

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
CIÊNCIA DE MATERIAIS**

PAULO GEDEÃO MENDES

**ESTUDO DA CINÉTICA DE SINTERIZAÇÃO EM SISTEMAS
NANOPARTICULADOS DE SnO_2**

Ponta Grossa

2009

PAULO GEDEÃO MENDES

ESTUDO DA CINÉTICA DE SINTERIZAÇÃO EM SISTEMAS
NANOPARTICULADOS DE SnO₂

Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Mestrado em Engenharia e
Ciência de Materiais da Universidade
Estadual de Ponta Grossa, como requisito
parcial para a obtenção do título de MESTRE
EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS.

Orientador: Prof. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani

Coorientadora: Prof^ª Dr^ª Nora Díaz Mora

Agência Financiadora: PDTA/FPTI

Ponta Grossa

2009

Catálogo na Fonte Elaborada pelo Setor Tratamento da Informação BICEN/UEPG

M538 Mendes, Paulo Gedeão
Estudo da cinética de sinterização em sistemas nanoparticulados de SnO₂
/ Paulo Gedeão Mendes. Ponta Grossa, 2009.
72 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais – área de
Concetração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade
Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani

Coorientadora: Profa. Dra. Nora Díaz Mora

1. Hidrotermal. 2. Curva mestre de sinterização. 3. Dióxido de estanho. I.
Tebcherani, Sergio Mazurek. II. Mora, Nora Díaz. III. Universidade Estadual
de Ponta Grossa. Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais. IV. T.

CDD:620.14

TERMO DE APROVAÇÃO

PAULO GEDEÃO MENDES

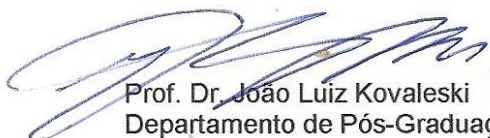
ESTUDO DA CINÉTICA DE SINTERIZAÇÃO EM SISTEMAS NANOPARTICULADOS DE SnO₂.

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:

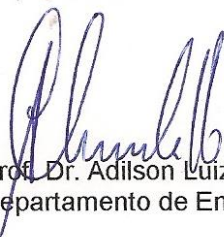
Orientador:



Prof. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani
Departamento de Química, UEPG/PR



Prof. Dr. João Luiz Kovaleski
Departamento de Pós-Graduação, UTFPR



Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto
Departamento de Engenharia de Materiais, UEPG/PR

Ponta Grossa, 21 de agosto de 2009.

Às mulheres da minha vida, Maria e Marcela.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani pela orientação, dedicação e paciência.

À Prof^a Dra. Nora Díaz Mora pela coorientação, apoio e colaboração.

Ao Prof. Dr. Sergio da Silva Cava pelo incentivo, atenção e disposição em sempre colaborar.

À Prof. Dra. Adriana Scotton Antonio Chinelatto e ao Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro pelas contribuições na qualificação.

Aos técnicos Dr. Milton Domingos Michel e Douglas Migliorini pelo pronto atendimento sempre que solicitados.

Ao amigo Mário Lúcio Moreira pela amizade e companheirismo nas horas de trabalho e discussão.

A todos do grupo Nano-Inova - UEPG pelo trabalho conjunto.

Aos amigos e companheiros de mestrado Marcia Bär e Thiago Sequinel pela cooperação em várias disciplinas e companheirismo no laboratório e fora dele.

A todo o corpo docente do Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais que sempre estiveram prontos a atender.

A todos os amigos e companheiros que de uma forma ou outra colaboraram comigo durante todo o tempo.

À minha mãe Maria que me guiou até aqui e à minha irmã Carol que sempre me apoiou.

À minha esposa Marcela que me incentivou, me compreendeu e me deu suporte emocional em todas as horas.

Em nome do Prof. Dr. Elson Longo, agradecimento a todo Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica da Universidade Federal de São Carlos (LIEC-UFSCar) pelas caracterizações e síntese de materiais.

E agradeço especialmente ao Programa de Desenvolvimento Tecnológico Avançado da Fundação Parque Tecnológico de Itaipu (PDTA/FPTI) pelo apoio financeiro concedido.

“As coisas mais maravilhosas que podemos experimentar são as misteriosas. Elas são a origem de toda verdadeira arte e ciência. Aquele para quem essa sensação é estranha, que não mais consegue parar para admirar e extasiar-se, é como se estivesse morto: seus olhos estão fechados.”

(Albert Einstein)

RESUMO

Vários são os métodos de síntese dos materiais cerâmicos. Conforme o método de síntese utilizado para preparar materiais óxidos, diferentes serão suas propriedades morfológicas e microestruturais. Este trabalho consistiu em estudar o dióxido de estanho dopado com óxido de cobalto a partir da síntese de hidrotermalização assistida por micro-ondas (HTMW) e os resultados foram comparados aos da síntese via método Pechini. Pós sintetizados via HTMW apresentaram tamanho de partículas da ordem de 5 nm enquanto via Pechini em torno de cinco vezes maior. Além da caracterização desses materiais na forma de pó, o material foi compactado e sinterizado em dilatômetro. A sinterização a partir de diferentes taxas de aquecimento constante tornou possível o cálculo da energia global aparente de sinterização a partir do modelo da curva mestre de sinterização. O material sintetizado via HTMW apresentou energia global aparente de sinterização menor que o sintetizado via Pechini, na mesma proporção de suas diferenças de tamanho. Assim com este trabalho conclui-se que o processo de sinterização e a saturação de dopantes são fortemente influenciados pelo tamanho de partícula do pó de partida.

Palavras-chave: Hidrotermal. Curva mestre de sinterização. Dióxido de estanho.

ABSTRACT

Several synthesis methods exist for ceramic materials. According to the method of synthesis used to prepare oxide materials different morphologic and microstructural properties can be obtained. This work consisted of studying the Co-doped tin dioxide powders synthesized by microwave-assisted hydrothermal synthesis (MAHS) and the results were compared to powders synthesized by Pechini method. Powders synthesized by MAHS presented size of particles in the order of 5 nm while the size of particles obtained by Pechini was about five times greater. Besides the characterization of those materials in the powder form, the material was compacted and sintered. Sintering at different constant heating rates of constant heating allowed the calculation of the apparent global energy of sintering using the master sintering curve model. The material synthesized by MAHS presented a smaller apparent global energy of sintering than that obtained by Pechini route, and in the same proportion of their size differences. The results of this work lead to the conclusion that the sintering process and the saturation of dopants are strongly influenced by the particle size of starting powders.

Keywords: Hydrothermal. Master sintering curve. Tin dioxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Indicação dos estágios de sinterização de um material através de sua curva de retração linear de acordo com a temperatura (TEBCHERANI, 2003).....	21
Figura 4.1:	Algoritmo para correção dos valores de θ e determinação da diferença dos mínimos residuais.....	33
Figura 5.1.	Histograma da distribuição granulométrica do sistema SnO_2 dopado com 1,6 % em mol de Co_3O_4 , quando preparado via método (a) Pechini e (b) HTMW.....	37
Figura 5.2.	Difratogramas de difração de raios X das amostras obtidas através do método (a) HTMW e (b) Pechini.....	40
Figura 5.3.	Curvas de TG/DTA das amostras obtidas através do método (a) HTMW e (b) Pechini.....	41
Figura 5.4.	Micrografias eletrônicas de varredura para (a) amostra Pechini e (b) amostra HTMW.....	43
Figura 5.5.	Micrografia por MET do sistema de dióxido de estanho dopado com cobalto.....	45
Figura 5.6.	Micrografia por MET a partir da ampliação da região da micrografia apresentada na Figura 5.5.	46
Figura 5.7.	Micrografia por MET do sistema de dióxido de estanho via método de síntese HTMW.....	47
Figura 5.8.	Gráfico da porcentagem de densificação para amostras sinterizadas em dilatômetro.	48
Figura 5.9.	Curvas de dilatométrica: (a) amostras sintetizadas via Pechini com taxa de aquecimento de 5 °C por minuto e em (b) com taxa de aquecimento de 10 °C por minuto; (c) amostras sintetizadas via HTMW com taxa de aquecimento de 5 °C por minuto e em (d) com taxa de aquecimento de 10 °C por minuto.	49
Figura 5.10.	Curvas dilatométricas de SnO_2 via (a) Pechini e (b) HTMW.	52
Figura 5.11.	Comparativo entre as curvas dilatométricas de amostras sinterizadas sob mesma taxa de aquecimento: (a) 5 °C por minuto e (b) 10 °C por minuto.	54
Figura 5.12.	Micrografias por MEV com elétrons retroespalhados para sinterizados de SnO_2 , com taxa de aquecimento constante de (a) 5 °C/min e (b) 10 °C/min , via Pechini contendo 0,8 % em mol de Co_3O_4	56
Figura 5.13.	Micrografias por MEV com elétrons retroespalhados para sinterizados de SnO_2 , com taxa de aquecimento constante de 5 °C/min, via Pechini contendo a % em mol de Co_3O_4 : (a) 0,4; (b) 0,8; (c) 1,6 %.	57

Figura 5.14. Micrografias por MEV com elétrons retroespalhados para sinterizados de SnO_2 , com taxa de aquecimento constante de $5\text{ }^\circ\text{C/min}$, via HTMW contendo a % em mol de Co_3O_4 : (a) 0,4; (b) 0,8; (c) 1,6 %.	59
Figura 5.15. Gráfico do tamanho médio de grãos obtido pelo método dos interceptos para os sistemas de SnO_2	61
Figura 5.16. Energia aparente de ativação do SnO_2 em função da concentração de Co_3O_4 para o óxido sintetizado por (a) Pechini e (b) HTMW.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 Área de superfície específica e tamanho de partícula calculado para os dois métodos de síntese.....	36
Tabela 5.2. Fluorescência de raios X para os dois métodos de síntese.	39
Tabela 5.3. Densidade por picnometria de hélio para os dois métodos de síntese.....	39
Tabela 5.4. Tamanho médio de cristalito determinado a partir da equação de Scherrer para os dois métodos de síntese no sistema 98,4 %Mol SnO ₂ – 1,6 %Mol Co ₃ O ₄	40

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	OBJETIVOS	14
3	REVISÃO DE LITERATURA.....	15
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
4.1	PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS	25
4.1.1	Obtenção de óxidos na forma de pós pelo método de Pechini.....	25
4.1.2	Obtenção de óxidos na forma de pós através de hidrotermalização assistida por micro-ondas.....	26
4.2	CONFORMAÇÃO.....	27
4.3	PRENSAGEM	27
4.4	PREPARAÇÃO DAS SUPERFÍCIES	27
4.4.1	Lixamento e polimento das amostras.....	27
4.4.2	Tratamento térmico	27
4.5	CARACTERIZAÇÃO	28
4.5.1	Caracterização Microestrutural	28
4.5.1.1	Área superficial específica	28
4.5.1.2	Distribuição do tamanho médio de partículas	28
4.5.1.3	Fluorescência de raios X.....	29
4.5.1.4	Determinação da densidade aparente	29
4.5.1.5	Difratometria de raios X	29
4.5.1.6	Microscopia eletrônica de transmissão	29
4.5.1.7	Termogravimetria	30
4.5.1.8	Dilatometria	30
4.5.1.9	Microscopia eletrônica de varredura	30
4.5.1.10	Método dos interceptos lineares.....	30
4.6	AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE SINTERIZAÇÃO	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	36

6	CONCLUSÕES.....	64
7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	65
	REFERÊNCIAS.....	66

1 INTRODUÇÃO

Matérias-primas produzidas em escalas nanométricas possuem propriedades diferentes das convencionais. Isto se dá devido à alta energia de superfície, consequência do pequeno tamanho das partículas, capaz de gerar o chamado efeito quântico. A nanotecnologia tem sido uma ferramenta para geração de tecnologias inovadoras quando aplicadas nas áreas como, óptica, eletrônica e de sensores (ALIVISATOS, 1996; MACIEL, 2003).

Ainda existe ainda na literatura científica uma lacuna muito grande nas informações das propriedades das cerâmicas preparadas a partir de compostos nanoestruturados. A sinterização, que é o processo de retração linear que pode ou não ser acompanhado de densificação, por exemplo, é um dos processos que deve variar de acordo com o tamanho de partícula originário ao processo. Isto porque, o aumento da área superficial e, portanto a energia livre conduz a redução na força motriz do processo (KANG, 2005).

Atualmente é possível se investigar o comportamento energético de todo o processo de sinterização através da “curva mestre de sinterização”. Este modelo permite determinar a energia global aparente de sinterização (SU, 1996).

Como a forma de síntese influencia a morfologia da amostra, a proposta deste trabalho consistiu no estudo comparativo a partir da síntese de sistema óxido varistor de SnO_2 dopado com até 1,6 % em mol de Co_3O_4 a partir dos métodos Pechini e hidrotermalização assistida por micro-ondas (HTMW).

Após síntese, investigou-se área superficial específica, tamanho médio de partículas, fluorescência de raios X, difratometria de raios X e microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão.

O sistema foi sinterizado em dilatômetro e a caracterização microestrutural foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura.

A partir dos resultados dilatométricos investigou-se a cinética de sinterização com aplicação do modelo denominado curva mestre de sinterização.

2 OBJETIVOS

Objetivo geral:

Investigar a cinética de sinterização do SnO_2 , dopado com cobalto quando obtido via método Pechini e Hidrotermalização assistida por micro-ondas (HTMW).

Objetivos específicos:

Sintetizar sistemas óxidos convencionais, pelo método de Pechinni e, nanoestruturados, através de hidrotermalização assistida por micro-ondas.

Caracterizar os óxidos na forma de pó quanto à composição, morfologia e pureza.

Sinterizar os sistemas óxidos sintetizados variando a taxa constante de aquecimento.

Comparar os produtos dos diferentes métodos de síntese utilizados.

Caracterizar morfologicamente os compactos sinterizados.

Determinar a energia global aparente de sinterização para os compactos sinterizados.

3 REVISÃO DE LITERATURA

Define-se como materiais nanoestruturados, aqueles constituídos por partículas que possuem ao menos uma das dimensões menor que 100 nm. Devido a esse pequeno tamanho, possuem uma grande área de superfície atômica e uma alta relação superfície/volume. Isto faz aumentar a energia de superfície quando comparado com materiais de tamanho convencionais. A alta relação superfície/volume, juntamente com o seu tamanho, proporciona propriedades diferentes a esses materiais quando comparados com convencionais (EDELSTEIN, 1996; EL-SHALL, 1996; ICHINOSE, 1992; MACIEL, 2003). Exemplo disto são os materiais magnéticos que exibem propriedades tamanho-dependentes podendo variar de ferromagnéticos a paramagnéticos e destes para superparamagnéticos. Esta variação pode ser devida ao decréscimo do tamanho de cristalito pela alteração no sistema nanoparticulado confinado. (ALIVISATOS, 1996; GOLDSTEIN, 1992).

As partículas nanoestruturadas podem ser essencialmente preparadas por três métodos diferentes: atrito mecânico, método da fase líquida ou método de fase gasosa. Conforme a rota de obtenção haverá diferenças nos produtos finais.

No atrito mecânico, o material será reduzido de tamanho por processo de cominuição (normalmente moagem por alta energia) (SURYANARAYANA, 2001). Esta é uma técnica simples e barata, porém, os equipamentos produzem partículas com uma distribuição diferenciada de tamanho e o material é freqüente contaminado pelo efeito da moagem, devido a contaminação do recipiente (KOMARNENI, 2003; STAMBAUGH, 1982).

Nos métodos de fase líquida, existem quantidades bem definidas de uma mistura de soluções iônicas. As condições de temperatura e pressão são rigorosamente controladas para promover a formação de combinações insolúveis que precipitam fora da solução o que é viável para processar alguns tipos de nanopartículas, como óxidos e sulfetos. Para produzir um pó seco, o precipitado é filtrado e/ou utiliza-se à técnica de *spray-dry*. Com este método, pode-se fabricar uma variedade grande de combinações, porém, certos equipamentos desprendem moléculas, solventes e o rendimento é muito baixo (EDELSTEIN, 1996; ICHINOSE, 1992; PITKETHLY, 2003; TJONG, 2004).

As partículas podem também ser produzidas por método de aerossol. Este

método pode ser dividido em rota da partícula obtida pelo gás ou rota da partícula obtida por líquido/sólido. A versatilidade deste método consiste na possibilidade de se produzir um único material, bem como materiais multicomponentes com dopagem bastante controlada. A composição química das partículas é homogênea. Esta técnica é complexa, visto que, muitos fenômenos físicos e químicos diferentes (por exemplo, evaporação dos reagentes, solventes, e reações químicas secundárias) podem acontecer simultaneamente (GURAV, 1993; KODAS, 1999).

A obtenção de partícula através do método gasoso é comumente utilizada quando as partículas nanoestruturadas forem produzidas por métodos de aerossol. Neste método as partículas se formam por nucleação de um vapor supersaturado. A supersaturação pode ser alcançada por processo físico, como esfriar um vapor quente ou por reações químicas de precursores gasosos que resultam na formação da espécie por condensação. Desta forma, é possível produzir partículas sólidas esféricas ou quase esféricas com distribuição de tamanho homogêneo. Podem ainda ser produzidas partículas muito pequenas em escala nanométrica onde o produto final é freqüentemente de altíssima pureza. As taxas de produção são baixas e algumas ligações de materiais multicomponentes são de difícil obtenção. É comum também que os reagentes e os subprodutos sejam altamente perigosos (PITKETHLY, 2003; TJONG, 2004).

Analisando a literatura verifica-se que apesar das várias técnicas de síntese, existe ainda na nanociência uma dificuldade de obtenção de materiais nanoestruturados em grande escala e, quando essas são obtidas em quantidade satisfatória, questiona-se o grau de pureza e homogeneidade na distribuição de tamanho dessas partículas de escala nanométrica.

O método hidrotermal é aquele, no qual, um fluido aquoso aquecido, combinado ou não com outras fases fluidas geralmente no estado supercrítico (alta pressão e alta temperatura), se torna fortemente reativo para as fases sólidas. É um método bastante versátil para a síntese de materiais nanoestruturados e foi bem adaptado para aplicações comerciais na síntese de monocristais e pós finos (BARRER, 1982; KALOUSEK, 1954; KOMARNENI, 1998; KOMARNENI, 1999; KOMARNENI, 2003; LAUDISE, 1962;). Embora reações de síntese possam ser realizadas em uma faixa de temperatura de 100°C a 1000°C e sujeitas a pressão que podem variar de uma a dezenas de atmosferas, a maioria das experiências de hidrotermalização são concebidas abaixo da temperatura supercrítica de água, que

é de 374°C. Em condições hidrotermais, a solução de reação desenvolve uma constante dielétrica anômala, atingindo densidade e força iônica que não pode ser alcançada na pressão e na temperatura ambientes (TOMITA, 2008). As reações podem ser realizadas em água ou em qualquer outro solvente sendo chamado de processo solvothermal, quando na presença de outros solventes.

Através do processo hidrotermal convencional (HC) é possível sintetizar óxidos nanoestruturados (KOMARNENI 1994, KOMARNENI 1996), com algumas vantagens listadas a seguir:

- (a) A elevação da temperatura, por menor que seja, resulta num grande aumento da cinética de reação,
- (b) É comum a formação de novos produtos metaestáveis.
- (c) Geralmente, tem-se como resultado da síntese a formação de espécies puras.
- (d) Existe uma elevada homogeneidade morfológica nos produtos obtidos.
- (e) Por se tratar de sistema fechado, evita-se o risco de contaminação e também de poluição.
- (g) Reduz o uso de reagentes e proporciona o reaproveitamento.

Embora o HC seja muito versátil, tem-se como uma das principais desvantagens o mecanismo dominante. Normalmente os referidos mecanismos estão associados à cinética lenta independente da temperatura adotada.

Visando-se elevar a cinética de cristalização, pode-se introduzir campos de micro-ondas, elétrico ou ainda campos ultrassônicos no sistema de hidrotermal sendo estas combinações chamadas de hidrotermalização assistida por micro-ondas (HTMW) (KOMARNENI, 1992), hidrotermalização eletroquímica (YOO, 1990, YOSHIMURA, 1989) e hidrotermalização ultrasônica (WANG, 2000), respectivamente.

O processo hidrotermal é propenso à combinação com irradiação de micro-ondas, se tornando, um processo de hidrotermalização assistida por microondas, (BALDASSARI, 2005; KOMARNENI, 1992; KOMARNENI, 1993). O princípio básico desse processo é a conversão de energia eletromagnética em térmica.

Em soluções homogêneas, dois mecanismos são responsáveis pela absorção de micro-ondas: a condução iônica e a rotação dos momentos de dipolo das moléculas de água. Em sistemas heterogêneos compostos de fases que diferem claramente em permissividade elétrica, o campo elétrico não-homogêneo pode

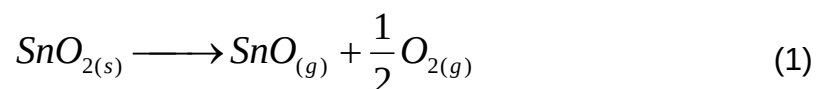
provocar super-aquecimento local, prejudicando em particular, algumas zonas do sistema (KATSUKI, 2001; MAKSIMOV, 2007). O processo HTMW tem se mostrado superior à técnica HC em alguns aspectos. São eles:

- (a) O aquecimento rápido até a temperatura de tratamento.
- (b) A cinética de cristalização extremamente rápida, em torno de uma a duas ordens de grandeza, comparado ao processo HC.
- (c) A formação de novas fases.
- (d) O menor consumo de energia (KOMARNENI, 1995; KOMARNENI, 1996).

Existe na literatura descrição da síntese de dióxido de estanho (SnO_2) a partir da técnica de HTMW (DONG, 2008, LI 2005). Jouhannaud e colaboradores (2008), conseguiram produzir SnO_2 , utilizando cloreto de estanho (IV) e ácido clorídrico em água, e obtiveram partículas cristalinas com tamanho em torno de 5 nanômetros, com tempos de síntese de 60 e 120 segundos.

Ainda não se conhece totalmente a cinética de formação das partículas durante a síntese, e muitos estudos ainda são necessários para se identificar completamente a influência de variáveis como tempo, temperatura e composição do óxido cerâmico produzido com HTMW.

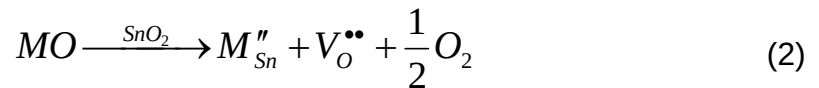
O óxido de estanho, SnO_2 é um semicondutor do tipo n que cristaliza na estrutura do rutilo (tetragonal) e devido à natureza das ligações altamente covalentes, apresentando propriedades únicas tais como, adsorção seletiva de gases resistência à corrosão química. Em seu estado puro quando sinterizado apresenta pouca ou nenhuma densificação (CHIANG, 1997; FAYAT, 2003; YAMAZOE, 1979) em razão de mecanismos de sinterização tipo evaporação-condensação (equação 1) que favorece a coalescência, o crescimento dos grãos e de poros, devido ao mecanismo não densificante predominante no transporte de massa. Apresenta, dessa forma, aplicação de grande importância em sensores de gases, em virtude da grande área superficial resultante de sua baixa sinterabilidade.



A fim de promover a densificação do SnO_2 , são adicionados dopantes o que possibilita sua utilização na forma de cerâmica densa em aplicativos como varistores eletrodos para fornos de vidro e componentes eletro-eletrônicos (BRANKOVIĆ, 2005;

BUENO, 2000; OLIVEIRA, 2003; PIANARO, 1995; SANTOS, 2006; WANG, W. X.; 2003).

Os óxidos metálicos com forma geral MO, com íons metálicos de valência +2, podem substituir os íons estanho na rede cristalina promovendo defeitos extrínsecos e a formação de solução sólida (BUENO, 2000) segundo a equação 2.

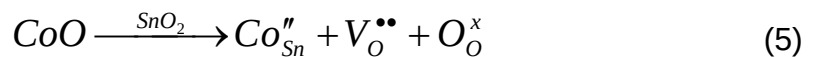


Pode-se observar que a cada íon (M^{+2}) em solução sólida ocorre a formação de vacâncias de oxigênios, o que possibilita a difusão através da rede de SnO_2 , e conseqüentemente a densificação.

Estudos mostram que óxidos de cobalto como o CoO (BUENO, 2000; METZ, 2008; PIANARO, 1999), Co_2O_3 (WANG, W. X.; 2003) e Co_3O_4 (PARRA, 2005) são eficientes densificantes na sinterização do SnO_2 . A adição destes favorece o processo de difusão de oxigênio nos contornos de grão, ao dar origem a vacâncias, preferencialmente na superfície dos grãos de SnO_2 , o que promove a densificação. Para a dopagem com Co_3O_4 as seguintes reações são possíveis:



Através da substituição do íon Sn^{+4} pelos íons Co^{+2} e de acordo com a equação 5, forma-se uma solução sólida (PIANARO, 1999; WANG, J. F.; 2005; WANG, W. X.; 2003).



Outros agentes densificantes como ZnO (LIU, 2009), Ni_2O_3 (WANG, J. F.; 2003) e Li_2O (Li, 2002), tem sido também estudados para o controle da difusão superficial nos contornos de grão que sofrem influência de defeitos superficiais nos quais os defeitos agem como aceitadores, originando vacâncias de oxigênio na matriz de SnO_2 .

A sinterização é o processo através do qual um compacto de pó poroso é

transformado em um material denso por meio da aplicação de calor. Este procedimento é usual desde a época em que o homem iniciou a fabricação de vasos de argila. Apesar disso, a teoria e a modelagem do processo não começaram antes do meio da década de 1940. Isto se deve principalmente ao fato de que as aplicações do processo à cerâmica convencional, não necessitavam de um aprofundamento científico. Contudo, assim que se percebeu que as cerâmicas eram materiais que resistiam bem ao calor e à corrosão, sua aplicação tecnológica cresceu. A necessidade de aumentar o controle sobre o processo de produção motivou o interesse no entendimento do processo de sinterização (KANG, 2005).

A sinterização pode ocorrer com a presença ou não de fase líquida. Sendo chamada de sinterização via fase líquida quando na presença desta e sinterização via estado sólido quando na ausência (BARSOUM, 1997). Neste trabalho o processo de sinterização é via estado sólido e, portanto, com o intuito de facilitar o entendimento será chamado somente de sinterização.

O princípio de qualquer tratamento teórico que envolva os estudos cinéticos de sinterização tem como finalidade determinar os mecanismos de transporte de massa, identificando os parâmetros que influenciam no processo. Comumente o processo de sinterização é dividido em três estágios:

- (a) Estágio inicial, onde as partículas formam contatos de pescoços entre elas.
- (b) Estágio intermediário, onde uma rede aberta de poros se mantém.
- (c) Estágio final, onde os poros são isolados uns dos outros (LEVINSON, 1986).

O estágio inicial da sinterização envolve a formação de pescoços com pouco crescimento de grão e uma significativa redução na área específica de superfície e na porosidade. Este estágio avança até o ponto onde os pescoços interferem uns com os outros, isto é, até o ponto onde o ângulo diedral de equilíbrio é atingido. Somente influencia nas primeiras parcelas da retração linear.

Durante o estágio intermediário os poros se mantêm interconectados. Aqui a densidade do material aumenta drasticamente, mas a sinterização é atrapalhada pelo processo adicional de crescimento de grão.

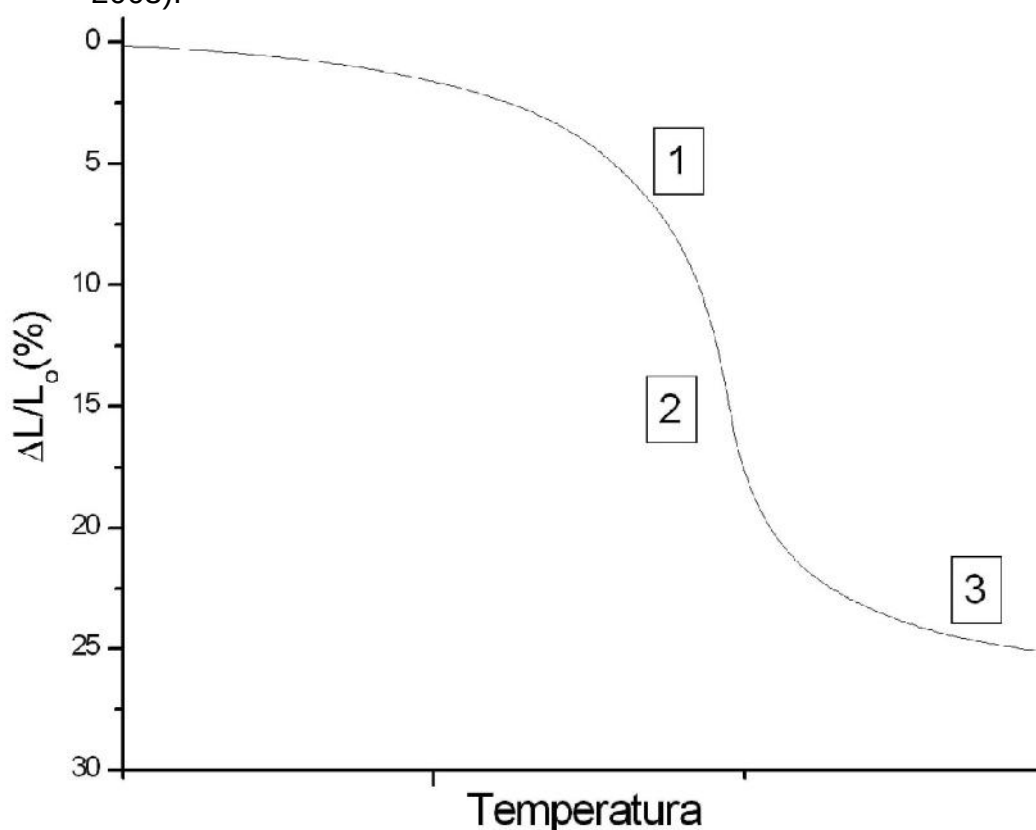
O estágio final de sinterização começa quando as redes (canais) de poros começam a se desmanchar e os poros se tornam isolados. Isto comumente começa quando a densidade do compacto atinge cerca de 90% de sua densidade teórica.

Neste estágio a taxa de densificação decresce rapidamente (TEBCHERANI, 2003).

Apesar dos estágios da sinterização estar claramente definidos, no compacto real, onde existem regiões com diferentes densidades de empacotamento, a separação dos estágios não é tão clara, pois os vários estágios podem ocorrer simultaneamente. (CHIANG,1997; KANG, 2005)

Portanto, uma boa forma de acompanhar o processo é associar os estágios de sinterização às curvas que expressam retração linear em função de tempo/temperatura, produzida em uma análise dilatométrica. O gráfico da figura 1 representa a curva de retração linear $\frac{\Delta L}{L_0}$ até a densidade teórica, durante o processo de sinterização onde se identificam os estágios.

Figura 3.1 Indicação dos estágios de sinterização de um material através de sua curva de retração linear de acordo com a temperatura (TEBCHERANI, 2003).



Fonte: o autor.

Assim, na Figura 3.1, identifica-se a fase inicial de sinterização (1) até 10 % passando pela fase intermediária (2) de 10 % até 22 % aproximadamente e

terminando na fase final de sinterização (3), que compreende de 22 % até 25 % da retração linear.

A força motriz para a sinterização vem da redução da energia livre do sistema pela troca de interfaces sólido-vapor por interfaces sólido-sólido. A curvatura dos pescoços das partículas gera uma tensão no contorno de grão, que produz um gradiente de potencial químico causando fluxo de material do contorno de grão para o pescoço.

Os mecanismos de transporte da sinterização podem ser separados em duas categorias, densificantes e não-densificantes. Fluxo viscoso, difusão por contorno de grão e difusão por volume são processos que irão causar um decréscimo geral no volume da amostra ou, especificamente para um sistema de duas partículas, os centros das partículas se aproximam. Eles provocam alteração na microestrutura que por consequência irá afetar densificação subsequente. Enquanto a difusão pela superfície e a evaporação–condensação são não-densificantes. Em princípio, a microestrutura no processo de sinterização pode ser manipulada através da escolha do tratamento térmico apropriado; porém, na prática, a utilidade desses mapas se provou limitada visto que são derivadas de modelos restritos geometricamente (KANG, 2005).

Estudos de microestruturas indicam que durante a sinterização o aumento de densidade do compacto é quase sempre acompanhado do aumento no tamanho de grão e no tamanho dos poros. Alguns poros têm tendência em fechar longe dos contornos de grão. Com isto, ficam isolados no interior dos grãos de onde raramente são removidos e impedem o compacto de atingir o estado de densidade total.

Uma das primeiras contribuições rigorosas para desenvolver a teoria da sinterização foi feita por Frenkel (1945). Ele assumiu que corpos cristalinos podem se aproximar um dos outros através do fluxo viscoso na influência de suas tensões superficiais, e derivou uma equação para a coalescência de duas partículas líquidas. Mais tarde Kuczynski (1950, 1949a, 1949b) fez uma série de experimentos medindo a taxa de crescimento de pescoços entre esferas e blocos metálicos. Sinterizando as esferas e os blocos em diferentes temperaturas para vários tempos, e então polindo e examinando a secção reta para medir a geometria local, ele identificou o mecanismo para sinterização.

Herring, em 1950, (COBLE, 1984) derivou as “leis de escalonamento” que identificou vários mecanismos para sinterização. Assumindo que o tamanho é a

única variável entre dois sistemas durante uma sinterização isotérmica, através da medição do tempo necessário para dois sistemas de pós com distribuição estreita crescerem na mesma proporção, o mecanismo em princípio pode ser determinado. Na prática isto provou ser difícil, desde que para pós de diferentes tamanhos, a contaminação e a orientação podem variar de forma significativa.

Muitos outros trabalhos seguiram na tentativa de identificar vários mecanismos e/ou energias de ativação de sinterização. Um estudo para o estágio inicial de sinterização de acordo com os mecanismos de transporte de massa foi proposto por Kingery (1955). Bacmann e Cizeron (1968) e também Young (1970) desenvolveram modelos a fim de investigar o estágio inicial de sinterização para compactos com partículas esféricas. Cutler (1969) contribuiu com modelo de sinterização sob taxa constante de aquecimento para pós vítreos. É interessante citar ainda a contribuição de Woolfrey e Bannister (1972), no estudo do estágio inicial da sinterização para taxa de aquecimento constante. Ashby (1974) desenvolveu diagramas de sinterização a partir do modelo de duas esferas e mostrou os vários mecanismos envolvidos no processo que dominavam a taxa de crescimento de pescoços, de acordo com a temperatura, tamanho de partícula e de pescoço para determinado material.

O problema básico na modelagem do processo de sinterização é conseguir uma grande precisão sem restringir o número de parâmetros, se tornando complicado descrever um compacto real que tem muitas variáveis. Alguns investigadores tentaram determinar o mecanismo para sinterização comparando dados com modelos conhecidos. Contudo, em dado experimento é difícil isolar um único mecanismo, medir e quantificar a geometria local e os parâmetros (tamanho de partícula, porosidade e curvaturas, ângulo diedral, energia de superfície e de contorno de grão).

A solução para este problema (muitos parâmetros) foi proposta por Su e Johnson (1996) no modelo da Curva Mestre de Sinterização. Fazendo a conversão da taxa de retração linear em taxa de densificação, Su e Johnson obtiveram a seguinte expressão:

$$\Phi(r) = \Theta(t, T(t)) \quad (6)$$

em que, a função $\Phi(r)$, representa os parâmetros intrínsecos definida por:

$$\Phi(r) = \frac{k_B}{g \Omega_a D_0} \int_{r_0}^r \frac{G(r)^n}{3r\Gamma(r)} dr \quad (7)$$

e a função $\Theta(t, T)$, representa os parâmetros cinéticos de sinterização, definida por:

$$\Theta(t, T) = \int_0^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt \quad (8)$$

em que r é a densidade relativa, k_B é a constante de Boltzmann, g é energia superficial, Ω_a o volume atômico, G é o tamanho médio de grão, n é um parâmetro constante que define o mecanismo de sinterização, Q é a energia aparente de ativação durante todo processo de sinterização, t é o tempo, T é a temperatura, D_0 é a constante do coeficiente de difusão definido por $D_0=(D_V)_0$ para difusão pelo retículo cristalino e $D_0=(dD_b)_0$ para difusão por contorno de grão, Γ é um parâmetro de escala função apenas da densidade e dos mecanismos dominantes na densificação (difusão por contorno de grão Γ_B ou difusão pelo retículo cristalino Γ_V).

O modelo descrito por Su e Johnson tem vantagens sobre os demais, pois dele é possível determinar a energia de ativação aparente de sinterização independentemente dos mecanismos envolvidos no processo durante todo estágio de sinterização. A aplicabilidade deste modelo foi confirmada por Tebcherani (2001), para amostras de SnO_2 , dopadas com manganês. E mais recentemente aplicada a estudos em TiO_2 (LI, 2008), que possui a mesma estrutura do dióxido de estanho. Porém, verifica-se na literatura que este modelo é pouco aplicado em razão de transformar matematicamente os resultados experimentais para aplicação direta ao modelo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para se atingir os objetivos propostos neste trabalho aplicaram-se as metodologias descritas a seguir.

4.1 PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS

4.1.1 Obtenção de óxidos na forma de pós pelo método de Pechini.

O SnO_2 foi preparado por rota química convencional utilizando o método Pechini. Este método consiste na formação de um quelato entre cátions metálicos (dissolvidos com sais em solução aquosa) com ácido carboxílico (normalmente ácido cítrico).

Para tanto se misturou cloreto de estanho II dihidratado 0,5 mol/l (SYNTH) e ácido cítrico 0,25 mol/l (QUIMIX). A esta mistura foi adicionado, cuidadosamente, hidróxido de amônio 2,0 mol/l (SYNTH), até que se atingisse um pH igual a 4 para a solução, onde ocorre o surgimento de um precipitado branco de citrato de estanho.

A fim de eliminar íons cloreto presentes na solução, foi feita a lavagem do citrato de estanho com água destilada por várias vezes. Para verificação da eliminação completa dos íons cloretos presentes na solução, fizeram-se testes utilizando solução de nitrato de prata 0,25 mol/l (CRQ), que foi adicionada sobre o filtrado, após decantação do citrato, tendo como produto o surgimento de um precipitado branco característico do cloreto de prata.

Quando comprovada a eliminação de todo cloreto, com teste negativo para o cloreto de prata nos filtrados, seguiu-se a preparação da solução Pechini.

Ao citrato de estanho, misturou-se estequiometricamente a 1 parte de íon metálico: 3 partes de ácido cítrico: 6 partes de etilenoglicol (BIOTEC), sob agitação e aquecimento entre 80 e 100 °C até a obtenção de uma solução clara (CAVA, 2007, TEBCHERANI, 2007).

Com a intenção de se obter um óxido de estanho dopado, a esta solução adicionou-se quantidades específicas de acetato de cobalto (CARLO-ELBA) para concentrações de 0,4; 0,8 e 1,6 % Molar de Co_3O_4 . As soluções já dopadas nas quantidades citadas foram então aquecidas em placa de aquecimento com agitação

para eliminação da água utilizada na diluição do acetato de cobalto. Após isso a agitação foi desligada e o aquecimento mantido a fim de atingir a polimerização. A resina sólida foi tratada a 450 °C por 2 horas em forno tipo mufla (EDG 7000).

Após esse processo os pós já triturados em grau de ágata foram tratados a 500 °C por 48 horas em forno tubular com fluxo de ar constante buscando a estabilização do óxido e homogeneização ao tamanho médio de grãos do material.

4.1.2 Obtenção de óxidos na forma de pós através de hidrotermalização assistida por micro-ondas

Para a produção de pós de dióxido de estanho através de HTMW partiu-se de uma solução de cloreto de estanho IV 0,3 mol/l (ALDRICH). Um frasco de teflon de 100 ml foi preenchido com 90% de seu volume por soluções de cloreto de estanho IV 0,3 mol/l, separadamente dopadas com quantidades estequiométricas de cloreto de cobalto II (MERCK), a fim de se obter concentrações de 0,4; 0,8 e 1,6 % molar de Co_3O_4 , ou seja, as mesmas condições de sistemas óxidos obtidos via método Pechini, previamente descrito.

Em seguida, o frasco foi colocado na célula hidrotermal, hermeticamente selada, contendo aparato necessário à medição de pressão e temperatura da solução.

A célula foi acoplada ao sistema de micro-ondas modificado com frequência constante de 2,54 GHz. O sistema foi aquecido a 160 °C, com taxa constante de aquecimento de cerca de 20 °C por minuto e, mantido por uma hora.

Este aquecimento fez com que a pressão atingisse 5 a 6 atmosferas no interior da célula. Após isso, o sistema sofreu resfriamento nas condições ambientes.

Após abertura do sistema, retirou-se o produto da síntese do interior do frasco, onde foi lavado com água destilada por método de decantação, para a eliminação do cloreto. A eliminação do cloreto, também foi comprovada com teste de solução de nitrato de prata como no processo Pechini. Após a eliminação do cloreto o precipitado resultante, foi seco em estufa a 100 °C durante 8 horas. Em seguida, o material foi triturado em grau de ágata para desaglomeração do pó.

4.2 CONFORMAÇÃO

Os sistemas óxidos na forma de pó, tanto para o método de síntese Pechini, como para o método HTMW, foram conformados em molde de aço resultando em compactos cilíndricos com 10 mm de diâmetro e 5 mm de altura aproximadamente.

4.3 PRENSAGEM

As amostras foram previamente compactadas através de prensagem uniaxial até pressão de 15 MPa. Estes compactos foram encapsulados em invólucro de látex embalados a vácuo e seguiram a uma prensagem isostática em 210 MPa, até se atingir a densidade à verde de 60 % da densidade teórica.

4.4 PREPARAÇÃO DAS SUPERFÍCIES

4.4.1 Lixamento e polimento das amostras

Para caracterização micro-estrutural as amostras sinterizadas foram cortadas ao meio em serra com disco de diamante (ISOMET – BUEHLER) e embutidas resina acrílica (AROTEC). As amostras foram lixadas em politriz (AROTEC APL – 4) utilizando-se lixas com granas que vão desde 100 até 2500. Após, foi feito o polimento utilizando caneta ortodôntica (BELTEC LB 2000 35 RPM) com ponta de feltro, tendo as amostras submersas em suspensão de alumina com granulometria de 0,3 μm . Em todo o processo foi verificada a eliminação de riscos na superfície das amostras, visível em microscópio ótico (LEICA MZ6). As amostras polidas foram destacadas da resina em forno tipo mufla e seguiram à lavagem em banho de ultrassom (THORNTON) em água e também em acetona.

4.4.2 Tratamento térmico

Procurando-se revelar na superfície das cerâmicas sinterizadas, aspectos morfológicos estruturais, buscou-se o tratamento adequado para se poder acompanhar a evolução do processo de sinterização. Como os contornos de grãos

em materiais policristalinos são defeitos de alta energia, o ataque químico ou térmico ocorre preferencialmente nesta região, revelando a microestrutura característica do material.

Como SnO_2 é um óxido caracteristicamente covalente, possui com isso uma elevada resistência a ataque químico, ou seja, ele não é facilmente atacado por ácidos ou bases fortes. Desta maneira, o procedimento mais indicado para revelação de sua microestrutura é o ataque térmico.

O ataque térmico pretendido consistiu em submeter à amostra a uma temperatura de 50 °C abaixo da temperatura de sinterização e, durante um tempo, que pode variar normalmente de 15 a 30 minutos.

4.5 CARACTERIZAÇÃO

4.5.1 Caracterização Microestrutural

As técnicas utilizadas para a caracterização microestrutural foram:

4.5.1.1 Área superficial específica

A área de superfície dos pós sintetizados resultantes foi determinada por meio das curvas de adsorção-desorção isotérmica de nitrogênio nas amostras, através do equipamento NOVA 1200 (QUANTA CHROME).

O tamanho médio de partícula foi estimado a partir da medida de área de superfície específica, pelo método de BET, usando-se a relação 9:

$$D_{BET} = 6\rho_T S_{BET} \quad (9)$$

onde D_{BET} é o diâmetro médio de partícula, ρ é a densidade teórica e S_{BET} a área superficial determinada pelo método BET.

4.5.1.2 Distribuição do tamanho médio de partículas

Para determinação do tamanho médio de partículas foi utilizado um granulômetro a “laser” (CILAS 920). A técnica consiste no espalhamento de luz sob a amostra dispersa em meio aquoso, compreendendo a faixa entre 0,3 e 400 μm . O material analisado foram os óxidos dopados na forma de pó tanto pelo método

Pechini como pelo método HTMW.

4.5.1.3 *Fluorescência de raios X*

Foi utilizada a técnica de fluorescência de raios X para controle de qualidade nas amostras de nanopartículas a serem sinterizadas.

O espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX SHIMADZU) é um instrumento que determina semi-quantitativamente os elementos presentes em uma determinada amostra. Isto é possível através da aplicação de raios X na superfície da amostra e a posterior análise dos fluorescentes de raios X emitidos.

4.5.1.4 *Determinação da densidade aparente*

Para acompanhar a evolução da densificação das cerâmicas de acordo com as condições estabelecidas para a sinterização utilizou-se a técnica de picnometria de Hélio (QUANTACHROME INSTRUMENTS – ULTRAPYCNOMETER 1000). Com esta técnica foi determinada a densidade à verde dos compactos bem como a dos óxidos sinterizados.

4.5.1.5 *Difratometria de raios X*

Através de um difratômetro de raios X (SHIMADZU XRD 6000) com radiação CuK_α 40 kV e 40 mA e uma taxa de varredura de 4 °/min, de 10 a 120 graus foi possível identificar as fases e orientação cristalina além de determinar tamanho médio de cristalito.

O médio tamanho de cristalito S foi determinado através do método de Scherrer que utiliza a equação:

$$S = \frac{K\lambda}{B \cdot \cos\theta} \quad (10)$$

Onde K é um coeficiente relacionado ao formato médio dos cristalitos, nesse caso 0,9 devido ao formato das partículas não serem perfeitamente esféricos, λ é o comprimento de onda B é a largura a meia altura do pico e θ é a posição do pico (PATTERSON, 1939).

4.5.1.6 *Microscopia eletrônica de transmissão*

Devido à escala das partículas serem nanométricas foi procurado visualiza-las a partir de análise por microscopia eletrônica de transmissão. Na técnica de microscopia eletrônica de transmissão, elétrons são acelerados através de um tubo

evacuado, e direcionados por meio de lentes eletromagnéticas. A intenção é que atinjam a superfície superior de uma amostra extremamente fina ($5000\text{\AA} < 500\text{\AA}$), atravessando-a, e saindo da amostra pela superfície inferior com uma distribuição de intensidade e direção controladas, principalmente, pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos na amostra. Os elétrons são captados e a estrutura tridimensional é transformada numa projeção bidimensional com resolução de até $3\text{\AA}$.

O aparelho utilizado foi HR-TEM-Philips CM200, com filamento de tungstênio. Os micro-cristais foram dispersos em banho de acetona em um ultrasom (THORNTON) e, depositado através de gotejamento sobre tela de cobre-carbono.

4.5.1.7 *Termogravimetria*

Para verificação da estabilidade nos sistemas óxidos sintetizados, foram realizadas análises termogravimétricas nas amostras. Esta análise registra a variação de massa em determinada substância com o aumento de temperatura.

4.5.1.8 *Dilatometria*

Nos compactos à verde, previamente preparados e prensados, foi utilizado um dilatômetro (NETZSCH 402 E) para se estudar os efeitos da retração linear em função do tempo/temperatura. As amostras foram sinterizadas até a temperatura de 1550°C e utilizando-se de taxas de aquecimento constante de $5,0$ e $10,0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em atmosfera ambiente.

4.5.1.9 *Microscopia eletrônica de varredura*

Por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizadas em um equipamento Shimadzu SSX-550 foi avaliado o grau de aglomeração e a morfologia dos óxidos sintetizados.

Esta técnica foi bastante útil também na investigação da microestrutura e a morfologia das amostras que haviam sido sinterizadas através dos ensaios dilatométricos. Pode-se avaliar o tamanho e uniformidade dos grãos, existência ou não de fases secundárias e a porosidade da amostra nas superfícies previamente preparadas.

4.5.1.10 *Método dos interceptos lineares*

O método dos interceptos lineares ou método de Hein é uma técnica utilizada

para cálculo do tamanho médio de grão.

As micrografias, dos compactos sinterizados, obtidas via MEV, foram analisadas através deste método a fim de se obter o tamanho médio dos grãos após a sinterização.

O procedimento foi realizado segundo a norma ASTM E112.

4.6 AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE SINTERIZAÇÃO

Para determinar os parâmetros cinéticos do processo de sinterização das composições, utilizou-se o modelo desenvolvido por Su e Johnson, denominado de Curva Mestre de Sinterização que leva em conta os parâmetros geométricos e cinéticos. O modelo escolhido diferencia-se dos demais por determinar a energia global aparente durante todo o processo de sinterização indiferente das taxas constantes de aquecimento que são utilizadas e, principalmente, por não depender dos mecanismos de sinterização.

O modelo de Su e Johnson (SU, 1996) é definido por:

$$\Phi(r) = \Theta(t, T(t)) \quad (11)$$

onde, a função $\Phi(r)$, representa os parâmetros extrínsecos e é definida por:

$$\Phi(r) = \frac{k_B}{g \Omega_a D_0} \int_{r_0}^r \frac{G(r)^n}{3r\Gamma(r)} dr \quad (12)$$

e a função $\Theta(t, T)$, representa os parâmetros cinéticos de sinterização, sendo definida por:

$$\Theta(t, T) = \int_0^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt \quad (13)$$

em que r é a densidade relativa, k_B é a constante de Boltzman, g é energia superficial, Ω_a o volume atômico, G é o tamanho médio de grão, n é um parâmetro constante que define o mecanismo de sinterização, Q é a energia aparente de ativação durante todo processo de sinterização, t é o tempo, T é a temperatura, D_0 é

a constante do coeficiente de difusão definido por $D_0=(DV)_0$ para difusão pelo retículo cristalino e $D_0=(dDb)_0$ para difusão por contorno de grão, Γ é um parâmetro de escala função apenas da densidade e dos mecanismos dominantes na densificação (difusão por contorno de grão Γ_B ou difusão pelo retículo cristalino Γ_v).

Foram então substituídos na equação 13, valores experimentais para obtenção de uma curva que relaciona o $\log \theta(t, T(t))$ com a densidade relativa. Valores arbitrários de Q foram então, substituídos nessa equação até que se obtivesse a sobreposição das curvas para as duas taxas. E através da equação 11 verifica-se que essa é a curva mestre de sinterização.

Por meio da atribuição de valores de Q na equação 13 obtém-se uma correspondente densificação.

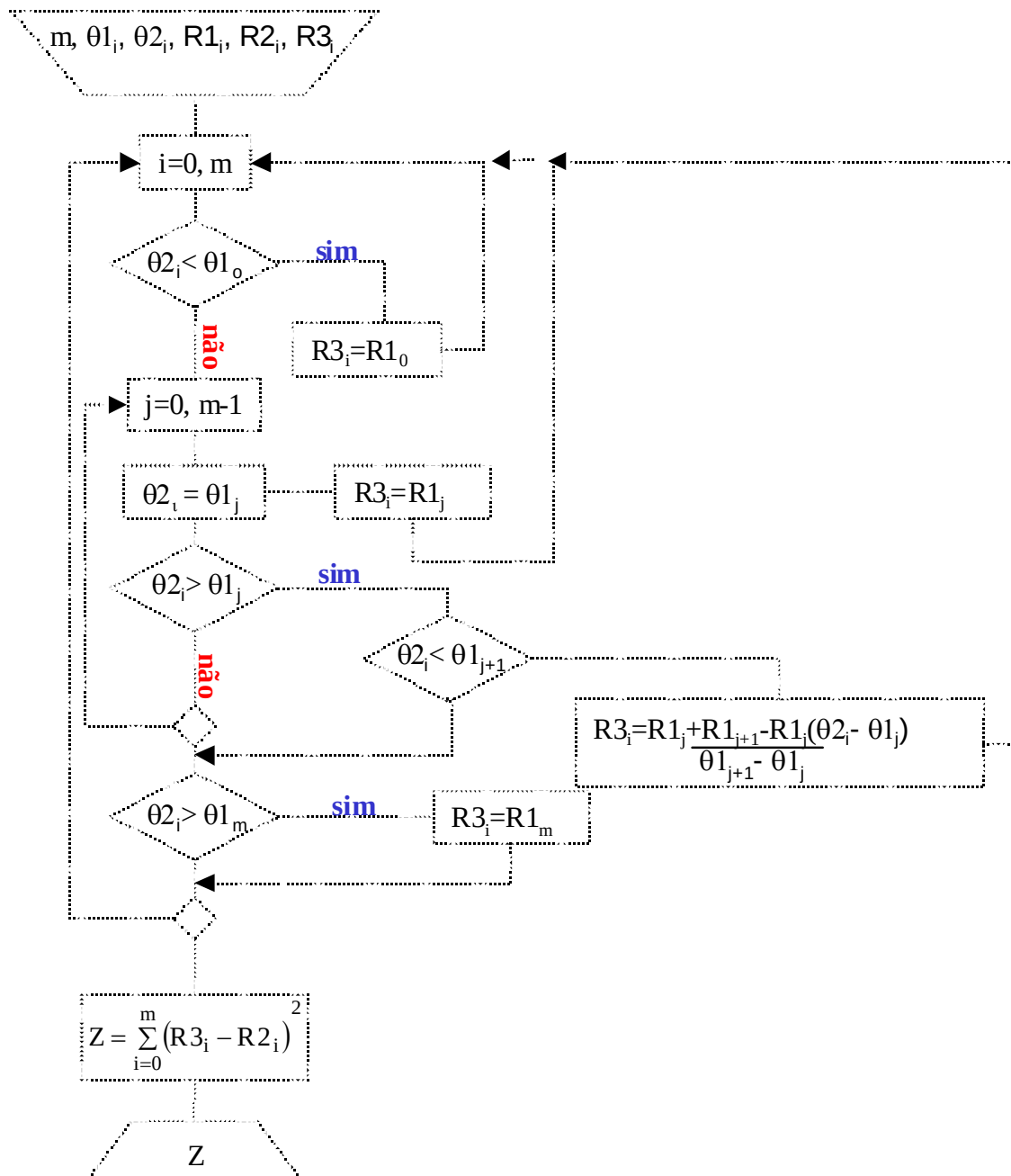
Todavia, o desenvolvimento do modelo de Su e Johnson torna possível determinar a energia aparente de ativação desde o início da densificação da amostra até a sua densificação final. Porém, para aplicação desse modelo matemático, alguns cuidados devem ser tomados.

Um desses cuidados inicia-se na construção da curva de densidade relativa em função do $\log \theta(t, T(t))$ onde, é possível perceber que, os pontos referentes as diferentes taxas de aquecimento constante posicionarem na mesma curva eles não são equivalentes. Isto ocorre porque a diferença de taxas constantes de aquecimento faz com que haja uma diferença de tempo de sinterização deslocando os pontos ao longo da curva mestre de sinterização. Se essa diferença de posição pontual pode ser observada nas curvas mestre de sinterizações teóricas, a probabilidade de aparecer essa diferença de posição de pontos em curvas experimentais poderá ser muito maior. Devido ao fato da curva mestre de sinterização, necessária para a determinação dos mínimos residuais quadrados, teve-se inicialmente o cuidado em desenvolver um algoritmo para correção desses pontos tornando-os equivalentes.

A construção do algoritmo, conforme representado na Figura 4.1, além da finalidade de ajustar cada ponto da curva mestre de sinterização, também resulta num aumento do número de pontos quando comparada as curvas mestre de sinterização para cada taxa constante de aquecimento. Em outras palavras, com taxas menores de aquecimento constante pode-se chegar à maior densificação que com taxas mais elevadas e, é de se esperar que o término no processo de

densificação a taxa constante de aquecimento mais baixa apresenta maior densificação na amostra pelo fato de mais se aproximar de um tratamento isotérmico.

Figura 4.1: Algoritmo para correção dos valores de θ e determinação da diferença dos mínimos residuais.



Fonte: o autor.

Desta forma, a parte inicial da curva mestre de sinterização responderá somente por valores referentes à maior taxa utilizada neste trabalho (10 °C/min), enquanto que, a parte final da curva mestre de sinterização será definida por valores referentes à taxa de aquecimento constante mais baixa (5,0 °C/min) e a parte intermediária da curva que responde as duas taxas de aquecimento constante resultará em valores que se sobrepõem as duas curvas. É correto pensar que, caso essa correção não seja efetuada, a determinação da diferença dos mínimos residuais quadrados deverá ser calculada a partir da escolha de uma taxa de aquecimento apenas. Assim, a interpretação de Su e Johnson (1996) para determinação da diferença dos mínimos residuais quadrados não seria fundamentada.

Na Figura 4.1, as representações simbólicas do algoritmo são definidas como: θ_1 refere-se à taxa constante de aquecimento 5,0 °C/min.; θ_2 à taxa de 10,0 °C/min.; i e j são variáveis nesse programa, m será definido pelo número de pontos utilizados, R_1 e R_2 densidades relativas referentes às taxas constantes de aquecimento 5,0 e 10,0 °C/min. respectivamente e R_3 é a densidade relativa que será definida no algoritmo para substituir valores que diferem R_1 e R_2 .

A interpretação literal do algoritmo é:

1º se θ_2 for menor que θ_1 , então a densidade será prolongada até o valor da densidade R_1 e essa densidade será representada por R_3 ;

2º caso isso não ocorra, é possível que θ_2 seja igual a θ_1 então a densidade R_3 será a própria densidade R_1 ;

3º é possível também que, um valor de θ_2 esteja compreendido entre dois θ_1 , desta forma R_3 será definida pela aproximação:

$$R_{3_i} = R_{1_j} \frac{R_{1_{j+1}} - R_{1_j}}{q_{1_{j+1}} - q_{1_j}} (q_{2_i} - q_{1_j}) \quad (14)$$

4º se θ_2 for maior que θ_1 então a densidade será prolongada até o valor da densidade R_1 e será representado por R_3 .

Quando R_3 assumir o valor de todos os pontos experimentais, as duas curvas de densidade relativa com taxas de aquecimento constante em 5,0 e 10,0 °C/min. ficarão sobrepostas e o número de pontos determinados será o maior possível para o gráfico experimental de densidade relativa (R_3) em função de $\log \theta(t, T(t))$.

5º Para completar o algoritmo, todos os valores de Q que forem arbitrariamente assumidos na equação 13, terão um valor correspondente da diferença dos mínimos residuais quadrados calculado por:

$$Z = \sum_{i=0}^m (R3_i - R2_i)^2 \quad (15)$$

Desta forma, torna-se verdadeira a aplicação do modelo mestre de sinterização descrito por Su e Johnson (1996) para determinar a energia global aparente de sinterização independente do mecanismo envolvido no processo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para o desenvolvimento deste estudo, prepararam-se sistemas de dióxido de estanho dopados com concentrações de óxido de cobalto que variaram em 0,4; 0,8 e 1,6 em % molar.

Esses óxidos foram preparados a partir de dois métodos. No primeiro as amostras foram produzidas via método Pechini e no segundo via hidrotermalização assistida por micro-ondas (HTMW).

Como algumas caracterizações dos óxidos na forma de pó apresentaram resultados semelhantes para qualquer concentração de óxido de cobalto que fosse, alguns resultados serão retratados neste trabalho somente para a composição de 1,6 % em mol, tanto para o método Pechini como para o método HTMW, buscando facilitar o entendimento.

Para a caracterização microestrutural do óxido na forma de pó, determinou-se a área de superfície específica a partir do método de BET conforme os valores apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 Área de superfície específica e tamanho de partícula calculado para os dois métodos de síntese.

Método de Síntese	Área superficial específica (m ² /g)			Tamanho de partícula calculado (nm)		
Concentração de Co ₃ O ₄ em % mol	0,4	0,8	1,6	0,4	0,8	1,6
Pechini	40	38	39	24,3	25,6	25
HTMW	187	190	189	4,4	4,5	4,5
Razão de Proporcionalidade	4,7	5	4,8	5,5	5,7	5,5

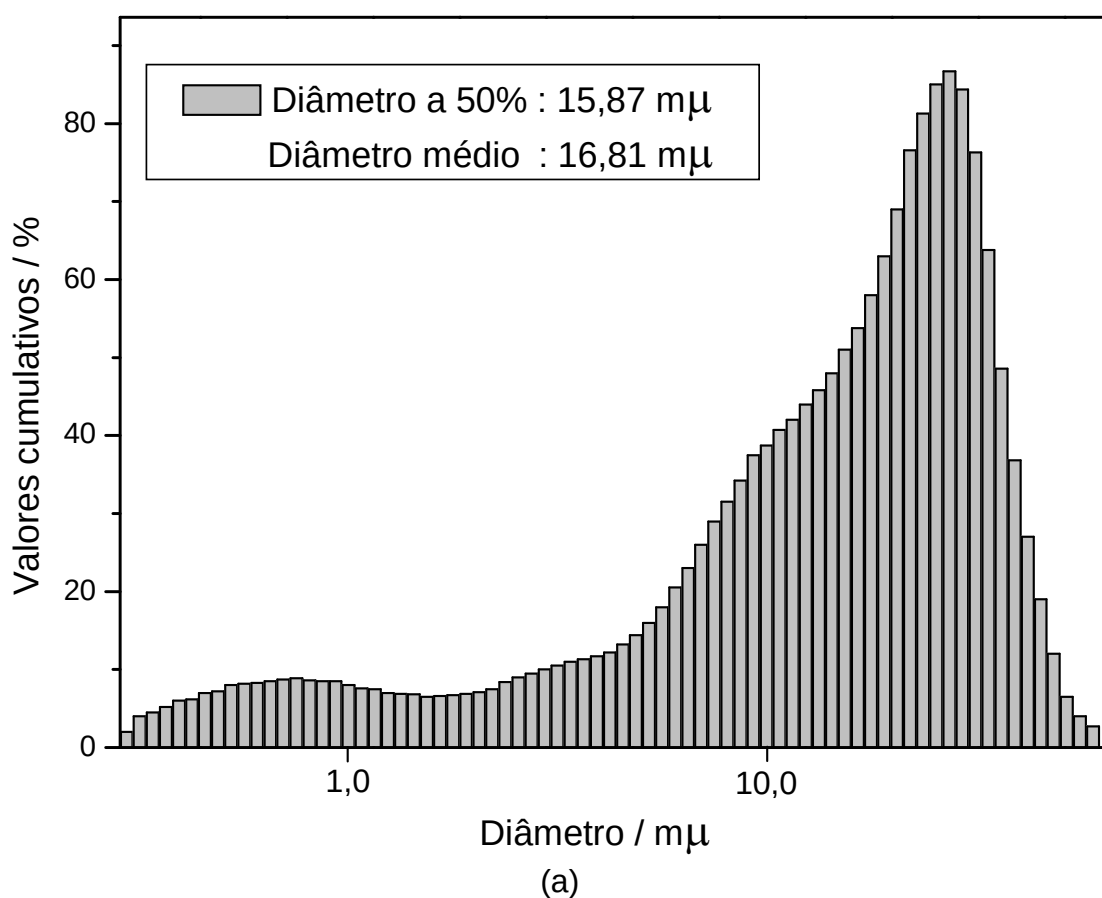
Fonte: o autor.

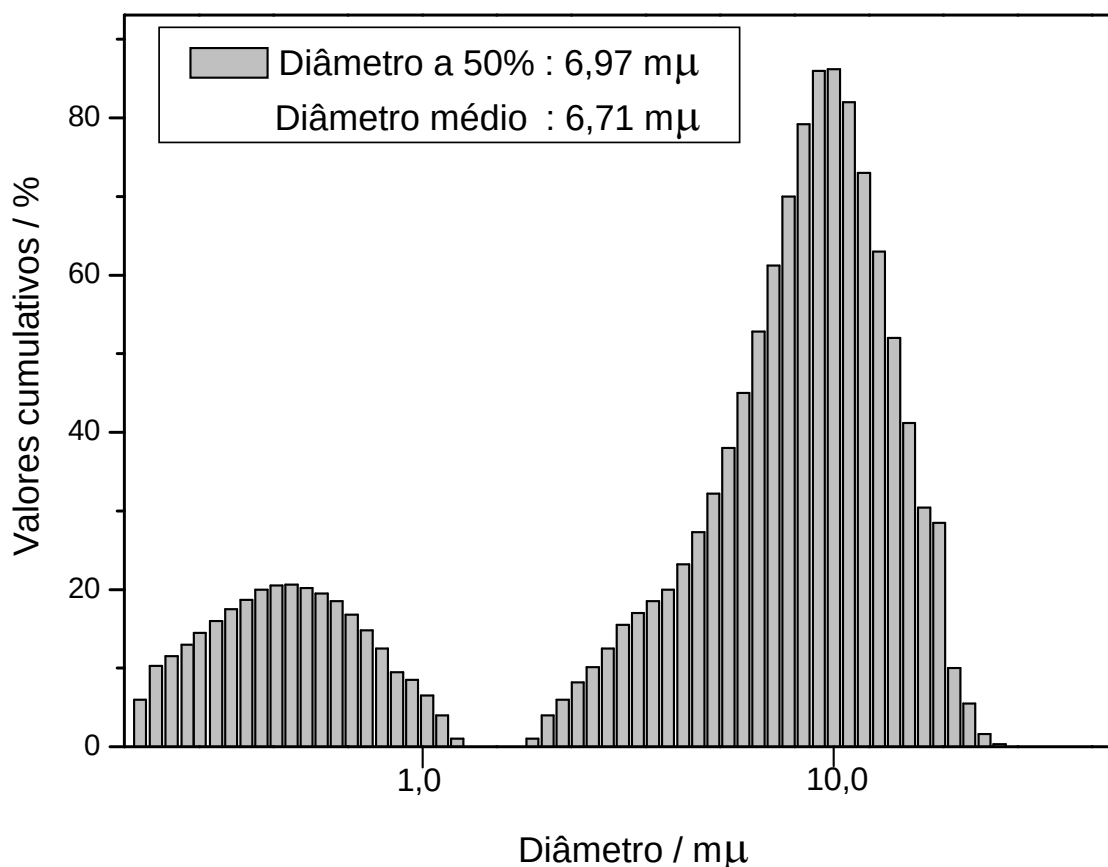
Nesta tabela são apresentados também os resultados para o tamanho de partícula calculado a partir da equação 10 em que se consideram as partículas com formato esférico. Apesar do fato de que, na prática, as partículas dos pós, tanto do método Pechini como do método HTMW, não serem esferas perfeitas, é possível perceber valores próximos para a razão de proporcionalidade entre os valores das áreas específicas e do tamanho de partícula para os dois métodos de síntese.

A distribuição do tamanho médio de partículas e aglomerados, para determinação do tamanho médio de partículas e de aglomerados a partir do granulômetro a “laser” (CILAS 920), pode ser visto nos histogramas da Figura 5.1.

Na Figura 5.1(a) tem-se o histograma da granulometria do dióxido de estanho na forma de pó via método Pechini e na Figura 5.1(b) o histograma da granulometria quando obtido via HTMW.

Figura 5.1. Histograma da distribuição granulométrica do sistema SnO_2 dopado com 1,6 % em mol de Co_3O_4 , quando preparado via método (a) Pechini e (b) HTMW.





(b)

Fonte: o autor.

A Figura 5.1(a) que é representativa para o sistema obtido via método Pechini apresenta uma distribuição granulométrica com diâmetro a 50 % na ordem de 15,87 mμ, enquanto que para o método HTMW (Figura 5.1b) possui uma distribuição granulométrica com diâmetro a 50 % na ordem de 6,97 mμ.

Verifica-se um tamanho médio de aglomerados menor para o sistema óxido obtido via método HTMW em relação ao Pechini, porém, através da análise do histograma é percebida uma aglomeração maior dos óxidos no método HTMW quando comparado ao método Pechini, visto a estreita distribuição de tamanho de aglomerados percebida para HTMW. Este fato evidencia que as partículas HTMW têm tamanho reduzido na escala nanométrica.

A determinação semiquantitativa e qualitativa dos materiais presentes na amostra foram realizadas através de um espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX SHIMADZU), foram avaliadas as composições dos óxidos a partir dos métodos de síntese em estudo e os resultados são apresentados na Tabela 5.2.

Pode-se verificar que, em ambos os métodos de síntese, identificaram-se

apenas os cátions de estanho e cobalto em porcentagem de massa.

Tabela 5.2. Fluorescência de raios X para os dois métodos de síntese.

Método de Síntese	Fluorescência de raios X (% massa)					
Concentração de Co_3O_4 em % mol	0,4		0,8		1,6	
Fase Identificada	Sn	Co	Sn	Co	Sn	Co
Composição Pechini (% em massa)	99,1	0,9	98,7	1,3	97,7	2,3
Composição HTMW (% em massa)	99,2	0,8	98,6	1,4	97,6	2,4

Fonte: o autor.

Através da técnica de picnometria de hélio, foi possível determinar a densidade aparente dos sistemas óxidos na forma de pó obtidos pelos dois métodos. Os resultados são apresentados na Tabela 5.3 e se mostram bastante próximos.

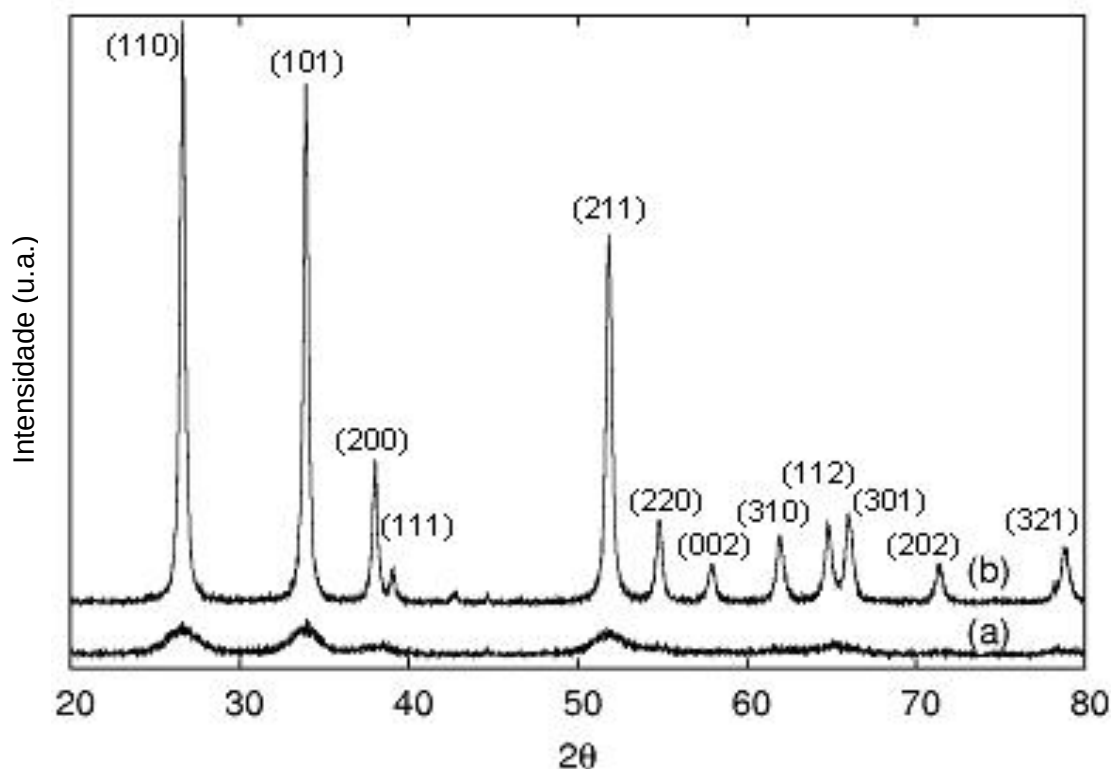
Tabela 5.3. Densidade por picnometria de hélio para os dois métodos de síntese.

Método de Síntese	Densidade (g/cm^3)		
Concentração de Co_3O_4 em % mol	0,4	0,8	1,6
Pechini	4,78	4,82	4,74
HTMW	4,62	4,53	4,57

Fonte: o autor.

Já a identificação de fases e a determinação do tamanho médio de cristalito foram avaliadas através das análises de difração de raios X, conforme representado na Figura 5.2.

Figura 5.2. Difratomogramas de difração de raios X das amostras obtidas através do método (a) HTMW e (b) Pechini.



Fonte: o autor.

Analisando-se os difratogramas de raios X verificou-se o aparecimento somente da fase cassiterita para os dois métodos de síntese do SnO_2 .

A diferença esteve apenas na largura-meia altura e intensidade dos picos, indicativos da cristalinidade do material. Desta forma, foi possível calcular, pelo método de Scherrer, o tamanho médio de cristalito. Os valores estão apresentados na tabela 4.

Tabela 5.4. Tamanho médio de cristalito determinado a partir da equação de Scherrer para os dois métodos de síntese no sistema 98,4 %Mol SnO_2 – 1,6 %Mol Co_3O_4 .

	Pechini	HTMW
2θ	26,4211	26,4229
largura	1,0068	3,60468
Tamanho médio	6,0365	2,26532439

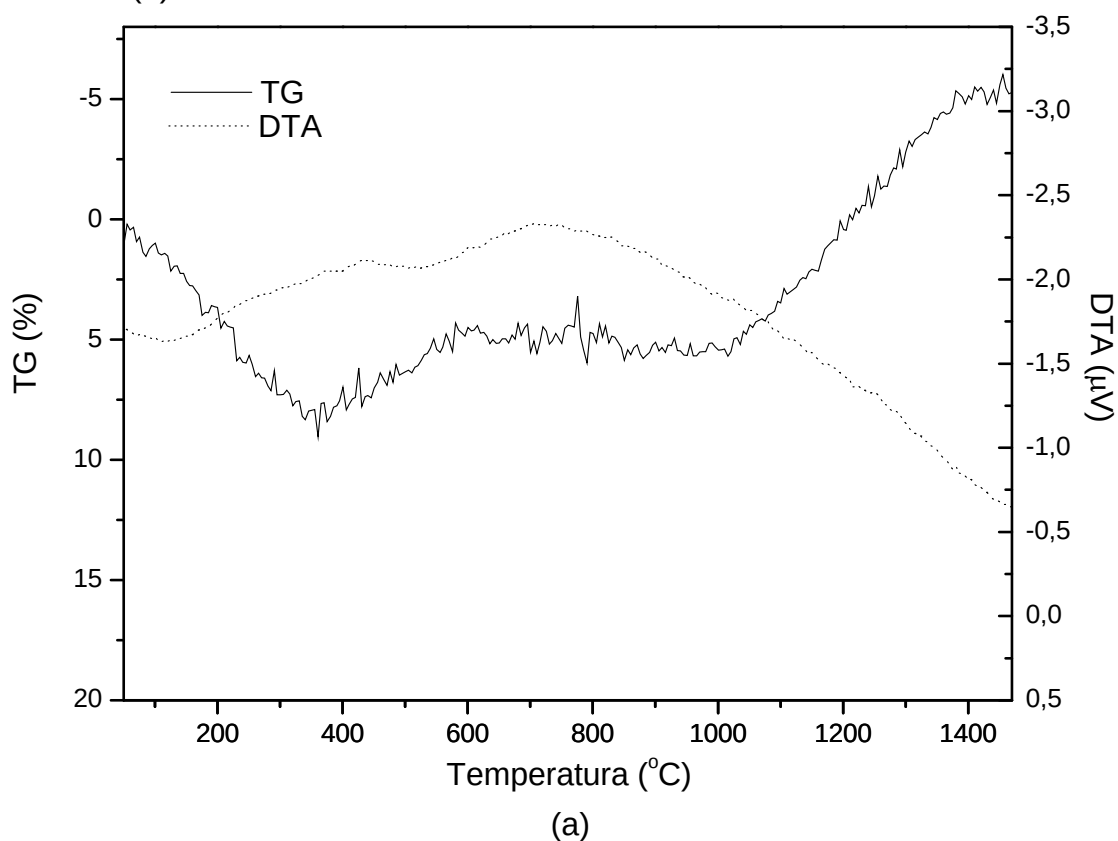
Fonte: o autor.

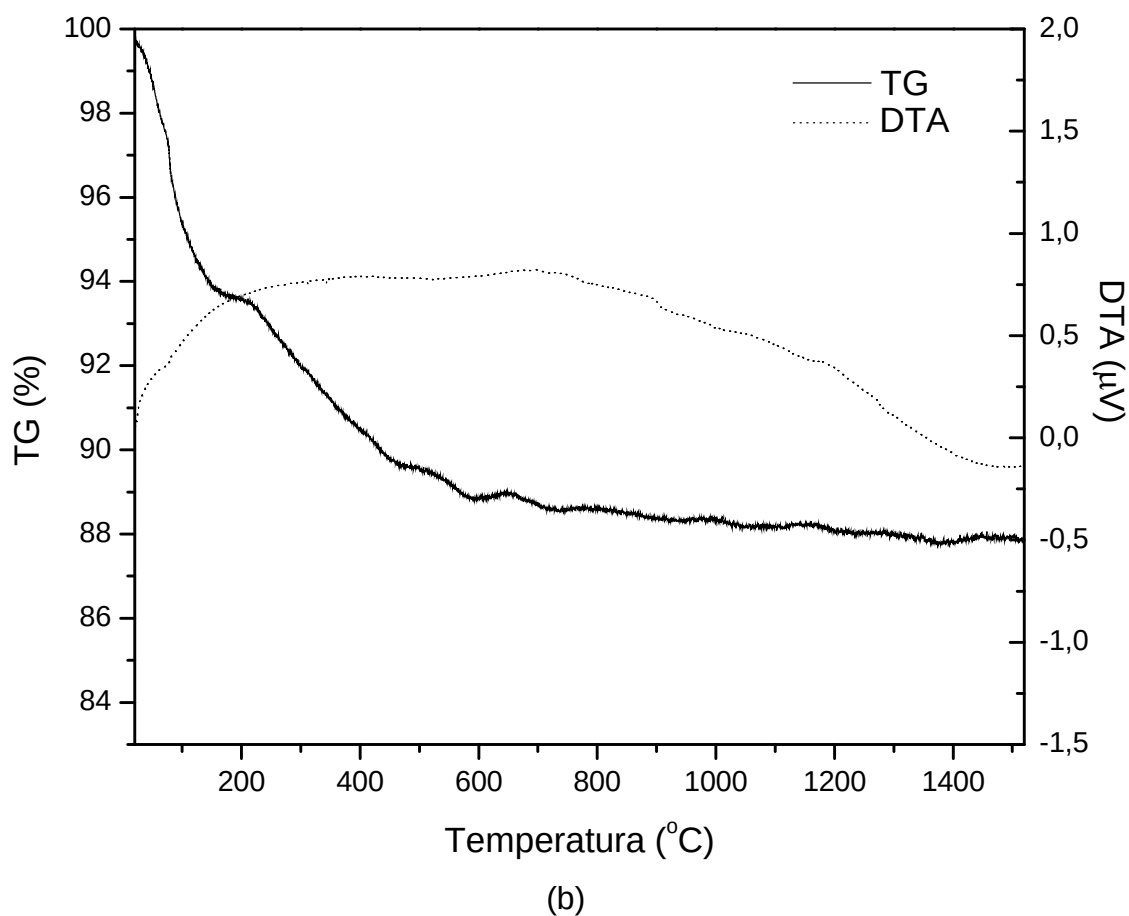
Utilizando-se uma termobalança (NETZSCH) fizeram-se ensaios termogravimétricos desde a temperatura ambiente até 1550 °C em atmosfera

ambiente e taxa constante de aquecimento de 5,0 °C/min que está ilustrado na Figura 5.3.

As curvas de TG/DTA apresentadas na Figura 5.3 indicam em (a) uma perda de massa de aproximadamente 7 % até a temperatura de 400 °C, possivelmente referente à eliminação de água e matéria orgânica residual resultante da síntese do método Pechini seguido de um ganho de massa de aproximadamente 2 % entre as temperaturas 400 a 600 °C o que deve representar a incorporação de oxigênio ao sistema seguido de um acentuado acréscimo na ordem de 10 % possivelmente referente à oxidação e estabilização do SnO_2 .

Figura 5.3. Curvas de TG/DTA das amostras obtidas através do método (a) HTMW e (b) Pechini.



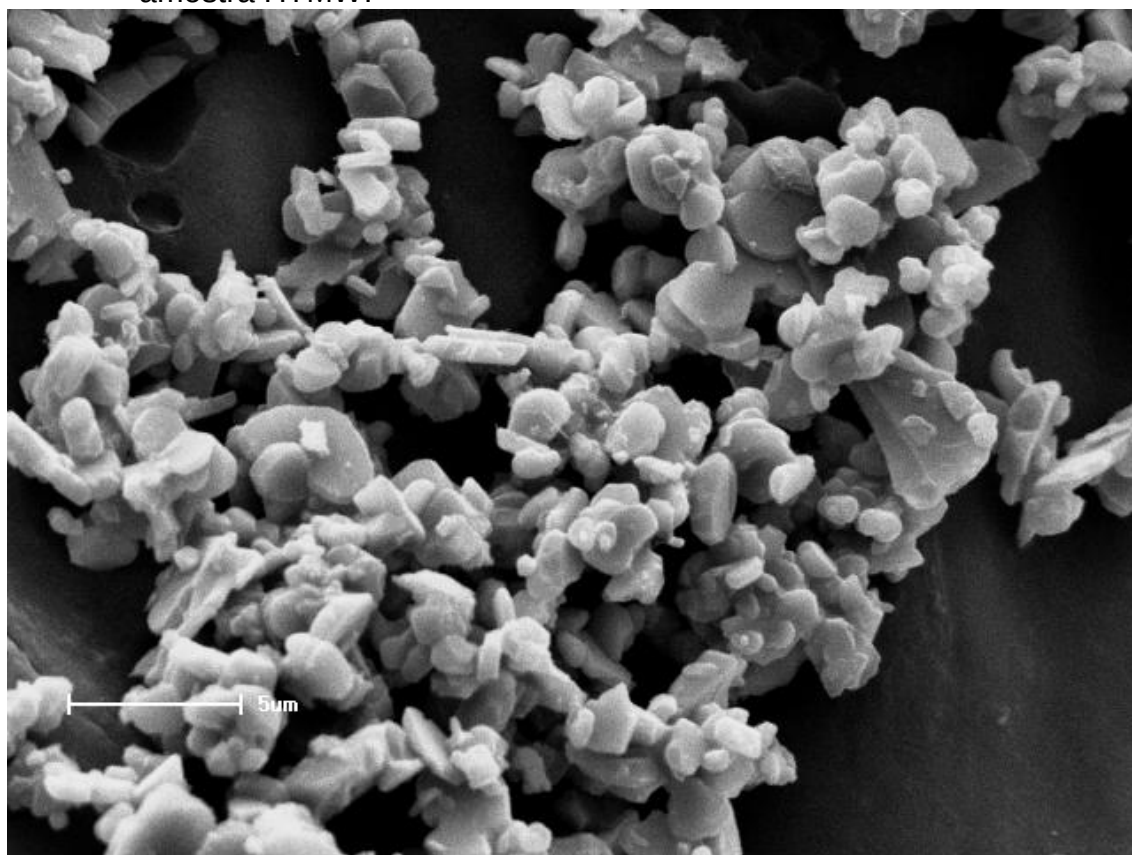


Fonte: o autor.

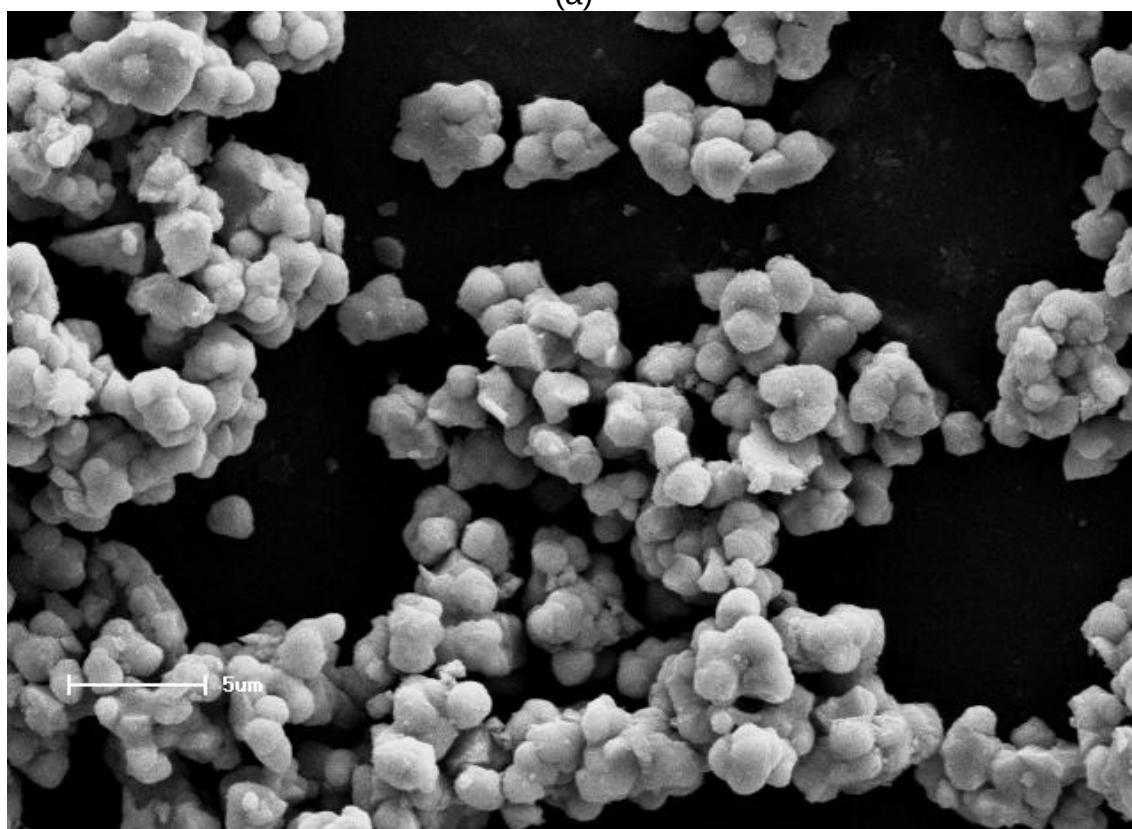
Já no método HTMW, apresentado nas curvas de TG/DTA da Figura 5.3(b), percebe-se uma redução em massa de aproximadamente 6 %, seguido de outra perda de massa 12 % possivelmente referente à eliminação de íons cloro residual presentes até uma temperatura aproximada de 450 °C onde o óxido se estabiliza na forma de SnO_2 .

A morfologia dos óxidos foi investigada a partir da caracterização por microscopia eletrônica de varredura. O resultado desta caracterização é mostrado nas micrografias da Figura 5.4.

Figura 5.4. Micrografias eletrônicas de varredura para (a) amostra Pechini e (b) amostra HTMW.



(a)



(b)

Fonte: o autor.

Conforme o resultado apresentado na Figura 5.4 percebe-se que os diferentes métodos de síntese influenciam na geometria e dimensão dos aglomerados de óxido de estanho.

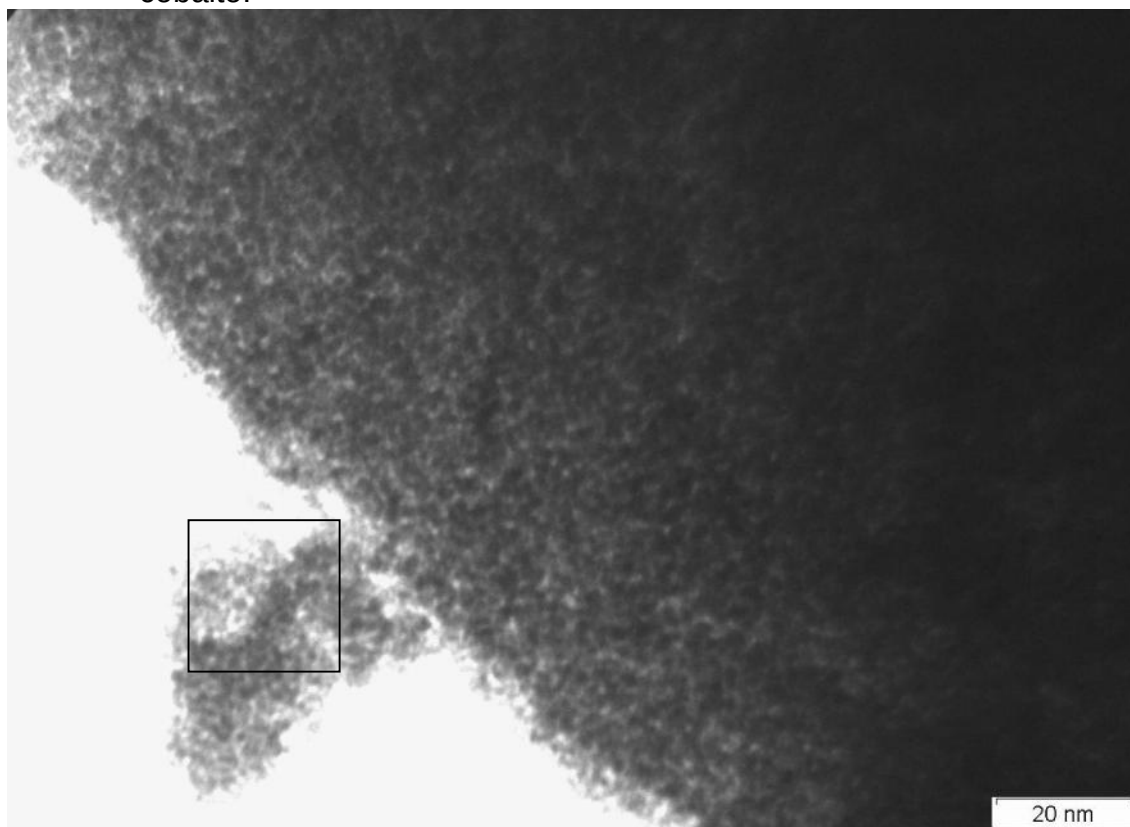
Na Figura 5.4a, percebe-se um tamanho maior de aglomerados possivelmente em virtude da temperatura de queima para eliminação das fases residuais serem maior que para o método HTMW na Figura 5.4b.

A Figura 5.4(b) representa a micrografia da amostra obtida via HTMW, que apresenta aglomerados com geometria mais esférica e com tamanho mais homogêneo que os óxidos obtidos pelo método Pechini.

Desta forma, a diferença na distribuição de tamanho e no tamanho dos aglomerados mostrada nos histogramas para granulometria dos pós (Figura 5.1), também pode ser observada nas micrografias da Figura 5.4.

Com as evidências apontadas nos valores da área superficial específica e no difratograma de raios X, de tamanho reduzido para o sistema óxido via método HTMW, realizou-se a análise de microscopia eletrônica de transmissão para estimar o tamanho de partícula deste.

Figura 5.5. Micrografia por MET do sistema de dióxido de estanho dopado com cobalto.

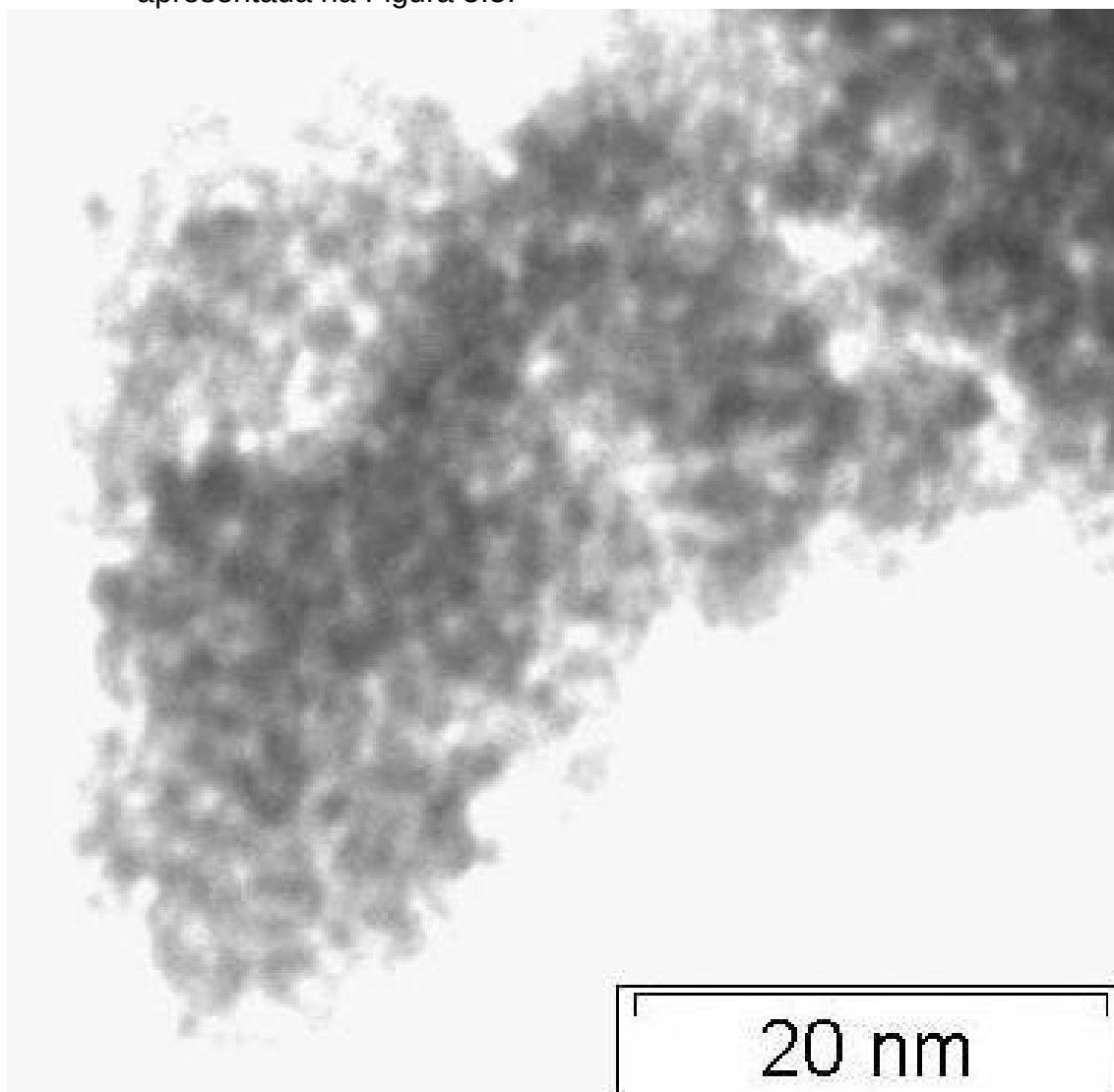


Fonte: o autor.

Desta forma, a micrografia apresentada na Figura 5.5 é indicativa da superfície de um grão do sistema SnO₂ dopado com 1,6 % em Mol de Co₃O₄ e, ilustra a grande aglomeração das nanopartículas que constituíam um grão do sistema SnO₂ via método HTMW.

Para poder observar melhor o campo grafado da Figura 5.5, tem-se este detalhe apresentado na figura 8.

Figura 5.6. Micrografia por MET a partir da ampliação da região da micrografia apresentada na Figura 5.5.

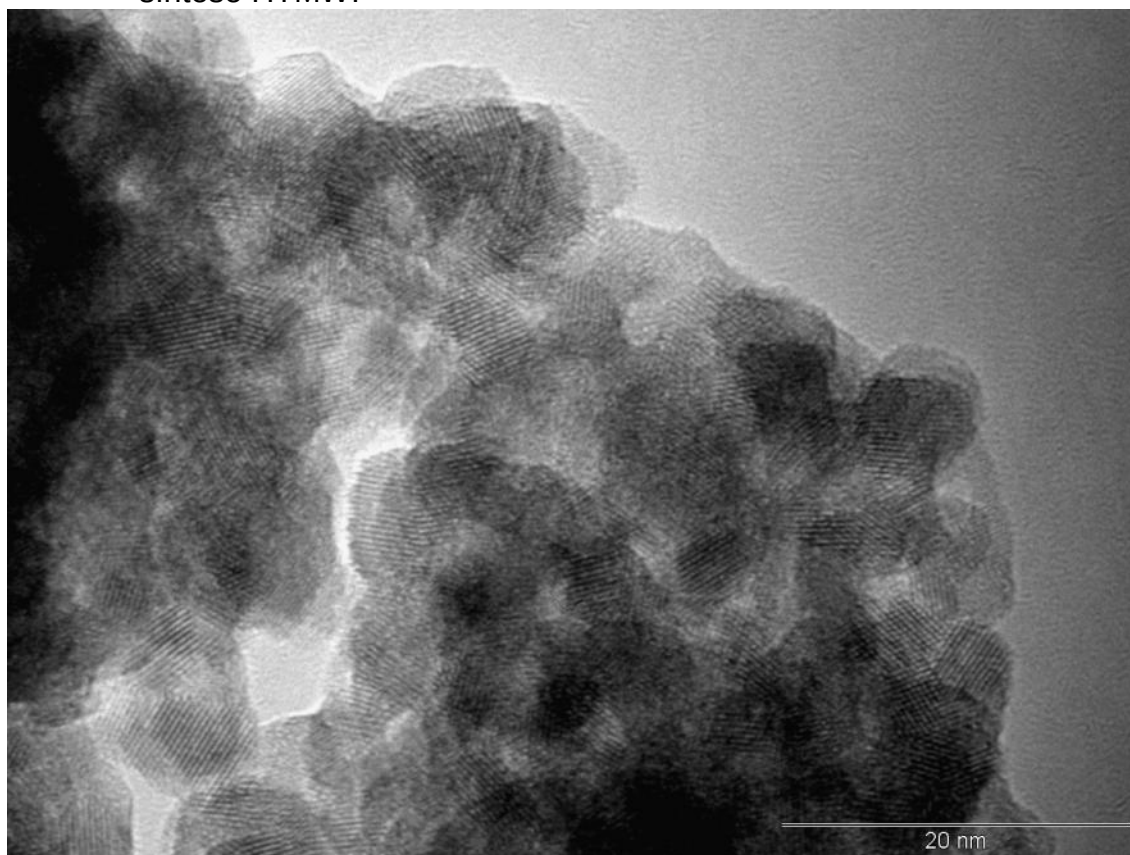


Fonte: o autor.

A partir da Figura 5.6, torna-se possível perceber que as partículas constituintes apresentam dimensões bastante reduzidas dentro da escala nanométrica.

Uma maior ampliação, por microscopia eletrônica de transmissão pode ser observado na Figura 5.7.

Figura 5.7. Micrografia por MET do sistema de dióxido de estanho via método de síntese HTMW.



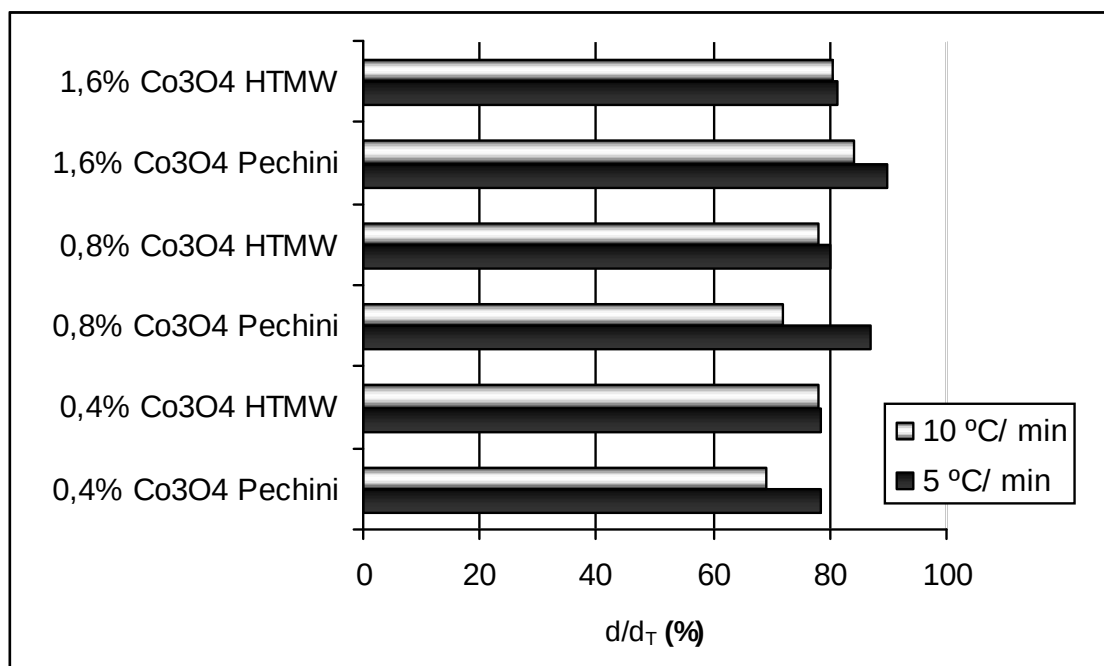
Fonte: o autor.

A micrografia da Figura 5.7 ilustra os planos de orientações das nanopartículas do dióxido de estanho via HTMW e se pode estimar um tamanho médio de partículas na ordem de 5 nm.

Após a caracterização dos óxidos na forma de pó, os óxidos foram conformados em compactos cilíndricos conforme descrito no item 3, materiais e métodos, seguidos de sinterização em dilatômetro.

Os compactos sinterizados em dilatômetro tiveram suas densidades medidas em picnômetro e as porcentagens de densificação atingidas em relação às densidades teóricas são mostradas no gráfico da Figura 5.8

Figura 5.8. Gráfico da porcentagem de densificação para amostras sinterizadas em dilatômetro.

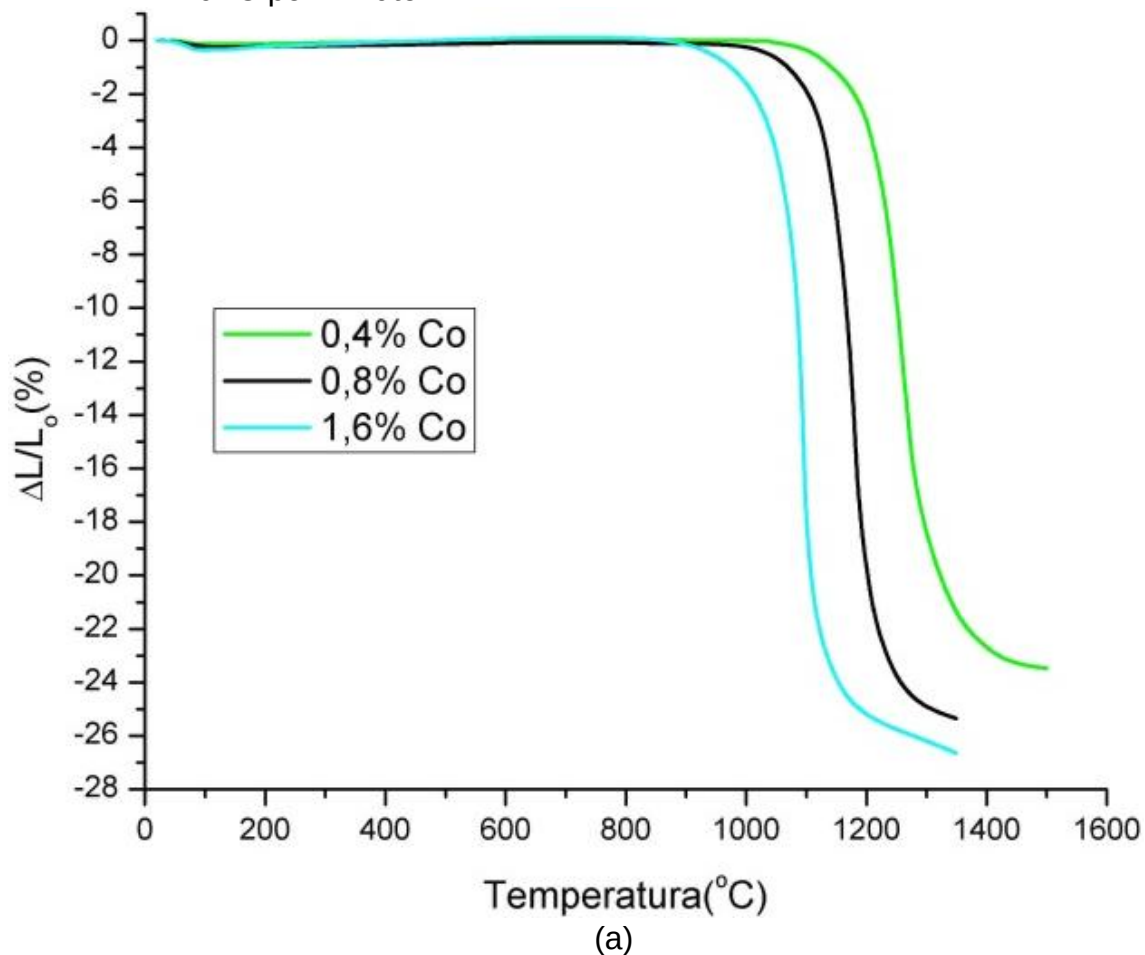


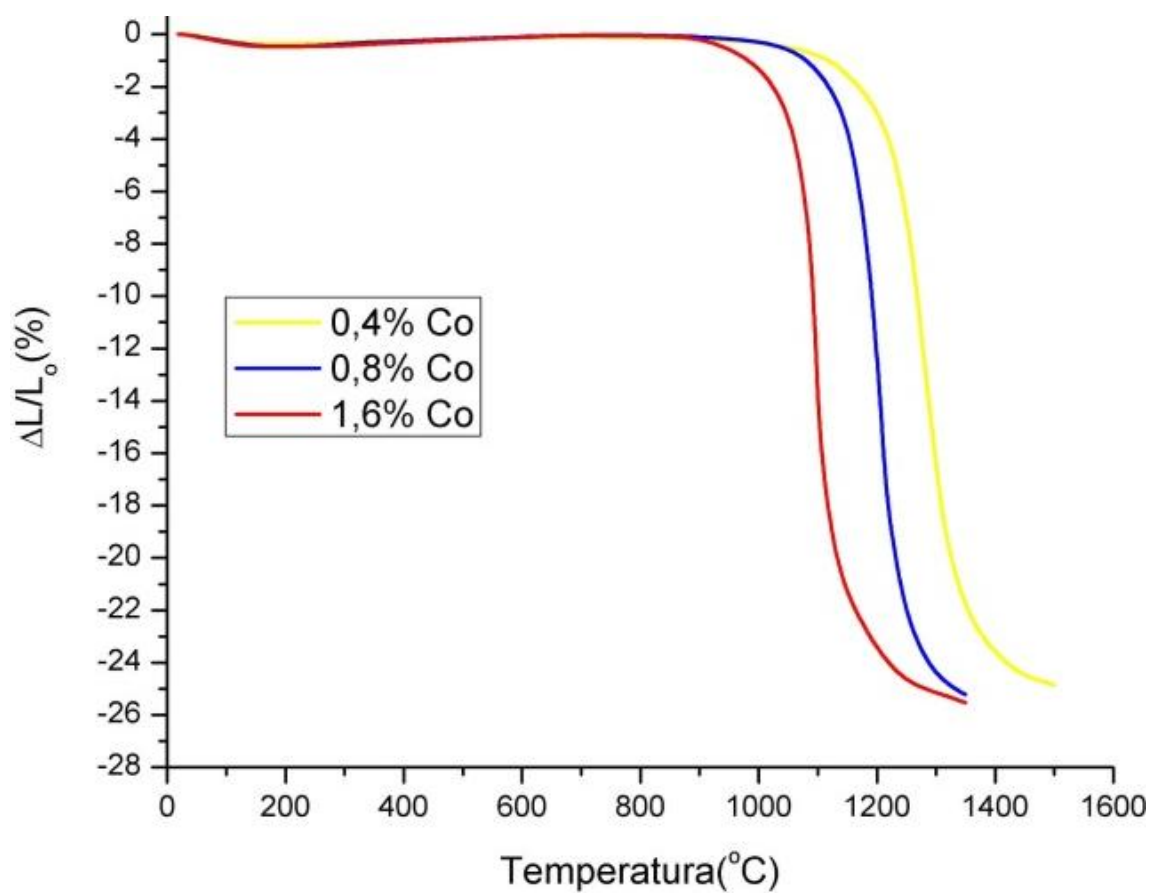
Fonte: o autor.

É possível perceber aumento da densidade para as duas composições com o aumento da concentração de dopantes, porém o dopante é mais influente na densificação das amostras Pechini, visto a maior a variação de valores. Também, fica evidente a maior densificação para amostras Pechini em comparação a HTMW. Ainda é perceptível a maior densificação para a menor taxa de aquecimento constante (5 °C/min), sendo também maior a influência desse fator para amostras Pechini.

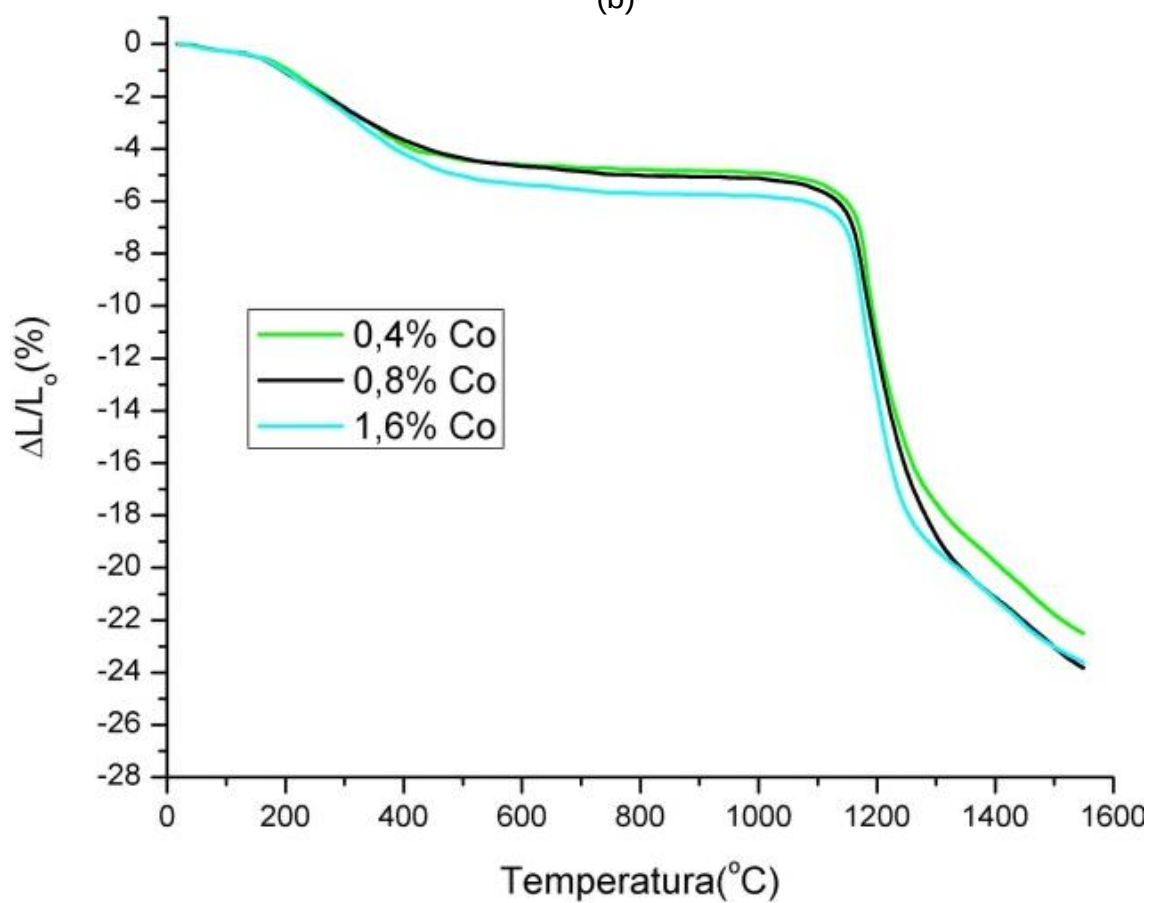
Para análise dilatométrica, foram utilizadas taxas constantes de aquecimento de 5,0 e 10,0 °C/min, em atmosfera ambiente, desde a temperatura ambiente até temperatura máxima de 1550 °C.

Figura 5.9. Curvas de dilatométria: (a) amostras sintetizadas via Pechini com taxa de aquecimento de 5 °C por minuto e em (b) com taxa de aquecimento de 10 °C por minuto; (c) amostras sintetizadas via HTMW com taxa de aquecimento de 5 °C por minuto e em (d) com taxa de aquecimento de 10 °C por minuto.

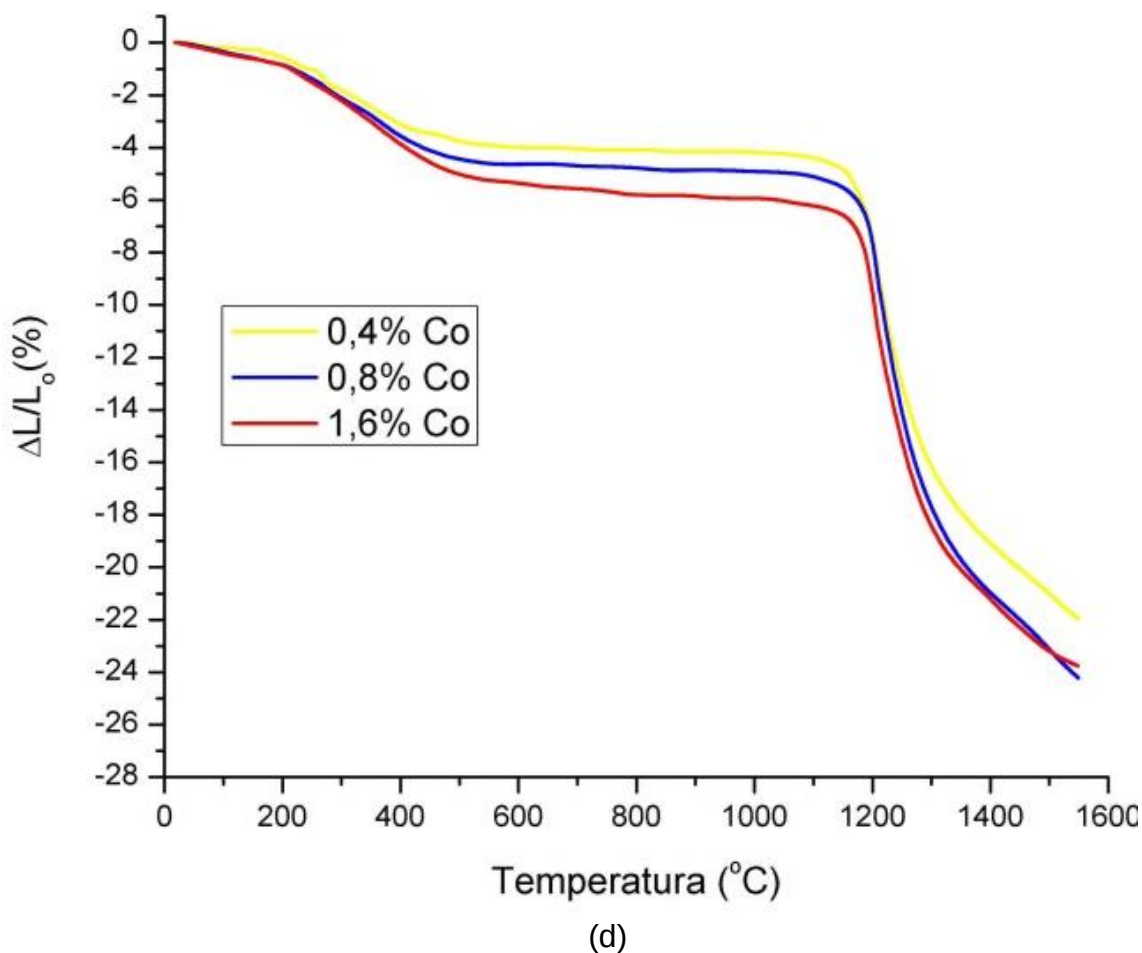




(b)



(c)



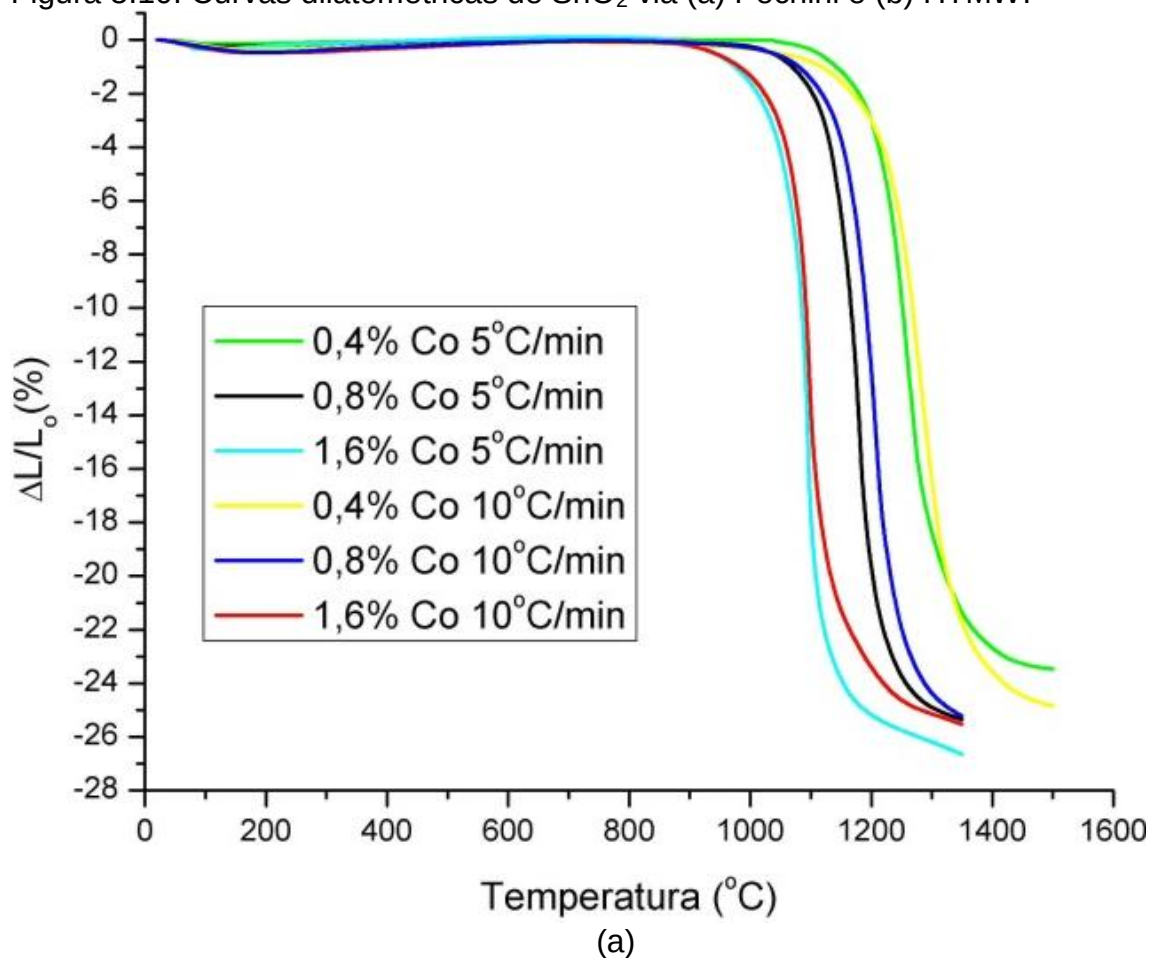
Fonte: o autor.

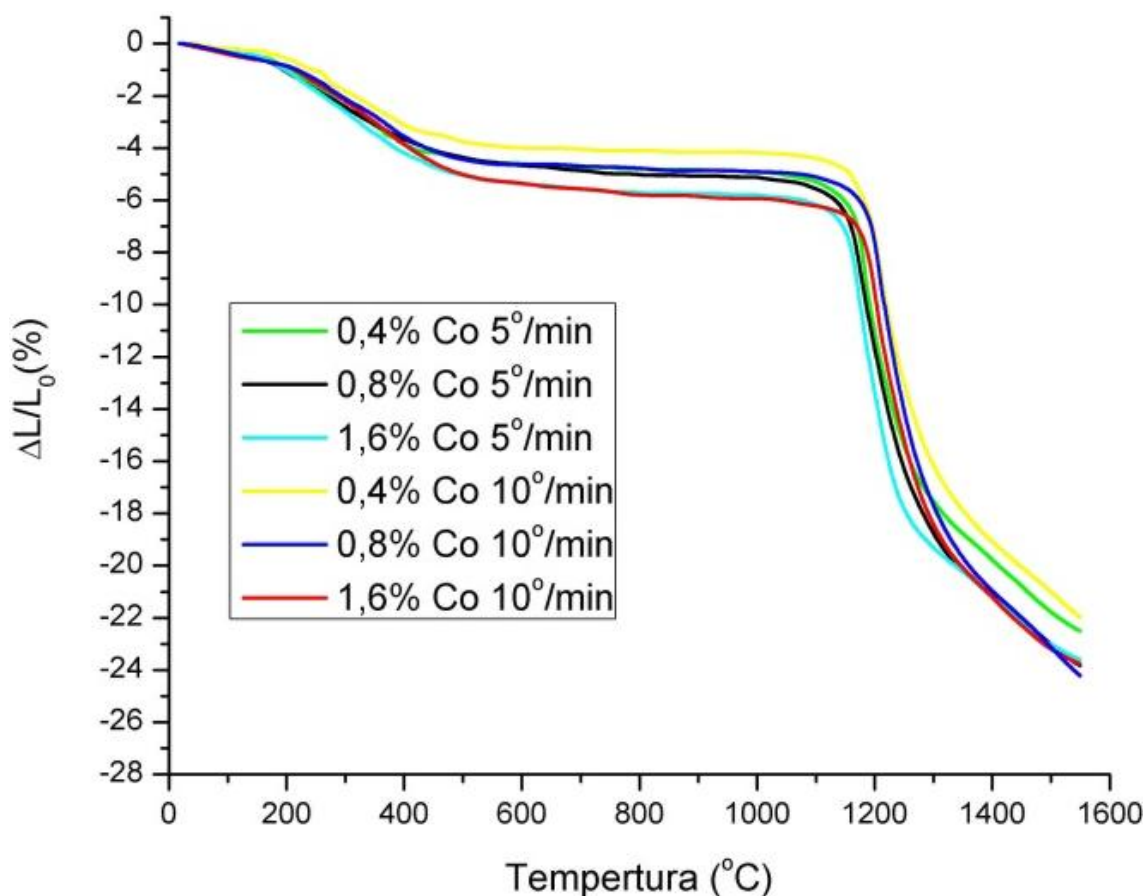
As amostras sinterizadas via Pechini (Figura 5.9 a e b) são fortemente influenciadas pela presença do dopante na sinterização do SnO_2 . Assim, ocorre um aumento da retração linear de acordo com o acréscimo de dopante. Independente da taxa constante de aquecimento, a amostra com 1,6 % de cobalto apresenta retração linear próxima à teórica (25 %). Isto se deve ao fato de que, a adição de cobalto ao dióxido de estanho favorece o processo de difusão de oxigênio nos contornos de grão, ao dar origem a vacâncias, promovendo a densificação.

Para as curvas de dilatométrica, dos compactos sinterizados via HTMW, (Figura 5.9 c e d) percebe-se uma retração variando de 4 a 5 % na temperatura compreendida de 200 a 450 °C. Esta retração deve-se, possivelmente, a eliminação dos ânions residuais até a formação completa do óxido SnO_2 . Ainda referente à retração na faixa de 200 a 450 °C, também se pode notar que ocorre uma maior perda desses ânions com o aumento quantitativo do dopante, supondo-se que se esteja iniciando a formação de pescoços para constituição dos grãos de SnO_2 .

Todavia, de acordo com a Figura 5.9 (c) e (d), o estágio inicial do processo de sinterização foi de aproximadamente 1200 °C e, com a tendência em reduzir a temperatura à medida que se aumentou a concentração de cobalto. Também foi possível perceber na Figura 5.9 (c) e (d) que, a partir do estágio inicial de sinterização, todas as amostras apresentaram retração inferior a 20% o que deve estar limitado à formação de poros intergranular gerado pela eliminação dos ânions residuais que, por sua vez, inibiram o crescimento de grãos.

Figura 5.10. Curvas dilatométricas de SnO₂ via (a) Pechini e (b) HTMW.





(b)

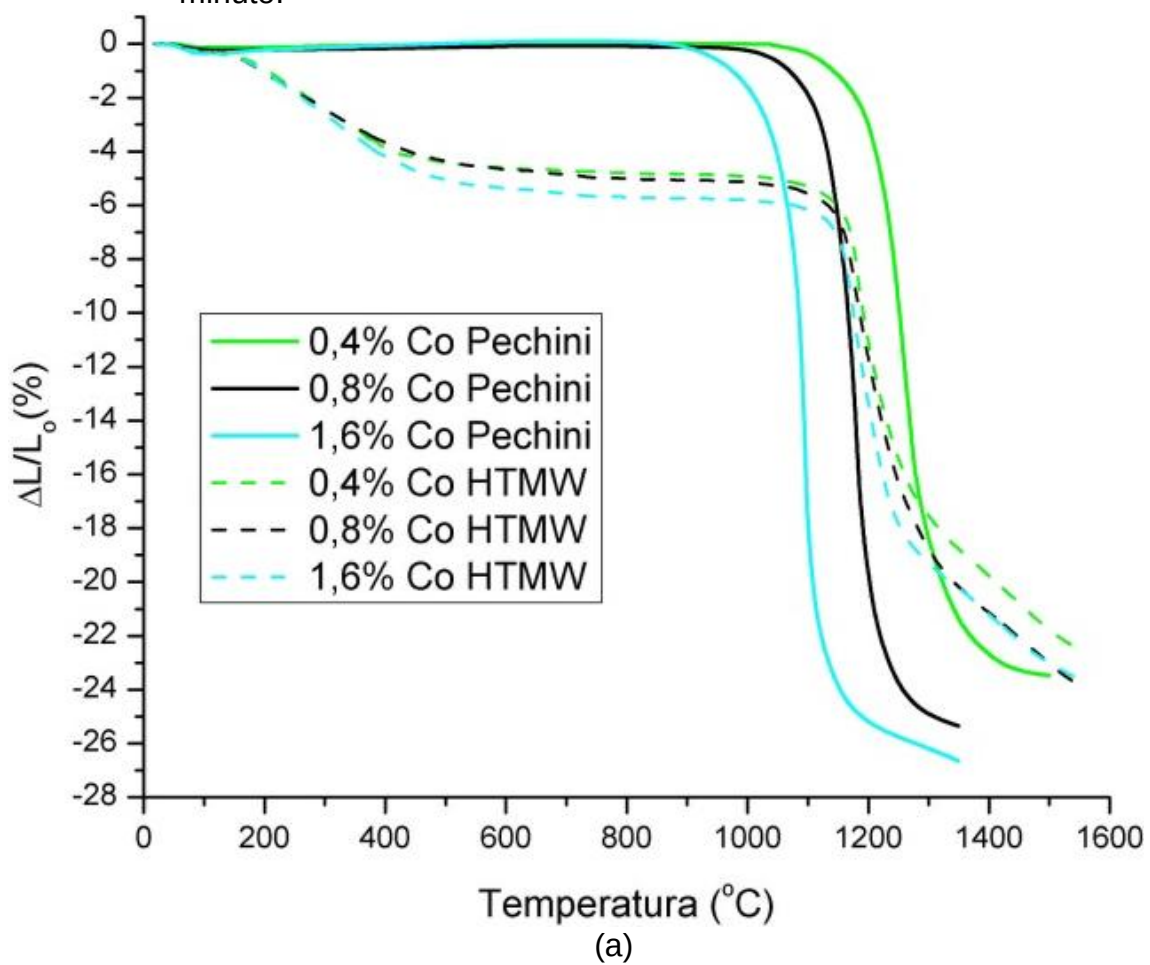
Fonte: o autor.

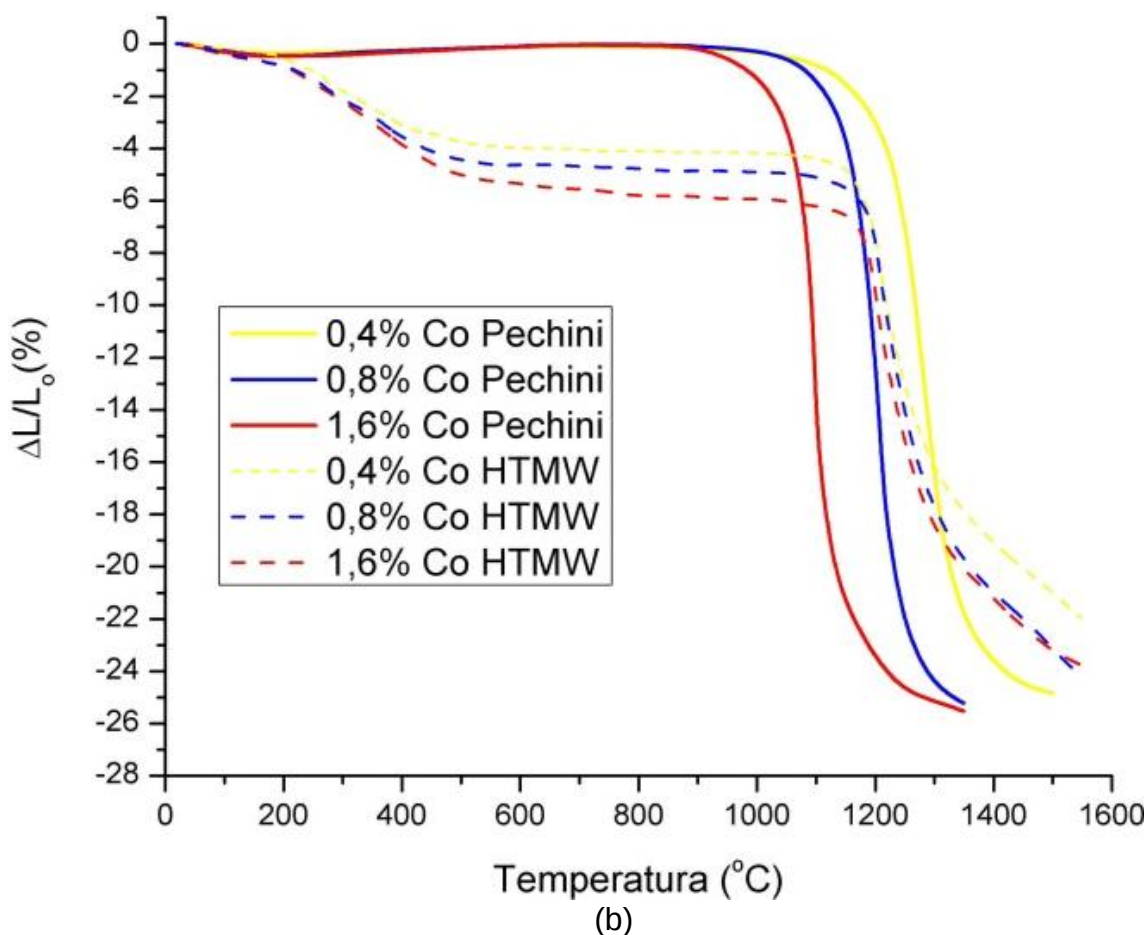
Na figura 5.10 é possível analisar a influência da taxa de aquecimento na sinterização das amostras Pechini (Figura 5.10a) e HTMW (Figura 5.10b). Para curvas via Pechini (Figura 5.10 a), inicia-se primeiramente o processo de sinterização quando se submete a mais baixa taxa de aquecimento constante (5 °C/min).

As composições com 0,8 e 1,6 % em mol de cobalto atingem retração linear final mais elevada que a concentração de 0,4 % em mol de dopante na taxa constante de aquecimento de 5 °C/min.

As curvas de sinterização via HTMW, representadas na Figura 5.10b, apresentam comportamento de sinterização muito semelhantes independente da taxa constante de aquecimento e da concentração de dopante. Tal fato deve estar associado à reatividade das nanopartículas onde o efeito da coalescência é predominante ao longo do processo de sinterização.

Figura 5.11. Comparativo entre as curvas dilatométricas de amostras sinterizadas sob mesma taxa de aquecimento: (a) 5 °C por minuto e (b) 10 °C por minuto.



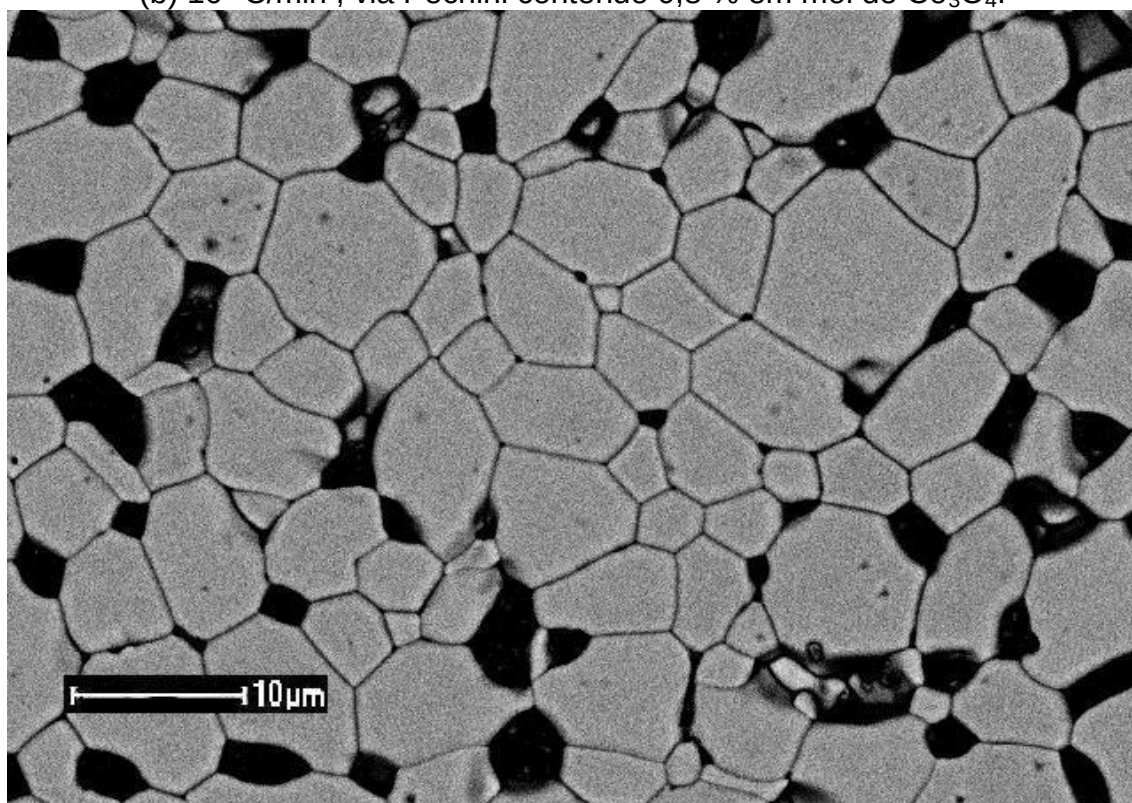


Fonte: o autor.

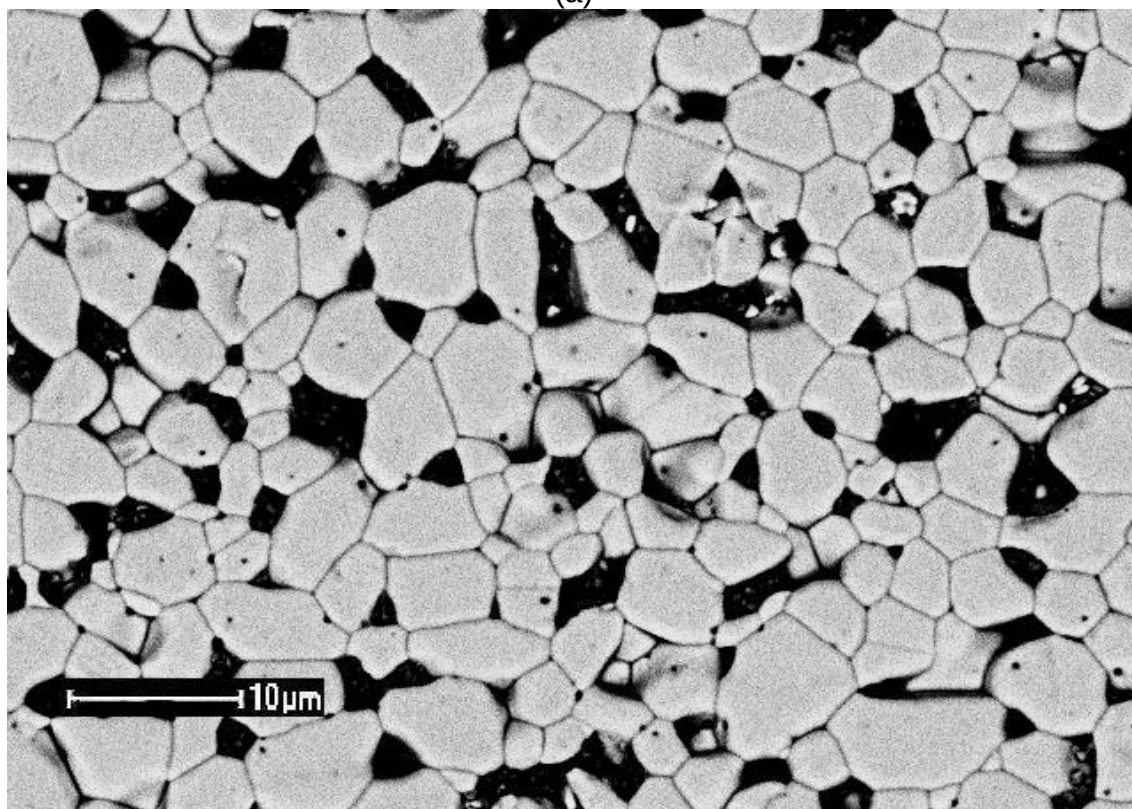
Na Figura 5.11a está representada as sinterizações feitas a partir da taxa constante de aquecimento 5 °C/min e na 5.11b as taxas constante de aquecimento de 10 °C/min. Nos dois casos, as curvas das amostras via Pechini apresentam uma formatação mais característica para a sinterização do SnO_2 quando compardo as curvas via HTMW. Também, as sinterizações via Pechini, atingem retrações lineares finais mais elevadas que pelo metodo HTMW. Este fenômeno possivelmente vem de encontro à formação de poros intergranulares gerados pela eliminação dos ânions residuais que, por sua vez, inibiram o crescimento de grãos.

As morfologias dos compactos sinterizados podem ser observadas nas micrografias por elétrons retroespalhados através da técnica de através da técnica de microscopia eletrônica de varredura, representadas na Figura 5.12.

Figura 5.12. Micrografias por MEV com elétrons retroespalhados para sinterizados de SnO_2 , com taxa de aquecimento constante de (a) 5 °C/min e (b) 10 °C/min , via Pechini contendo 0,8 % em mol de Co_3O_4 .



(a)



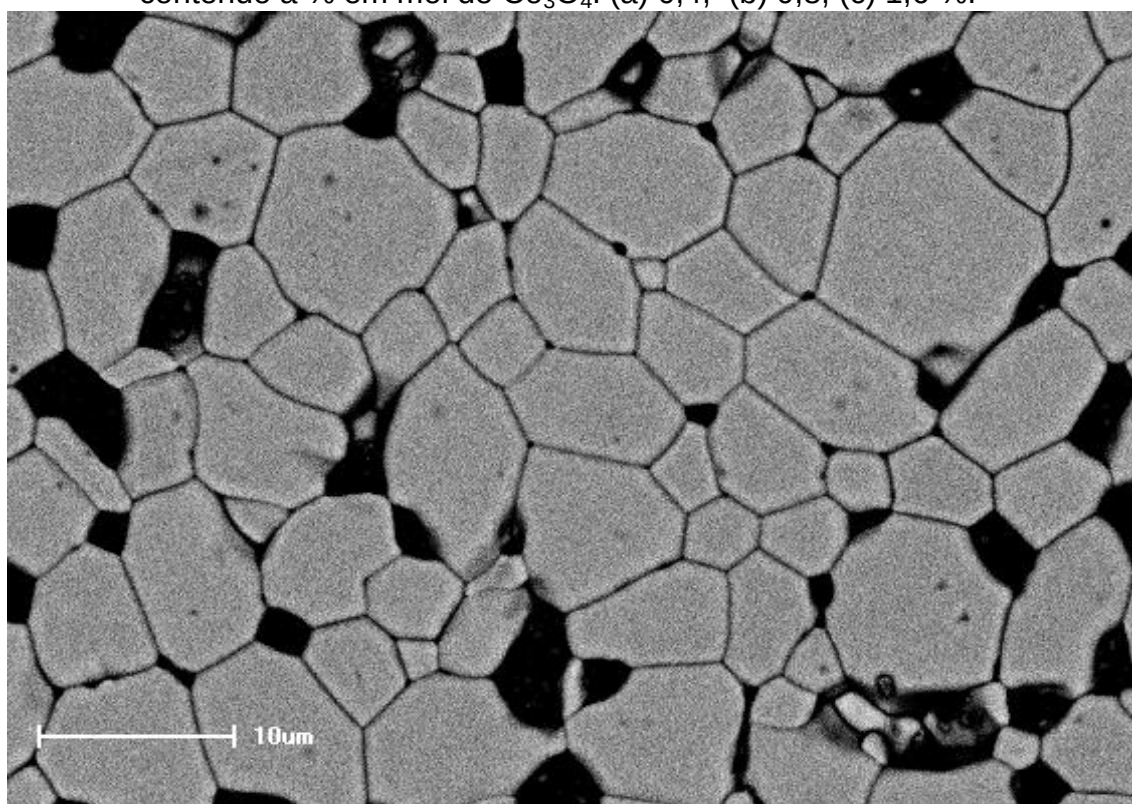
(b)

Fonte: o autor.

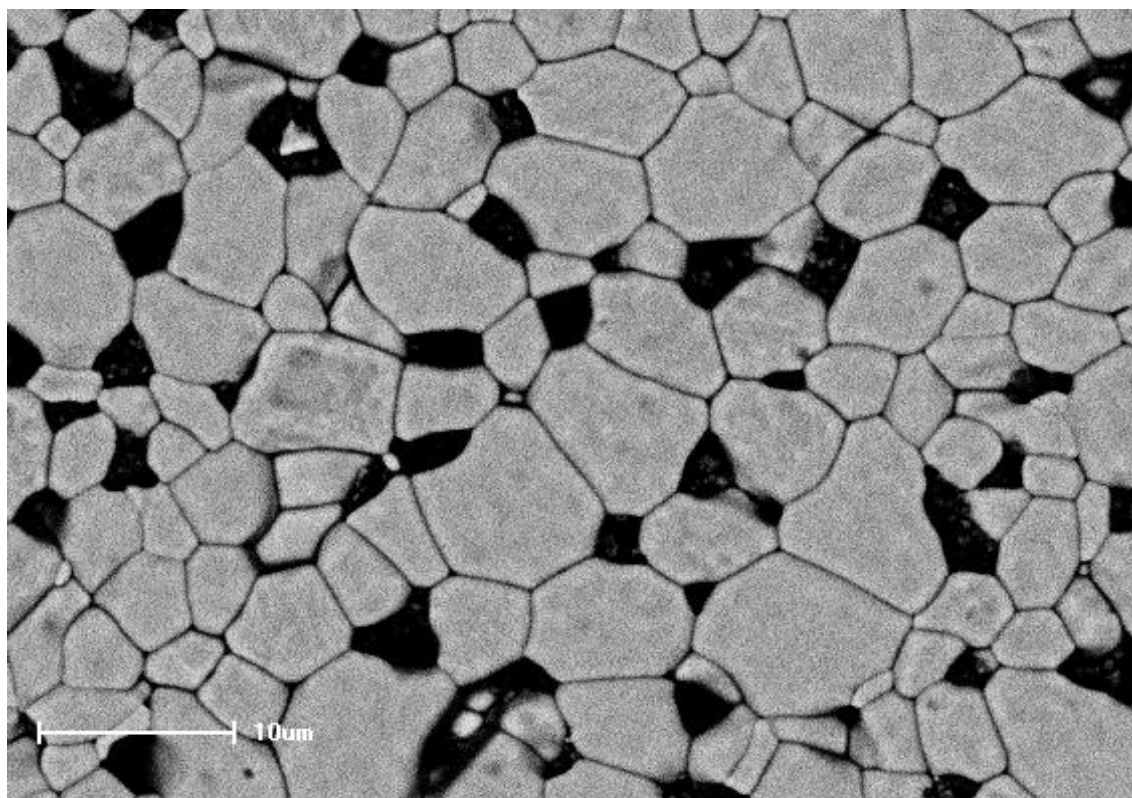
As amostras sinterizadas de SnO_2 com 0,8 % em mol de Co_3O_4 , apresentaram um decréscimo no tamanho de grãos quando a taxa de aquecimento constante variou de 5 °C/min (figura 14a) para 10 °C/min. (Figura 5.12b).

Como as micrografias, para duas taxas constante de aquecimento, foram muito semelhantes entre si, variando somente o tamanho médio de grãos, serão apresentadas a seguir somente as com taxa de 5 °C/min.

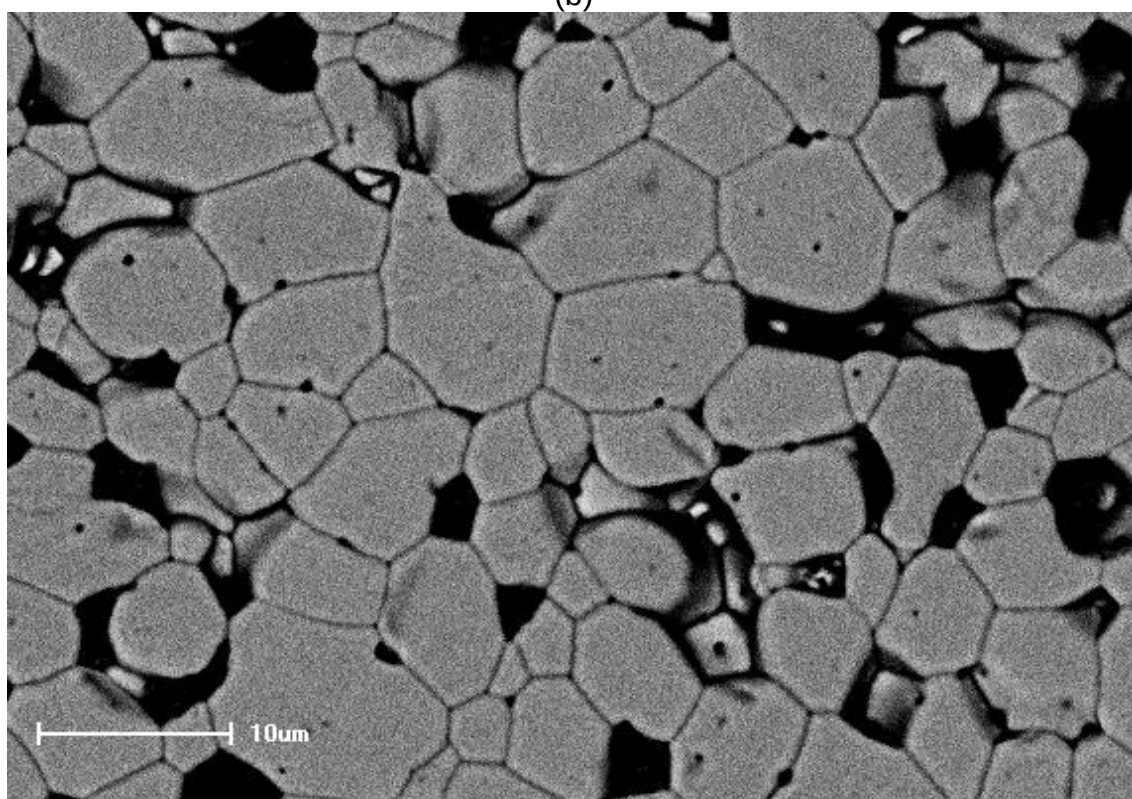
Figura 5.13. Micrografias por MEV com elétrons retroespalhados para sinterizados de SnO_2 , com taxa de aquecimento constante de 5 °C/min, via Pechini contendo a % em mol de Co_3O_4 : (a) 0,4; (b) 0,8; (c) 1,6 %.



(a)



(b)



(c)

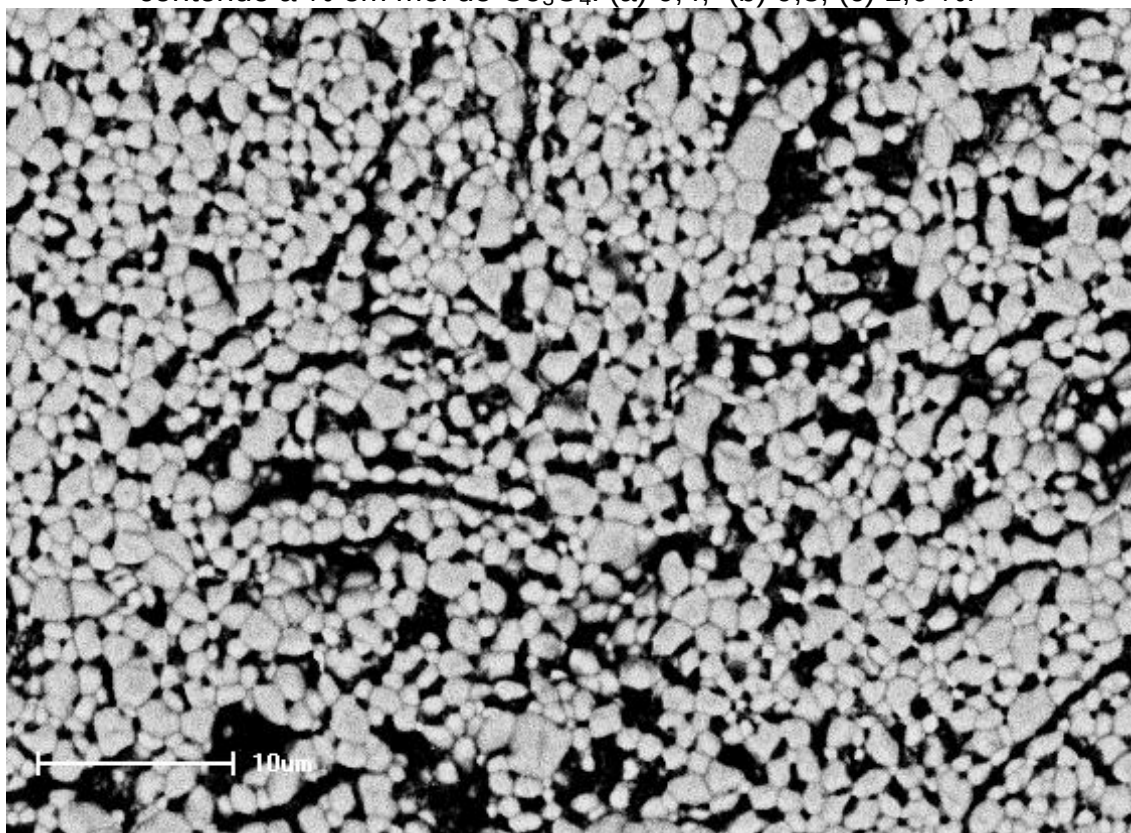
Fonte: o autor.

Na Figura 5.13 são apresentadas as micrografias por MEV com elétrons retroespalhados para sinterizados de SnO_2 , com taxa de aquecimento constante

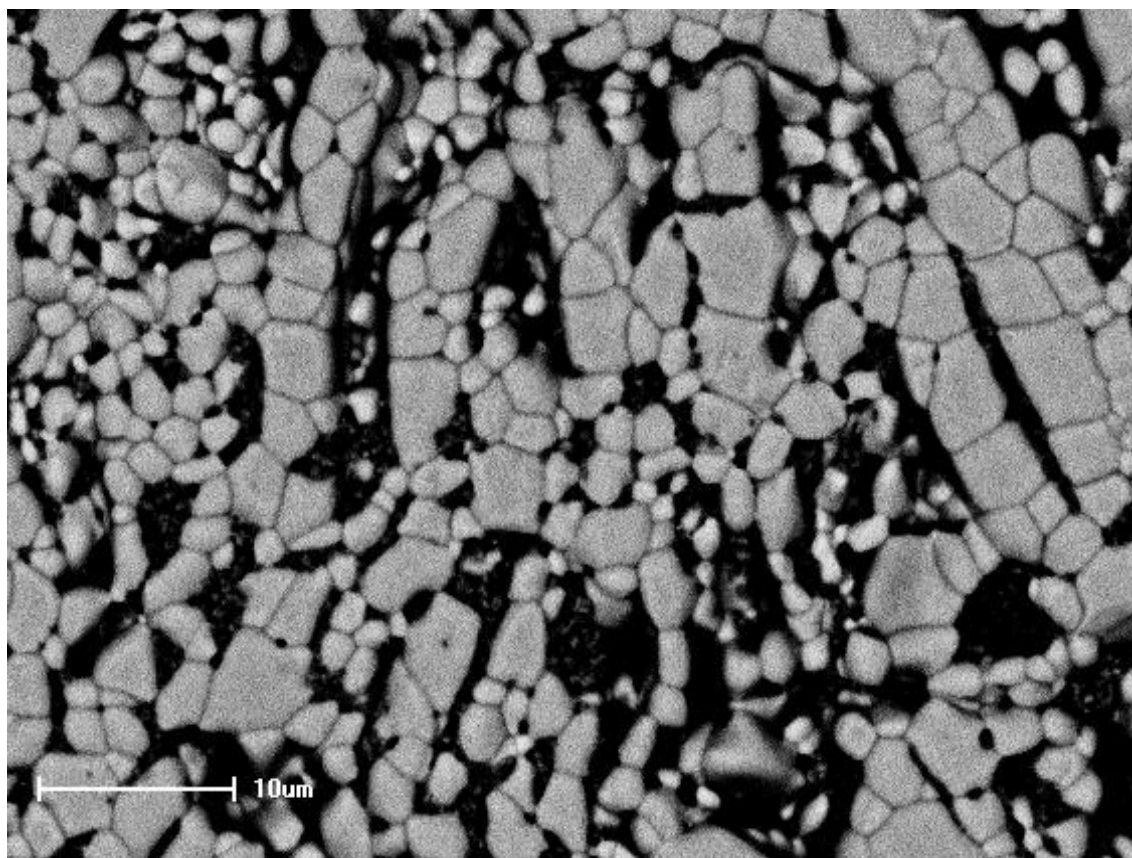
de 5 °C/min, via Pechini. À medida que se aumenta a quantidade de dopante, representado da Figura 5.13a para a Figura 5.13c, verifica-se que ocorre uma redução nos poros intergranulares, aumento do pescoço de grãos, aumento no tamanho dos grãos. Porém, quando a concentração de dopante é 0,8 % (Figura 5.13b) em mol, percebe-se o aparecimento de poros intragranulares que, por sua vez, aparecem em maior quantidade quando a concentração de cobalto é aumentada para 1,6 % em mol (Figura 5.13c).

Na Figura 5.14 estão as micrografias por MEV com elétrons retroespalhados para sinterizados de SnO_2 , com taxa de aquecimento constante de 5 °C/min, via HTMW. Verifica-se nesta figura um comportamento semelhante para o sistema óxido obtido via Pechini, salvo a diferença no tamanho médio de grãos. Também, há uma diminuição da porosidade intragranular que começa a aparecer somente quando a concentração de dopante é de 1,6 % em mol de cobalto.

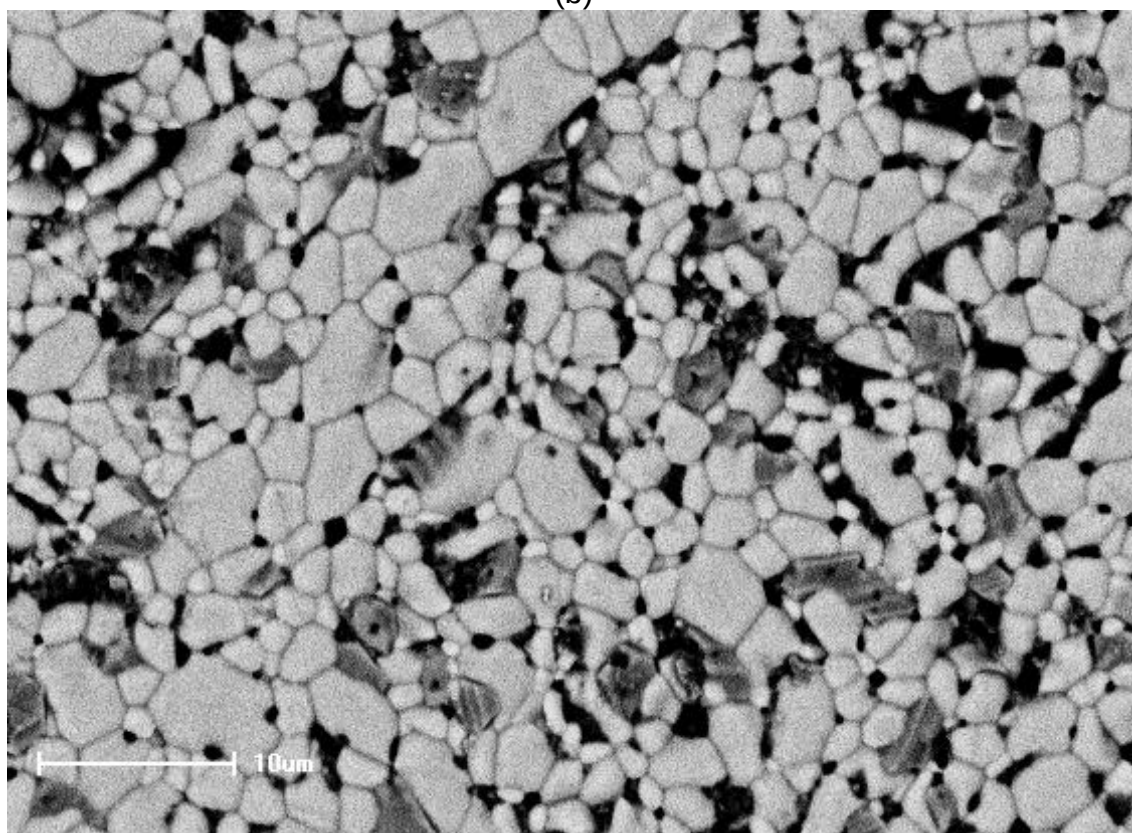
Figura 5.14. Micrografias por MEV com elétrons retroespalhados para sinterizados de SnO_2 , com taxa de aquecimento constante de 5 °C/min, via HTMW contendo a % em mol de Co_3O_4 : (a) 0,4; (b) 0,8; (c) 1,6 %.



(a)



(b)

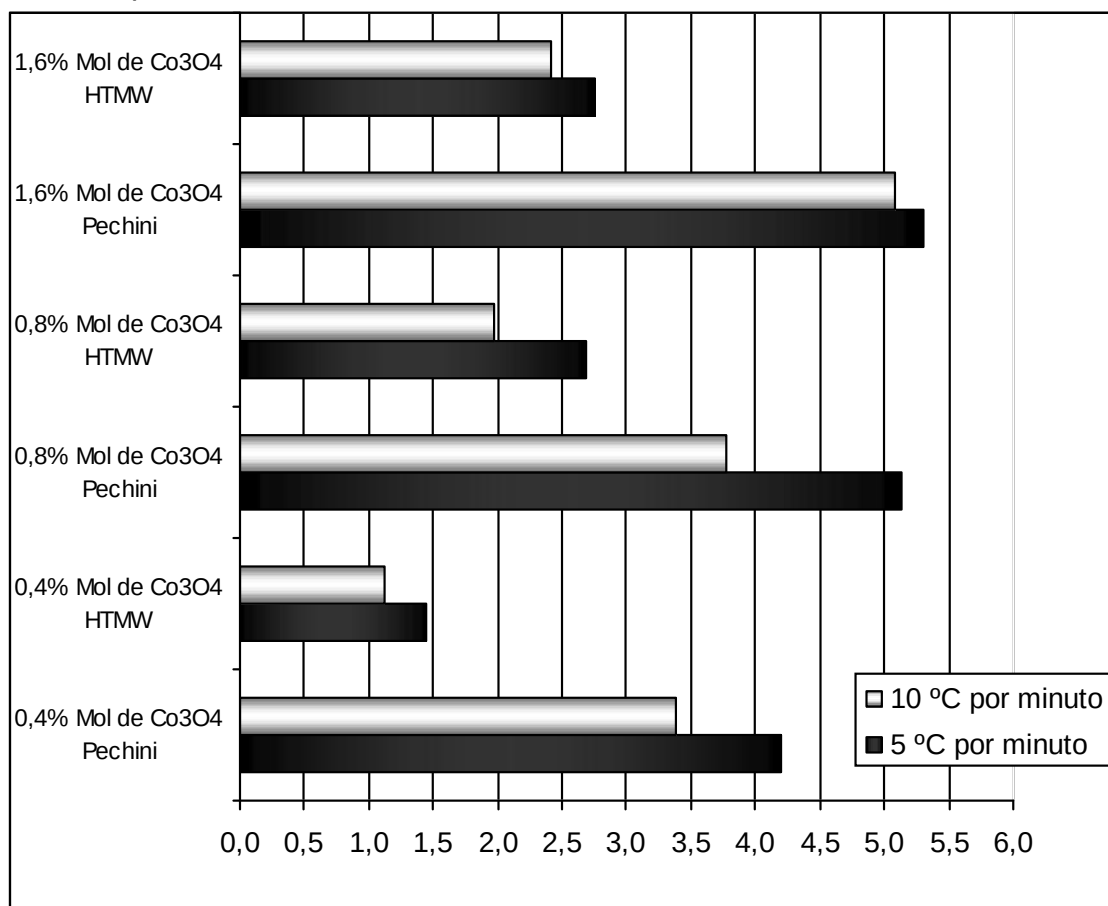


(c)

Fonte: o autor.

O tamanho médio de grãos foi calculado através das micrografias pelo método dos interceptos e os resultados são quantificados a seguir.

Figura 5.15. Gráfico do tamanho médio de grãos obtido pelo método dos interceptos para os sistemas de SnO_2 .



Fonte: o autor.

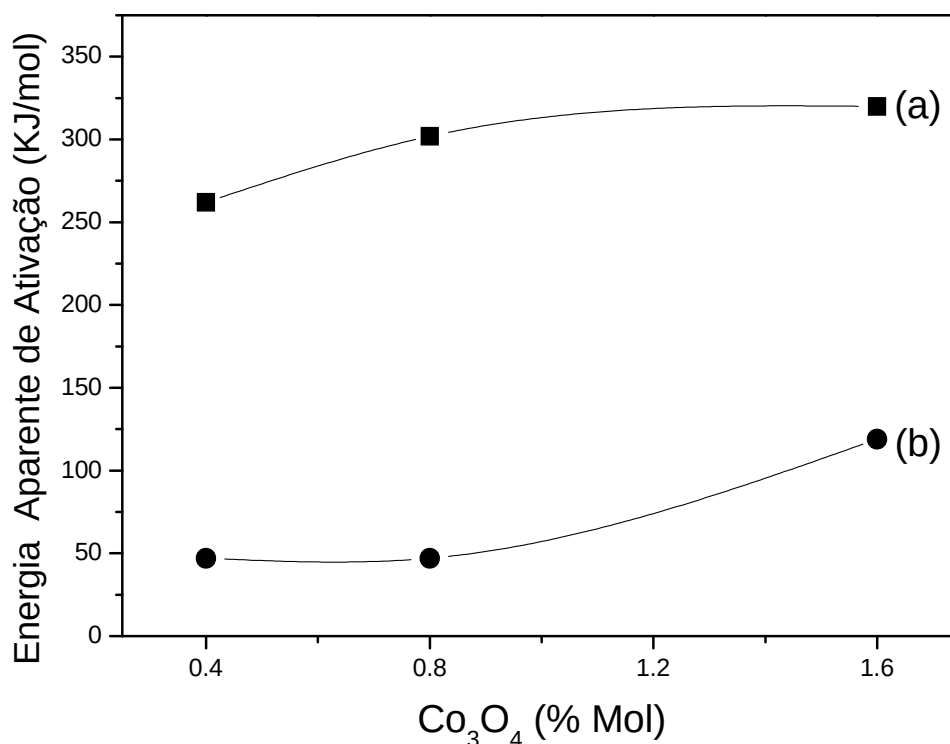
No gráfico da Figura 5.15 verifica-se que o tamanho médio de grãos é maior quando utilizada a menor taxa constante de aquecimento para a mesma concentração de dopante.

Por outro lado, à medida que se aumenta a concentração de dopante, o tamanho médio de grãos também aumenta. Todavia, este aumento do tamanho médio de grãos é mais eficiente para baixa concentração de cobalto (de 0,4 para 08 % em mol) e menor quando a concentração aumenta para 1,6 % em mol principalmente em taxa constante de aquecimento de 5 °C/min.

Ainda na Figura 5.15, verifica-se que o tamanho médio de grãos é maior para o SnO_2 via Pechini.

Sinterizados os sistemas $\text{SnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ procurou-se realizar uma investigação nos parâmetros cinéticos de sinterização a partir do modelo da curva mestre de sinterização. Para isso, utilizou-se a equação 3.5 e os resultados foram aplicados computacionalmente no algoritmo, esquematizado na Figura 4.1, para se determinar a energia aparente de ativação dos processos de sinterização. Essas energias estão representadas no gráfico da Figura 5.16.

Figura 5.16. Energia aparente de ativação do SnO_2 em função da concentração de Co_3O_4 para o óxido sintetizado por (a) Pechini e (b) HTMW.



Fonte: o autor.

Na Figura 5.16, pode-se perceber que a energia global aparente de sinterização do SnO_2 via Pechini (Figura 5.16a) se apresenta superior em até 5 vezes a energia do SnO_2 via HTMW (Figura 5.16b) quando na mesma concentração de dopante. Este fato está relacionado à diferença do tamanho de partículas do SnO_2 quando obtido por dois processos diferentes, visto que a diferença no tamanho também foi em torno de cinco vezes como visto na tabela 1.

Por outro lado, observando-se a Figura 5.16a, referente ao método Pechini, percebe-se que a energia tende reduzir à medida que se aumenta a concentração de cobalto enquanto que na Figura 5.16b, referente ao método HTMW, verifica-se uma tendência aumentar os valores de energia quando se eleva a concentração de

cobalto. Comparando o método Pechini em relação ao método HTMW, tem-se para o método Pechini, um tamanho de grãos bem maior. Desta forma, a área de superfície específica torna-se mais reduzida e conduz a uma saturação de dopante na superfície do contorno de grãos bem mais rápida que relação ao método HTMW.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível sintetizar sistemas de dióxido de estanho dopado com até 1,6 % em mol de Co_3O_4 tanto pelo método químico Pechini como pelo método HTMW. Destaca-se nesse último a utilização mínima de reagentes e a simples forma de síntese e dopagem.

O tamanho médio de partícula do pó para o sistema óxido obtido via método HTMW foi menor que o do método Pechini.

Após sinterização o dióxido de estanho dopado com cobalto via Pechini apresentou tamanho médio de grãos maior que via HTMW, efeito este relacionado com o tamanho de partículas inicial. Isto pode ser justificado através do tamanho reduzido do sistema de óxidos no método HTMW que evidenciou o efeito da coalescência durante o processo de sinterização.

Também foi possível preparar sistema SnO_2 dopado com Co_3O_4 através do método de síntese HTMW. A caracterização do sistema óxido via método de síntese HTMW pode ser comparado ao comportamento do sistema quando obtido pelo método Pechini. O método de síntese do HTMW é mais favorável a formação de óxido nanoestruturado. Porém, esta nova técnica necessita de melhor controle para a produção de óxidos, evitando-se assim, a presença de íons cloro residual.

O modelo cinético da curva mestre de sinterização determinado para o método Pechini é indicativo que a área de superfície específica do óxido pode ser saturada pela presença do dopante quando se aumenta a concentração deste.

Por outro lado, a curva mestre de sinterização calculada para o sistema via método HTMW mostra uma energia aparente global de sinterização menor que a dos óxidos via Pechini acompanhando a mesma proporção que o tamanho das partículas obtido pelos dois métodos.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Aplicar o modelo cinético da curva mestre de sinterização para outros métodos de síntese de materiais nanoestruturados.

Estudar sistemas SnO_2 dopado com Co_3O_4 a partir de métodos mais homogêneos de síntese de óxidos nanoestruturados.

Investigar propriedades das cerâmicas nanoestruturadas de SnO_2 dopado com Co_3O_4 como base para sistemas de sensores de gás.

REFERÊNCIAS

ALIVISATOS, A.P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. **Science** vol. 271, n. 5251, pp. 933-937, 1996.

ASHBY, M.F. First report on sintering diagrams. **Acta Metallurgica, Oxford**, vol. 22, n. 3, pp. 275-289, 1974.

BACMANN, J.J.; CIZERON, G. Dorn method in the study of initial phase of uranium dioxide sintering. **Journal of the American Ceramic Society, Westerville**, vol. 51, n. 4, pp. 209-212, 1968.

BALDASSARI, S.; KOMARNENI, S.; MARIANI, E.; VILLA, C. Microwave-hydrothermal process for the synthesis of rutile. **Materials Research Bulletin**, vol. 40, pp. 2014-20, 2005.

BARRER, R.M.; Hydrothermal Chemistry of Zeolites. **Academic Press, New York**, 360 p.; 1982.

BARSOUM, M.W.; Fundamentals of Ceramics. **Institute of Physics, Bristol and Philadelphia**, 603 p.; 2003.

BRANKOVIĆ, G.; BRANKOVIĆ, Z.; VARELA, J.A. Nonlinear properties and stability of SnO₂ varistors prepared by evaporation and decomposition of suspensions. **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 25, p. 3011-15, 2005.

BUENO, P.R.; OLIVEIRA, M.M.; CASSIA-SANTOS, M.R.; LONGO, E.; TEBCHERANI, S. M.; VARELA, J. A. Varistores a base de SnO₂: estado da arte e perspectivas. **Cerâmica**, vol. 46, pp. 124-130, 2000.

CAVA, S. , TEBCHERANI, S.M.; SOUZA, I.A.; PIANARO, S.A.; PASKOCIMAS, C.A.; LONGO, E. , VARELA, J.A. Structural characterization of phase transition of AlO nanopowders obtained by polymeric precursor method. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 103, n 2-3, pp. 394-399, 2007

CHIANG, Y.; BIRNIE, I.D.; KINGERY, W.D. Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering. **New York: John Wiley & Sons Inc.**; 522 p.; 1997.

COBLE, R.L.; SONG, H, BROOK, R.J.; HANDWERKER, C.A.; DYNYS, J. M.; Sintering and grain growth in alumina and magnesia, **Advances in Ceramics**, vol. 10, pp. 839-852, 1984.

CUTLER, J.B. Sintering of glass powders during constant rates of heating. **Journal of American Ceramic Society, Westerville**, vol. 52, n. 1, pp. 14-22, 1969.

DONG, W.S.; LI, M.Y.; LIU, C. L.; LIN, F.; LIU, Z. Novel ionic liquid assisted synthesis of SnO₂ microspheres. **Journal Of Colloid and Interface Science**, vol. 319, n. 1, pp. 115-122, 2008.

EDELSTEIN, A. S.; CAMMARATA, R.C. (Eds.) Nanomaterials: synthesis, properties and applications. **Bristol, Institute of Physics Publishing**, 596 p.; 1996.

EL-SHALL, M.S.; EDELSTEIN, A.S. Formation of clusters and nanoparticles from supersaturated vapor and selected properties. In: Edelstein, A.S. and Cammarat, R.C. Nanomaterials: synthesis, properties and applications. **Institute of Physics Publishing, Bristol**, pp. 13.54. 1996.

FAYAT, J; CASTRO, M.S. Defect profile and microstructural development in SnO₂-based varistor. **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 16, n. 10, pp. 1585-91, 2003.

FRENKEL, J. Viscous flow of crystalline bodies under action of surface tension. **Journal de Physique, Amsterdam**, vol. 9, n. 5, pp. 385-391, 1945.

GOLDSTEIN, A.N.; ECHER, C.M.; ALIVISATOS, A.P. Melting in semiconductor nanocrystals. **Science**, vol. 256, n. 5062, pp. 1425-27, 1992.

GURAV, A.; KODAS, T.; PLUYM, T.; XIONG, Y. Aerosol processing of materials. **Aerosol Science and Technology**, vol. 19, pp. 411-452, 1993.

ICHINOSE, N.; OZAKI, Y.; KARSU, S. Superfine particle technology. **London, Springer-Verlag**. 223 p.; 1992.

JOUHANNAUD, J.; ROSSIGNOL, J.; STUERGA, D. Rapid synthesis of tin (IV) oxide nanoparticles by microwave induced thermohydrolysis. **Journal of Solid State Chemistry**, vol. 181, n. 6, pp. 1439-44, 2008.

KANG, S.J.L. Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure. **Oxford: Elsevier, Butterworth Heinemann**, 280 p.; 2005.

KALOUSEK, G.L. Fundamental factors in drying shrinkage of concrete block. **Journal of the American Concrete Institute**, vol. 26, n. 3, pp. 233-248, 1954.

KATSUKI, H.; KOMARNENI, S. Microwave–hydrothermal synthesis of monodispersed nanophase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 84, n. 10, pp. 2313–2317, 2001.

KINGERY, W.D.; BERG, M. Study of the initial stages of sintering solids by viscous flow, evaporation-condensation, and self-diffusion. **Journal of Applied Physics**, **Woodbury**, vol. 26, n. 10, pp. 1205-12, 1955.

KODAS, T. T.; HAMPDEN-SMITH, M.J. Aerosol processing of materials. **New York. Wiley-VCH**, 680 p. 1999.

KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. **Material Research Bulletin**, vol. 27, n. 12, pp. 1393-1405, 1992.

KOMARNENI, S.; LI, Q.; STEFANSSON, K.M.; Roy R. Microwave-hydrothermal processing for synthesis of electroceramics powders. **Journal of Materials Research**, vol. 8, n. 12, pp. 3176-3183, 1993.

KOMARNENI, S, LI, Q.H.; ROY, R. Microwave-hydrothermal processing for synthesis of layered and network phosphates. **Journal of Materials Chemistry**, vol. 4, n. 12, pp. 1903-06, 1994.

KOMARNENI, S. Novel microwave–hydrothermal processing for materials synthesis leads to energy savings. **Ionics**, n. 21, pp. 95-98, 1995.

KOMARNENI, S.; MENON, V.C.; LI, Q.H.; ROY, R.; AINGER, F.W. Microwave-hydrothermal processing of BiFeO_3 and CsAl_2PO_6 . **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 79, n. 5, pp. 1409-12, 1996.

KOMARNENI, S.; D'ARRIGO, M.C.; LEONELLI, C.; PELLACANI, G.C.; KATSUKI, H. Microwave-hydrothermal synthesis of nanophase ferrites. **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 81, n. 11, pp. 3041-3043, 1998.

KOMARNENI, S.; RAJHA, R.K.; KATSUKI, H. Microwave-hydrothermal processing of titanium dioxide. **Materials Chemistry and Physics**, vol.61, pp. 50-54, 1999.

KOMARNENI, S. Nanophase materials by hydrothermal, microwave- hydrothermal and microwave-solvothermal methods. **Current Science**, vol. 85, n. 12, pp. 1730-34, 2003.

KUCZYNSKI, G.C. Self-diffusion in sintering of metallic particles. **Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, Warrendale**, vol. 185, n. 2, pp. 169-178, 1949a.

KUCZYNSKI, G.C. Determination of the coefficient of self-diffusion without radioactive tracers. **Physical Review, Woodbury**, vol. 75, n. 8, pp. 1309-1309, 1949b.

KUCZYNSKI, G.C. Measurement of self-diffusion of silver without radioactive tracers. **Journal of Applied Physics, Woodbury**, vol. 21, n. 7, pp. 632-635, 1950.

LAUDISE, R.A. in: F.A. Cotton (Ed.), Progress in Inorganic Chemistry, vol. 3, **American Chemical Society, Washington. DC**, p, 1, 1962.

LEVINSON, L.M.; PHILIPP, H.R. Zinc-oxide varistors: a review. **American Ceramic Society Bulletin, Westerville**, v. 65, n. 4, pp. 639-646, 1986.

LI, D.; CHEN, S.; SHAO, W.Q.; GE, X.H.; ZHANG, Y.H.; ZHANG, S.S. Densification evolution of TiO₂ ceramics during sintering based on the master sintering curve theory. **Materials Letters**, vol. 62, n. 6-7, pp. 849-851, 2008.

LI, S.Y.; NI, G.; BO, L.L.; CHEN, M.; YANG, W.; GAO J.Z.; LI, X.; GUO, X.J.; XUE, Q.J. Preparation of SnO₂ nanocrystals by microwave irradiation and their catalytic activity. **Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry**, vol. 35, n. 9, pp. 669-676, 2005.

LIU, J.; NING, W. Influence of ZnO addition on the sintering properties of SnO₂ electrodes. **Journal of Materials Science**, vol. 44, n. 10, pp. 2520-24, 2009

MACIEL, A.P.; LONGO, E.; LEITE, E.R. Dióxido de estanho nanoestruturado: síntese e crescimento de nanocristais e nanofitas. **Química Nova**, vol. 26, n. 6, pp. 855-862, 2003.

MAKSIMOV, V.D.; MESKIN, P.E.; CHURAGULOV, B.R. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of fine BaZrO₃ and BaHfO₃ powders. **Inorganic Materials**, vol. 43, n. 9, pp. 988–993, 2007.

METZ, R.; KOUMEIR, D.; MOREL, J.; PANSIOT, J.; HOUABES, M.; HASSANZADEH, M. Electrical barriers formation at the grain boundaries of Co-doped SnO₂ varistor ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 28, pp. 829–835, 2008.

OLIVEIRA, M.M.; SOARES, Jr, P.C.; BUENO, P.R.; LEITE, E.R.; VARELA, J.A. Grain-boundary segregation and precipitates in La₂O₃ and Pr₂O₃ doped SnO₂-CoO based varistors. **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 23, pp. 1875-1880, 2003.

PARRA, R; ALDAO, C.M.; VARELA, J.A.; CASTRO, M.S. The role of oxygen vacancies on the microstructure development and on the electrical properties of SnO₂-based varistors. **Journal of Electroceramics**, vol. 14, n. 2, pp. 149-156, 2005.

PATTERSON, A.L. The Scherrer formula for X-Ray particle size determination. **Physical Review**, vol. 56, pp. 978-982, 1939.

PIANARO, S.A.; BUENO, P.R.; LONGO, E.; VARELA, J.A. A new SnO₂-based varistor system. **Journal of Material Science Letters**, vol.14, pp. 692-694, 1995.

PIANARO, S. A.; BUENO, P. E.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Microstructure and electric properties of a SnO₂ based varistor. **Ceramics International**, 25 p. 1-6, 1999.

PITKETHLY, M. J. Nanoparticles as building blocks. **Nanotoday**, pp. 36-42, 2003.
SANTOS, P. A.; MARUCHIN, S.; MENEGOTO, G.J.; ZARA A.J.; PIANARO, S.A. The sintering time influence on the electrical and microstructural characteristics of SnO₂ varistor. **Materials Letters**, vol. 60, pp. 1554-1557, 2006.

STAMBAUGH, E.P. and MILLER, J.P. In: Proceedings of the First International Symposium on Hydrothermal Reactions. **Gakujutsu Bunken Fukyu-Kai, Tokyo**, pp. 859–872, 1982.

SU, H.; JOHNSON, D.L. Master sintering curve: a practical approach to sintering. **Journal of American Ceramic Society, Westerville**, vol. 79, n. 12, pp. 3211-17, 1996.

SURYANARAYANA, C. Mechanical Alloying and milling. **Progress in Materials Science**, n. 46, pp. 1-184, 2001.

TEBCHERANI, S.M.; VARELA, J.A.; BRANKOVIC, Z.; BRANKOVIC, G.; SPAGNOL, P.D.; CILENSE, M.; PERAZOLLI, M.L.; LONGO, E. Cinética de sinterização para sistemas à base de SnO₂ por taxa de aquecimento constante. **Cerâmica**, n. 49, pp. 99-109, 2003.

TEBCHERANI, S.M.; CAVA, S.; VARELA, J.A.; LEITE, E.R.; LONGO, E. . Surface equilibrium angle for anisotropic grain growth in SnO₂ systems. **Journal of Materials Science**, vol 42, pp. 8088-92, 2007.

TEBCHERANI, S.M. Estudo da Cinética de Sinterização do Sistema SnO₂-MnO₂ obtido via precursores poliméricos. **Tese (Doutorado em Química)**. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, (UNESP), Araraquara, 2001.

TOMITA, K.; KOBAYASHI, M.; PETRYKIN, V.; YIN, S.; SATO, T.; YOSHIMURA, M.; KAKIHANA, M. Hydrothermal synthesis of TiO_2 nano-particles using novel water-soluble titanium complexes. **Journal of Materials Science**, vol. 43, pp. 2217–2221, 2008.

TJONG, S.C.; CHEN, H. Nanocrystalline materials and coatings. **Science and Engineering: R**, vol. 45, pp. 1-88, 2004.

WANG, J.F.; CHEN, H.C.; WANG, W.X.; SU, W.B.; ZANG, G.Z. Electrical nonlinearity of (Ni, Ta) doped SnO_2 varistors. **Materials Science and Engineering B**, vol. 99, pp. 465-469, 2003.

WANG, J.F.; CHEN, H.C.; SU, W.B.; ZANG, G.Z.; ZHANG, C.J.; WANG, C.M.; QI, P. (Gd, Co, Ta)-doped SnO_2 varistor ceramics. **Journal of Electroceramics**, vol. 14, n. 2, pp. 133-137, 2005.

WANG, Y.Q.; TANG, X.; YIN, L.; HUANG, W.; GEDANKEN, A. Sonochemical synthesis of mesoporous titanium oxide with wormhole-like framework structures. **Advanced Materials**, vol. 12, n. 16, pp. 1183-1186, 2000.

WANG, W.X.; WANG, J.F.; CHEN, H.C.; SU, W.B.; ZANG, G.Z. Effects of Cr_2O_3 on the properties of (Co, Nb)-doped SnO_2 varistors. **Materials Science and Engineering B**, vol. 99, pp. 470-474, 2003.

WOOLFREY, J.L.; BANNISTER, M.J. Nonisothermal techniques for studying initial-stage sintering. **Journal of the American Ceramic Society, Westerville**, vol. 55, n. 8, pp. 390-394, 1972.

YAMAZOE, N.; FUGHIGAMI, T.; KISHIKAMA, N.; SEIYAMA, T. Interactions of tin oxide surface with O_2 , H_2O and H_2 . **Surface Science, North-Holland**, n. 86, pp. 335-340, 1979.

YOSHIMURA, M.; YOO, S.E.; HAYASHI, M.; ISHIZAWA, N. Preparation of barium thin-film by hydrothermal electrochemical method. **Japanese Journal of Applied Physics part – 2 letters**, vol. 28, n. 11, pp. 2007-9, 1989.

YOO, S.E.; HAYASHI, M.; ISHIZAWA, N.; YOSHIMURA, M. Preparation of strontium-titanate thin-film on titanium metal-substrate by hydrothermal electrochemical method. **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 73, n. 8, pp. 2561-2563, 1990.

YOUNG, W.S.; CUTLER, I.B. Initial sintering with constant rates heating. **Journal of the American Ceramic Society, Westerville**, vol. 53, n. 12, pp. 659-688, 1970.

ZANG, G.Z.; WANG, J.F.; CHEN, H.C.; WANG, W.X.; SU, W.B.; WANG, C.M.; QI, P. Effects of Sc_2O_3 on the microstructure and varistor properties of (Co, nb) –doped SnO_2 . **Applied Physics A**, vol. 80, pp. 1093-1096, 2005.