E.; SHARIFNIA, S. On the general mechanism of photocatalytic reduction of CO₂. *Journal of CO₂ Utilization*, v. 16, p. 194–203, 2016.
- [33] LIM, X. How to make the most of carbon dioxide. *Nature*, v. 526, n. 7575, p. 628–630, 2015.
- [34] ALPER, E.; YUKSEL ORHAN, O. CO₂ utilization: Developments in conversion processes. *Petroleum*, v. 3, n. 1, p. 109–126, 2017.
- [35] WHANG, H. S. et al. Heterogeneous catalysts for catalytic CO₂ conversion into value-added chemicals. *BMC Chemical Engineering*, v. 1, n. 1, p. 9, 2019.
- [36] WEI, J.-M. et al. Highly active and stable Ni/ZrO₂ catalyst for syngas production by CO₂ reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, v. 196, n. 2, p. L167–L172, 2000.
- [37] DAZA, C. E. et al. Syngas production from CO₂ reforming of methane using Ce-doped Ni-catalysts obtained from hydrotalcites by reconstruction method. *Applied Catalysis A: General*, v. 378, n. 2, p. 125–133, 2010.
- [38] FAKEEHA, A. H. et al. Syngas production via CO₂ reforming of methane using Co-Sr-Al catalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 20, n. 2, p. 549–557, 2014.
- [39] WANG, F.; XU, L.; SHI, W. Syngas production from CO₂ reforming with methane over core-shell Ni@SiO₂ catalysts. *Journal of CO₂ Utilization*, v. 16, p. 318–327, 2016.

- [40] JI, Y.; LUO, Y. New Mechanism for Photocatalytic Reduction of CO₂ on the Anatase TiO₂ (101) Surface: The Essential Role of Oxygen Vacancy. *Journal of the American Chemical Society*, v. 138, n. 49, p. 15896–15902, 2016.
- [41] FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972.
- [42] THOMPSON, W. A.; SANCHEZ FERNANDEZ, E.; MAROTO-VALER, M. M. Review and Analysis of CO₂ Photoreduction Kinetics. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 8, n. 12, p. 4677–4692, 2020.
- [43] LIU, G. et al. Engineering TiO₂ nanomaterials for CO₂ conversion/solar fuels. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 105, p. 53–68, 2012.
- [44] XIONG, Z. et al. A review on modification of facet-engineered TiO₂ for photocatalytic CO₂ reduction. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 36, p. 24–47, 2018.
- [45] LI, K. et al. A critical review of CO₂ photoconversion: Catalysts and reactors. *Catalysis Today*, v. 224, p. 3–12, 2014.
- [46] CHEN, X. et al. Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation. *Chemical Reviews*, v. 110, n. 11, p. 6503–6570, 2010.
- [47] CHEN, H.; NANAYAKKARA, C. E.; GRASSIAN, V. H. Titanium Dioxide Photocatalysis in Atmospheric Chemistry. *Chemical Reviews*, v. 112, n. 11, p. 5919–5948, 2012.
- [48] BARD, A. J. Photoelectrochemistry and heterogeneous photo-catalysis at semiconductors. *Journal of Photochemistry*, v. 10, n. 1, p. 59–75, 1979.
- [49] KASAP, S. O. Principles of electronic materials and devices. McGraw-Hill New York, 2006.

- [50] PANG, F. et al. Ag₃PO₄ colloidal nanocrystal clusters with controllable shape and superior photocatalytic activity. *Nano Research*, v. 8, n. 1, p. 106–116, 2015.
- [51] KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. *Introduction to Ceramics*. [s.l.]: John Wiley & Sons, 1976.
- [52] ZHAO, G. et al. Progress in catalyst exploration for heterogeneous CO₂ reduction and utilization: a critical review. *J. Mater. Chem. A*, v. 5, n. 41, p. 21625–21649, 2017.
- [53] CHOI, J. Y. et al. Strategies for Designing Nanoparticles for Electro- and Photocatalytic CO₂ Reduction. *Chemistry – An Asian Journal*, v. 15, n. 2, p. 253–265, 2020.
- [54] SAH, C.-T.; SHOCKLEY, W. Electron-Hole Recombination Statistics in Semiconductors through Flaws with Many Charge Conditions. *Physical Review*, v. 109, n. 4, p. 1103–1115, 1958.
- [55] LANDSBERG, P. T. A review of recombination mechanisms in semiconductors. *Proceedings of the IEE - Part B: Electronic and Communication Engineering*, v. 106, n. 17S, p. 908–914, 1959.
- [56] WANG, C. et al. Antenna mechanism and deaggregation concept: novel mechanistic principles for photocatalysis. *Comptes Rendus. Chimie*, v. 9, n. 5–6, p. 761–773, 2005.
- [57] BEMSKI, G. Recombination in Semiconductors. *Proceedings of the IRE*, v. 46, n. 6, p. 990–1004, 1958.
- [58] HOCHBAUM, A. I.; YANG, P. Semiconductor Nanowires for Energy Conversion. *Chemical Reviews*, v. 110, n. 1, p. 527–546, 2010.
- [59] CHOI, J. Y. et al. Engineering Reaction Kinetics by Tailoring the Metal Tips of Metal–Semiconductor Nanodumbbells. *Nano Letters*, v. 17, n. 9, p. 5688–5694, 2017.

- [60] PETITPAS, G. et al. A comparative study of non-thermal plasma assisted reforming technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, n. 14, p. 2848–2867, 2007.
- [61] MEHTA, P. et al. Catalysis Enabled by Plasma Activation of Strong Chemical Bonds: A Review. *ACS Energy Letters*, v. 4, n. 5, p. 1115–1133, 2019.
- [62] CHAE, J.-O. Non-thermal plasma for diesel exhaust treatment. *Journal of Electrostatics*, v. 57, n. 3–4, p. 251–262, mar. 2003.
- [63] CHEN, Z.; MATHUR, V. K. Nonthermal Plasma for Gaseous Pollution Control. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, n. 9, p. 2082–2089, 2002.
- [64] GOUJARD, V.; TATIBOUËT, J.-M.; BATIOT-DUPEYRAT, C. Use of a non-thermal plasma for the production of synthesis gas from biogas. *Applied Catalysis A: General*, v. 353, n. 2, p. 228–235, 2009.
- [65] ASHFORD, B.; TU, X. Non-thermal plasma technology for the conversion of CO₂. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, v. 3, p. 45–49, 2017.
- [66] BRITUN, N.; SILVA, T. Introductory Chapter: Plasma Chemistry for Better CO₂ Conversion. In: *Plasma Chemistry and Gas Conversion*. [s.l.] IntechOpen, v. 11, p. 13, 2018.
- [67] WANG, K. et al. Electric fuel conversion with hydrogen production by multiphase plasma at ambient pressure. *Chemical Engineering Journal*, v. 433, p. 133660, 2022.
- [68] TU, X.; WHITEHEAD, J. C. Plasma-catalytic dry reforming of methane in an atmospheric dielectric barrier discharge: Understanding the synergistic effect at low temperature. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 125, p. 439–448, 2012.

- [69] QIAO, Z. et al. PVAm–PIP/PS composite membrane with high performance for CO₂/N₂ separation. *AIChE Journal*, v. 59, n. 4, p. 215–228, 2012.
- [70] BOGAERTS, A.; NEYTS, E. C. Plasma Technology: An Emerging Technology for Energy Storage. *ACS Energy Letters*, v. 3, n. 4, p. 1013–1027, 2018.
- [71] WANG, W. et al. Modeling Plasma-based CO₂ and CH₄ Conversion in Mixtures with N₂, O₂, and H₂O: The Bigger Plasma Chemistry Picture. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 122, n. 16, p. 8704–8723, 2018.
- [72] WANG, X. et al. Nanosecond pulsed plasma assisted dry reforming of CH₄: The effect of plasma operating parameters. *Applied Energy*, v. 243, p. 132–144, 2019.
- [73] NEYTS, E. C. et al. Plasma Catalysis: Synergistic Effects at the Nanoscale. *Chemical Reviews*, v. 115, n. 24, p. 13408–13446, 2015.
- [74] MEI, D. et al. Plasma-photocatalytic conversion of CO₂ at low temperatures: Understanding the synergistic effect of plasma-catalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 182, p. 525–532, 2016.
- [75] MEI, D. et al. Optimization of CO₂ Conversion in a Cylindrical Dielectric Barrier Discharge Reactor Using Design of Experiments. *Plasma Processes and Polymers*, v. 13, n. 5, p. 544–556, 2016.
- [76] ZHOU, A. et al. Direct decomposition of CO₂ using self-cooling dielectric barrier discharge plasma. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, v. 7, n. 4, p. 721–730, 2017.
- [77] TRENCH, G. et al. Atmospheric pressure glow discharge for CO₂ conversion: Model-based exploration of the optimum reactor configuration. *Chemical Engineering Journal*, v. 362, p. 830–841, abr. 2019.

- [78] DEBEK, R. et al. Low-pressure glow discharge plasma-assisted catalytic CO₂ hydrogenation—The effect of metal oxide support on the performance of the Ni-based catalyst. *Catalysis Today*, v. 337, p. 182–194, 2019.
- [79] SPENCER, L. F.; GALLIMORE, A. D. Efficiency of CO₂ Dissociation in a Radio-Frequency Discharge. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, v. 31, n. 1, p. 79–89, 2011.
- [80] XIA, Y. et al. Combined steam and CO₂ reforming of CH₄ for syngas production in a gliding arc discharge plasma. *Journal of CO₂ Utilization*, v. 37, p. 248–259, 2020.
- [81] WEN, Y.; JIANG, X. Decomposition of CO₂ using pulsed corona discharges combined with catalyst. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, v. 21, n. 4, p. 665–678, 2001.
- [82] CHEN, G. et al. Simultaneous dissociation of CO₂ and H₂O to syngas in a surface-wave microwave discharge. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n. 9, p. 3789–3796, 2015.
- [83] CHEN, G. et al. Plasma assisted catalytic decomposition of CO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 190, p. 115–124, 2016.
- [84] CZYLIKOWSKI, D. et al. Hydrogen-enriched gas production from kerosene using an atmospheric pressure microwave plasma system. *Fuel*, v. 215, p. 686–694, 2018.
- [85] CHEN, G. et al. An overview of CO₂ conversion in a microwave discharge: the role of plasma-catalysis. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 50, n. 8, p. 084001, 2017.
- [86] FUTAMURA, S. et al. Involvement of catalyst materials in nonthermal plasma chemical processing of hazardous air pollutants. *Catalysis Today*, v. 72, n. 3–4, p. 259–265, 2002.

- [87] VAN DURME, J. et al. Abatement and degradation pathways of toluene in indoor air by positive corona discharge. *Chemosphere*, v. 68, n. 10, p. 1821–1829, 2007.
- [88] YE, Z. et al. The Design of MnOx Based Catalyst in Post-Plasma Catalysis Configuration for Toluene Abatement. *Catalysts*, v. 8, n. 2, p. 91, 2018.
- [89] FANG, X. et al. Dry reforming of methane on active and coke resistant Ni/Y2Zr2O7 catalysts treated by dielectric barrier discharge plasma. *Journal of Energy Chemistry*, v. 25, n. 5, p. 825–831, 2016.
- [90] TU, X. et al. Dry reforming of methane over a Ni/Al2O3 catalyst in a coaxial dielectric barrier discharge reactor. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 44, n. 27, p. 274007, 2011.
- [91] BENRABBAH, R. et al. Plasma DBD activated ceria-zirconia-promoted Ni-catalysts for plasma catalytic CO2 hydrogenation at low temperature. *Catalysis Communications*, v. 89, p. 73–76, 2017.
- [92] GAO, X. et al. Recent Developments in Dielectric Barrier Discharge Plasma-Assisted Catalytic Dry Reforming of Methane over Ni-Based Catalysts. *Catalysts*, v. 11, n. 4, p. 455, 2021.
- [93] BUTTERWORTH, T.; ELDER, R.; ALLEN, R. Effects of particle size on CO2 reduction and discharge characteristics in a packed bed plasma reactor. *Chemical Engineering Journal*, v. 293, p. 55–67, 2016.
- [94] MICHELSEN, I. et al. CO2 dissociation in a packed bed DBD reactor: First steps towards a better understanding of plasma catalysis. *Chemical Engineering Journal*, v. 326, p. 477–488, 2017.
- [95] STERK, E. B. et al. Structure Sensitivity of CO2 Conversion over Nickel Metal Nanoparticles Explained by Micro-Kinetics Simulations. *JACS Au*, v. 2, n. 12, p. 2714–2730, 2022.
- [96] MA, J. et al. A short review of catalysis for CO2 conversion. *Catalysis Today*, v. 148, n. 3–4, p. 221–231, 2009.

- [97] LOGAN, A. The origin of the support effect in MgO-supported catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 112, n. 2, p. 595–598, 1988.
- [98] ANDREI, F.; ZĂVOIANU, R.; MARCU, I.-C. Complex Catalytic Materials Based on the Perovskite-Type Structure for Energy and Environmental Applications. *Materials*, v. 13, n. 23, p. 5555, 2020.
- [99] YUSOFF, N. H. et al. Dielectric and structural analysis of hexagonal and tetragonal phase BaTiO₃. *AIP Conference Proceedings*, 2020.
- [100] VIJATOVIC, M. M.; BOBIC, J. D.; STOJANOVIC, B. D. History and challenges of barium titanate: Part I. *Science of Sintering*, v. 40, n. 2, p. 155–165, 2008.
- [101] TERRANOVA, U. et al. Mechanisms of carbon dioxide reduction on strontium titanate perovskites. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 8, n. 18, p. 9392–9398, 2020.
- [102] YADAV, M. et al. Noble metal nanoparticles and nanodiamond modified strontium titanate photocatalysts for room temperature CO production from direct hydrogenation of CO₂. *Journal of CO₂ Utilization*, v. 78, p. 102621, 2023.
- [103] LYTLE, F. W. X-Ray Diffractometry of Low-Temperature Phase Transformations in Strontium Titanate. *Journal of Applied Physics*, v. 35, n. 7, p. 2212–2215, 1964.
- [104] TKACH, A. et al. High dielectric constant and tunability of strontium titanate ceramics modified by chromium doping. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 20, n. 41, p. 415224, 2008.
- [105] ZHOU, L.; VILARINHO, P. M.; BAPTISTA, J. L. Dependence of the Structural and Dielectric Properties of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ Ceramic Solid Solutions on Raw Material Processing. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 19, n. 11, p. 2015–2020, 1999.

- [106] CURECHERIU, L. P.; MITOSERIU, L.; IANCULESCU, A. Nonlinear dielectric properties of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 482, n. 1–2, p. 1–4, 2009.
- [107] MESQUITA, W. D. et al. Unraveling the relationship between bulk structure and exposed surfaces and its effect on the electronic structure and photoluminescent properties of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$: A joint experimental and theoretical approach. *Materials Research Bulletin*, v. 143, p. 111442, 2021.
- [108] WANG, M.; YAN, D. Improved crystalline structure and sintering characteristics of nonstoichiometric $MgTiO_3$ ceramics by sol–gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 97, n. 2, p. 365–372, 2021.
- [109] PRADHAN, G. et al. An accelerated route for synthesis of Glycerol carbonate using $MgTiO_3$ perovskite as greener and cheaper catalyst. *Molecular Catalysis*, v. 545, p. 113162, 2023.
- [110] HAN, Y. et al. The effect of sintering temperatures on alumina foam strength. *Ceramics International*, v. 28, n. 7, p. 755–759, 2002.
- [111] MAITI, S. K.; ASHBY, M. F.; GIBSON, L. J. Fracture toughness of brittle cellular solids. *Scripta Metallurgica*, v. 18, n. 3, p. 213–217, 1984.
- [112] ABDURAOOF, K. et al. Abnormal Grain Growth Free Strontium Barium Niobate by Microwave Assisted Sintering. *Ferroelectrics*, v. 481, n. 1, p. 196–205, 2015.
- [113] RAHAMAN, M. N. *Ceramic Processing and Sintering*. [s.l.] CRC Press, 2017.
- [114] MAZAHERI, M.; ZAHEDI, A. M.; HEJAZI, M. M. Processing of nanocrystalline 8mol% yttria-stabilized zirconia by conventional, microwave-assisted and two-step sintering. *Materials Science and Engineering: A*, v. 492, n. 1–2, p. 261–267, 2008.

- [115] INCERA GARRIDO, G. et al. Mass transfer and pressure drop in ceramic foams: A description for different pore sizes and porosities. *Chemical Engineering Science*, v. 63, n. 21, p. 5202–5217, 2008.
- [116] MOREIRA, M. H. et al. Microwave thermogravimetry as a tool to evaluate the drying of refractory castables – The effects of volumetric heating. *Ceramics International*, v. 49, n. 11, p. 16985–16990, 2023.
- [117] PRADO, L. R. et al. Influence of the synthesis method on the preparation of barium titanate nanoparticles. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 103, p. 12–20, 2016.
- [118] YEN, F.-S.; HSIANG, H.-I.; CHANG, Y.-H. Cubic to Tetragonal Phase Transformation of Ultrafine BaTiO₃ Crystallites at Room Temperature. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 34, n. 11R, p. 6149, 1995.
- [119] LEE, S.; RANDALL, C. A.; LIU, Z. Modified Phase Diagram for the Barium Oxide–Titanium Dioxide System for the Ferroelectric Barium Titanate. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 90, n. 8, p. 2589–2594, 2007.
- [120] YUN, H.-S. et al. Crystallization Kinetics in BaTiO₃ Synthesis from Hydrate Precursors via Microwave-Assisted Heat Treatment. *Nanomaterials*, v. 11, n. 3, p. 754, 2021.
- [121] ALMEIDA, G. N. et al. The Influence of the Synthesis Method on the Characteristics of BaTiO₃. *Materials*, v. 16, n. 8, p. 3031, 2023.
- [122] LEE, S. et al. Effects of KOH/BaTi and Ba/Ti ratios on synthesis of BaTiO₃ powder by coprecipitation/hydrothermal reaction. *Materials Chemistry and Physics*, v. 82, n. 3, p. 742–749, 2003.
- [123] WILLIAMSON, G.; HALL, W. X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica*, v. 1, n. 1, p. 22–31, jan. 1953.
- [124] RAMAKANTH, S.; JAMES RAJU, K. C. Band gap narrowing in BaTiO₃ nanoparticles facilitated by multiple mechanisms. *Journal of Applied Physics*, v. 115, n. 17, p. 0–7, 2014.

- [125] ELMAHGARY, M. G. et al. Optical investigation and computational modelling of BaTiO₃ for optoelectronic devices applications. *Scientific Reports*, v. 13, n. 1, p. 4761, 2023.
- [126] WEMPLE, S. H. Polarization Fluctuations and the Optical-Absorption Edge in BaTiO₃. *Physical Review B*, v. 2, n. 7, p. 2679–2689, 1970.
- [127] SUZUKI, K.; KIJIMA, K. Optical Band Gap of Barium Titanate Nanoparticles Prepared by RF-plasma Chemical Vapor Deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 44, n. 4R, p. 2081, 2005.
- [128] SAMANTARAY, C.; SIM, H.; HWANG, H. Electronic structure and optical properties of barium strontium titanate (Ba_xSr_{1-x}TiO₃) using first-principles method. *Physica B: Condensed Matter*, v. 351, n. 1–2, p. 158–162, 2004.
- [129] LYTLE, F. W. X-Ray Diffractometry of Low-Temperature Phase Transformations in Strontium Titanate. *Journal of Applied Physics*, v. 35, n. 7, p. 2212–2215, 1964.
- [130] MOOS, R.; MENESKLOU, W.; HARDTL, K. H. Hall mobility of undoped n-type conducting strontium titanate single crystals between 19 K and 1373 K. *Applied Physics A Materials Science & Processing*, v. 61, n. 4, p. 389–395, 1995.
- [131] OHTA, H. Thermoelectrics based on strontium titanate. *Materials Today*, v. 10, n. 10, p. 44–49, 2007.
- [132] PECZAK, I. L. et al. Microwave-Assisted Synthesis of SrTiO₃ Nanocuboids without TiCl₄. *Small Science*, v. 3, n. 5, p. 1–11, 2023.
- [133] HE, R. et al. Structural phase transitions in SrTiO₃ from deep potential molecular dynamics. *Physical Review B*, v. 105, n. 6, p. 064104, 2022.
- [134] AY, E.; AKTAŞ, P. S. Influence of synthesis procedures on the preparation of strontium titanate nanoparticles and photocatalytic application for methylene blue degradation. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, v. 136, n. 2, p. 1107–1123, 2023.

- [135] ALAMMAR, T. et al. Ionic-Liquid-Assisted Microwave Synthesis of Solid Solutions of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{SnO}_3$ Perovskite for Photocatalytic Applications. *ChemSusChem*, v. 10, n. 17, p. 3387–3401, 2017.
- [136] ŽIVOJINOVIĆ, J. et al. The influence of mechanical activation on structural evolution of nanocrystalline SrTiO_3 powders. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 695, p. 863–870, 2017.
- [137] XIAN, T. et al. Photocatalytic properties of SrTiO_3 nanoparticles prepared by a polyacrylamide gel route. *Materials Letters*, v. 65, n. 21–22, p. 3254–3257, 2011.
- [138] PADMINI, E.; RAMACHANDRAN, K. Investigation on versatile behaviour of Cd doped SrTiO_3 perovskite structured compounds. *Solid State Communications*, v. 302, p. 113716, 2019.
- [139] XU, J. et al. Solvothermal synthesis nitrogen doped SrTiO_3 with high visible light photocatalytic activity. *Ceramics International*, v. 40, n. 7B, p. 10583–10591, 2014.
- [140] FAREED, I. et al. Band gap engineering of Strontium Titanate (SrTiO_3) for improved photocatalytic activity and excellent bio-sensing aptitude. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 177, p. 108327, 2024.
- [141] OLATUNJI, S. O. Modeling optical energy gap of strontium titanate multifunctional semiconductor using stepwise regression and genetic algorithm based support vector regression. *Computational Materials Science*, v. 200, p. 110797, 2021.
- [142] CHEN, J.; CHE, M. C.; YAN, F. Synthesis of barium strontium titanate nanopowders by microwave hydrothermal method. *Advances in Applied Ceramics*, v. 114, n. 6, p. 344–349, 2015.
- [143] SEMENOV, A. A. et al. Artificial multiferroic structures based on barium-strontium titanate. *Journal of Materials Science*, v. 51, n. 17, p. 7803–7813, 2016.

- [144] KAVITHA, V. et al. Optical and structural properties of tungsten-doped barium strontium titanate. *Materials Today: Proceedings*, v. 23, p. 12–15, 2020.
- [145] IOACHIM, A. et al. Transitions of barium strontium titanate ferroelectric ceramics for different strontium content. *Thin Solid Films*, v. 515, n. 16, p. 6289–6293, 2007.
- [146] RASHI DEVI, L.; BASANTAKUMAR SHARMA, H. Structural and optical parameters of sol-gel derived Barium Strontium Titanate (BST) thin film. *Materials Today: Proceedings*, v. 65, p. 2801–2806, 2022.
- [147] ALKATHY, M. S. et al. Effect of defects on the band gap and photoluminescence emission of Bi and Li co-substituted barium strontium titanate ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, v. 275, p. 125235, 2022.
- [148] KARTHIKEYAN, S. et al. Facile synthesis of barium strontium titanate: Effects of processing parameters on optical and electrical properties. *Materials Today: Proceedings*, v. 47, p. 964–969, 2021.
- [149] APOSTOL, I. et al. Nanostructured MgTiO₃ thick films obtained by electrophoretic deposition from nanopowders prepared by solar PVD. *Applied Surface Science*, v. 358, p. 641–646, 2015.
- [150] FILIPOVIĆ, S. et al. Effect of consolidation parameters on structural, microstructural and electrical properties of magnesium titanate ceramics. *Ceramics International*, v. 42, n. 8, p. 9887–9898, 2016.
- [151] SURESH, M. K. et al. Synthesis of nanocrystalline magnesium titanate by an auto-igniting combustion technique and its structural, spectroscopic and dielectric properties. *Materials Research Bulletin*, v. 45, n. 7, p. 761–765, 2010.

- [152] JAIN, M. et al. Dielectric Properties and Leakage Current Characteristics of Sol-Gel Derived $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3:\text{MgTiO}_3$ Thin Film Composites. *Ferroelectrics Letters Section*, v. 30, n. 5–6, p. 99–107, 2003.
- [153] SURENDRAN, K. P. et al. Sol-Gel Synthesis of Low-Loss MgTiO_3 Thin Films by a Non-Methoxyethanol Route. *Chemistry of Materials*, v. 20, n. 13, p. 4260–4267, 2008.
- [154] WANG, L. et al. Fabrication of MgTiO_3 nanofibers by electrospinning and their photocatalytic water splitting activity. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, n. 41, p. 25882–25890, 2017.
- [155] FERRI, E. A. V. et al. Very Intense Distinct Blue and Red Photoluminescence Emission in MgTiO_3 Thin Films Prepared by the Polymeric Precursor Method: An Experimental and Theoretical Approach. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 29, p. 15557–15567, 2012.
- [156] FERRI, E. A. V. et al. Photoluminescence behavior in MgTiO_3 powders with vacancy/distorted clusters and octahedral tilting. *Materials Chemistry and Physics*, v. 117, n. 1, p. 192–198, 2009.
- [157] LV, L. et al. Inducing luminescent properties of Mn^{4+} in magnesium titanate systems: An experimental and theoretical approach. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 750, p. 543–553, 2018.
- [158] ZHANG, N. et al. Synthesis of pure phase $\text{Mg}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{O}_5$ and MgTiO_3 nanocrystals for photocatalytic hydrogen production. *Nano Research*, v. 9, n. 3, p. 726–734, 2016.
- [159] YANG, Q. et al. Microstructural damage of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ by high energy density plasma. *Acta Materialia*, v. 132, p. 479–490, 2017.
- [160] HUO, C. et al. Effect of Al_2O_3 addition on the ablation behavior of SiC-ZrC coated C/C composites. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 752, p. 489–504, 2018.

- [161] OLSZYNA, A. R. et al. Surface Modification of Al₂O₃-Cr Ceramic by Non-isothermal N₂ Plasma Treatment at Atmospheric Pressure. *Plasma Processes and Polymers*, v. 4, n. S1, p. S507–S511, 2007.
- [162] DAI, L. P. et al. XPS Study on Barium Strontium Titanate (BST) Thin Films Etching in SF₆/Ar Plasma. *Advanced Materials Research*, v. 415–417, p. 1964–1968, 2011.
- [163] QUAN, Z. et al. Etching characteristics and plasma-induced damage of Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO₃ thin films etched in CF₄/Ar/O₂ plasma. *Microelectronic Engineering*, v. 84, n. 4, p. 631–637, 2007.
- [164] WANG, C. et al. Effect of sulfur hexafluoride gas and post-annealing treatment for inductively coupled plasma etched barium titanate thin films. *Nanoscale Research Letters*, v. 9, n. 1, p. 496, 2014.
- [165] SANDOVAL CERON, Diego Mauricio. Desenvolvimento de um dilatômetro por micro-ondas e estudo da cinética de sinterização por método não isotérmico de materiais multiferroicos. 2015. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/20.500.14289/8670>
- [166] MOTA, R. P. et al. Surface analysis of alumina ceramic exposed to shock waves produced by plasma expander. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 591, n. 1, p. 012059, 2015.
- [167] MA, H. J. et al. Microstructural characterization and inductively coupled plasma-reactive ion etching resistance of Y₂O₃–Y₄Al₂O₉ composite under CF₄/Ar/O₂ mixed gas conditions. *Scientific Reports*, v. 14, n. 1, p. 7008, 2024.
- [168] OH, H.-M. et al. Remarkable plasma-resistance performance by nanocrystalline Y₂O₃-MgO composite ceramics for semiconductor industry applications. *Scientific Reports*, v. 11, n. 1, p. 10288, 2021.

- [169] UCHINO, K.; SADANAGA, E.; HIROSE, T. Dependence of the Crystal Structure on Particle Size in Barium Titanate. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 72, n. 8, p. 1555–1558, 1989.
- [170] ENPUKU, K.; MARUO, T.; MINOTANI, T. Effect of large dielectric constant of SrTiO₃ substrate on the characteristics of high T_c dc superconducting quantum interference device. *Journal of Applied Physics*, v. 80, n. 2, p. 1207–1213, 1996.
- [171] SOUTO-CASARES, J.; SPALDIN, N. A.; EDERER, C. Oxygen vacancies in strontium titanate: A DFT+DMFT study. *Physical Review Research*, v. 3, n. 2, p. 023027, 2021.
- [172] LI, H.-C. et al. Dielectric properties of SrTiO₃ thin films grown on various perovskite electrodes by pulsed laser deposition. *Materials Science and Engineering: B*, v. 56, n. 2–3, p. 218–222, 1998.
- [173] DE SOUSA E SILVA, R. L.; FRANCO, A. Effect of porosity on dielectric properties of ZnO ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 40, n. 4, p. 1307–1311, 2020.
- [174] DE SOUZA, R. A. The formation of equilibrium space-charge zones at grain boundaries in the perovskite oxide SrTiO₃. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 11, n. 43, p. 9939, 2009.
- [175] ZAHLER, M. P. et al. Reactive FAST/SPS sintering of strontium titanate as a tool for grain boundary engineering. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 43, n. 15, p. 6925–6933, 2023.
- [176] BERNARD, J. et al. MgTiO₃ for Cu base metal multilayer ceramic capacitors. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 24, n. 6, p. 1877–1881, 2004.
- [177] LEE, B. D. et al. Microwave dielectric properties of magnesium calcium titanate thin films. *Ceramics International*, v. 31, n. 1, p. 143–146, 2005.

- [178] SHIH, C. et al. Low-Loss Microwave Dielectric Material Based on Magnesium Titanate. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 93, n. 9, p. 2448–2451, 2010.
- [179] HUANG, C.-L.; WENG, M.-H. Improved high q value of MgTiO₃-CaTiO₃ microwave dielectric ceramics at low sintering temperature. *Materials Research Bulletin*, v. 36, n. 15, p. 2741–2750, 2001.
- [180] Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, Ceramic Tiles, and Glass Tiles. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2006. Disponível em: <<http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?C373-88R06>>
- [181] FERNANDEZ PERDOMO, C. P.; KIMINAMI, R. H. G.; GARCIA, D. Microwave assisted sintering of nanocrystalline PMN-PT/CoFe₂O₄ prepared by rapid one pot pechini synthesis: Dielectric and magnetoelectric characteristics. *Ceramics International*, v. 45, n. 6, p. 7906–7915, 2019.
- [182] CARDOSO, A. L. F. et al. Microwave synthesis of nanostructured high entropy spinel. *MATERIALS LETTERS*, v. 333, p. 133539, 2022.
- [183] KANG, S. J. L. *Sintering: densification, grain growth and microstructure*. Oxford, USA: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.
- [184] SWALIN, R. A. *Thermodynamics of Solids*. Weinheim, Germany: John Wiley & Sons, 1972.
- [185] VENKATACHALAM, V.; VAIDHYANATHAN, B.; BINNER, J. Synthesis of nanocrystalline barium titanate: Effect of microwave power on phase evolution. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 40, n. 12, p. 3974–3983, 2020.
- [186] LIU, F. et al. Atmospheric plasma VUV photon emission. *Plasma Sources Science and Technology*, v. 29, n. 6, p. 065001, 2020.
- [187] KLEIN-GUNNEWIEK, Rodolfo Foster. *Sinterização por micro-ondas em uma e em duas etapas de varistores à base de ZnO*. 2013. 255 f. Tese

(Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/20.500.14289/716>

- [188] SITKO, D. et al. Study of the Dielectric Properties of Europium Doped Barium Titanate Ceramics by an Impedance Spectroscopy. *Ferroelectrics*, v. 485, n. 1, p. 58–62, 2015.
- [189] KAZAOUI, S. et al. High frequency dielectric relaxation in BaTiO₃ derived materials. *Ferroelectrics*, v. 135, n. 1, p. 85–99, out. 1992.
- [190] MA, J.-P. et al. Microstructure, dielectric, and energy storage properties of BaTiO₃ ceramics prepared via cold sintering. *Ceramics International*, v. 44, n. 4, p. 4436–4441, 2018.
- [188] SITKO, D. et al. Study of the Dielectric Properties of Europium Doped Barium Titanate Ceramics by an Impedance Spectroscopy. *Ferroelectrics*, v. 485, n. 1, p. 58–62, 2015.
- [188] SITKO, D. et al. Study of the Dielectric Properties of Europium Doped Barium Titanate Ceramics by an Impedance Spectroscopy. *Ferroelectrics*, v. 485, n. 1, p. 58–62, 2015.