



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2013/02.22.13.45-TDI

**ESTUDO DE SÍNTESES DE COMPOSTOS CERÂMICOS
COM ESTRUTURAS CRISTALINAS DO TIPO
PEROVSKITA DUPLA PARA APLICAÇÃO EM
CONTROLE TÉRMICO DE SATÉLITES**

Valdecir Tozzi

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Maria do Carmo de Andrade Nono, e Sérgio Luiz Mineiro, aprovada em 28 de fevereiro de 2013.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3DK2K7B>>

INPE
São José dos Campos
2013

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):**Presidente:**

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Membros:

Dr. Antonio Fernando Bertachini de Almeida Prado - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Dr. Germano de Souza Kienbaum - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Maria Tereza Smith de Brito - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Luciana Manacero - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2013/02.22.13.45-TDI

**ESTUDO DE SÍNTESES DE COMPOSTOS CERÂMICOS
COM ESTRUTURAS CRISTALINAS DO TIPO
PEROVSKITA DUPLA PARA APLICAÇÃO EM
CONTROLE TÉRMICO DE SATÉLITES**

Valdecir Tozzi

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Maria do Carmo de Andrade Nono, e Sérgio Luiz Mineiro, aprovada em 28 de fevereiro de 2013.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3DK2K7B>>

INPE
São José dos Campos
2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Tozzi, Valdecir.
T668e Estudo de sínteses de compostos cerâmicos com estruturas cristalinas do tipo perovsqita dupla para aplicação em controle térmico de satélites / Valdecir Tozzi. – São José dos Campos : INPE, 2013.

xxvi + 76 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19/2013/02.22.13.45-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2013.

Orientadores : Drs. Maria do Carmo de Andrade Nono, e Sérgio Luiz Mineiro.

1. perovsqita dupla. 2. síntese coloidal. 3. cerâmica. 4. controle térmico. I.Título.

CDU 620.1



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de **Mestre** em
**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores**

Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono



Presidente / Orientador(a) / INPE / SJC Campos - SP

Dr. Sérgio Luiz Mineiro



Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Chen Ying An



Membro da Banca / INPE / SJC Campos - SP

Dra. Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva



Convidado(a) / USP/EEL / Lorena - SP

Este trabalho foi aprovado por:

maioria simples

unanimidade

Aluno (a): **Valdecir Tozzi**

São José dos Campos, 28 de Fevereiro de 2013

“So many particles, so little time”.

Dedico esse trabalho à Maria Luiza, a luz da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações.

Ao Laboratório Associados de Sensores e Materiais (LAS), por ter disponibilizado a infraestrutura necessária para a execução desta dissertação de mestrado.

Ao Laboratório de Integração e Testes (LIT), pela disponibilidade do tempo necessário à confecção deste trabalho, durante a chefia do Dr. Petrônio Noronha de Souza.

À minha professora Maria do Carmo Andrade Nono, pela sua fé inabalável em mim.

Ao meu eterno chefe e mentor, Dr. Clóvis Solano Pereira.

Às minhas amigas Ilda Eiko Ueda Câmara e Renata Rapuano Fernandes, pelo incentivo, pela amizade certa nas horas incertas.

Ao meu amigo Nílton Pereira Alves e à Quimlab, pela prontidão em ajudar.

Aos Dr. Rodrigo de Matos Oliveira, pela ajuda e incentivo e Dr. Sérgio Luis Mineiro, por suas valiosas contribuições a este trabalho.

Aos amores da minha vida, meus filhos, Marcele, Márcio e Maitê, sem os quais, minha estada na Terra teria sido muito mais árdua.

À Cida e ao Edson, pelo jantar, pelas roupas, pela cama sempre arrumada.

À Valdicília, minha irmã adorada.

A minha mãe, Ruth Momi Tozzi, por ter sido tão rigorosa e tão adorada; e ao meu pai, Guerino Tozzi, por ter sido tão bom enquanto viveu.

E, principalmente, ao Todo Poderoso, por ter me permitido encontrar todas essas pessoas em meu caminho.

RESUMO

A pesquisa e o desenvolvimento de tecnologias de materiais para aplicações na área espacial no INPE vêm requerendo o estudo de materiais inovadores. Em muitos casos esta inovação tem sido buscada na nanociência e nanotecnologia. Os nanomateriais cerâmicos têm sido um dos investigados para estas aplicações, tanto na forma de cerâmicas sinterizadas nanoestruturadas (densas e porosas) quanto de pós nanoparticulados. Em ambos os casos é necessário o controle das características químicas e físicas dos pós em todas as etapas do processamento, em particular, os parâmetros de processamento destes pós para minimizar a formação de agregados de nanopartículas. Este trabalho se destina ao estudo da síntese e caracterização de compostos cerâmicos multicomponentes na forma de pós para a futura fabricação de cerâmicas com emitância variável de calor para uso em sistemas de controle térmico de satélites. Os materiais a serem estudados pertencem à classe dos compostos químicos com estrutura cristalina do tipo perovskita dupla com fórmula geral $A'A''B'B''O_6$ onde normalmente A' e A'' são elementos pertencentes, respectivamente, à família dos metais alcalinos terrosos e terras raras e B' e B'' são metais de transição externa. Neste trabalho será realizado o estudo com os compostos cerâmicos $CaKFeMoO_6$ e $LaKFeMoO_6$; sendo a posição A'' ocupada pelo metal alcalino potássio (K). As reações químicas de síntese destes compostos ocorrem no estado sólido e são termicamente ativadas, sendo que suas eficiências dependem do contacto entre as partículas e da homogeneidade da mistura dos componentes reagentes. Para atingir este objetivo foram estudadas misturas coloidais de partículas na forma de hidróxidos metálicos precipitados a partir de nitratos (misturas coloidais). Este procedimento é totalmente original em termos mundiais. Para um estudo comparativo foram feitas misturas de pós de óxidos comerciais (mistura mecânica). Os pós das misturas coloidais foram secos de forma dinâmica e em vácuo e as misturas mecânica de forma estática e ao ar. As temperaturas de tratamentos térmicos para as sínteses dos compostos cerâmicos foram determinadas por termogravimetria (TGA) e análise termodiferencial (DSC). Foram realizados tratamentos térmicos na temperatura de 900 °C durante 30 min e 1, 2, 3 e 6 horas. As misturas dos pós secas e termicamente tratadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de espalhamento de raios X (EDX), determinação da área superficial específica (BET) e difratometria de raios X (DRX). Os resultados obtidos neste trabalho indicaram a obtenção bem sucedida das misturas coloidais (composição química homogênea), porém ocorreu a formação de agregados de partículas. Constatou-se também a formação de vários

compostos químicos após os tratamentos térmicos de síntese. Apenas o pó da mistura coloidal de hidróxidos de cálcio, ferro, molibdênio e carbonato de potássio possuiu na sua composição o composto CaKFeMoO_6 , na quantidade relativa de aproximadamente 20 %. As análises dos resultados e procedimentos adotados neste trabalho servirão para orientar a elaboração de projeto futuro.

SYNTHESIS STUDIES OF CERAMIC COMPOUNDS WITH CRYSTALLINE STRUCTURES OF DOUBLE PEROVSKITE FOR THERMAL CONTROL IN SATELLITES

ABSTRACT

The research and development of technologies in space and environment at INPE has been demanding the study of new materials. To accomplish this aim, in many cases this innovation has been sought in nanotechnology. Ceramic nanomaterials have been investigated for these applications both in the nanostructured ceramic form (dense and porous) as nanoparticulated powders. Both cases demand the control of the physical and chemical characteristics of the final powders, particularly, the processing parameters of these powders to minimize the formation of aggregate of nanoparticles. This work has the goal to study of the synthesis and characterization of multi components ceramic compounds in the shape of powder for the future manufacturing of ceramics with heat variable emittance for using in satellite thermal control systems. The materials to studied belong to the class of chemical compounds with crystalline structure of double perovskite with general formula $A'A''B'B''O_6$ where A' and A'' are, respectively, alkaline-earth and rare earth elements and B' and B'' are external transition metals. In this work it will be studied the ceramic compounds $CaKFeMoO_6$ and $LaKFeMoO_6$, being the A'' position occupied by the alkaline element potassium (K). The chemical reactions of synthesis of these compounds happen in the solid state and they are thermally activated, and their efficiency depend on of the contact among the particles and the homogeneity in the reagents mixture. To achieve this goal, it was studied colloidal mixtures of particles in the metallic hydroxide form precipitated from nitrates (colloidal mixtures). This procedure is totally worldwide original. Just for comparative purposes, only mixtures with commercial oxide powders were made (mechanical mixtures). The colloidal mixtures powders were dried in the dynamic form and in vacuum and the mechanical mixtures were dried of static form and air. The heat treatment temperatures were established by thermogravimetric analysis (ATD) and differential scanning calorimetry (DSC). The heat treatment were made at 900 °C for 0,5 h, 1 h, 2 h, 3 h and 6 h. The mixtures of the dried powders and thermally treated were characterized by scanning electronic microscopy (SEM), X-Ray scattering spectroscopy (XRS), specific surface area (BET) and X-Ray diffraction (XRD). The results gotten in this work show the well succeed of colloidal mixtures (homogeneous chemical composition), but there was the formation aggregates of particles . We also see the formation of various

chemical compounds after the synthesis heat treatments. Only the powder of the colloidal mixture of calcium, iron, molybdenum and potassium carbonate has in its composition the compound of CaKFeMoO_6 in the relative amount of 20%. The analysis of the results and procedures adopted in this work will help the elaboration of a future project.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 3.1 – Modelo térmico-estrutural do satélite CBERS 3, desenvolvido sob a coordenação do Grupo - GTER/DMC/ETE.	6
Figura 3.2 - Estrutura cristalina da perovsquita do tipo A_2FeMoO_6	8
Figura 3.3 - a) Representação esquemática de aglomerado de nanopartículas esféricas e b) imagem obtida por MET de aglomerado de nanopartículas de alumina.	11
Figura 3.4 - a) Representação esquemática de agregado de nanopartículas esféricas e b) imagem obtida por FEG-MEV de agregado de nanopartículas de zircônia.....	12
Figura 3.5 - Representação esquemática da passagem de um sol para gel ou para precipitado.	13
Figura 4.1 – Programa de temperatura para secagem do sistema Ca-K-Fe-Mo-O obtido por mistura coloidal.....	24
Figura 4.2 – Programa de temperatura para secagem do sistema La-K-Fe-Mo-O obtido por como mistura coloidal.....	24
Figura 4.3 – Fluxograma mostrando os procedimentos experimentais adotados neste trabalho, para a investigação dos compostos químicos resultantes das misturas mecânicas dos pós. ...	25
Figura 4.4 – Fluxograma mostrando os procedimentos experimentais adotados neste trabalho, para a investigação dos compostos químicos resultantes das misturas coloidais dos pós.	26
Figura 5.1 – Curva de DSC e TGA para o $CaKFeMoO_6$ mecânica.	28
Figura 5.2 – Curvas de DSC e TGA para mistura coloidal do sistema Ca-K-Fe-Mo-O.....	29
Figura 5.3 – Curvas de DSC e TGA para mistura mecânica do sistema La-K-Fe-Mo-O.	30
Figura 5.4 – Curvas de DSC e TGA para mistura coloidal do sistema La-K-Fe-Mo-O.	31
Figura 5.5 - Imagens obtidas por MEV da mistura mecânica dos pós de óxidos de Fe e de Mo e carbonatos de Ca e de K (no sistema Ca-K-Fe-Mo-O) seca em 110 °C.....	34
Figura 5.6 - Imagens obtidas por MEV da mistura mecânica do pó Ca-K-Fe-Mo-O após tratamento térmico em 900 °C por 30 minutos ao ar.	35
Figura 5.7 - Imagens obtidas por MEV da mistura mecânica do pó Ca-K-Fe-Mo-O após tratamento térmico em 900 °C por 3 horas ao ar.....	36
Figura 5.8 - Imagens obtidas por MEV da mistura coloidal dos pós de hidróxidos de Fe e Mo e Ca e carbonatos de K (no sistema Ca-K-Fe-Mo-O), seca em 70 °C.....	37
Figura 5.9 - Imagens obtidas por MEV da mistura coloidal dos pós de Ca-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por 30 minutos.	39
Figura 5.10 - Imagens obtidas por MEV da mistura coloidal dos pós de Ca-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por 3 horas.	40

Figura 5.11 - Imagens obtidas por MEV da mistura mecânica dos pós de óxidos de Fe e de Mo e carbonatos de Ca e de K (no sistema La-K-Fe-Mo-O) seca em 110 °C.	41
Figura 5.12 - Imagens obtidas por MEV da mistura mecânica dos pós no sistema La-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por 30 minutos.....	42
Figura 5.13 - Imagens obtidas por MEV da mistura mecânica dos pós no sistema La-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por 3 horas.	43
Figura 5.14 - Imagens obtidas por MEV da mistura coloidal de pós do sistema La-K-Fe-Mo-O) seca.	44
Figura 5.15 - Imagens obtidas por MEV da mistura coloidal dos pós de La-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por 30 minutos.	45
Figura 5.16 - Imagens obtidas por MEV da mistura coloidal dos pós de La-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por 3 horas.	46
Figura 5.17 - Imagens obtidas por MEV da mistura mecânica dos pós de óxidos de Fe e de Mo e carbonatos de Ca e de K (no sistema Ca-K-Fe-Mo-O) seca em 110 °C.....	52
Figura 5.18 - Imagens obtidas por MEV da mistura mecânica dos pós do sistema Ca-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por 3 horas.	53
Figura 5.19 - Imagens obtidas por MEV da mistura mecânica dos pós de óxidos de lantânio, ferro e de molibdênio e carbonatos de potássio (no sistema La-K-Fe-Mo-O) seca em 110 °C.	55
Figura 5.20 - Imagens obtidas por MEV da mistura mecânica dos pós do sistema La-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por 3 horas.	55
Figura 5.21 - Imagens obtidas por MEV da mistura coloidal dos pós do sistema Ca-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por 3 horas.	57
Figura 5.22 - Imagens obtidas por MEV da mistura coloidal dos pós do sistema La-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por 3 horas.	57
Figura 5.23 – Difratoograma de raios X da mistura mecânica de pós do sistema Ca-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por 3 horas.	60
Figura 5.24 – Difratoograma de raios X da mistura mecânica de pós do sistema Ca-K- Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por 6 horas.	61
Figura 5.25 – Difratoogramas de raios X da mistura mecânica de pós do sistema Ca-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por tempos diferentes.	62
Figura 5.26 – Difratoograma de raios X da mistura coloidal de pós do sistema Ca-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por 3 horas.	63
Figura 5.27 – Difratoograma de raios X da mistura coloidal de pós do sistema Ca-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por 6 horas.	63
Figura 5.28 – Difratoogramas de raios X da mistura coloidal de pós do sistema Ca-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por tempos diferentes.	64

Figura 5.29 – Difratoograma de raios X da mistura mecânica de pós do sistema La-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por 3 horas.	65
Figura 5.30 – Difratoograma de raios X da mistura mecânica de pós do sistema La-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por 6 horas.	66
Figura 5.31 – Difratoogramas de raios X da mistura mecânica de pós do sistema La-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por tempos diferentes.	67
Figura 5.32 - Difratoograma de raios X da mistura coloidal de pós do sistema La-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por 3 horas.	68
Figura 5.33 - Difratoograma de raios X da mistura coloidal de pós do sistema La-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por 6 horas.	69
Figura 5.34 – Difratoogramas de raios X da mistura coloidal de pós do sistema La-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por tempos diferentes.	69

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 3.1 – Constante dielétricas de alguns solventes.....	16
Tabela 5.1 – Valores de área superficial específica para as misturas mecânicas dos pós estudadas.....	47
Tabela 5.2 – Valores de área superficial específica para as misturas coloidais dos pós estudadas.....	48
Tabela 5.3 – Dados obtidos por EDX para as misturas de pós no sistema Ca-K-Fe-Mo-O (em número de átomos), após os tratamentos térmicos de secagem e de sínteses dos compostos químicos.....	49
Tabela 5.4 – Dados obtidos por EDX para as misturas de pós no sistema La-K-Fe-Mo-O (em número de átomos), após os tratamentos térmicos de secagem e de sínteses dos compostos químicos.....	50
Tabela 5.5 – Dados obtidos por EDX para as misturas mecânicas de pós secos do sistema Ca-K-Fe-Mo-O (em número de átomos), após os tratamentos térmicos de secagem e na temperatura de 900 °C por 3 horas.....	54
Tabela 5.6 – Dados obtidos por EDX para as misturas mecânicas de pós secos do sistema La-K-Fe-Mo-O (em número de átomos), após os tratamentos térmicos de secagem e na temperatura de 900 °C por 3 horas.....	56
Tabela 5.7 – Dados obtidos por EDX para a mistura coloidais de pós dos sistemas Ca-K-Fe-Mo-O e La-K-Fe-Mo-O (em número de átomos), após os tratamentos térmicos na temperatura de 900 °C por 3 horas.....	59

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AEB	Agência Espacial Brasileira
DMC	Divisão de Engenharia mecânica
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EDX	Espectroscopia por espalhamento de raios X
ETE	Coordenadoria de Engenharia e Tecnologia Espacial
GTER	Grupo de Controle Térmico
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
LIT	Laboratório de Integração e Testes
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
TGA	Análise termogravimétrica
VESPAR	<i>Variable Emittance Space Radiator</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

T_C	Temperatura de ordenamento magnético – Temperatura de Currie
ΔH	Variación de entalpia
$\xrightarrow{\Delta}$	Sentido de uma reação química termicamente ativada
nm	nanoômetros (10^{-9} m)
d	Diâmetro esférico equivalente

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
3 PEROVISQUITAS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES ESPACIAIS	5
3.1. Introdução.....	5
3.2. Perovskitas duplas	7
3.3. Materiais cerâmicos nanoestruturados	9
3.4. A fase coloidal	13
3.5. A precipitação em meio não aquoso	15
3.6. Precipitação de hidróxidos a partir de sais de cátions metálicos.....	16
4 METODOLOGIA.....	19
4.1. Considerações.....	19
4.2. Técnicas instrumentais utilizadas.....	19
4.2.1. Análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	19
4.3. Materiais	20
4.4. Procedimento experimental.....	21
4.4.1. Compostos químicos obtidos a partir de misturas mecânicas de pós	21
4.4.2. Compostos químicos obtidos por misturas coloidais	22
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
5.1. O óxido de molibdênio.....	27
5.2. Análise termogravimétrica	28
5.3. Morfologia por MEV das partículas dos pós	33
5.3.1. Misturas mecânica e coloidal de pós de Ca-K-Fe-Mo-O	33
5.3.2. Misturas mecânica e coloidal de pós de La-K-Fe-Mo-O	41
5.4. Análise de área superficial específica por B.E.T.....	47
5.5. Análises químicas por EDX.....	49
5.6. Análises compostos químicos cristalinos por DRX.....	60
6 CONCLUSÃO.....	71
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73

1 INTRODUÇÃO

Os satélites artificiais normalmente emitem calor através de seus radiadores, para manter a temperatura de todos os seus elementos dentro dos limites especificados para todas as fases da missão à qual se destinam. A quantidade de calor emitido para o espaço não é constante, devido à temperatura desses elementos ser afetada pela carga térmica recebida que é altamente variável ao longo da missão; o que faz com que os satélites necessitem de dispositivos de controle térmico. O *thermal louver* é um dos dispositivos mais utilizados para controle térmico, o qual consiste de uma série de lâminas refletivas que cobrem uma superfície emissiva e de uma mola bimetálica que ativa as lâminas. Contudo, é um dispositivo caro e pesado. Outras soluções incluem aquecedores, tubulações térmicas de condutância variável, os quais também são pesados ou consomem quantidade grande de energia [1-3].

O aumento da complexidade das missões quase sempre leva a um aumento da quantidade de instrumentos que os satélites carregam, isso, entre outros pontos, implica necessidade de controles térmicos que sejam econômicos e altamente eficientes. Nos últimos anos, o Grupo de Controle Térmico da Divisão de Engenharia Mecânica Espacial e Controle da Coordenadoria de Engenharia e Tecnologia Espaciais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais e Inovação (GTER/DMC/ETE/INPE) desenvolveu um radiador de emissividade efetiva variável, de duplo estágio, para controle térmico de satélites chamado VESPAR (*Variable Emittance SPACe Radiator*) [1-3]. Este radiador é composto por duas partes (estágios): interno e externo. A parte interna do radiador recebe o calor dissipado pelos equipamentos e cargas úteis do interior do satélite. A parte externa deverá dissipar o calor para o espaço. A viabilidade de utilização do VESPAR depende da capacidade das superfícies internas do radiador (aletas) de possuir emitância variável com a temperatura [1-3].

Para atingir este objetivo as superfícies do radiador devem ser recobertas com cerâmicas que apresentem emissividade de calor variável com a temperatura. As cerâmicas que tem apresentado resultados mais efetivos como emissores de calor variável são as manganitas de lantânio dopadas com cálcio ($\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$), com estrôncio ($\text{La}_{0,825}\text{Sr}_{0,175}\text{MnO}_3$) e $\text{La}_{0,775}\text{Sr}_{0,115}\text{Ca}_{0,11}\text{MnO}_3$ [4-8]. Estes materiais apresentam a propriedade de colossal magnetoresistência [8]. A importância da manganita de lantânio se deve à sua capacidade de transição ferromagnética metálica para paramagnética isolante que ocorre em função da temperatura para diferentes concentrações de dopantes. Estes materiais apresentam transição ferromagnética metálica para paramagnética isolante (T_C - Temperatura de Curie) próxima da temperatura ambiente (0 a 20 °C) [6-9].

Estes materiais tem sido objetivo de um projeto de pesquisa e desenvolvimento financiado pela Agência Espacial Brasileira (AEB), em andamento sob a responsabilidade dos pesquisadores do Grupo de Pesquisas em Tecnologias Espaciais e Ambientais em Micro e Nanocerâmicas do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (TECAMB/LAS), com as participações de pesquisadores e engenheiros do Grupo de Controle Térmico da Divisão de Engenharia Mecânica Espacial e Controle da Coordenadoria de Engenharia e Tecnologia Espaciais - GTER/DMC/ETE e do Laboratório de Integração e Testes (LIT) no INPE.

Esses materiais multicomponentes são obtidos por reações químicas no estado sólido termicamente ativadas [4-9]. Até esta data, foram pesquisados e desenvolvidos os compostos químicos $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,825}\text{Sr}_{0,175}\text{MnO}_3$. A utilização da técnica de mistura coloidais de hidróxidos resultou na formação de 100 % destes compostos químicos. O conhecimento e experiência adquiridos motivou a proposta deste trabalho de dissertação.

Neste trabalho é proposto o estudo de sínteses de compostos cerâmicos com estruturas cristalinas do tipo perovskita dupla pelo uso de misturas coloidais de hidróxidos precipitados a partir de nitratos.

2 OBJETIVOS

São objetivos deste trabalho obter, caracterizar e investigar compostos cerâmicos na forma de pós, com estruturas cristalinas do tipo perovskita dupla $A_2\text{FeMoO}_6$ (com $A = \text{K, Ca e La}$), com substituição parcial do Fe por íons bivalentes e trivalentes, para um posterior estudo que visa diminuir a temperatura de transição ferromagnética metálica para paramagnética isolante do material. Os íons que serão utilizados serão Ca^{2+} e La^{3+} , com o objetivo de obter o composto químico CaKFeMoO_6 e LaKFeMoO_6 . A investigação deste material visa a sua possível utilização como cerâmica de emitância variável em controle térmico de satélites. Este projeto vem atender a necessidade de acompanhar as pesquisas e o desenvolvimento mundial, utilizar matérias primas brasileiras e adquirir a capacitação no processamento e fabricação destes materiais, no Brasil, para aplicações espaciais.

3 PEROVSQUITAS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES ESPACIAIS

3.1. Introdução

O controle térmico é um dos parâmetros mais importantes no desenvolvimento de um satélite. Os satélites em órbita são projetados para permanecerem em uma determinada faixa de temperatura, tipicamente entre -10 e 45 °C, para a sua correta operação e funcionamento dos sistemas nele instalados. O calor gerado internamente pelo satélite; dependente do tipo e do tempo de funcionamento dos equipamentos, e o calor ao qual está exposta a sua superfície externa, como a exposição à radiação solar e a radiação infravermelha emitida pela Terra, faz com que a sua temperatura não seja constante. Essas contribuições de calor, que afetam a temperatura de um satélite, são altamente variáveis com o tempo de vida da missão espacial. Assim, alguns dispositivos são requeridos para um controle térmico ativo do satélite e de seus componentes. Normalmente, o excesso de calor gerado pelo satélite é expelido para o espaço com o auxílio de radiadores de emissividade alta, mantendo a temperatura de sua estrutura e de todos os equipamentos embarcados abaixo dos limites admissíveis [1,2,3]. Entretanto, em condições de temperaturas baixas, estes radiadores podem levar os equipamentos embarcados a atingirem os limites inferiores de temperatura. Neste caso, a pintura preta dos equipamentos internos do satélite, com tinta de emissividade alta e fixa, são utilizadas para auxiliar no resfriamento em condições quentes, permitindo uma perda de calor com intensidade alta. Nestas situações, aquecedores elétricos são ligados para prevenir o sub-resfriamento, conduzindo a um gasto de energia elétrica que poderia ser utilizada para outras finalidades no satélite. Em geral, em um satélite típico com superfícies com emissividade fixa pode consumir de 30 a 40 % da potência disponível (*power budget*) com os aquecedores elétricos em condições frias e de contingência (*safe mode*). No caso de uma falha grave, o tempo de sobrevivência de um satélite no espaço dependerá da capacidade das baterias, uma vez que a

tendência seria de congelamento do satélite, necessitando assim do acionamento de todos os aquecedores. Desta forma, as superfícies de emissividade variável, que reduzem a troca de calor por radiação em temperaturas baixas, poderão aumentar o tempo de sobrevivência, e assim, aumentando o tempo disponível de reanimação do satélite pelo Segmento Solo. O material a ser desenvolvido neste projeto poderá ser utilizado para substituir a tinta preta, atualmente importada da França, MAP, para pintura de praticamente todos equipamentos eletrônicos.

No INPE, Grupo de Controle Térmico da Divisão de Engenharia Mecânica Espacial e Controle da Coordenadoria de Engenharia e Tecnologia Espaciais - GTER/DMC/ETE, tem sido o responsável pelo desenvolvimento de sistemas de controle térmico dos satélites. Na Figura 3.1 é mostrado uma foto do modelo térmico-estrutural (*structural thermal model* – STM) do CBERS 3, onde podem ser observadas as superfícies externas dos radiadores (áreas pintadas em branco), cujo material possui emissividade alta (0,87) e absorvidade baixa (0,2), que não varia com a temperatura.



Figura 3.1 – Modelo térmico-estrutural do satélite CBERS 3, desenvolvido sob a coordenação do Grupo - GTER/DMC/ETE.

Desde os anos 90, um novo conceito de controle térmico de satélites vem sendo desenvolvido por pesquisadores da área espacial [4-6]. Trata-se de um

material cerâmico que tem como característica principal alterar a sua emitância em função da temperatura (*smart radiation device* – *SRD*) [4,5]. O princípio da variação da emitância destas cerâmicas está baseado na transição do comportamento metal-isolante em aquecimento [4-9], apresentando emissividade pequena abaixo da temperatura de transição e emissividade alta acima da temperatura de transição. A característica da emitância destes compostos cerâmicos é similar à emitância efetiva obtida em radiadores com *thermal louvers*, porém, dentre as vantagens deste novo material de controle térmico podem ser citados a durabilidade sem perda de sua propriedade de radiação, o seu baixo peso e nenhuma necessidade de energia elétrica ou partes mecânicas para a sua utilização [1-3].

Os materiais que tem apresentado estas características de emitância variável são os óxidos cerâmicos, baseados em óxido de manganês e de lantânio (manganita de lantânio), com estrutura cristalina do tipo perovsqita dopadas com estrôncio e cálcio: $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$, $(\text{La,Ca})\text{MnO}_3$ e $(\text{La,Sr,Ca})\text{MnO}_3$ [4-6]. A importância da manganita de lantânio se deve a sua capacidade de transição ferromagnética metálica para paramagnética isolante ocorre em função da temperatura para diferentes concentrações de dopantes para os sistemas $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$, $(\text{La,Ca})\text{MnO}_3$ e $(\text{La,Sr,Ca})\text{MnO}_3$. Estes materiais apresentam T_C (temperatura de ordenamento magnético) próximo da temperatura ambiente.

3.2. Perovsqitas duplas

As perovsqitas duplas com estrutura cristalina do tipo A_2FeMoO_6 apresentam magnetoresistência gigante próxima à temperatura ambiente e possuem a temperatura de transição ferromagnética metálica para paramagnética isolante relativamente próxima da temperatura ambiente [10-16]. As pesquisas destes materiais têm sido motivadas pelas suas propriedades de grande interesse científico e tecnológico como supercondutividade em temperaturas altas, magnetoresistência colossal, meia metalicidade e magnetoeletricidade. A estrutura cristalina deste material é a

perovskita do tipo $A_2\text{FeMoO}_6$ onde $A = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$ (ocupa posições do Fe na cela unitária) (Figura 3.2).

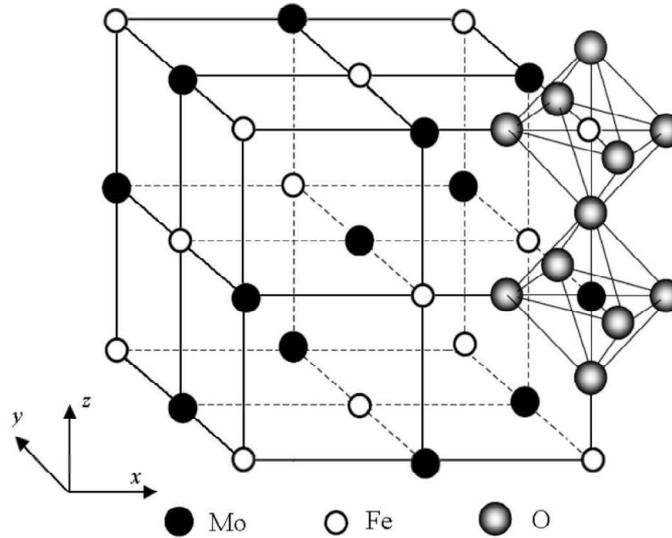


Figura 3.2 - Estrutura cristalina da perovskita do tipo $A_2\text{FeMoO}_6$ onde $A = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$ (ocupa posições do Fe na cela unitária)
Fonte: [11].

Nas perovskitas do tipo $A_2\text{FeMoO}_6$ ($\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$, $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ e $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$), possuem temperatura de Currie (T_C) entre ordem de 300 e 430 K (27 a 157 °C). A substituição parcial dos íons de Fe^{3+} por íons bivalentes (como Mg^{2+} , Zn^{2+}) e trivalentes (como Cr^{3+} , Mn^{3+} , In^{3+} , Y^{3+} , La^{3+}) tem promovido uma diminuição de T_C [13-16]. No entanto, as temperaturas de Currie destes compostos estão acima daquela desejada para a aplicação em controle térmico de satélites, ou seja, entre 15 e 20 °C. Por outro lado, a substituição parcial dos íons Ba^{2+} por íons K^+ na perovskita $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$ tem permitido um maior controle na diminuição de T_C [13]. A substituição total dos íons Ba^{2+} por La^{3+} e K^+ tem permitido um efeito semelhante no controle da temperatura de Currie [13,15].

3.3. Materiais cerâmicos nanoestruturados

As cerâmicas policristalinas, em sua grande maioria, são produzidas a partir de pós que são conformados e sinterizados para a união das partículas dos pós iniciais, e assim, obter a peça cerâmica final. Por outro lado, muitas utilizações cerâmicas são na forma de pós, principalmente em catálise que busca pós nanoparticulados devido à sua área superficial específica alta [17,18].

Nos últimos vinte anos, o estudo de técnicas de obtenção e de caracterização de materiais cerâmicos nanoestruturados tem sido um dos temas mais atraentes da pesquisa fundamental e do desenvolvimento nanotecnológico, motivado pelas possibilidades de melhoria das diversas propriedades (mecânica, ótica, magnética e eletrônica) que estes materiais podem apresentar em comparação aos materiais microestruturados [19-20].

A nanotecnologia consiste na habilidade de manipular a matéria na escala atômica para criar estruturas com uma organização estrutural ou molecular com tamanhos na escala nanométrica. Se aplica a estruturas com tamanhos menores que 100 nm (0,1 μm). Esta tecnologia permite sintetizar a matéria da forma mais adequada para a utilização desejada. Modificar o arranjo de átomos e moléculas visando obter um produto final com melhores propriedades físicas e químicas, menor tamanho, mais leve, mais preciso e mais baratos. Os materiais nanoestruturados são materiais nos quais os grãos ou partículas que os compõem são de tamanhos na escala nanométrica. Os nanopós ou materiais nanoparticulados são pós compostos por nanopartículas [19-20].

Nestas últimas três décadas, cerâmicas com tamanhos de grãos na escala nanométrica têm sido desenvolvidas e apresentadas propriedades funcionais e estruturais muito promissoras. A área superficial específica alta e a pequena quantidade de defeitos em materiais nanoestruturados melhoram muito as propriedades de adsorção e de reação superficiais, resultando em um grande desenvolvimento em aplicações como sensores de gases e de líquidos

e materiais catalíticos. O tamanho pequeno dos grãos e a grande quantidade de ligações químicas também resultam em uma grande melhoria das propriedades mecânicas (tensão de fratura, dureza, tenacidade à fratura) e termomecânicas (superplasticidade). O uso de pós nanoparticulados tem permitido o emprego de menores temperaturas de sinterização e a obtenção de microestruturas mais homogêneas, tanto química quanto na distribuição de tamanhos de grãos e de poros [19-33].

Na atualidade, os materiais nanoestruturados são definidos como materiais policristalinos mono ou multifásicos com tamanhos de grãos na escala nanométrica, constituídos principalmente de nanocristais. Um material nanoestruturado é aquele que apresenta uma microestrutura com um tamanho característico (em pelo menos uma direção) menor que 100 nm [19].

Devido a estas dimensões muito pequenas, os materiais nanoestruturados policristalinos são estruturalmente caracterizados por uma fração volumétrica grande de contornos de grãos ou interfaces, as quais podem alterar significativamente uma variedade de propriedades físicas e químicas quando comparados aos materiais cristalinos microestruturados. Estas variações nas propriedades resultam do tamanho reduzido dos cristais, forma dos cristalitos, densidade baixa e/ou número de coordenação grande nas interfaces entre os grãos [19].

Por apresentarem esse tipo de estrutura, os materiais cerâmicos nanoestruturados policristalinos se caracterizam por possuírem uma grande fração volumétrica de contornos de grãos (ou interfaces), que corresponde até 50 % do volume total do material, com textura orientada ao acaso e o restante dos átomos situados nestes contornos [18].

Os pós nanoparticulados possuem a característica de se aglomerar e/ou se agregar. Os aglomerados são definidos como um conjunto de nanopartículas mantidas próximas por forças fracas dos tipos van der Waals (Fig 3.3) Os agregados são formados de nanopartículas fortemente ligadas entre si (Fig 3.4). Como resultado, os aglomerados possuem poros

interconectantes e, portanto, uma maior área superficial específica. As nanopartículas, por estarem ligadas mais fracamente, podem tornar os aglomerados mais fácil de serem quebrados (desaglomerados) [32-33].

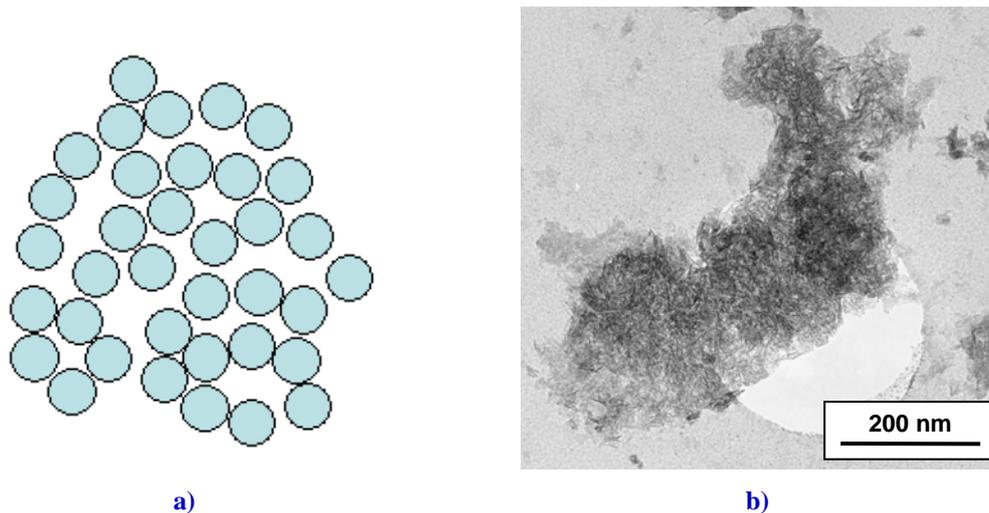


Figura 3.3 - a) Representação esquemática de aglomerado de nanopartículas esféricas e b) imagem obtida por MET de aglomerado de nanopartículas de alumina.

Fonte: Adaptado de [29,32-33]

O termo sol é geralmente empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensões entre 1 e 100 nm - nanopartículas) estáveis em um meio líquido. A união entre as partículas, pelo processo de crescimento e agregação, pode conduzir à perda da estabilidade da dispersão coloidal, formando flocos, aglomerados ou mesmo agregados de nanopartículas (Fig. 3.4) [21-23].

O gel é um sistema formado por uma estrutura mais rígida de partículas coloidais (gel coloidal e precipitado coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobilizam a fase líquida nos seus interstícios. Desse modo, os géis coloidais podem resultar em aglomerados de nanopartículas, quando as condições da suspensão forem alteradas [21-23].

Os géis poliméricos são geralmente preparados a partir de soluções onde se promovem reações de polimerização. Nesse caso, a gelatinização

ocorre devido à interação entre as cadeias poliméricas longas [23].

No gel, as partículas formam uma rede contínua, enquanto que, no precipitado nanoparticulado, são formados aglomerados de nanopartículas separadas pelo solvente [23].

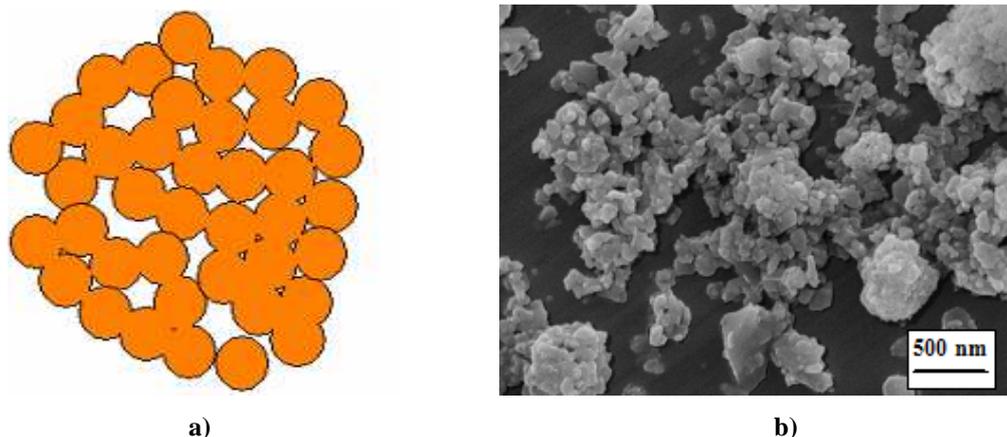


Figura 3.4 - a) Representação esquemática de agregado de nanopartículas esféricas e b) imagem obtida por FEG-MEV de agregado de nanopartículas de zircônia.

Fonte: Adaptado de [29,32-33]

Na Figura 3.5 é mostrada uma ilustração esquemática dos processos que ocorrem durante a transformação do sol em gel ou em precipitado nanoparticulado.

O grau de homogeneidades química e física dos constituintes do sol ou do gel está relacionado com o tamanho e a distribuição dos aglomerados e/ou agregados nanopartículas existentes nesses pós. Um grau de homogeneidade elevado significa que o material é constituído por nanopartículas (com dimensões na escala nanométrica) [19-20,23].

Diversos fatores influenciam as propriedades dos géis formados de forma significativa, tais como: rota da síntese, pH e temperatura do meio de reação, concentração dos reagentes, etc. A ação destes fatores tem dificultado a compreensão dos mecanismos de formação dos géis de alumina hidratada, induzindo à dificuldade na reprodutibilidade das propriedades das aluminas resultantes [23].

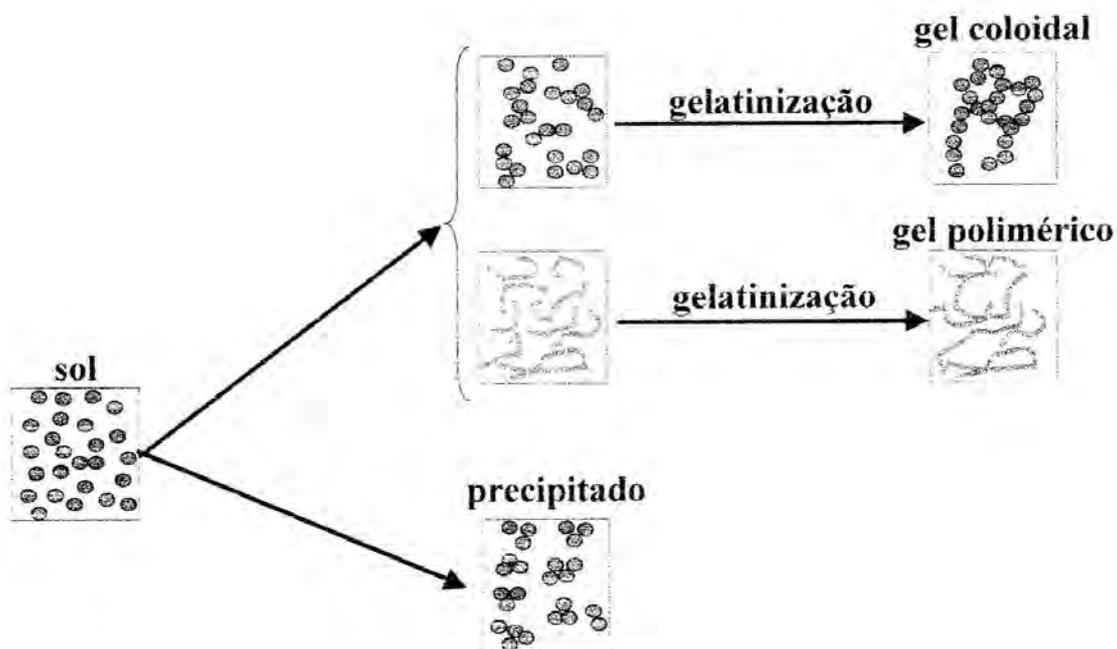


Figura 3.5 - Representação esquemática da passagem de um sol para gel ou para precipitado.

Fonte: Adaptado de [23].

3.4.A fase coloidal

Genericamente, solução é definida como a mistura de duas ou mais substâncias em uma única fase. Numa solução verdadeira não se observa a sedimentação de partículas sólidas, como, por exemplo, uma solução de cloreto de sódio em água. Por outro lado, a mistura de água e areia fina há formação de uma suspensão em que as partículas de areia são visíveis e logo se depositam no fundo do recipiente. Os coloides ou dispersões coloidais representam uma situação intermediária entre uma solução e uma dispersão [28].

As partículas coloidais apresentam mobilidade bem inferior àquelas que formam uma solução e também que de uma forma geral não se cristalizam como, por exemplo, os sais. Apesar de ser bastante didático, podemos apresentar outras características dos coloides:

- a) massa molecular elevada;
- b) partículas grandes: entre 1 e 1000 nm de diâmetro;
- c) espalhamento de luz quando em suspensão (Efeito Tyndall) e
- d) não se sedimentarem.

Em Ciência e Engenharia de Materiais têm sido utilizados pelos pesquisadores em nanociência e nanotecnologia, de acordo com a faixa de tamanhos de partículas (diâmetro esférico equivalente - d), os termos técnicos:

- nanopartículas ($1 \leq d \leq 100 \text{ nm}$);
- partículas na escala de tamanho submicrométrica ($100 \text{ nm} < d < 1 \text{ }\mu\text{m}$)
e
- micropartículas ($1 \leq d \leq 1000 \text{ }\mu\text{m}$).

O que denominamos de sol é dispersão coloidal de um sólido em meio fluido e gel uma dispersão coloidal cuja estrutura obsta a sua movimentação. Exemplos de gel são o $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

As dispersões coloidais são constituídas por partículas finamente divididas que têm, por isso, uma área superficial muito elevada. Como exemplo, se tivermos 10^{-6} mol de partículas coloidais cada qual com diâmetro de 200 nm, a área superficial total será de 10^8 cm^2 [28]. Muitas das características dos coloides provêm de suas propriedades de superfície.

Entre os métodos químicos mais investigados para a obtenção de pós nanoparticulados, destaca-se o método sol-gel que envolve a conversão de um sol em um gel.

Estas reações acontecem entre moléculas reativas ou nas superfícies dos coloides. O controle das condições da reação (concentração do precursor, temperatura do solvente etc.) determina o tamanho das partículas. Este é um método de síntese de materiais inorgânicos não metálicos como vidros e cerâmicas, sendo principalmente restrito aos sistemas que contenham ou gerem óxidos. Em geral, o cátion (M) de interesse é hidrolisado a partir de uma

solução contendo um excesso de agente hidrolisante. A seguir, ocorre a gelificação do sistema que é influenciada pelo pH do sistema. O líquido é removido e a dispersão coloidal é convertida em um pó com tamanhos de partículas menores que 0,1 μm (ou 100 nm). Além de pós ultrafinos, outra vantagem do método é a obtenção de combinações homogêneas de dois ou mais componentes, pois a mistura dos reagentes ocorre no nível atômico em meio líquido. Os géis formados são lavados (para a remoção de moléculas adsorvidas nas superfícies das nanopartículas), filtrados, secos, calcinados e desagregados [29].

Outra rota química, que atualmente é a mais utilizada para a produção de óxidos na forma de pós com reatividade alta é a precipitação de soluções de sais precursores do óxido (geralmente hidróxidos), chamada de precipitação química.

3.5.A precipitação em meio não aquoso

Os sais de metais de transição se apresentam em solução aquosa na forma de compostos de coordenação hidratados que são muito estáveis. Esses complexos de coordenação formam fortes ligações intermoleculares de pontes de hidrogênio com a água; seja ela solvente, seja ela parte de outro complexo, resultando numa grande aglomeração das partículas quando da adição de uma base para a formação do hidróxido, sendo esta uma situação que não nos interessa.

A técnica escolhida foi a precipitação dos sais em total meio de álcool isopropílico. Esse álcool é menos polar que a água e há, com isso, diminuição das interações por pontes de hidrogênio. A constante dielétrica (ϵ) do isopropanol é cerca de um quarto do valor da água. Na Tabela 3.1 são mostradas as constantes dielétricas para alguns solventes.

Tabela 3.1 – Constante dielétricas de alguns solventes.

Solvente	Constante dielétrica (ϵ)
Água	80,10
Metanol	33,2
Acetona	21,01
Etanol	25,3
n-Propanol	20,20
iso-Propanol	20,18

Valor da constante dielétrica em 20 °C.

Fonte: [30]

No meio alcoólico, os sais utilizados para síntese não se dissolvem, ou seja, eles se apresentam bem pouco dissociados. O que se consegue é uma suspensão desses sais em solução alcoólica sob forte agitação. Por conseguinte, fez-se a suspensão do nitrato de ferro III nonoidratado, do nitrato de lantânio hexaidratado e do nitrato de cálcio tetraidratado em recipientes diferentes para posterior mistura.

3.6. Precipitação de hidróxidos a partir de sais de cátions metálicos

A precipitação química de uma dada substância é o processo que ocorre quando uma solução não mais tem a capacidade de dissolver uma dada substância, em outras palavras, quando a concentração das espécies em solução ultrapassa o produto de solubilidade da substância considerada.

A adição de um precipitante químico à solução ou a mudança da temperatura ou da pressão pode diminuir o limite de solubilidade e causar a nucleação e crescimento de partículas sólidas.

Neste processo, as características finais dos hidróxidos precipitados, como o controle das características físicas do pó (tamanho e forma de partículas e/ou de aglomerados), podem variar em função da temperatura, da

concentração do sal, do pH do meio e do grau de agitação da solução-precipitado [29].

As concentrações das soluções envolvidas são fatores importantes na formação dos precipitados, influenciando o tamanho das partículas e dos aglomerados e agregados, como também a porosidade destes aglomerados e agregados (estados aglomeração e de agregação). Quanto mais concentrada é a solução, maior é o número de núcleos que podem ser formados e maiores são as possibilidades de se ter partículas e/ou aglomerados menores. Desta forma, um grau alto de saturação da solução pode aumentar a taxa de nucleação e assim produzir partículas com tamanhos menores [29].

O grau de agitação do sistema também é importante, pois contribui para a homogeneização deste, além de dificultar a formação de agregados grandes. A velocidade de mistura e a temperatura devem ser controladas para se obter um precipitado com um alto grau de homogeneidade químico-estequiométrica.

Em geral, os pós obtidos pelo uso desta técnica são constituídos por aglomerados de partículas de tamanhos na escala nanométrica. Os pós compostos por aglomerados são desejáveis, pois devido ao caráter fraco das interações entre as nanopartículas, eles podem ser destruídos durante a conformação. Isto resulta em um corpo cerâmico com empacotamento de partículas homogêneo.

Por outro lado, se o pó é composto total ou parcialmente por agregados, mesmo com um adequado empacotamento na etapa de conformação, durante a sinterização estes podem induzir retração diferencial da microestrutura. Isto pode resultar na formação de poros consideravelmente grandes, que somente poderão ser removidos em temperatura de sinterização alta e tempo de sinterização longo, o que provocará um crescimento exagerado de grão. Além disso, a presença de agregados pode reduzir a taxa de densificação que, além de facilitar o crescimento de grãos, limita a densidade da cerâmica sinterizada [29].

Diversas técnicas são sugeridas para controlar o estado de aglomeração e de agregação das partículas dos pós durante as etapas de síntese e de processamento. Um dos procedimentos mais utilizados para evitar ou minimizar a formação dos agregados consiste em fazer a lavagem do precipitado em meio alcoólico. Esta técnica é chamada de extração líquido-líquido.

Esta etapa de remoção de água com solvente orgânico também facilita a retirada de compostos solúveis presentes no meio em que a reação de precipitação foi realizada.

Apesar de ter demonstrado ser bastante eficaz, esse procedimento não elimina completamente a água residual do precipitado (água adsorvida fisicamente), entretanto, é uma técnica relativamente simples, de baixo custo, sendo que o restante da água residual é facilmente retirado durante a etapa de secagem do pó.

4 METODOLOGIA

4.1. Considerações

Neste trabalho foi proposto investigar os compostos químicos CaKFeMoO_6 , e LaKFeMoO_6 , dos sistemas cerâmicos Ca-K-Fe-Mo-O e La-K-Fe-Mo-O, respectivamente. Estes materiais, na forma de misturas de pós, serão obtidos por: i) misturas mecânicas de óxidos e carbonatos e ii) pelo uso de misturas de alguns componentes no estado de suspensões coloidais, através da precipitação de alguns cátions na forma de hidróxidos em meio alcoólico, tentando promovendo uma mistura mais homogênea dos componentes químicos iniciais.

Em ambos os casos, as misturas foram submetidas a tratamentos térmicos em 900 °C por períodos diferentes, para a síntese dos compostos químicos. Esse valor de temperatura para as sínteses dos compostos químicos propostos foi determinada por termogravimetria (TGA) e calorimetria (DSC) das misturas dos pós secos em 110 °C.

As técnicas de caracterização dos pós utilizadas visaram investigar os estados de aglomeração e de agregação das partículas (MEV e BET), composição química (EDX) e segregação e composição de fases cristalinas (DRX).

4.2. Técnicas instrumentais utilizadas

4.2.1. Análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Na análise termogravimétrica (TGA), a massa de uma amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente em função da temperatura ou do tempo à medida que a temperatura da amostra aumenta. O gráfico obtido (massa ou percentual da massa em função da temperatura) é chamado de termograma ou curva de decomposição térmica [31].

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica na qual a diferença no fluxo de calor na substância e num material de referência é medida em função da temperatura da amostra, enquanto a substância e o material de referência ficam sujeitos a um gradiente de temperatura controlado [31].

Os picos na análise via DSC resultam tanto de modificações físicas como de reações químicas induzidas por variação de temperatura da amostra. Os processos físicos endotérmicos incluem fusão, vaporização, absorção e desorção. Absorção e cristalização são normalmente exotérmicos. Já os processos químicos endotérmicos incluem desidratação, redução em atmosfera gasosa e decomposição e os exotérmicos normalmente incluem oxidação, polimerização e reações catalíticas [31].

As áreas (A), sob os picos nos termogramas diferenciais dependem da massa da amostra (m), e da variação de entalpia, (ΔH), do processo físico e químico e de certos fatores geométricos, (k). Essas variáveis estão relacionadas na equação 4.1.

$$A = -km\Delta H \quad (4.1)$$

O sinal negativo resulta da convenção de se relacionar este sinal às reações exotérmicas. O fator k pode ser determinado por calibração com uma amostra de massa conhecida e valor de variação de entalpia para aquele processo também conhecido e desde que a geometria das partículas se mantenha.

4.3. Materiais

Todos os reagentes químicos utilizados foram grau P.A., da marca Vetec, exceto o hidróxido de amônio e o álcool isopropílico fabricados por Synth a Alpax, respectivamente:

- a) óxido de molibdênio VI (MoO_3);
- b) óxido de ferro III (Fe_2O_3);

- c) óxido de lantânio (La_2O_3);
- d) carbonato de cálcio (CaCO_3);
- e) carbonato de potássio (K_2CO_3);
- f) nitrato de ferro III nonoidratado [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$];
- g) nitrato de cálcio tetraidratado [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$];
- h) nitrato de lantânio hexaidratado [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$];
- i) hidróxido de amônio (NH_4OH);
- j) álcool isopropílico.

4.4. Procedimento experimental

4.4.1. Compostos químicos obtidos a partir de misturas mecânicas de pós

Os materiais, na forma de pós, MoO_3 , Fe_2O_3 , La_2O_3 , CaCO_3 e K_2CO_3 foram misturados mecanicamente (em moinho de bolas, a úmido - suspensão de partículas em meio líquido), denominado neste trabalho como mistura mecânica. Estas misturas foram feitas em quantidades estequiométricas, com os objetivos de obtenção dos compostos químicos CaKFeMoO_6 e LaKFeMoO_6 . Os pós foram misturados em moinho de bolas por 2 horas com uma agitação média de 220 RPM. Esses pós foram posteriormente secados em $110\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas, desaglomerados e passados em uma peneira de 100 mesh.

Foram realizadas análises termogravimétricas (TGA) e termodiferencial (DSC) desta mistura de pós para a determinação da temperatura de síntese dos compostos químicos. Amostras desses pós foram submetidas a tratamento térmico por 0,5 h, 1 h, 2 h, 3 h e 6 h, na temperatura determinada por TGA-DSC, para a investigação da cinética da formação dos compostos químicos. As misturas de pós iniciais e os pós dos compostos químicos sintetizados foram caracterizados por:

- a) Difractometria de raios X (DRX) difratômetro de raios X de alta resolução marca Philips X'Pert MRD com anodo de cobre e radiação

K α no intervalo angular 2 θ de 10 a 80° passo angular 005° e tempo de contagem de 2 segundos), para a identificação das fases cristalinas presentes (LAS/CTE/INPE);

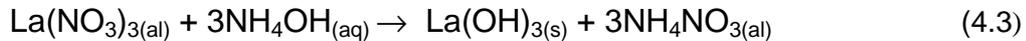
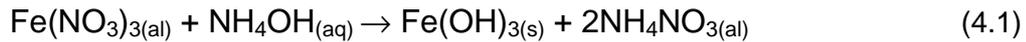
- b) Microscopia eletrônica de varredura (MEV-JEOL modelo JSM-5310), para a análise morfológica dos aglomerados e agregados de partículas (LAS/CTE/INPE);
- c) Espectroscopia por espalhamento de raios X (EDX), para a análise semiquantitativa dos elementos químicos presentes (LAS/CTE/INPE)
- d) Medição da área específica pelo método de BET (Quantachrome, modelo NOVA-1200), para a estimativa de aglomerados ou agregados das partículas dos pós (LCP/CTE/INPE) [32-33]
- e) Termogravimetria (TGA) e calorimetria diferencial (DTA) (SDT Q600 V20.90 – LCP/CTE/INPE) para determinação da temperatura de tratamento térmico.

4.4.2. Compostos químicos obtidos por misturas coloidais

Os nitratos foram precipitados em forma de hidróxidos com a adição de hidróxido de amônio, em meio de álcool isopropílico com o controle dos parâmetros do processo de forma a se obter partículas coloidais [32-33].

Foi preparada uma suspensão de nitrato férrico nonoidratado e uma suspensão de nitrato de lantânio hexaidratado ou nitrato de cálcio tetraidratado (dependendo do composto que se pretendia obter). Todas as suspensões foram preparadas em álcool isopropílico e mantidas sob agitação constante a 50 °C.

Adicionou-se a estas suspensões hidróxido de amônio em quantidade suficiente para uma precipitação quantitativa dos respectivos hidróxidos (Equações 4.1, 4.2 e 4.3).



Paralelamente foi preparada uma suspensão de carbonato de potássio em álcool isopropílico e em outro recipiente dissolveu-se óxido de molibdênio VI. Logo após a adição de hidróxido de amônio às suspensões acima, misturam-se a ela a suspensão de carbonato de potássio e a solução de íon molibdato. Manteve-se a mistura sob agitação por 4 horas.

Foi realizada a filtração a vácuo em papel filtro quantitativo. O resíduo foi mantido em dessecador a vácuo para realizar a sua secagem. Como esse procedimento se mostrou extremamente lento, optou-se pela secagem de cada pó em um roto evaporador com o programa de temperatura apresentados nas Figuras 4.1 e 4.2.

A taxa maior de aumento da temperatura utilizada para a mistura coloidal de pós com cálcio foi necessária devido à dificuldade de retirada da fase líquida do interior dos aglomerados/agregados presentes. O rendimento final da mistura coloidal de pós do sistema Ca-K-Fe-Mo-O obtido após a secagem foi de 71,3 % e de 63,9 % para a mistura coloidal de pós do sistema La-K-Fe-Mo-O.

A determinação da temperatura de síntese dos compostos químicos foram realizadas através das análises termogravimétrica (TGA) e termodiferencial (DSC) destas misturas coloidais de pós. Estes pós foram submetidos a tratamento térmico por 30 min, 1 h, 2 h, 3 h e 6 h, na temperatura determinada por TGA-DSC, para a investigação da cinética da formação dos compostos químicos. As misturas de pós iniciais e os pós dos compostos químicos sintetizados foram caracterizados utilizando as mesmas técnicas usadas nos pós obtidos no item 4.2.1.

Nas Figuras 4.3 e 4.4 são apresentados os fluxogramas mostrando os procedimentos experimentais adotados neste trabalho.

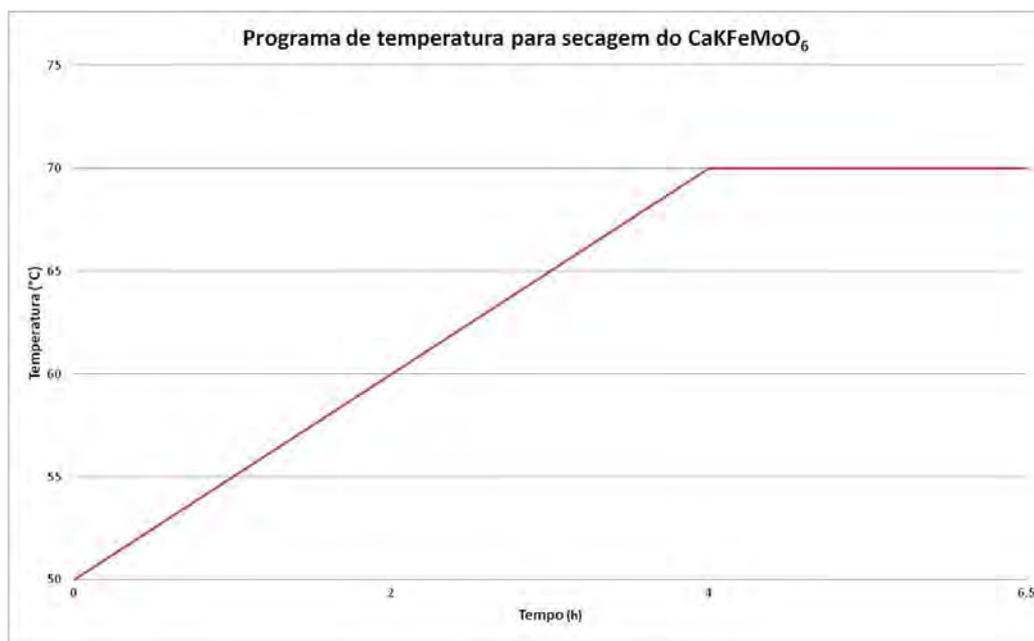


Figura 4.1 – Programa de temperatura para secagem do sistema Ca-K-Fe-Mo-O obtido por mistura coloidal.

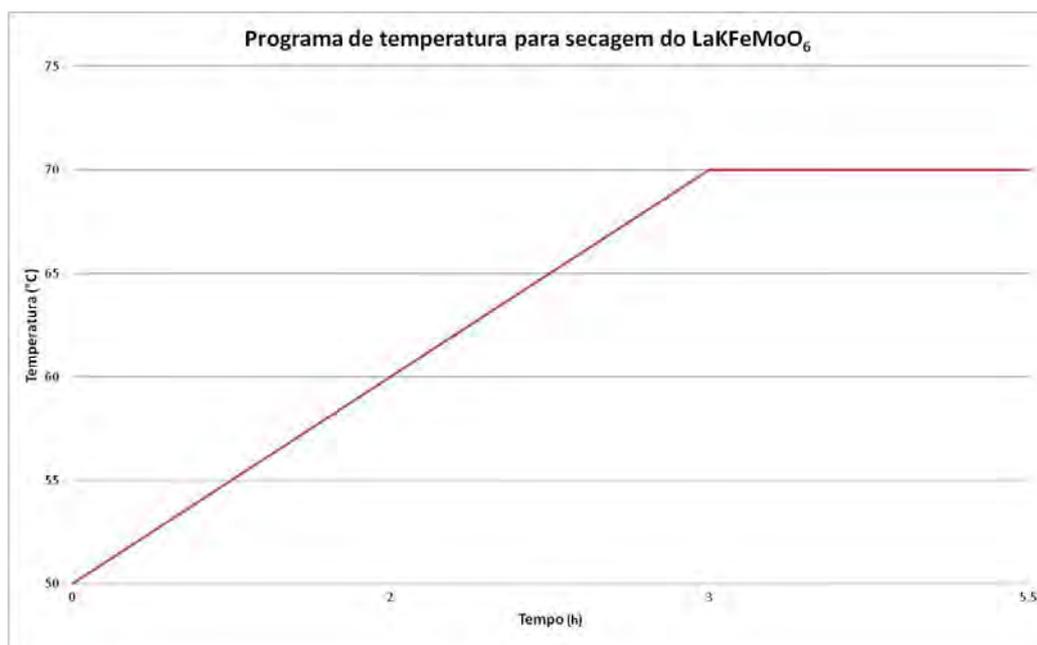


Figura 4.2 – Programa de temperatura para secagem do sistema La-K-Fe-Mo-O obtido por como mistura coloidal.

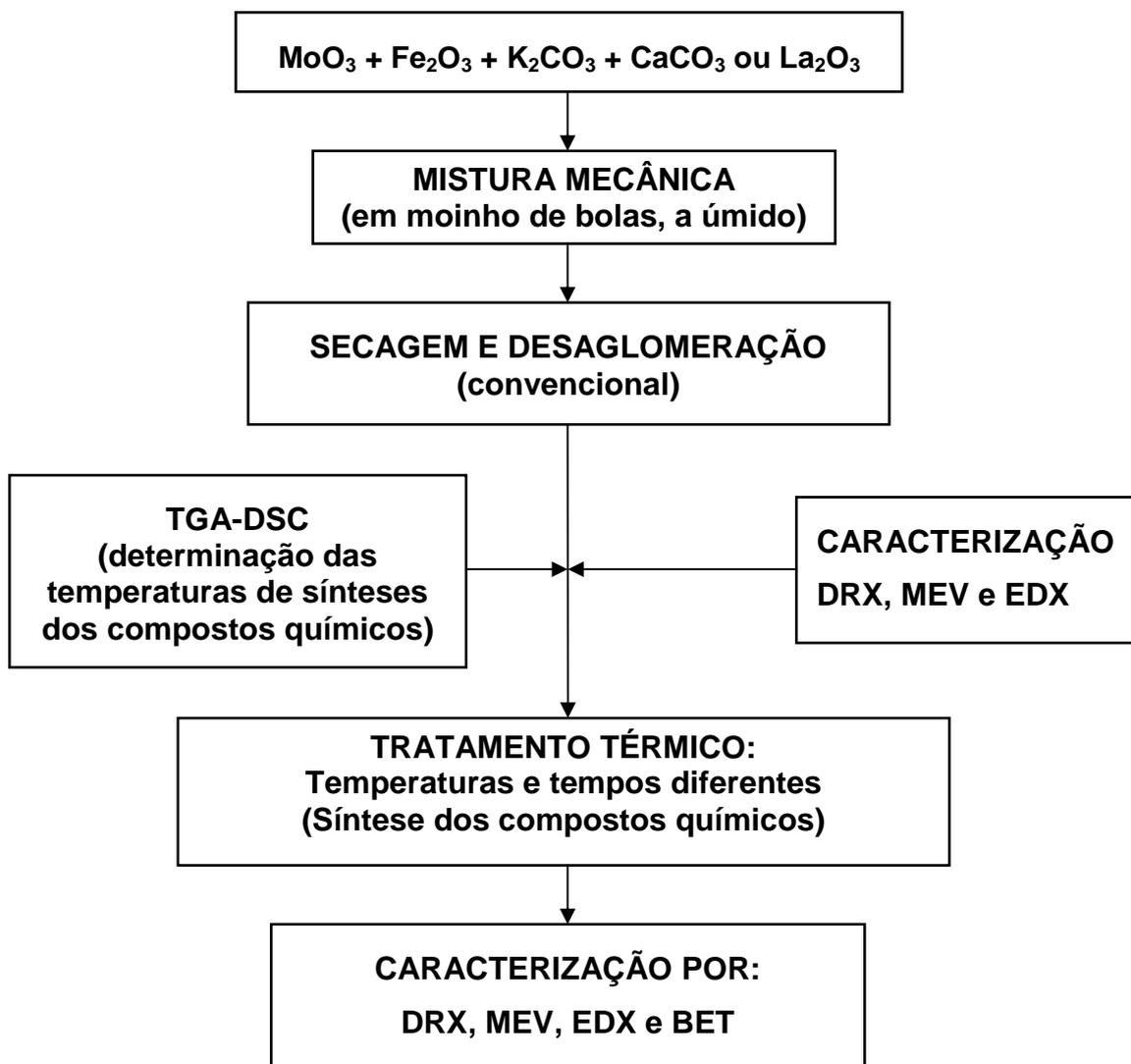


Figura 4.3 – Fluxograma mostrando os procedimentos experimentais adotados neste trabalho, para a investigação dos compostos químicos resultantes das misturas mecânicas dos pós.

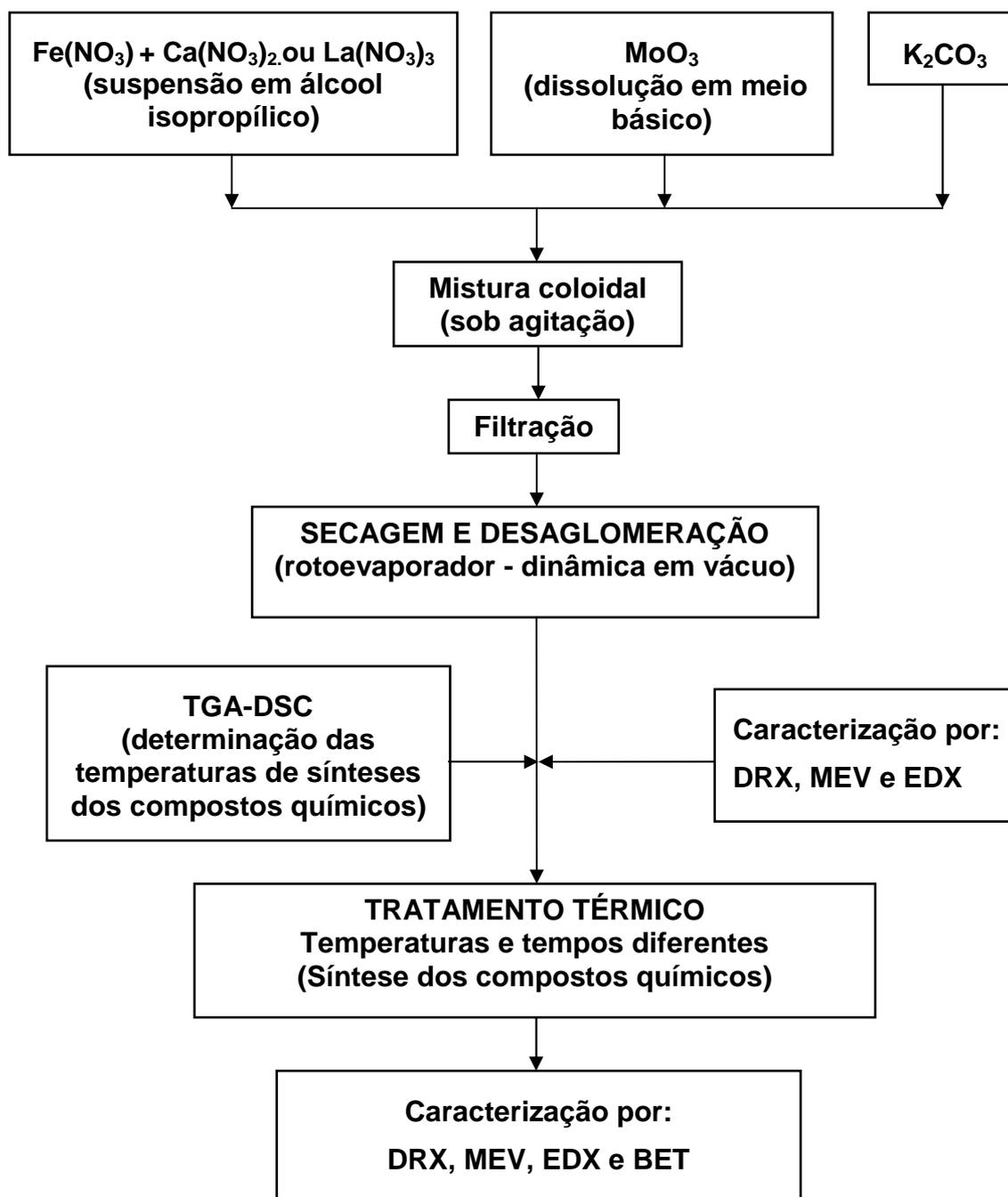
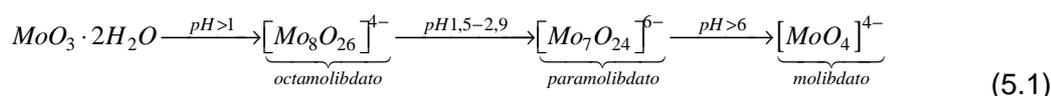


Figura 4.4 – Fluxograma mostrando os procedimentos experimentais adotados neste trabalho, para a investigação dos compostos químicos resultantes das misturas coloidais dos pós.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. O óxido de molibdênio

O óxido de molibdênio VI (MoO_3) é um óxido ácido. Isso significa que em solução aquosa, em meio básico, ele se encontra na forma de íon molibdato [34]. A Equação 5.1 mostra os íons de molibdênio em função do pH.



Verificou-se que o íon molibdato em meio de álcool isopropílico formava um precipitado de molibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_4\text{MoO}_4$), imediatamente posterior à adição de álcool. Com essas observações, optou-se por fazer a adição da solução de íon molibdato aos outros sais em meio alcoólico.

Outra consideração foi a preparação de carbonato de potássio diretamente em suspensão com álcool isopropílico. Isso porque, o potássio não precipita na forma de hidróxido mesmo em meio alcoólico.

Embora não tenha havido a dissolução dos nitratos em meio de álcool isopropílico, observou-se a precipitação dos hidróxidos dos íons La^{3+} , Ca^{2+} e Fe^{3+} quando da adição de hidróxido de amônio.

Este meio altamente concentrado; com diversos cátions presentes, além de ânions nitratos e carbonatos, afasta-se consideravelmente das condições ideais de precipitação. Certamente a coprecipitação ocorre em grande extensão, uma vez que, não há solução iônica como habitualmente temos em solução aquosa.

Sólidos que possuem ferro tem a propriedade de, dependendo do pH do meio, retirar prótons do meio e atrair ânions que coprecipitam ou ainda perder prótons, atraírem e arrastarem cátions [35].

5.2. Análise termogravimétrica

Os termogramas obtidos não são de uma substância pura. Na verdade, ocorrem vários processos físicos e/ou químicos simultaneamente, em que processos exotérmicos se sobrepõem a processos endotérmicos, resultados de curvas de difícil interpretação e que só podem fazer considerações genéricas.

Como exemplo, na Figura 5.4, há dois picos exotérmicos que podem ser atribuídos à desidratação em etapas do hidróxido de lantânio, contudo nessa região ocorrem transições cristalinas entre o lantânio e molibdênio [36], e pela Figura 5.3 vemos picos exotérmicos nessa mesma região.

A Figura 5.1 mostra as curvas de TGA e de DSC para a mistura mecânica do sistema Ca-K-Fe-Mo-O.

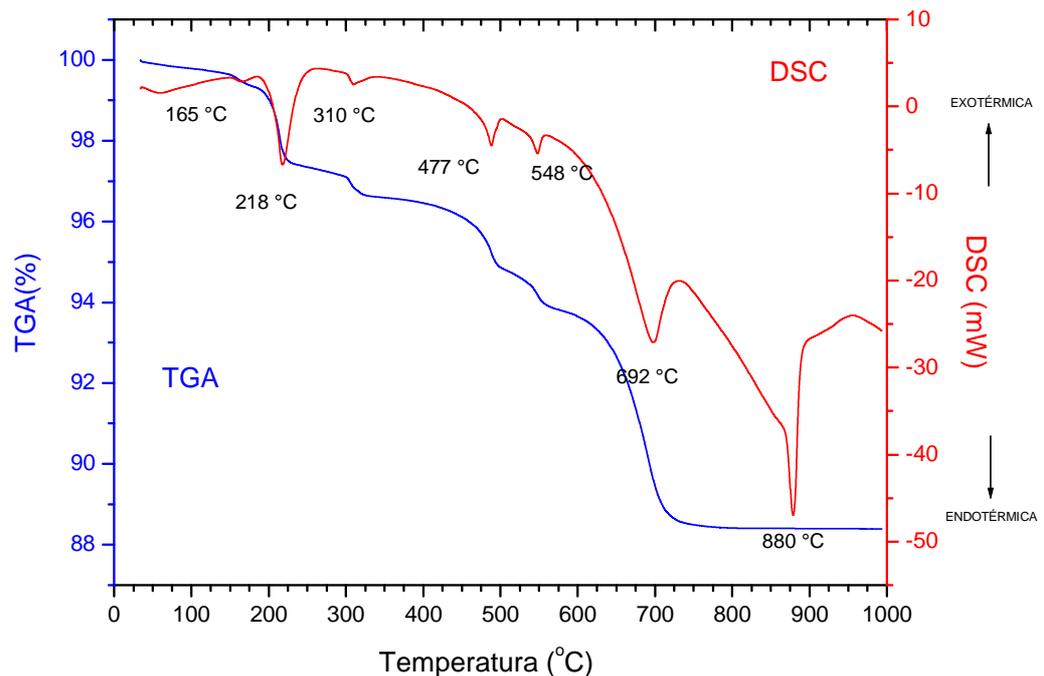


Figura 5.1 – Curva de DSC e TGA para o CaKFeMoO_6 mecânica.

A curva de TGA mostra uma perda total de material de cerca de 12 %, decorrente do tratamento térmico. Pode-se atribuir essa perda de massa, em

parte, à perda de gás carbônico pelo carbonato de cálcio, que, provavelmente, está ocorrendo entre 600 e 700 °C.

A curva de DSC mostra uma sequência de reações endotérmicas que podem justificar essa perda de massa.

O pico endotérmico em 880 °C foi associado às reações de síntese dos compostos químicos, uma vez que não está associado à perda de massa.

A Figura 5.2 mostra as curvas de TGA e de DSC para a mistura coloidal do sistema Ca-K-Fe-Mo-O.

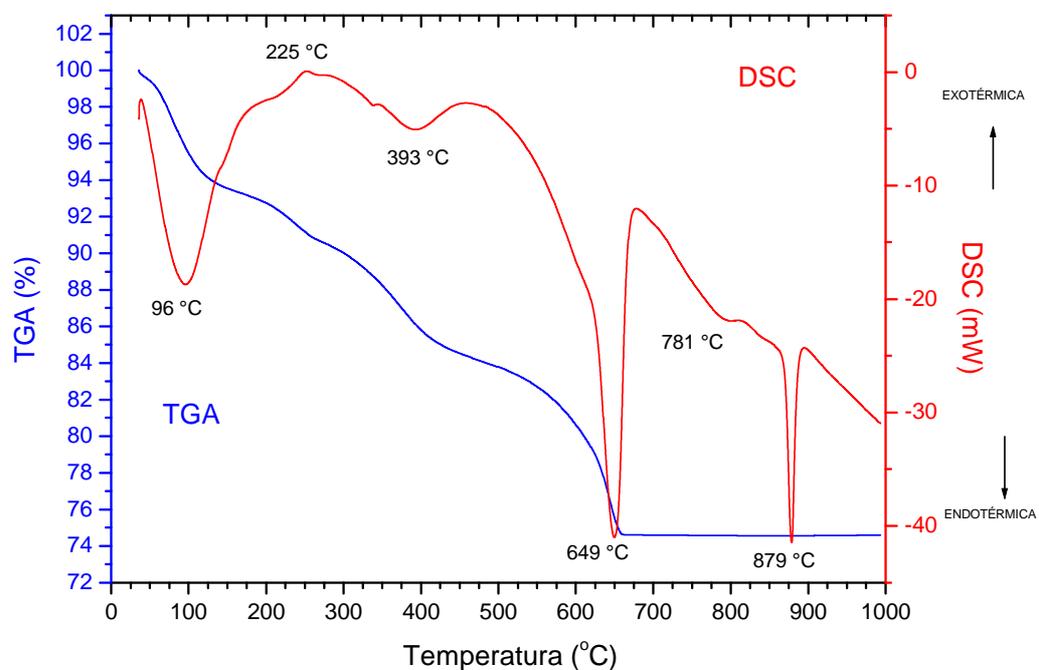


Figura 5.2 – Curvas de DSC e TGA para mistura coloidal do sistema Ca-K-Fe-Mo-O.

A curva de TGA mostra uma perda contínua de massa que chega a 26%, que ocorre até cerca de 650 °C. A perda de massa até próxima a 220 °C pode ser creditada à perda de água e evaporação do álcool isopropílico, bem como aos composto de amônio e nitratos. O pico registrado em 393 °C na

curva de DSC pode ser creditado à perda de moléculas de água do hidróxido de cálcio, conforme a Equação 5.2 :



Entre 500 e 700 °C a perda de água do hidróxido de ferro III para a formação do óxido de ferro III [38]. Acredita-se também que nessa faixa, o carbonato de cálcio perde gás carbônico, apesar da literatura registrar temperaturas na ordem de 850 a 900 °C.

A Figura 5.3 mostra as curvas de TGA e de DSC para a mistura mecânica do sistema La-K-Fe-Mo-O.

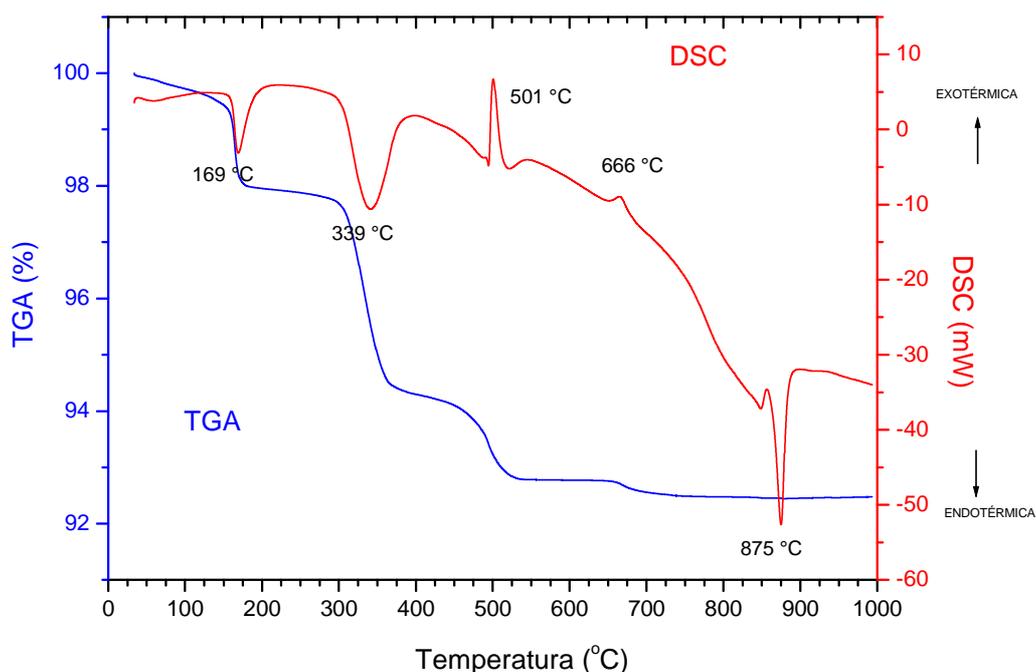


Figura 5.3 – Curvas de DSC e TGA para mistura mecânica do sistema La-K-Fe-Mo-O.

A curva de TGA mostra uma perda de massa total de cerca de 7,5 %, que ocorre até cerca de 700 °C. A perda de massa, apesar de não se ter encontrado evidências que comprovem, é atribuída, em parte, à perda de gás

carbônico resultante da decomposição do carbonato de potássio, além da dessorção de água e de álcool isopropílico residual.

A curva de DSC indica que os picos exotérmicos observados em 501 e 666 °C podem representar a formação de estruturas cristalinas mais estáveis.

A Figura 5.4 mostra as curvas de DSC e de TGA para a mistura coloidal La-K-Fe-Mo-O.

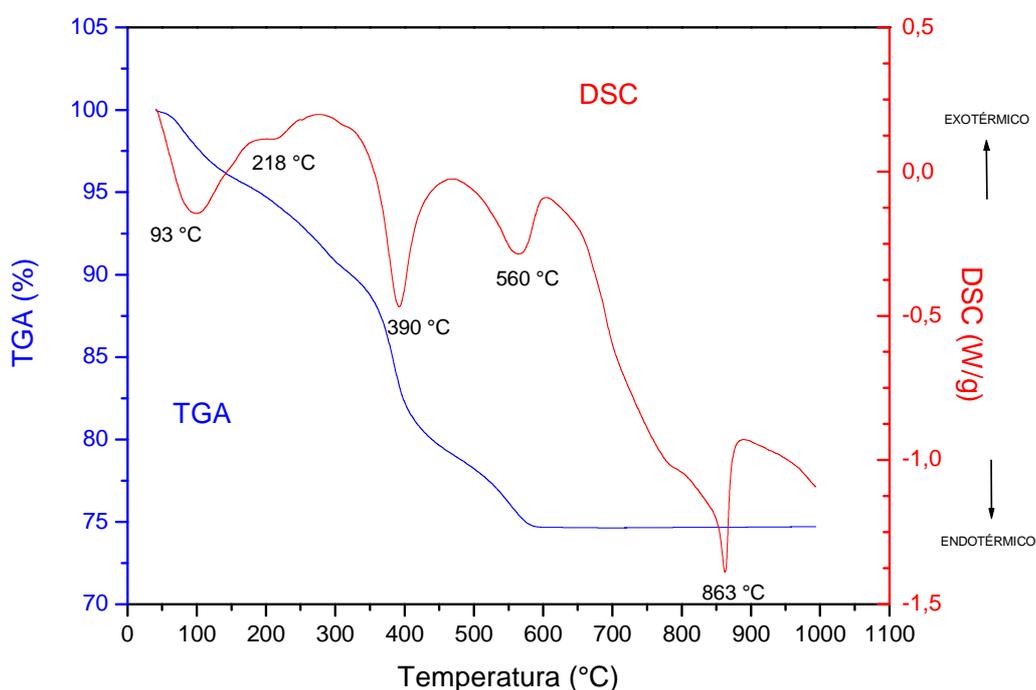
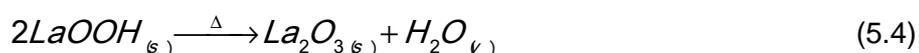
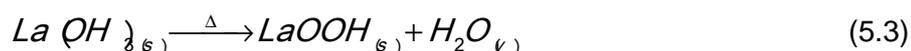


Figura 5.4 – Curvas de DSC e TGA para mistura coloidal do sistema La-K-Fe-Mo-O.

Pela curva de TGA, verifica-se uma perda total de massa da mistura coloidal do sistema La-K-Fe-Mo-O de mais de 25 %, que ocorre até cerca de 600 °C. Essa perda pode ser atribuída à dessorção de álcool isopropílico residual e de água e da volatilização de água de cristalização dos diversos hidróxidos presentes na síntese inicial. Ainda há probabilidade grande que íons nitrato, íons amônio tenham ficados adsorvidos nas superfícies da partícula de hidróxidos no precipitado e tenham se dessorvidos ao longo da análise.

Além disso, não se pode desconsiderar a perda de íons potássio durante o processo de tratamento térmico [15]. Também aqui, a região entre 500 e 700 °C relaciona-se à perda de água pelo hidróxido de ferro III [37].

A análise da curva de DSC os picos endotérmicos em 393 e 560 °C estão relacionados às perdas de água pelo hidróxido de lantânio (Equação 5.3 e 5.4) [38].



Também na região desse pico endotérmico há as reações de transição cristalina do lantânio e molibdênio [28].

A partir de 600 °C não há mais perda de material e as reações de formação de estrutura cristalina predominam.

Em todas as curvas de TGA e DSC obtidas para as misturas mecânica e coloidal vários picos não foram associados a eventos físicos ou químicos ativados termicamente, devido às dificuldades de se encontrar dados na literatura que permitissem as suas identificações. A solução para auxiliar estas identificações será fazer, em trabalho futuro, curvas de TGA e DSC para cada um dos componentes iniciais da mistura mecânica e dos hidróxidos da mistura coloidal.

Em todas as misturas produzidas neste trabalho, observou-se que as reações de síntese química possuem picos endotérmicos entre 860 e 880 °C. Este resultado permitiu a escolha de 900 °C para os tratamentos térmicos das misturas de pós obtidas neste trabalho.

Em todos os compostos produzidos, observou-se que as principais reações de formação de fase ocorrem por volta de 870 °C e são muito rápidas.

5.3. Morfologia por MEV das partículas dos pós

Devido às limitações do equipamento utilizado e ao recobrimento irregular das partículas dos pós, somente foi possível obter imagens com resolução adequadas com magnificação de no máximo 10.000 vezes.

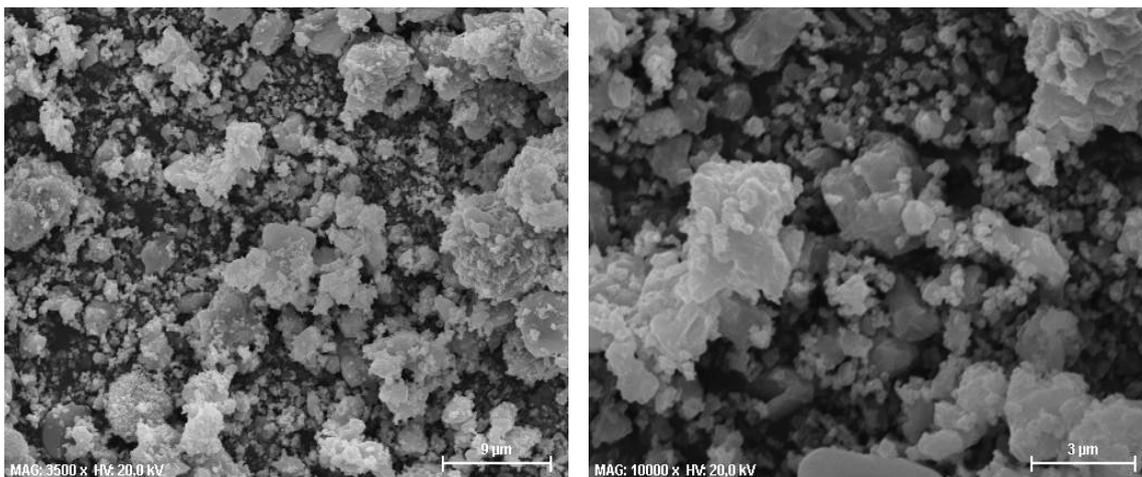
As imagens obtidas por MEV das misturas mecânica e coloidal de pós secas e tratadas termicamente em 900 °C são mostradas com vários aumentos para apresentar detalhes das morfologias das partículas e dos de seus estados de aglomeração e agregação.

5.3.1. Misturas mecânica e coloidal de pós de Ca-K-Fe-Mo-O

A mistura mecânica, no sistema Ca-K-Fe-Mo-O, contém pós de óxidos de ferro III e de molibdênio VI e carbonatos de cálcio e de potássio.

As Figuras 5.5 a 5.7 mostram imagens obtidas por MEV dos pós das mistura mecânica de Ca-K-Fe-Mo-O secos e tratados termicamente em 900 °C por 30 min e 3 horas ao ar, respectivamente.

As imagens mostradas na Figura 5.5 indicam que esta mistura mecânica de pós possui aglomerados e agregados de partículas (com poucos poros e densas), sendo que os agregados apresentam tamanhos bastante diferentes.

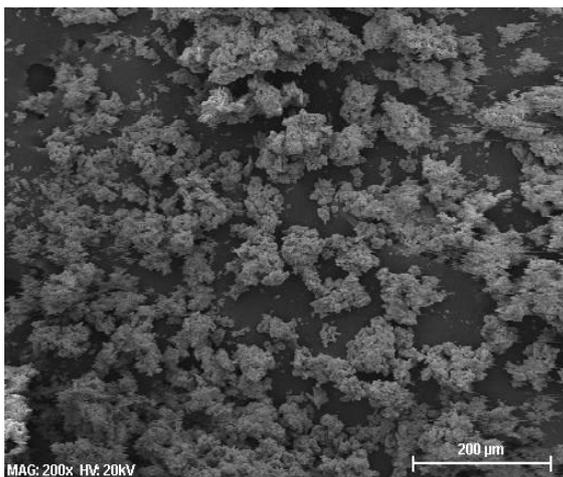


a)

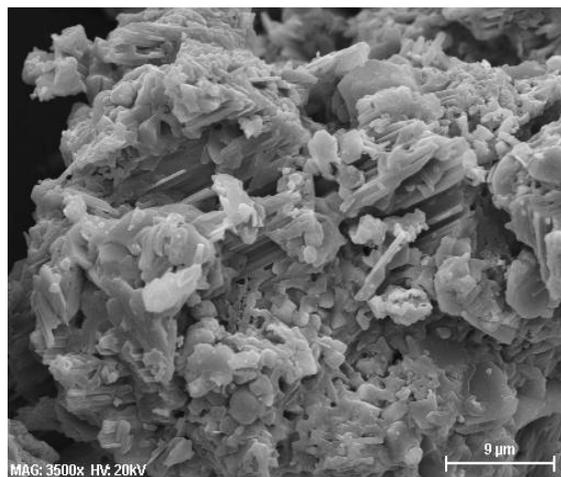
b)

Figura 5.5 - Imagens obtidas por MEV da mistura mecânica dos pós de óxidos de Fe e de Mo e carbonatos de Ca e de K (no sistema Ca-K-Fe-Mo-O) seca em 110 °C.

A Figura 5.6 mostra os efeitos do tratamento térmico em 900 °C por 30 minutos da mistura mecânica de pós do sistema Ca-K-Fe-Mo-O. Observa-se que este pó é formado por agregados de partículas nas formas de fibras e com razão de aspecto menores (com aparência de cristais com superfícies planas).



a)



b)

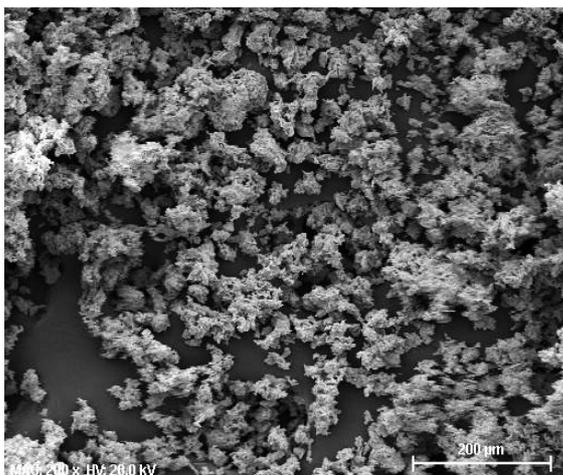


c)

Figura 5.6 - Imagens obtidas por MEV da mistura mecânica do pó Ca-K-Fe-Mo-O após tratamento térmico em 900 °C por 30 minutos ao ar.

A Figura 5.7 mostra imagens obtidas por MEV da mistura mecânica de pós do sistema Ca-K-Fe-Mo-O após o tratamento térmico em 900 °C por 3 horas.

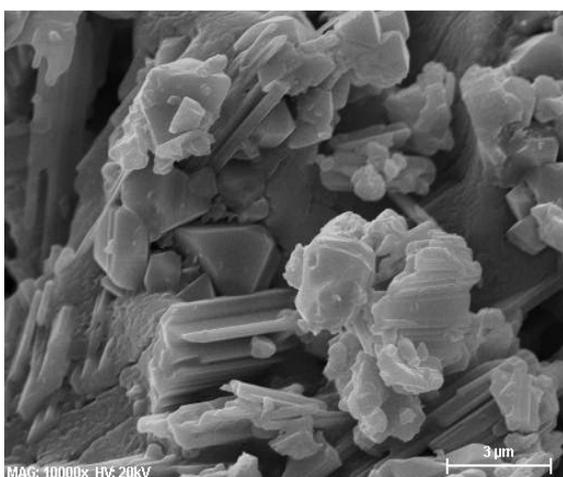
Nestas imagens não se observam alterações notáveis nas características morfológicas das partículas do pó, quando comparadas ao material tratado por 30 minutos.



a)



b)



c)

Figura 5.7 - Imagens obtidas por MEV da mistura mecânica do pó Ca-K-Fe-Mo-O após tratamento térmico em 900 °C por 3 horas ao ar.

A mistura coloidal, no sistema Ca-K-Fe-Mo-O, contém pós de hidróxidos de cálcio, de ferro III e de molibdênio VI e carbonato de potássio.

As Figuras 5.8 a 5.10 mostram imagens obtidas por MEV dos pós das mistura coloidal de Ca-K-Fe-Mo-O secos e tratados termicamente em 900 °C por 30 min e 3 horas ao ar, respectivamente. A secagem desta mistura foi realizada conforme procedimento mostrado na Figura 4.1. As características

morfológicas das partículas do pó são semelhantes às aquelas observadas para a mistura mecânica de pós secos do sistema.

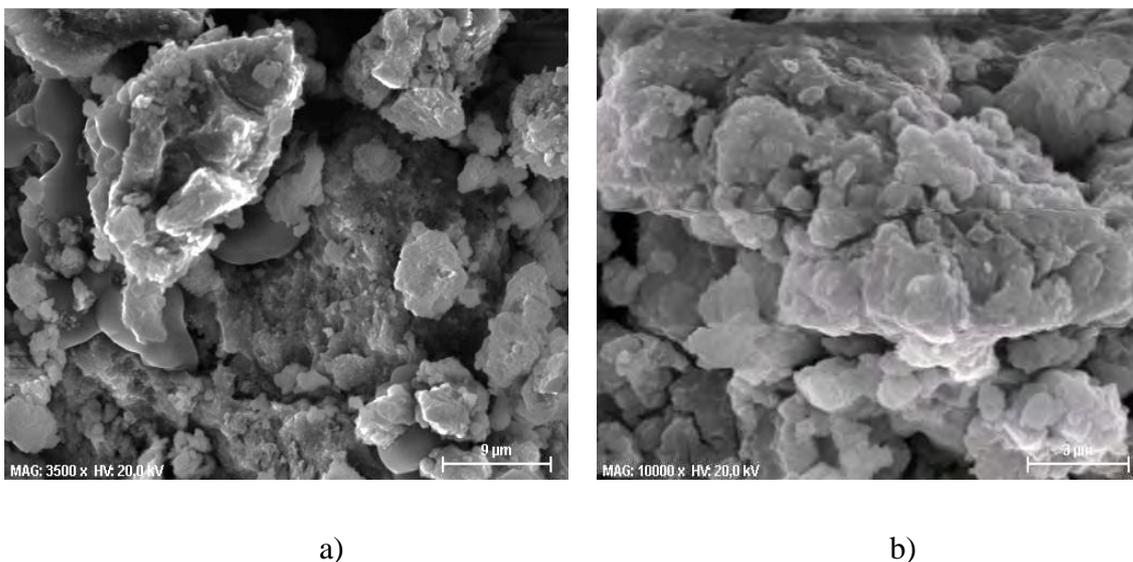


Figura 5.8 - Imagens obtidas por MEV da mistura coloidal dos pós de hidróxidos de Fe e Mo e Ca e carbonatos de K (no sistema Ca-K-Fe-Mo-O), seca em 70 °C.

As características morfológicas Figura 5.8 do pó da mistura coloidal de Ca-K-Fe-Mo-O seco indicam as presenças de agregados de partículas densos e com tamanhos diferentes. Devido à resolução da imagem (Fig.5.8b), estes agregados parecem serem formados de partículas com tamanhos na escala micrométrica. A formação e densificação dos agregados de partículas está associada à forma adotada para retirada da fase líquida (álcool isopropílico) e moléculas adsorvidas fisicamente nas superfícies das partículas coloidais precipitadas. O procedimento, embora em condições dinâmicas, foi realizado por um tempo longo (6 horas) na temperatura de 70 °C, o que pode ter contribuído para a coalescência das partículas iniciais presentes nesta mistura de pós. Uma forma de se evitar esse problema é modificar a forma de secagem dos pós após sua síntese.

As imagens mostradas na Figura 5.9 do pó da mistura coloidal de Ca-K-Fe-Mo-O, após o tratamento térmico por 30 min em 900 °C. Nas imagens mostradas nas Figuras 5.9a e b podem ser observados aglomerados e agregados densos de partículas com tamanhos diferentes, porém muito

menores que aqueles observados no pó seco. Esta diminuição de tamanhos pode estar associada às decomposições dos hidróxidos e carbonato componentes do pó seco original. No entanto, nas imagens com aumento maior (Fig. 5.9b), observam-se as presenças de agregados com tamanhos e graus de densificação diferentes, formados por partículas nas formas de fibras e com razão de aspecto menores (algumas com aparência de cristais com superfícies planas). Devido à resolução destas imagens, estes agregados também parecem serem formados de partículas com tamanhos na escala micrométrica.

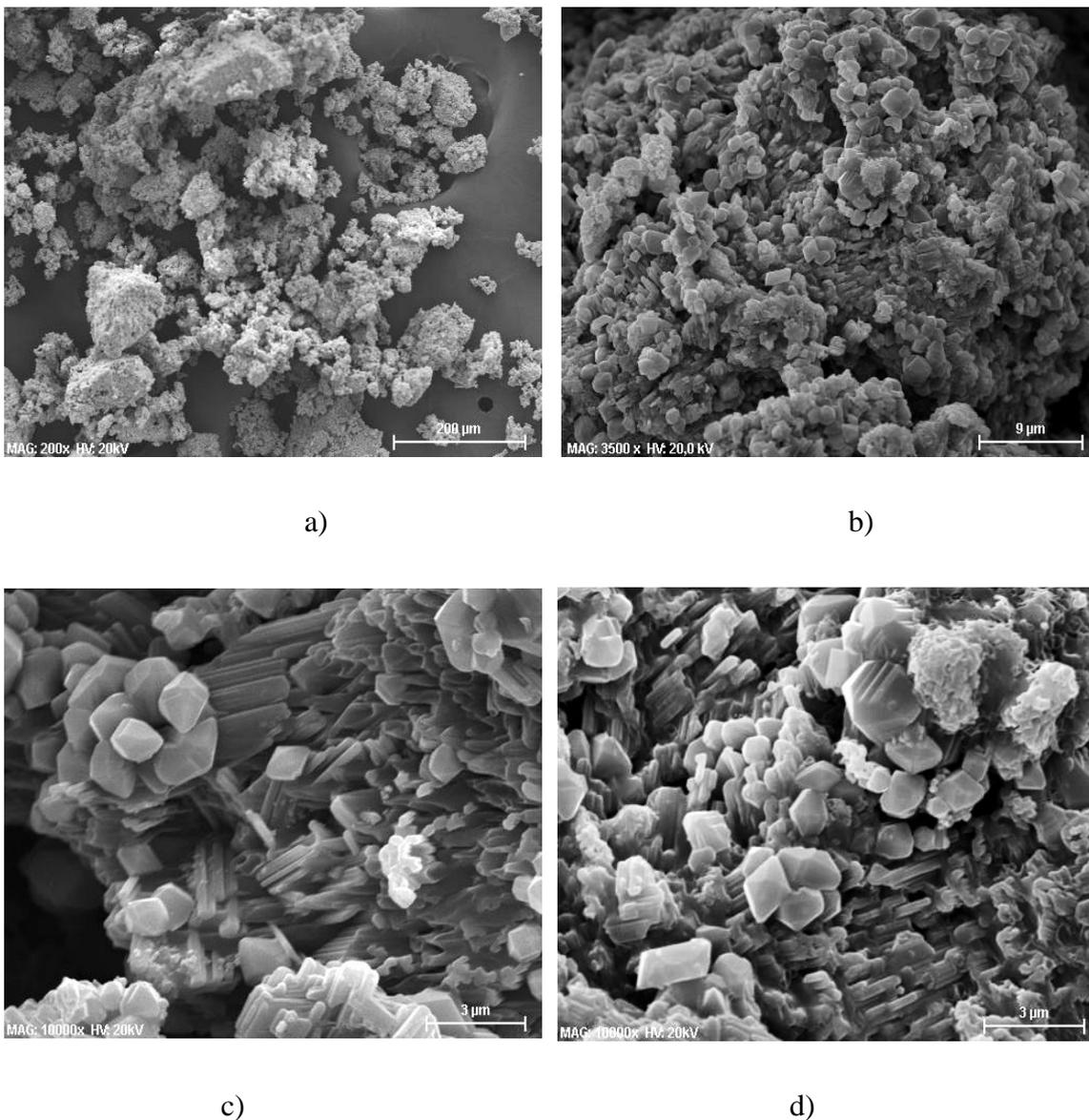
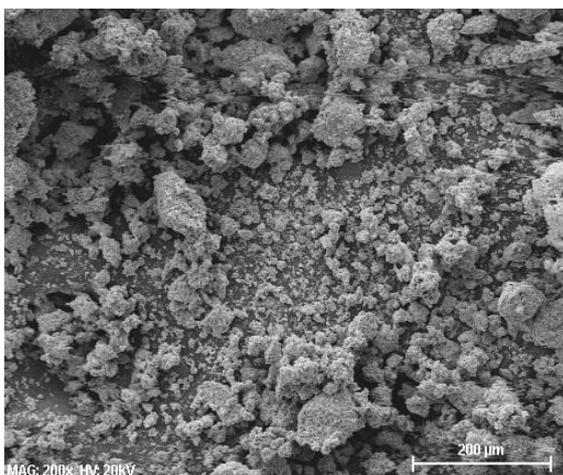


Figura 5.9 - Imagens obtidas por MEV da mistura coloidal dos pós de Ca-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por 30 minutos.

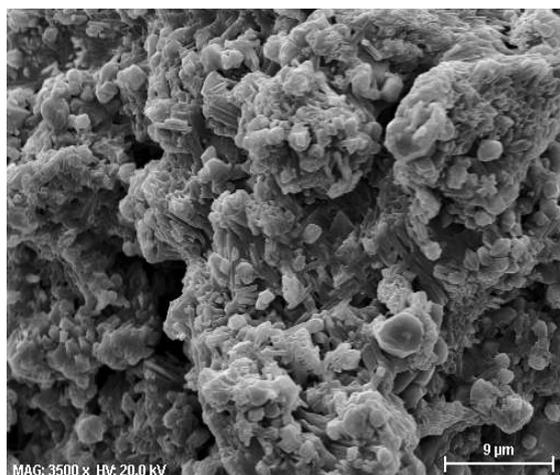
A Figura 5.10 mostra imagens obtidas por MEV para a mistura coloidal do pó do sistema Ca-K-Fe-Mo-O submetido ao tratamento térmico na temperatura de 900 °C por 3 horas.

As imagens mostram agregados de partículas com tamanhos bastante diferentes, porém com um aumento do grau de densificação. Observa-se também a presença de partículas menores depositadas nas superfícies dos

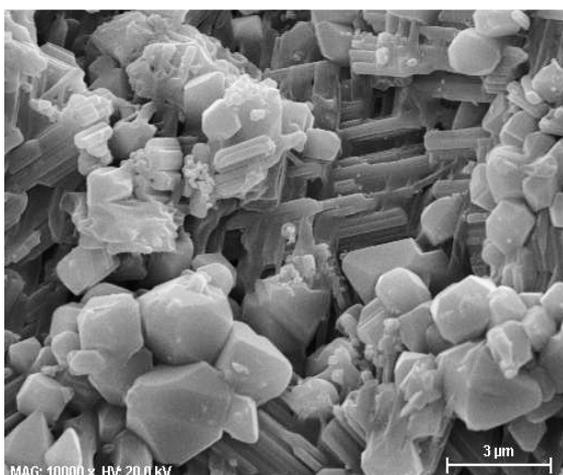
agregados maiores (Fig. 5.10b). Em aumento maior da imagem, podem ser observadas que estes agregados são semelhantes aqueles da mistura tratada por 30 min, com partículas fibrosas agregadas e com um aumento da quantidade de partículas nas formas de cristais com superfícies planas.



a)



b)



c)

Figura 5.10 - Imagens obtidas por MEV da mistura coloidal dos pós de Ca-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por 3 horas.

Em nenhuma das imagens dos pós tratados em 900 °C da mistura coloidal do sistema Ca-K-Fe-Mo-O foi possível observar nanopartículas, devido às limitações do equipamento e da preparação das amostras. Uma outra razão

pode ser devido à coalescência das nanopartículas (observadas no pó seco) decorrente dos tratamentos térmicos para as síntese dos compostos químicos propostos neste trabalho.

5.3.2. Misturas mecânica e coloidal de pós de La-K-Fe-Mo-O

A mistura mecânica, no sistema La-K-Fe-Mo-O, contém pós de óxidos de ferro III, de molibdênio VI e de lantânio e carbonatos de cálcio e de potássio.

As Figuras 5.11 a 5.13 mostram imagens obtidas por MEV dos pós das misturas mecânica de La-K-Fe-Mo-O secos e tratados termicamente em 900 °C por 30 min e 3 horas ao ar.

A Figura 5.11 mostra imagens da mistura mecânica de pós secos do sistema La-K-Fe-Mo-O.

As características morfológicas deste pó são semelhantes às aquelas apresentadas para a mistura mecânica de pós secas do sistema Ca-K-Fe-Mo-O, mostradas na Figura 5.5. Isto é bastante coerente, pois ocorreu apenas a substituição do CaCO_3 por La_2O_3 .

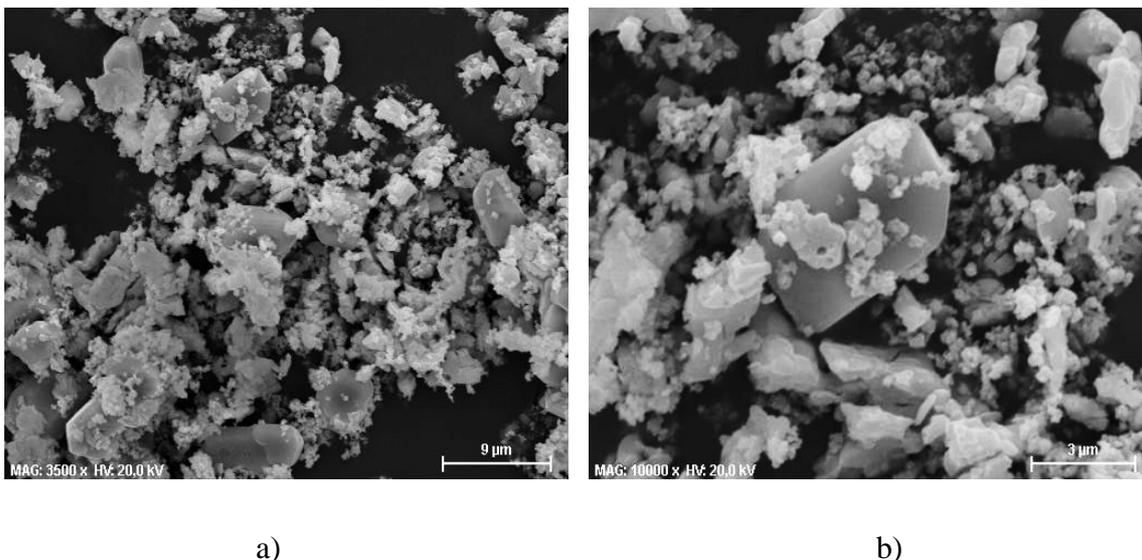
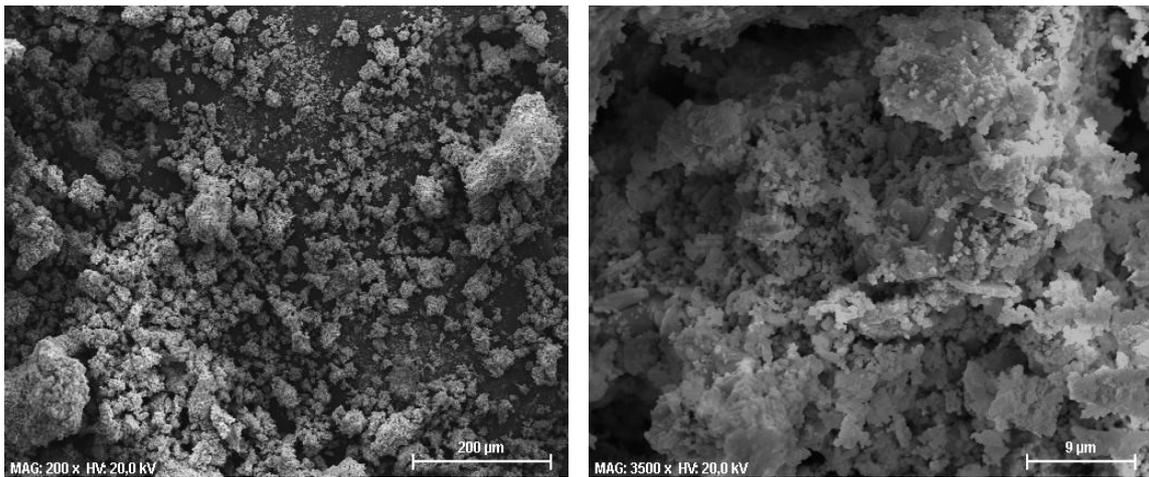


Figura 5.11 - Imagens obtidas por MEV da mistura mecânica dos pós de óxidos de Fe e de Mo e carbonatos de Ca e de K (no sistema La-K-Fe-Mo-O) seca em 110 °C.

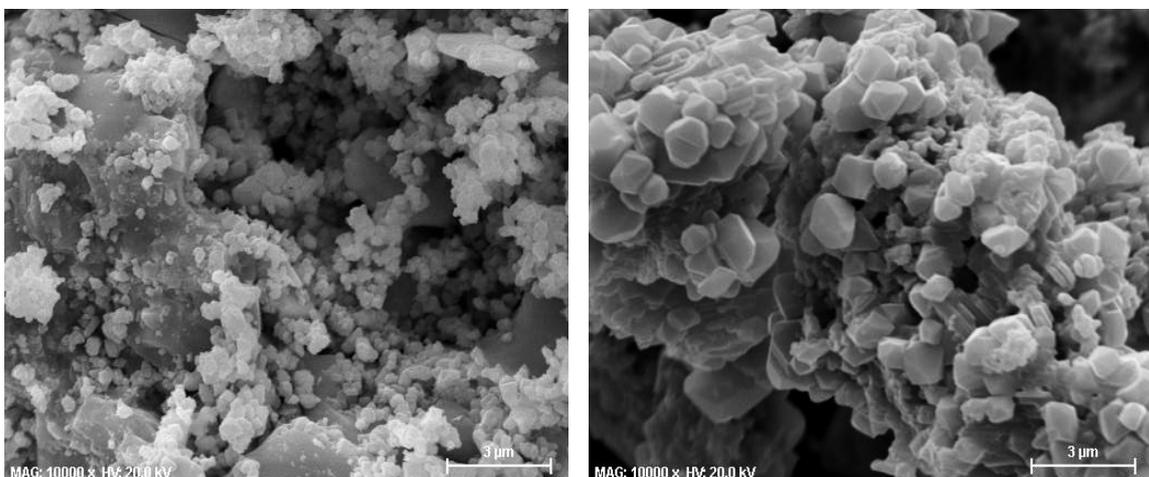
A Figura 5.12 mostram imagens obtidas por MEV das misturas mecânicas de pós do sistema La-K-Fe-Mo-O, após os tratamentos térmicos em 900 °C por 30 minutos. Os pós apresentam agregados de partículas.

Já a Figura 5.13 observa-se partículas nas superfícies aproximadamente esféricas depositadas nas superfícies de aglomerados densos.



a)

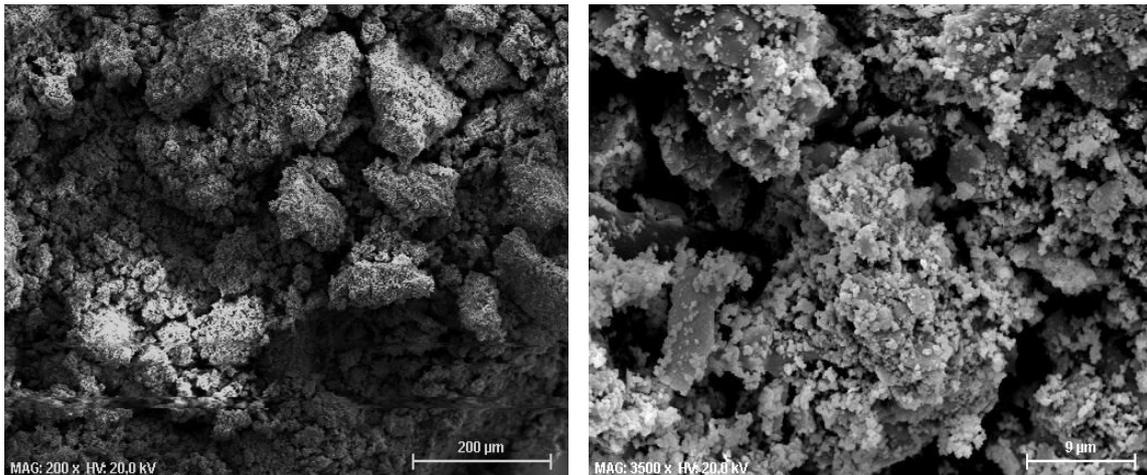
b)



c)

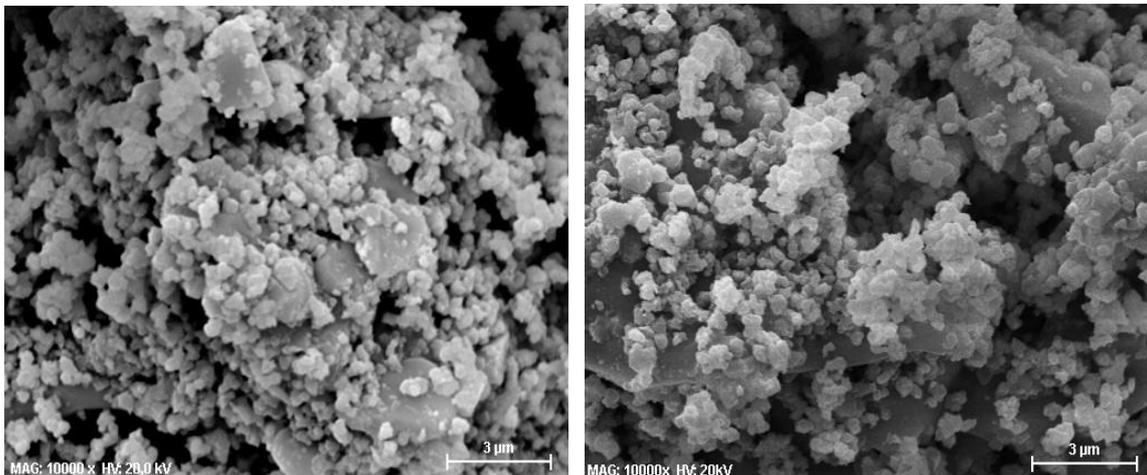
d)

Figura 5.12 - Imagens obtidas por MEV da mistura mecânica dos pós no sistema La-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por 30 minutos.



a)

b)



c)

d)

Figura 5.13 - Imagens obtidas por MEV da mistura mecânica dos pós no sistema La-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por 3 horas.

A mistura coloidal, no sistema La-K-Fe-Mo-O, contém pós de hidróxidos de lantânio, de ferro III e de molibênio VI e carbonato de potássio.

A Figura 5.14 mostra imagens obtidas por MEV do pó da mistura coloidal de La-K-Fe-Mo-O seco em 70 °C, de acordo com condições mostradas na Figura 4.2. O pó é composto por agregados grandes, aparentemente menos

densos. Na imagem mostrada na Figura 5.14b podem ser observadas partículas com tamanhos na escala nanométrica.

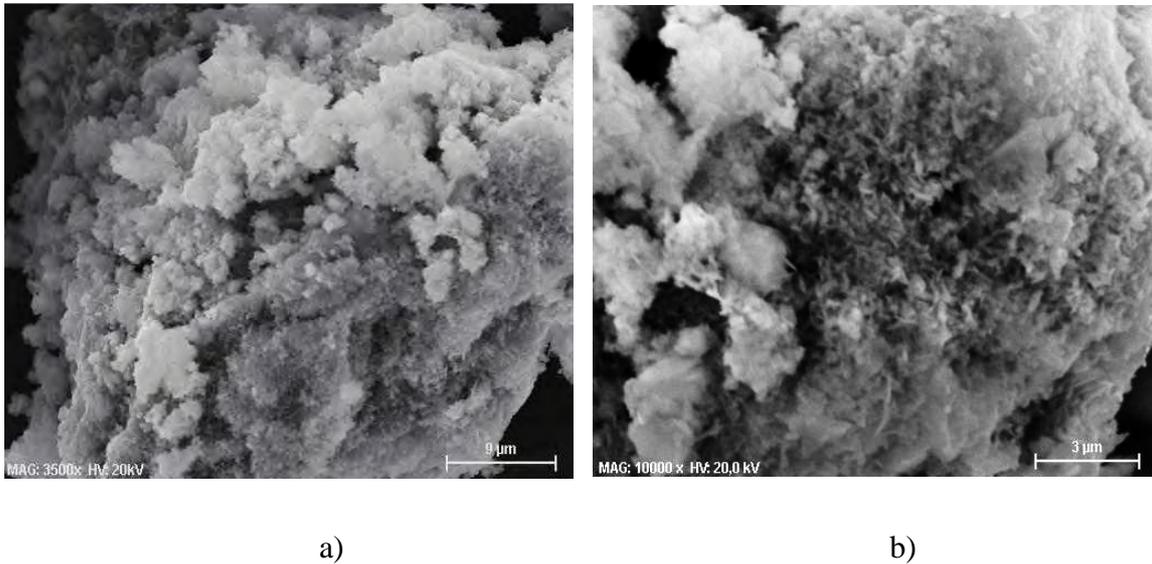
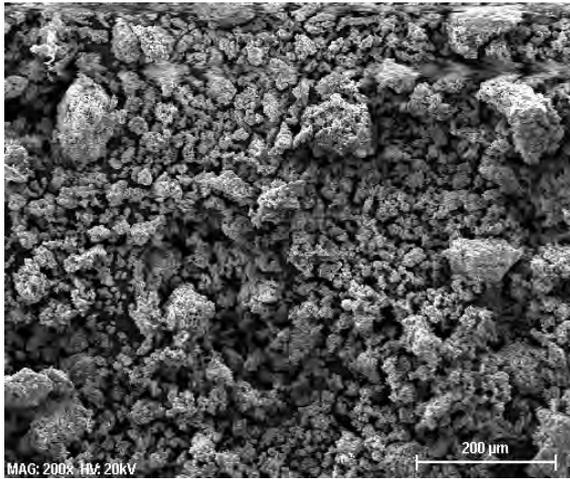
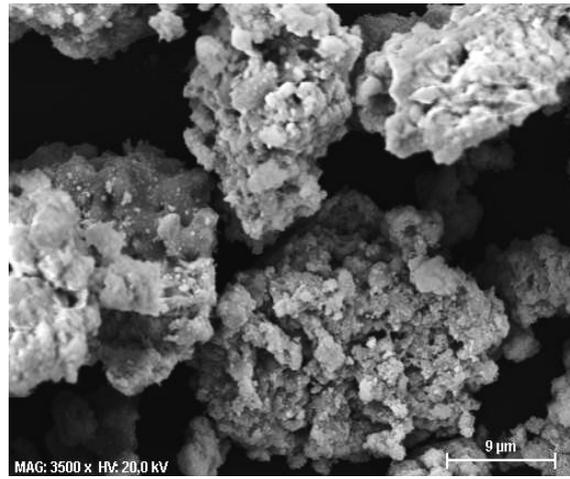


Figura 5.14 - Imagens obtidas por MEV da mistura coloidal de pós do sistema La-K-Fe-Mo-O seca.

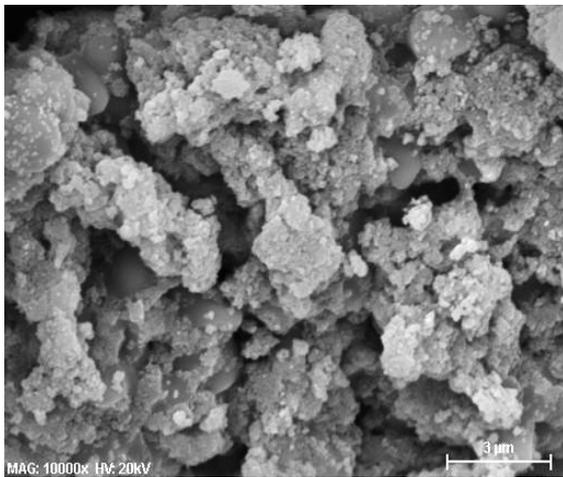
As Figuras 5.15 e 5.16 mostram imagens obtidas por MEV das misturas coloidais de pós do sistema La-K-Fe-Mo-O após tratamentos térmicos em 900 °C por 30 minutos e 3 horas, respectivamente. Em ambos os pós são observadas as presenças de aglomerados formados por aglomerados com tamanhos menores. Apesar de se poder observar partículas na ordem de 100 nm, elas se mostraram bastante aglomeradas. Este pó é formado por agregados grandes compostos por agregados menores de partículas. Estes aglomerados menores são formados por nanopartículas (Fig. 5.16d).



a)

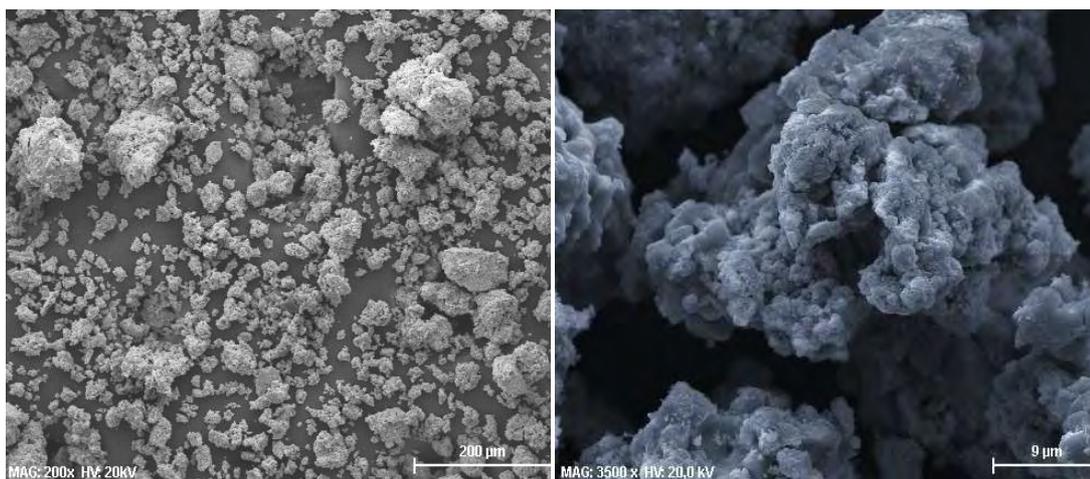


b)



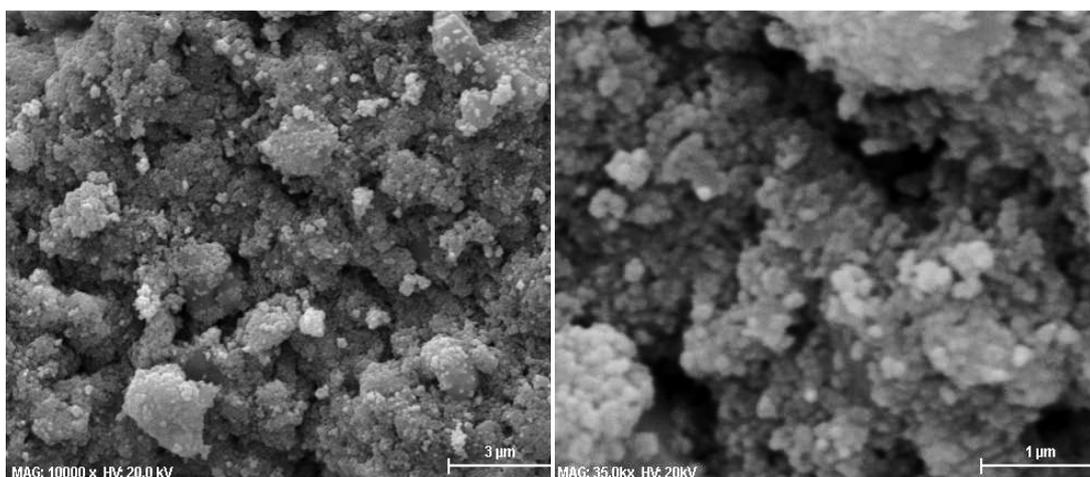
c)

Figura 5.15 - Imagens obtidas por MEV da mistura coloidal dos pós de La-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por 30 minutos.



a)

b)



c)

d)

Figura 5.16 - Imagens obtidas por MEV da mistura coloidal dos pós de La-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por 3 horas.

Esperava-se obter pós aglomerados em tamanho nanométrico. Contudo, as amostras de MEV indicaram que os pós, podem até ser de tamanho na escala nano, mas estavam muito agregados formando partículas muito densificadas. No caso do sistema Ca-K-Fe-Mo-O, houve a formação de muitas fases. Esses resultados, contudo, permitiram-nos entender melhor as variáveis de síntese podem influenciar na agregação das partículas.

5.4. Análise de área superficial específica por B.E.T.

As amostras foram submetidas à análise de volumetria de nitrogênio, onde foi medida a área superficial específica de cada amostra. Antes do início das medições, todas as amostras foram submetidas a um tratamento térmico prévio em 110 °C por 15 min, em vácuo. A massa de cada amostra foi entre 0,17 a 0,30 g. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.1 possuem margem de erro máximo de $\pm 5\%$ do valor de área superficial específica. O tempo indica o período de calcinação.

As Tabelas 5.1 e 5.2 mostram os valores de área superficial específicas obtidos para os pós investigados neste trabalho.

Tabela 5.1 – Valores de área superficial específica para as misturas mecânicas dos pós estudadas.

Amostra	Temperatura / tempo de tratamento térmico	Área superficial específica (m²/g)
Ca-K-Fe-Mo-O		
	110 °C / 1 h	6
	900 °C / 30 min	6
	900 °C / 3 h	2
La-K-Fe-Mo-O		
	110 °C / 1 h	7
	900 °C / 30 min	5
	900 °C / 3 h	6

Tabela 5.2 – Valores de área superficial específica para as misturas coloidais dos pós estudadas.

Amostra	Temperatura / tempo de tratamento térmico	Área superficial específica (m²/g)
La-K-Fe-Mo-O		
	110 °C / 1 h	15
	900 °C / 30 min	6
	900 °C / 3 h	5
Ca- K-Fe-Mo-O		
	110 °C / 1 h	5
	900 °C / 30 min	5
	900 °C / 3 h	2

Os valores de área superficial específica complementam as informações sobre as morfologias dos pós obtidas por MEV.

Os valores obtidos são muito pequenos, o que indicam que os pós são compostos por agregados de nanopartículas. Apesar do erro inerente a estas medições, pode ser observada uma tendência a diminuição dos valores de área superficial específica com o aumento do tempo de tratamento térmico.

Apenas o pó seco obtido por mistura coloidal no sistema La-K-Fe-Mo-O apresentou valor maior de área superficial específica, indicando que este material possui partículas uma pequena quantidade de nanopartículas aglomeradas (com poros interconectantes).

Em trabalho de dissertação de mestrado realizado no TECAMB/LAS/INPE [23], foram obtidos pós nanoparticulados de alumina resultante da calcinação de pós de hidróxido de alumínio precipitados a partir da precipitação de nitrato de amônio. Este pó de alumina apresentou o valor de superfície específica de 260 m²/g, com raios médios de poros de 15 nm, o que caracterizou a presença de grande quantidade de aglomerados de

nanopartículas. Este valor foi de 310 m²/g para pós calcinados em forno de microondas.

Assim, em trabalhos futuros, com o objetivo de minimizar a agregação das nanopartículas destes pós, pretende-se investigar novas técnicas para a secagem destes pós (por exemplo liofilização - retirada da fase líquida por sublimação em vácuo) e tratamentos térmicos para síntese em forno de microondas (para diminuir o tempo de síntese termicamente ativada).

5.5. Análises químicas por EDX

Os resultados das análises químicas semiquantitativas por EDX para os pós secos e sintetizados durante 30 min e 3 h são sumarizados nas Tabelas 5.3 e 5.4.

Tabela 5.3 – Dados obtidos por EDX para as misturas de pós no sistema Ca-K-Fe-Mo-O (em número de átomos), após os tratamentos térmicos de secagem e de sínteses dos compostos químicos.

Tipo	Seco (em n^o de átomos)	Tratamento térmico 30 minutos (em n^o de átomos)	Tratamento térmico 3 horas (em n^o de átomos)
Mistura mecânica	Ca = 1,1 K = 1,0 Fe = 2,0 Mo = 1,0 O = 13,0	Ca = 1,0 K = 1,9 Fe = 2,0 Mo = 1,3 O = 13,0	Ca = 1,1 K = 1,0 Fe = 1,8 Mo = 1,0 O = 9,2
Mistura coloidal	Ca = 1,6 K = 1,0 Fe = 1,8 Mo = 1,4 O = 19	Ca = 1,0 K = 1,3 Fe = 1,1 Mo = 1,3 O = 9,3	Ca = 1,2 K = 1,0 Fe = 1,4 Mo = 1,2 O = 12,0

Secagem em 70 °C, de acordo com condições mostradas na Figura 4.1.
Tratamento térmico em 900 °C.

Tabela 5.4 – Dados obtidos por EDX para as misturas de pós no sistema La-K-Fe-Mo-O (em número de átomos), após os tratamentos térmicos de secagem e de sínteses dos compostos químicos.

Tipo	Seco (em nº de átomos)	Tratamento térmico 30 minutos (em nº de átomos)	Tratamento térmico 3 horas (em nº de átomos)
Mistura mecânica	La = 2,3 K = 1,0 Fe = 2,7 Mo = 1,3 O = 16,8	La = 2,3 K = 1,0 Fe = 3,3 Mo = 1,1 O = 16,3	La = 2,2 K = 1,0 Fe = 3,0 Mo = 1,0 O = 16,0
Mistura coloidal	La = 1,7 K = 1,0 Fe = 2,0 Mo = 1,8 O = 27,0	La = 2,0 K = 1,0 Fe = 2,6 Mo = 1,2 O = 15,4	La = 2,0 K = 1,0 Fe = 2,4 Mo = 1,2 O = 13,5

Secagem em 70 °C, de acordo com condições mostradas na Figura 4.2.
Tratamento térmico em 900 °C.

As análises foram realizadas em imagens de MEV com aumento de 200 vezes cobrindo uma área representativa da amostra, para uma confiabilidade maior dos resultados. Apesar de ser uma análise semiquantitativa, a primeira observação é que não foi atingido a proporção estequiométrica que se objetivava e verifica-se que, de uma forma geral, há proporcionalmente número menor de átomos de potássio. Esse fato pode ser explicado pela perda deste elemento químico durante os tratamentos térmicos utilizados nos processos de sínteses para todas as misturas investigadas.

Na Tabela 5.3, observa-se para a mistura coloidal do sistema Ca-K-Fe-Mo-O a perda de átomos de oxigênio durante o processo de síntese e que não houve um aumento notável da proporção de átomos de ferro. A mistura mecânica mostrou um comportamento anômalo do material tratado termicamente em 900 °C durante 30 min para o átomo de potássio.

Observando-se os dados da Tabela 5.4 pode-se observar que na mistura coloidal do sistema La-K-Fe-Mo-O, há um aumento na proporção de

átomos de ferro após o início do tratamento térmico de síntese e uma perda grande de átomos de oxigênio. Com relação ao oxigênio, pode-se atribuir esse fato à perda de material orgânico residual durante o processo de tratamento térmico para a síntese. Sobre o ferro, na mistura mecânica, pode-se atribuir esse aumento pela perda de potássio em regiões da amostra ricas em ferro e potássio. Além disso, observa-se que há uma manutenção da proporção de molibdênio e de lantânio logo após o início do processo de síntese. Para a mistura mecânica a proporção atômica de lantânio variou muito pouco ao longo do processo de síntese.

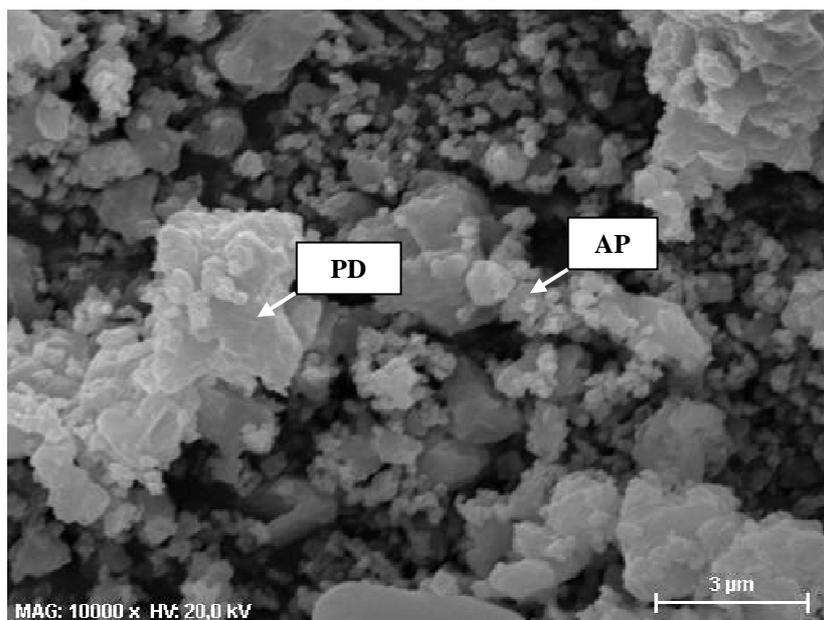
A utilização da técnica de filtração para a separação dos precipitados da fase líquida, promoveu perda de massa, que em grande parte, foi a responsável pela perda da proporção estequiométrica dos componentes químicos das misturas coloidais. Esta perda foi da ordem de 22 % para o sistema Ca-K-Fe-Mo-O e de para o 36 % do sistema La-K-Fe-Mo-O. O papel filtro utilizado permitiu a passagem de partículas do precipitado com tamanhos menores que 200 nm.

Nas Figuras 5.17 a 5.22 e nas Tabelas 5.5 a 5.8 são mostrados as análises químicas pontuais por EDX realizadas em partículas componentes das misturas mecânicas e coloidais dos pós secos e tratados em 900 °C, estudados neste trabalho. O objetivo foi de investigar o grau de homogeneidade química de cada mistura de pós.

Na análise química pontual por EDX, os resultados possuem confiabilidade menor do que na análise por área. Neste caso, deve ser considerado que o volume de interação dos elétrons com a matéria é grande, ou seja, o diâmetro da região de interação com o material é várias vezes maior do que o diâmetro do feixe de elétrons incidente e depende da composição química do material analisado. Assim sendo, o resultado da análise pontual do pó pode incluir partículas vizinhas.

As análises químicas por EDX das partículas mostradas na imagem obtida por MEV (Fig. 5.17, Tabela 5.5) da mistura mecânica dos pós do sistema

Ca-K-Fe-Mo-O) seca, indicam composições químicas diferentes para os dois tipos de partículas presentes. As partículas densas possuem átomos de cálcio, porém, uma quantidade maior de átomos de potássio. Estas análises indicam que esta mistura de pós é heterogênea em escala micrométrica, com partículas com várias formas e tamanhos.

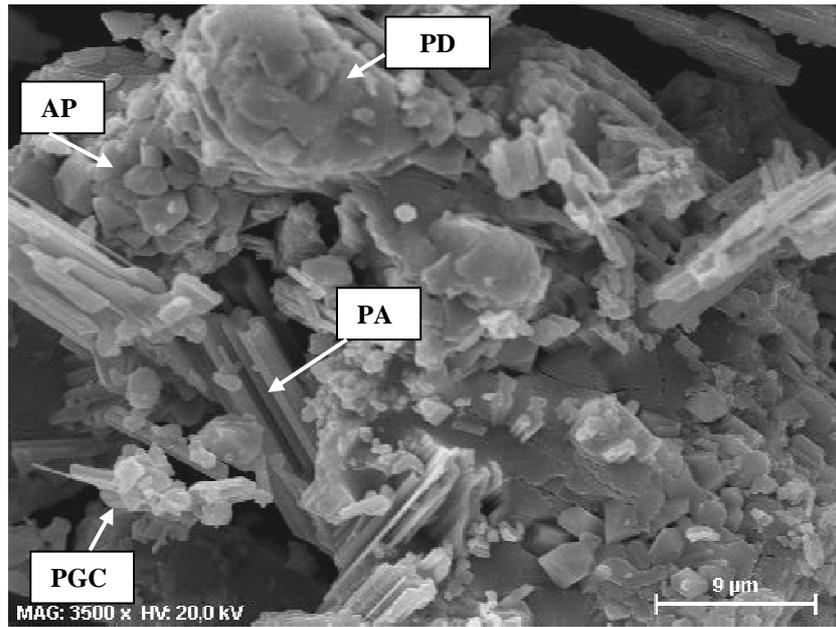


PD - partícula densa
AP - Agregado de partículas

Figura 5.17 - Imagens obtidas por MEV da mistura mecânica dos pós de óxidos de Fe e de Mo e carbonatos de Ca e de K (no sistema Ca-K-Fe-Mo-O) seca em 110 °C.

A Figura 5.18 mostra também a presença de agregados de partículas alongadas, o que aumenta a heterogeneidade morfológica deste pó. Estas partículas na forma de fibras são ricas em átomos de Fe (Tabela 5.5) e é forma característica do Fe_2O_3 quando tratada em temperaturas de até 900 °C.

Por outro lado, as partículas densas, ao contrário do pó seco, apresentam quantidade alta de átomos de cálcio e pequena de átomos de potássio.



PD - Partícula densa
AP - Agregado de partículas
PA - Partícula alongada (fibras coalescidas)
PGC - Partículas geométricas coalescidas

Figura 5.18 - Imagens obtidas por MEV da mistura mecânica dos pós do sistema Ca-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por 3 horas.

Tabela 5.5 – Dados obtidos por EDX para as misturas mecânicas de pós secos do sistema Ca-K-Fe-Mo-O (em número de átomos), após os tratamentos térmicos de secagem e na temperatura de 900 °C por 3 horas.

Tipo de partícula	Seco (nº de átomos)	Tratamento térmico 3 horas (em nº de átomos)
Partícula densa (PD)	Ca = - K = 4,6 Fe = 1 Mo = 4,8 O = 24	Ca = 33,7 K = 1 Fe = 2,1 Mo = 19,4 O = 116
Agregado de partículas (AP)	Ca = 1 K = 1,5 Fe = 8,5 Mo = 2,3 O = 9,5	Ca = 1,3 K = 1 Fe = 2,4 Mo = 1 O = 8,3
Partícula alongada (fibras coalescidas) (PA)		Ca = 3,3 K = 1,5 Fe = 6 Mo = 1 O = 14
Partículas geométricas coalescidas (PGC)		Ca = 1 K = 1,8 Fe = 2,8 Mo = 1,1 O = 2,5

Secagem em 70 °C, de acordo com condições mostradas nas Figuras 4.1 e 4.2.

As imagens de MEV mostradas nas Figuras 5.19 e 5.20 correspondem aos pós da mistura mecânica de óxidos de La, Fe e de Mo e de carbonato de potássio (no sistema La-K-Fe-Mo-O) seca e após tratamento térmico em 900 °C por 3 horas, respectivamente.

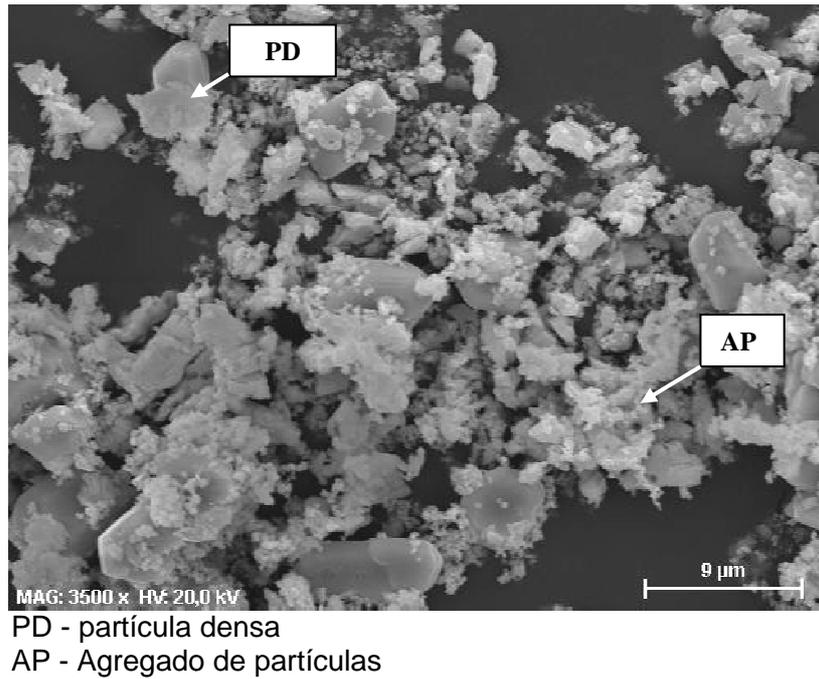


Figura 5.19 - Imagens obtidas por MEV da mistura mecânica dos pós de óxidos de lantânio, ferro e de molibdênio e carbonatos de potássio (no sistema La-K-Fe-Mo-O) seca em 110 °C.

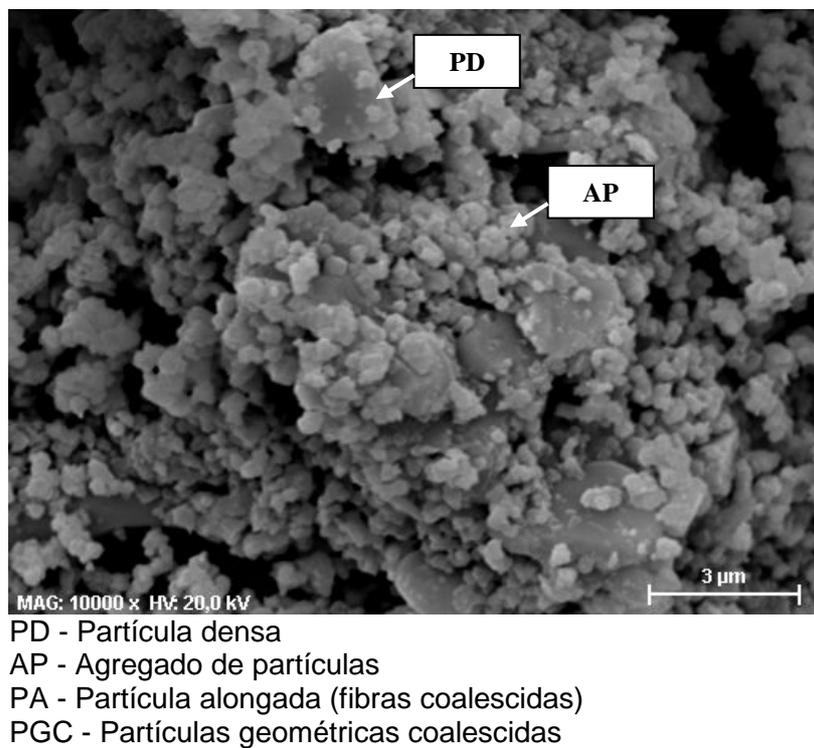


Figura 5.20 - Imagens obtidas por MEV da mistura mecânica dos pós do sistema La-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por 3 horas.

O pó da mistura mecânica de La-K-Fe-Mo-O seca apresenta características morfológicas e químicas semelhantes ao pó da mistura mecânica de Ca-K-Fe-Mo-O (Figs 5.17 e 5.19 e Tabs. 5.5 e 5.6).

No entanto, este pó, após o tratamento térmico em 900 °C por 3 horas, apresenta dois tipos de morfologia de partículas com composições químicas diferentes: partículas densas (PD) e agregados de partículas (AP) (Fig 5.20 e Tab.5.3). Este resultado indica que esta mistura de pós é heterogênea ao nível da escala micrométrica, porém mais homogênea do que o pó do sistema Ca-K-Fe-Mo-O tratado nas mesmas condições de temperatura e tempo.

Tabela 5.6 – Dados obtidos por EDX para as misturas mecânicas de pós secos do sistema La-K-Fe-Mo-O (em número de átomos), após os tratamentos térmicos de secagem e na temperatura de 900 °C por 3 horas.

Tipo de partícula	Seco (nº de átomos)	Tratamento térmico 3 horas (em nº de átomos)
Partícula densa (PD)	La = - K = 1 Fe = - Mo = 1 O = 7,2	La= 12,5 K = 1 Fe = - Mo = 4,5 O = 8,8
Agregado de partículas (AP)	La = 4,8 K = 1 Fe = 4,9 Mo = 1,3 O = 30	La = 7 K = 1 Fe = 14 Mo = 2,2 O = 17,8

Secagem em 70 °C, de acordo com condições mostradas nas Figuras 4.1 e 4.2.

Os pós obtidos por mistura coloidal secos, tanto de Ca-K-Fe-Mo-O quanto de La-K-Fe-Mo-O, apresentaram análises quase repetitivas obtidas em várias regiões da amostra, semelhantes aos valores mostrados nas Tabelas 5.3 e 5.4. Este resultado confirma a homogeneidade dos pós secos destas misturas coloidais.

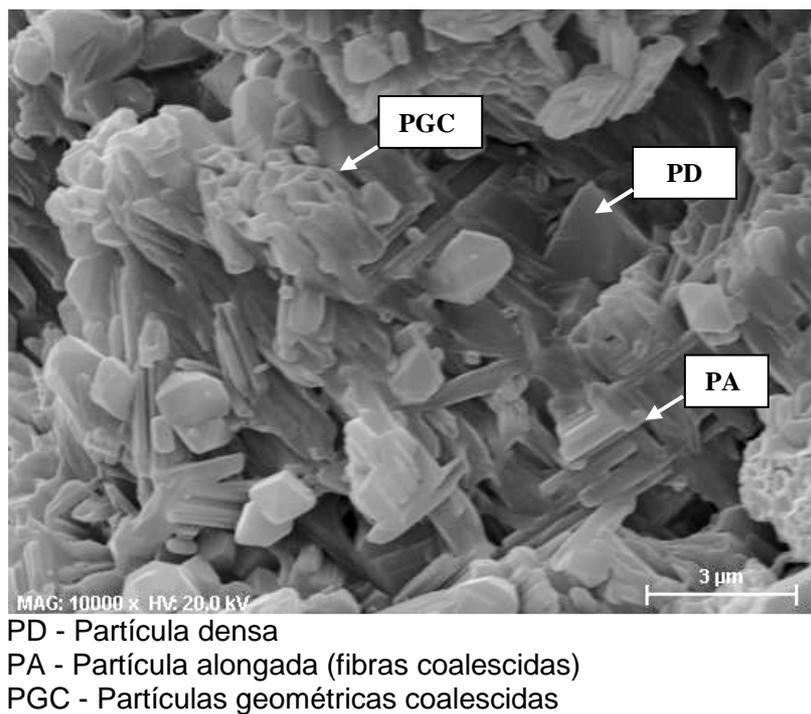


Figura 5.21 - Imagens obtidas por MEV da mistura coloidal dos pós do sistema Ca-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por 3 horas.

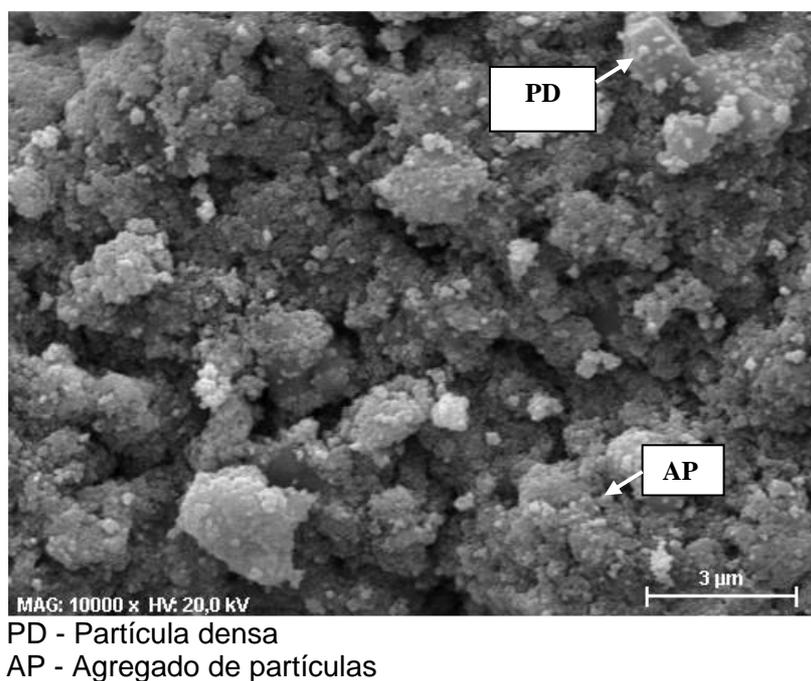


Figura 5.22 - Imagens obtidas por MEV da mistura coloidal dos pós do sistema La-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por 3 horas.

O pó obtido por mistura coloidal do sistema Ca-K-Fe-Mo-O, após o tratamento térmico em 900 °C, apresentou características morfológicas semelhantes ao pó obtido por mistura mecânica, porém, com partículas mais densas (Figs 5.18 e 5.21 e Tabs 5.5 e 5.7).

A Figura 5.22 e a Tabela 5.7, para pós da mistura coloidal do sistema La-K-Fe-Mo-O, mostram as características morfológicas das partículas semelhantes ao pó da mistura mecânica de La-K-Fe-Mo-O, porém com tamanhos de partículas menores (Figs 5.20 e 5.22 e Tabs 5.6 e 5.7).

Tabela 5.7 – Dados obtidos por EDX para a mistura coloidais de pós dos sistemas Ca-K-Fe-Mo-O e La-K-Fe-Mo-O (em número de átomos), após os tratamentos térmicos na temperatura de 900 °C por 3 horas.

Tipo de partícula	Tratamento térmico 3 horas (em nº de átomos)
Ca-K-Fe-Mo-O	
Partícula densa (PD)	Ca = 1 K = - Fe = - Mo = 1,2 O = 2,5
Agregado de partículas (AP)	Ca = 1 K = 1,1 Fe = 2,6 Mo = 1,8 O = 8,4
Partícula alongada (fibras coalescidas) (PA)	Ca = 43 K = 1 Fe = 101 Mo = - O = 188
Partículas geométricas coalescidas (PGC)	Ca = 1 K = - Fe = - Mo = 1,1 O = 3,6
La-K-Fe-Mo-O	
Partícula densa (PD)	La = 1 K = 3 Fe = 1,4 Mo = 3,2 O = 5,3
Agregado de partículas (AP)	La = 7,4 K = 1 Fe = 16,7 Mo = 3 O = 15,4

Considerando os resultados mostrados para todas as misturas de pós estudadas neste trabalho, após tratamento térmico em 900 °C, a mistura coloidal de La-K-Fe-Mo-O apresentou a melhor homogeneidade química da morfologia das partículas componente.

5.6. Análises compostos químicos cristalinos por DRX

As análises por difratometria de raios X (DRX) dos materiais preparados neste trabalho, tiveram como objetivo a identificação dos compostos químicos formados durante o processo de síntese térmica.

As Figuras 5.23 e 5.24 mostram, respectivamente, os difratogramas de raios X para a mistura mecânica dos pós do sistema Ca-K-Fe-Mo-O tratada termicamente na temperatura de 900 °C por 3 e 6 horas, respectivamente.

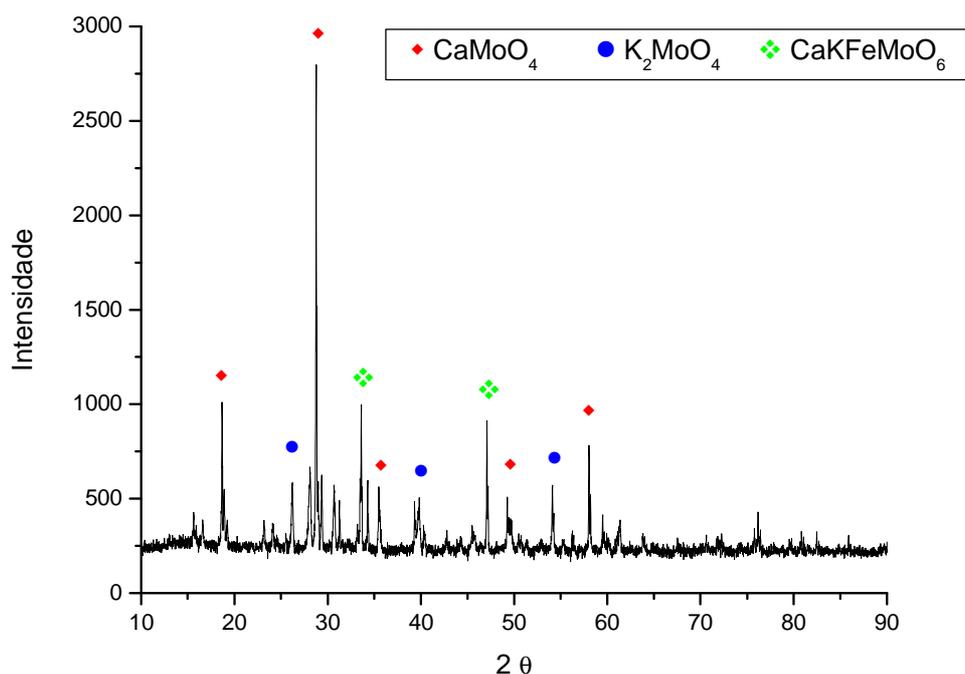


Figura 5.23 – Difratograma de raios X da mistura mecânica de pós do sistema Ca-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por 3 horas.

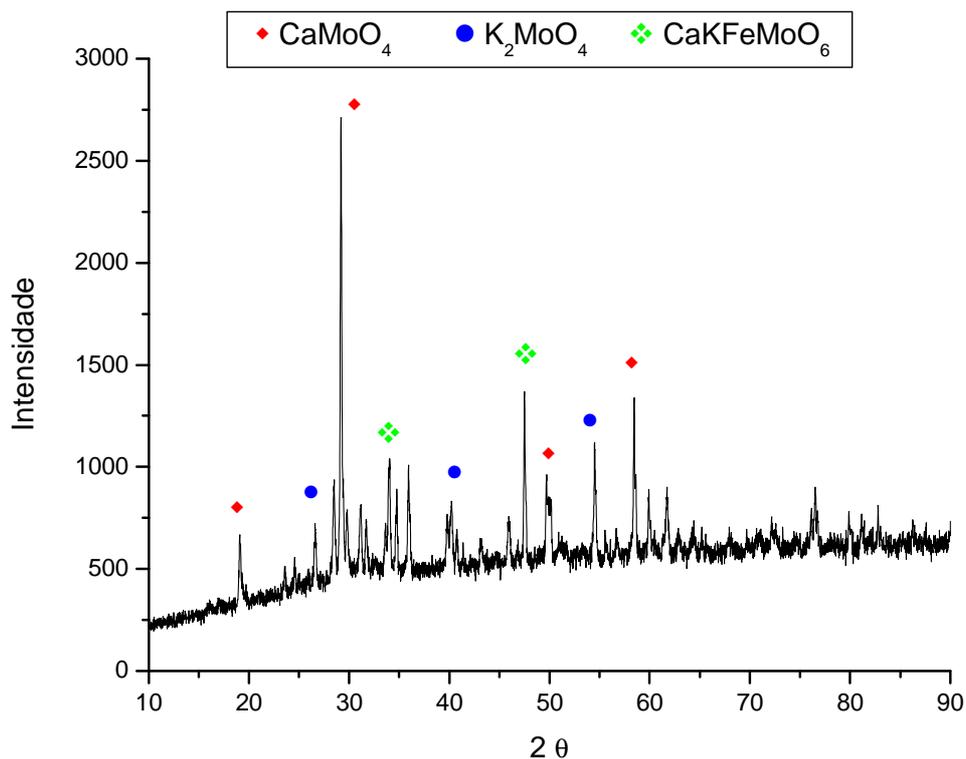


Figura 5.24 – Difratoograma de raios X da mistura mecânica de pós do sistema Ca-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por 6 horas.

Observa-se em ambos os difratogramas de raios X as presenças das fases cristalinas: CaMoO₄, K₂MoO₄ e CaKFeMoO₆, sendo que esta última é a perovskita dupla objeto desta investigação. O composto químico cristalino CaMoO₄ está presente em quantidades majoritária.

A comparação dos difratogramas de raios X de todos os materiais tratados indicam que estes compostos já estavam presentes no pó tratado por 30 min e que não ocorreu alterações notáveis nas quantidades de cada um até o tempo de tratamento térmico de 6 horas (Fig. 5.25).

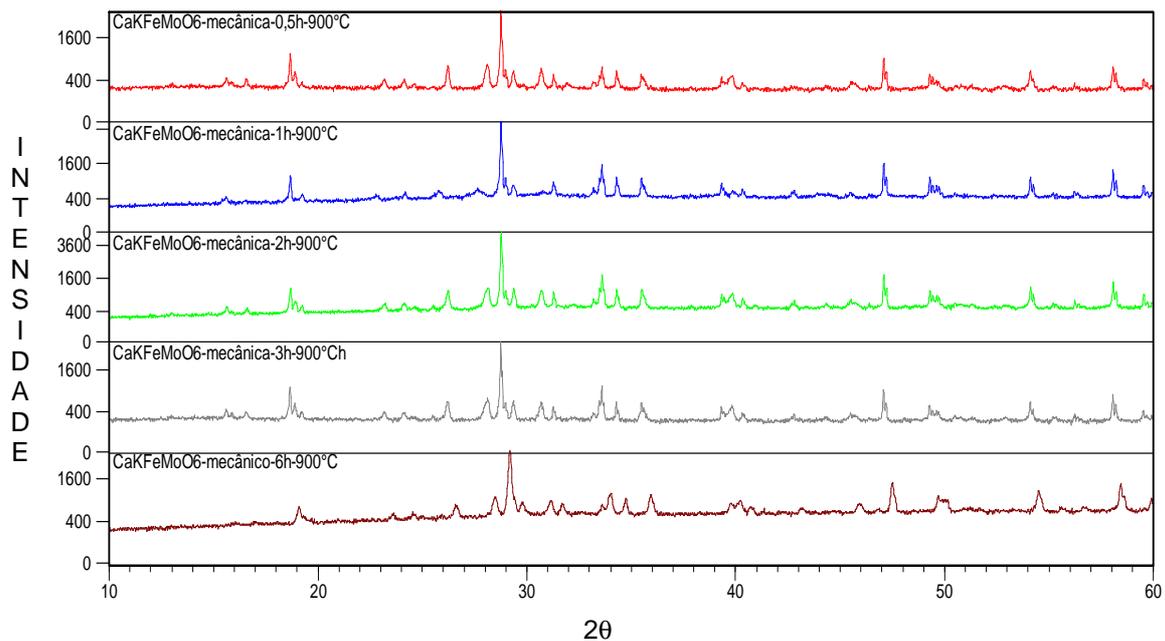


Figura 5.25 – Difratoigramas de raios X da mistura mecânica de pós do sistema Ca-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por tempos diferentes.

As Figuras 5.26 e 5.27 mostram, respectivamente os difratogramas de raios X para as misturas coloidais dos pós do sistema Ca-K-Fe-Mo-O tratadas termicamente na temperatura de 900 °C por 3 e 6 horas, respectivamente.

Os difratogramas de raios X indicam as presenças das fases cristalinas: CaMoO_4 , K_2MoO_4 e CaKFeMoO_6 , que são as mesmas presentes na mistura mecânica após o tratamento térmico destes pós nas mesmas condições e mostrados nas Figuras 5.23 e 5.24.

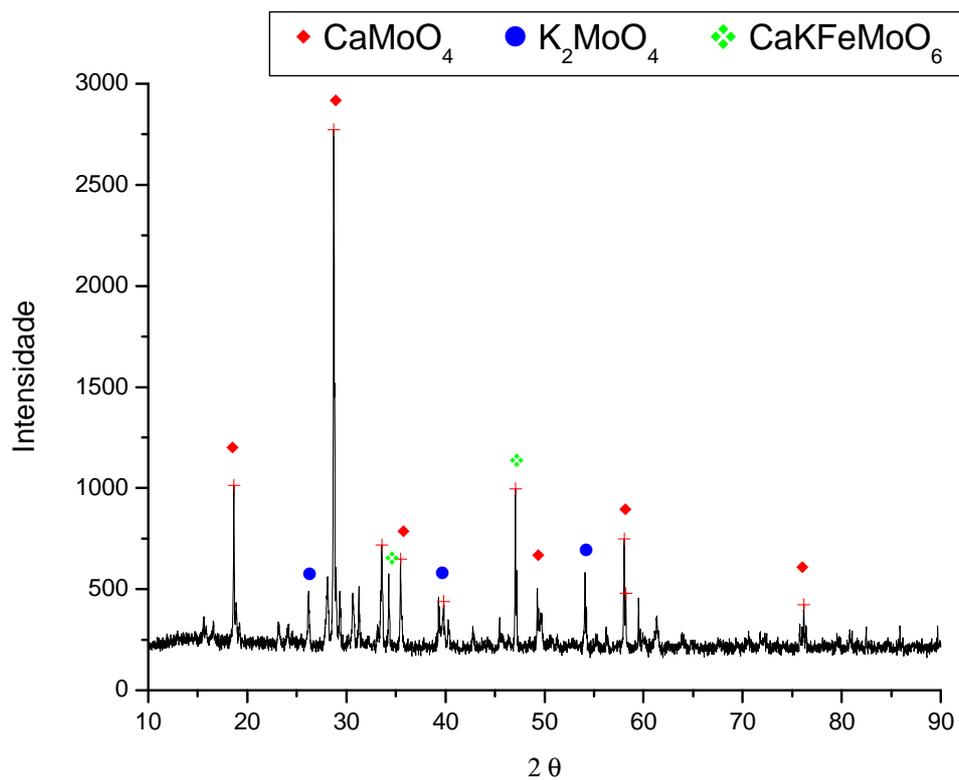


Figura 5.26 – Difratoograma de raios X da mistura coloidal de pós do sistema Ca-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por 3 horas.

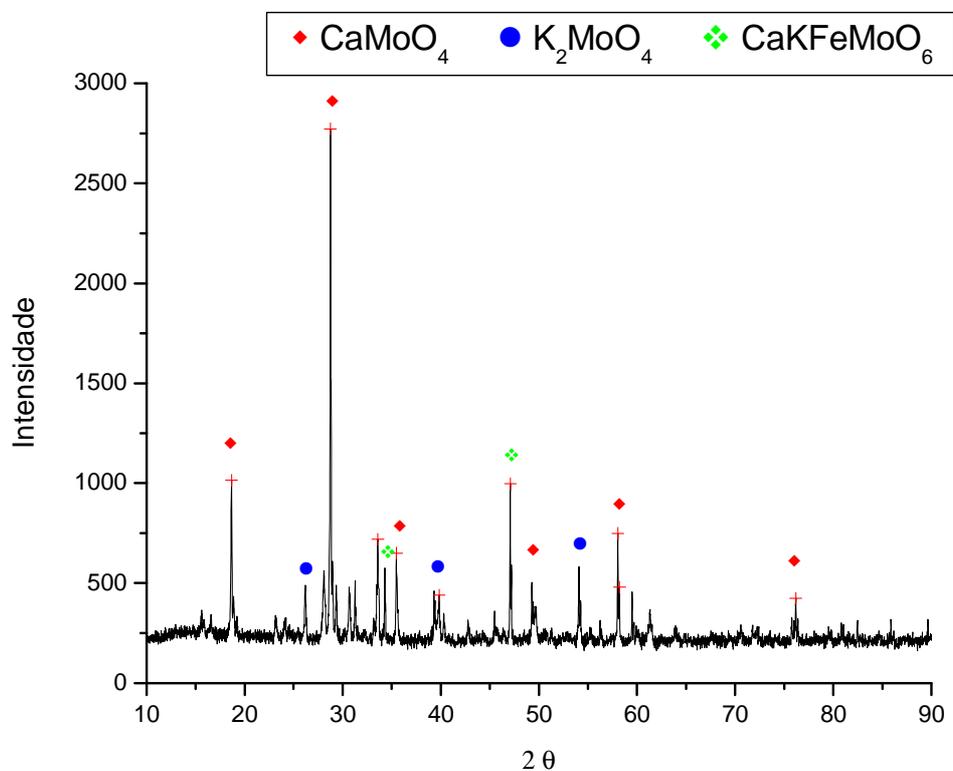


Figura 5.27 – Difratoograma de raios X da mistura coloidal de pós do sistema Ca-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por 6 horas.

Nestes materiais, também o composto químico cristalino CaMoO_4 está presente em quantidades majoritária, consumindo uma grande parte do Ca. Observa-se que parte do K está presente no composto K_2MoO_4 . A formação destes dois compostos químicos também indica uma maior afinidade com o Mo. Como resultado, tem-se uma quantidade menor do composto cristalino CaKFeMoO_6 [39].

A comparação dos difratogramas de raios X da mistura coloidal do sistema Ca-K-Fe-Mo-O tratadas por tempos diferentes a $900\text{ }^\circ\text{C}$ indica que estes compostos já estavam presentes no pó tratado por 30 min. Observa-se também que não ocorreram alterações nas quantidades de cada um dos compostos cristalinos presentes até o tempo de tratamento térmico de 6 horas (Fig. 5.28). Este resultado indica que na temperatura utilizada para os tratamentos térmicos os compostos químicos formados são estáveis.

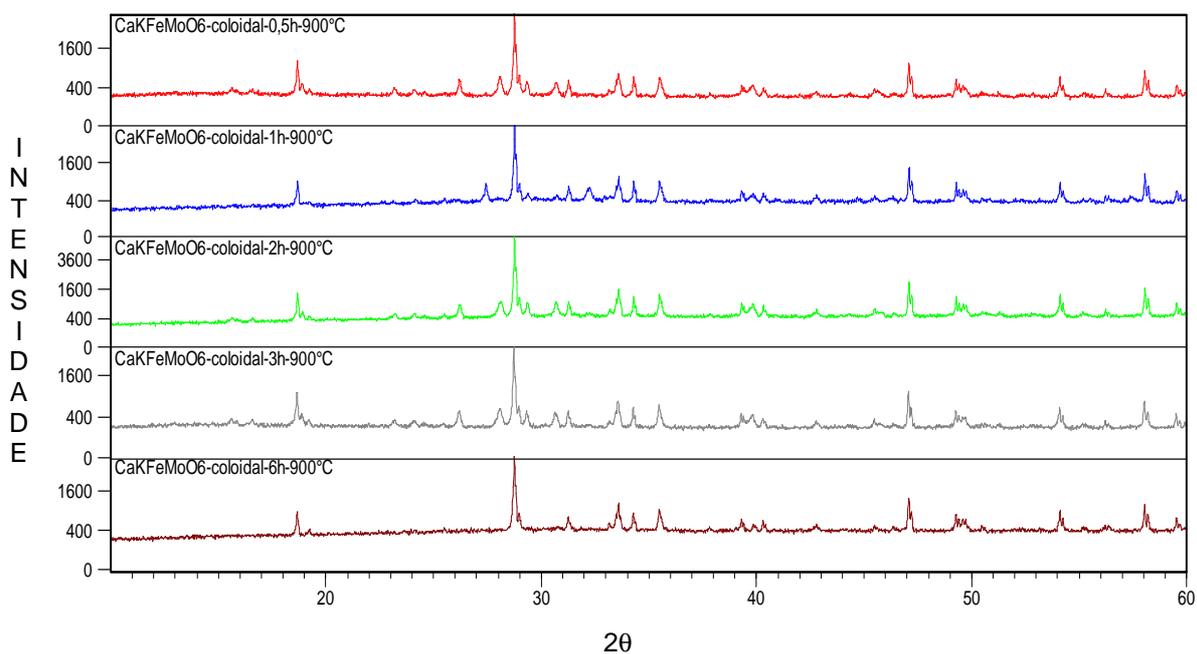


Figura 5.28 – Difratogramas de raios X da mistura coloidal de pós do sistema Ca-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em $900\text{ }^\circ\text{C}$ por tempos diferentes.

As Figuras 5.29 e 5.30 mostram os difratogramas de raios X para a mistura mecânica dos pós do sistema La-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico na temperatura de 900 °C por 3 e 6 horas, respectivamente.

Os difratogramas de raios X mostram as presenças das fases cristalinas: $\text{LaFe}_{0,66}\text{Mo}_{0,33}\text{O}_3$, La_2MoO_6 , $\text{K}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ e K_2MoO_4 . O composto químico cristalino K_2MoO_4 está presente em quantidade majoritária no material tratado por 3 horas. No entanto, no pó tratado por 6 horas, não foi detectada a presença de La_2MoO_6 e o composto $\text{LaFe}_{0,66}\text{Mo}_{0,33}\text{O}_3$ está presente como fase cristalina majoritária. O composto $\text{LaFe}_{0,66}\text{Mo}_{0,33}\text{O}_3$ possui estrutura cristalina do tipo perovskita, porém não possui átomo de K.

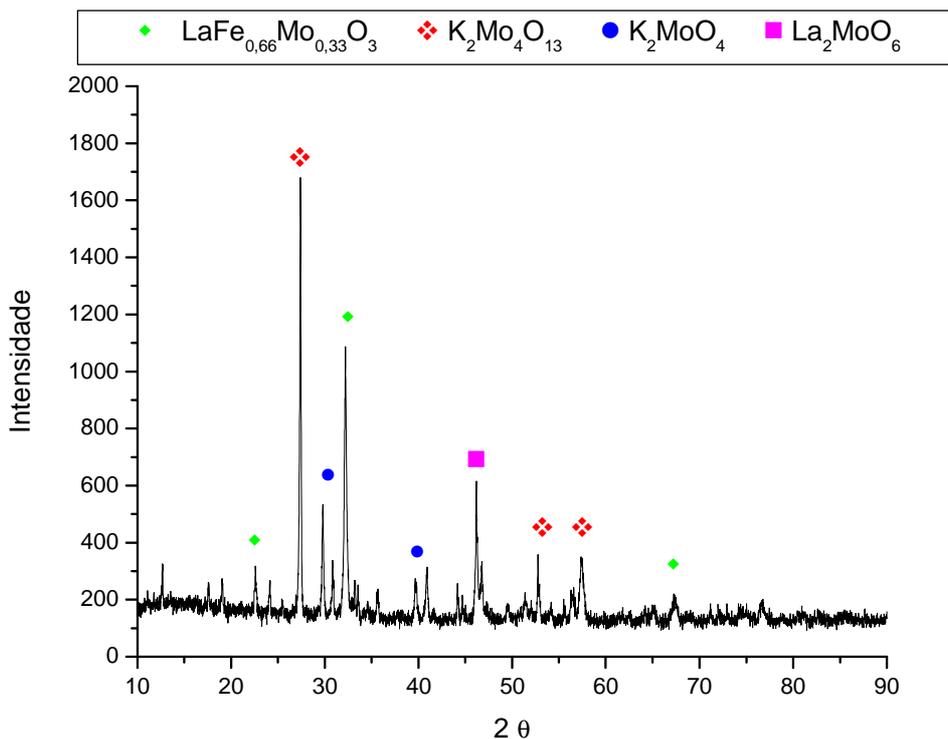


Figura 5.29 – Difratograma de raios X da mistura mecânica de pós do sistema La-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por 3 horas.

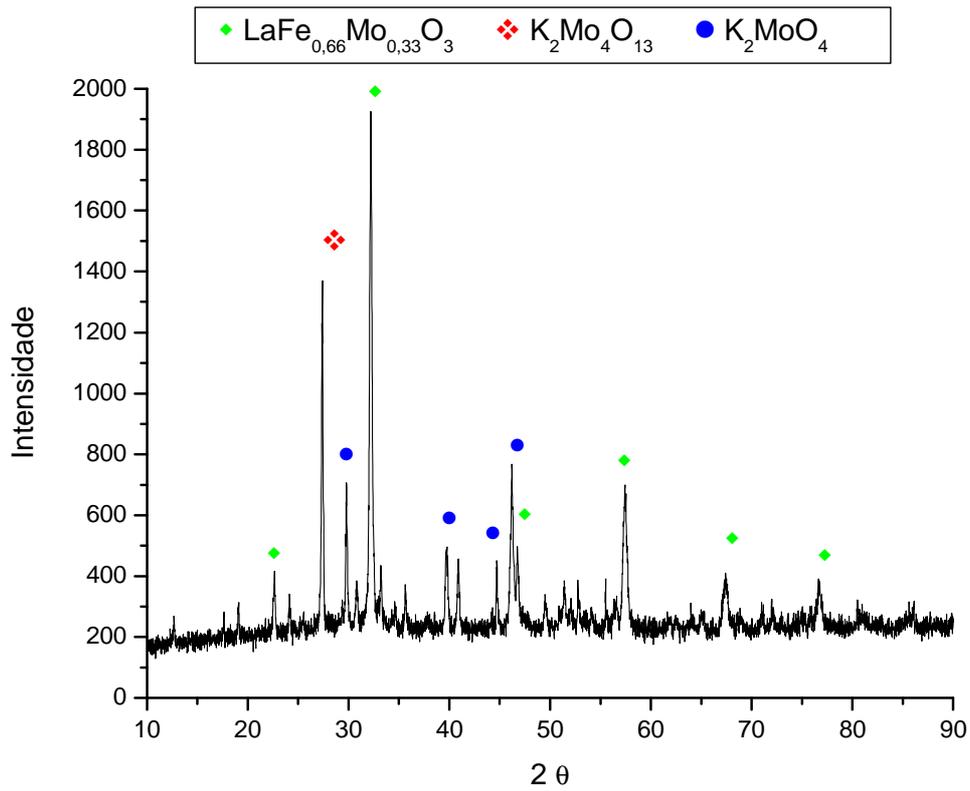


Figura 5.30 – Difratoograma de raios X da mistura mecânica de pós do sistema La-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por 6 horas.

A Figura 5.31 mostra os difratogramas de raios X de todos os materiais tratados e confirmam as considerações anteriores.

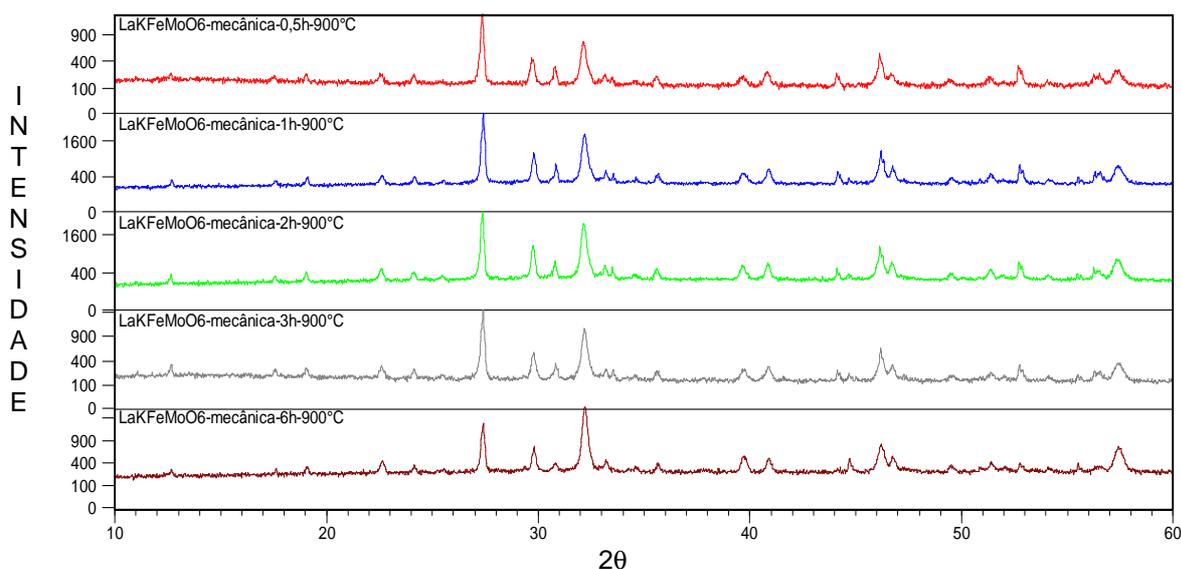


Figura 5.31 – Difratoigramas de raios X da mistura mecânica de pós do sistema La-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por tempos diferentes.

As Figuras 5.32 e 5.33 mostram, os difratogramas de raios X para a mistura coloidal dos pós do sistema La-K-Fe-Mo-O tratada termicamente na temperatura de 900 °C por 3 e 6 horas, respectivamente.

Nestes difratogramas de raios X observa-se as presenças das fases cristalinas: $\text{LaFe}_{0,66}\text{Mo}_{0,33}\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ e K_2MoO_4 . O composto químico cristalino K_2MoO_4 está presente em quantidades majoritária.

A comparação dos difratogramas de raios X de todos os materiais tratados indicam que estes compostos já estavam presentes no pó tratado por 30 min e que ocorreram um pequeno aumento na quantidade relativa de $\text{LaFe}_{0,66}\text{Mo}_{0,33}\text{O}_3$ após o tratamento térmico por 6 horas (Fig. 5.34).

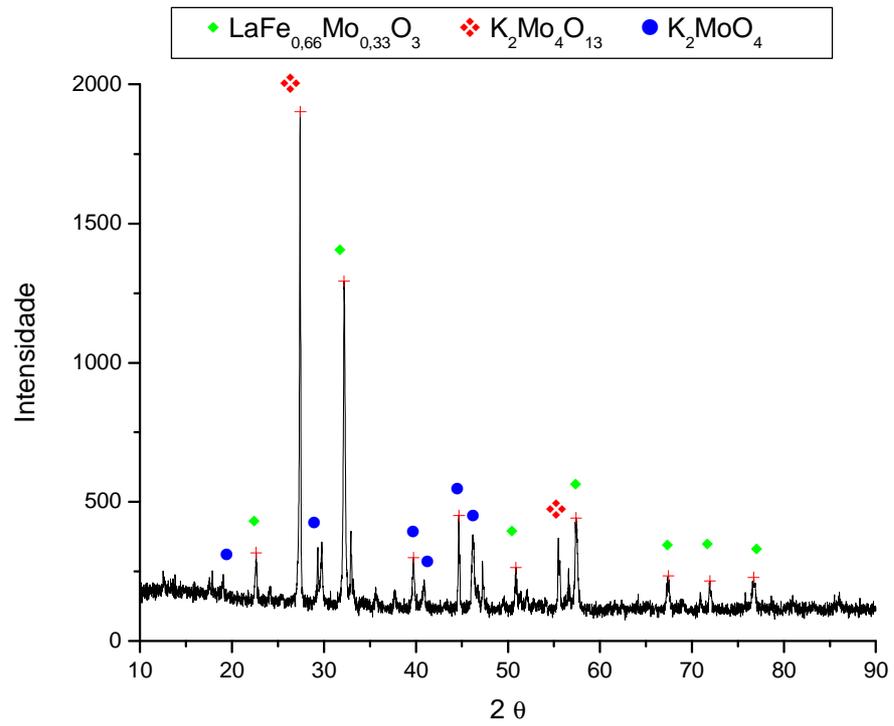


Figura 5.32 - Difratoograma de raios X da mistura coloidal de pós do sistema La-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por 3 horas.

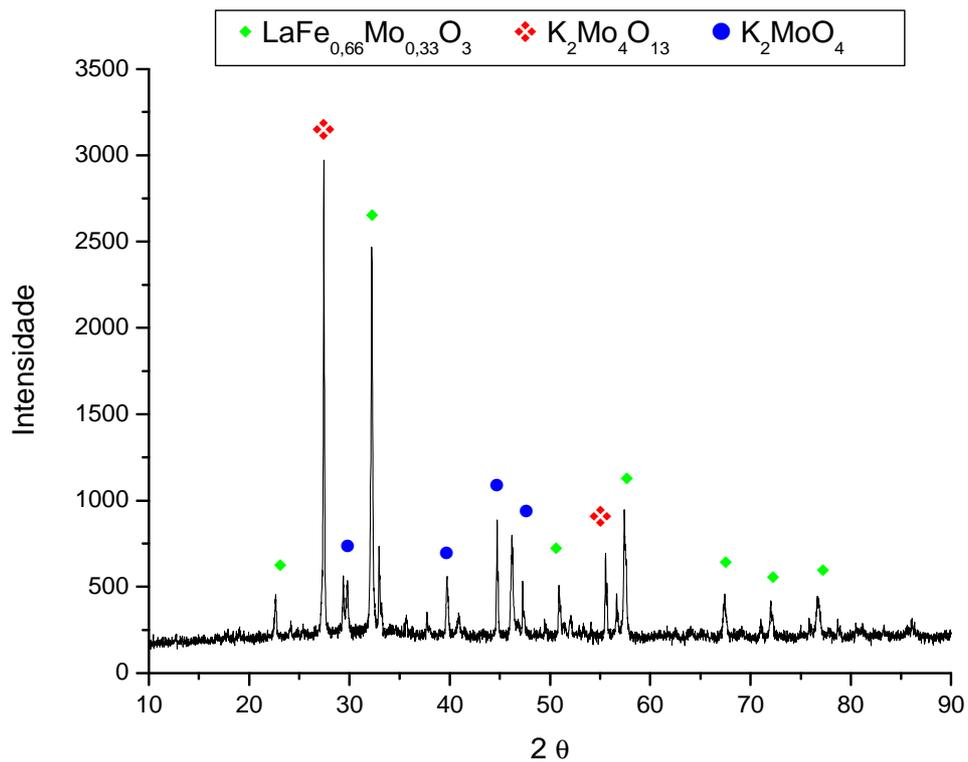


Figura 5.33 - Difratoograma de raios X da mistura coloidal de pós do sistema La-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por 6 horas.

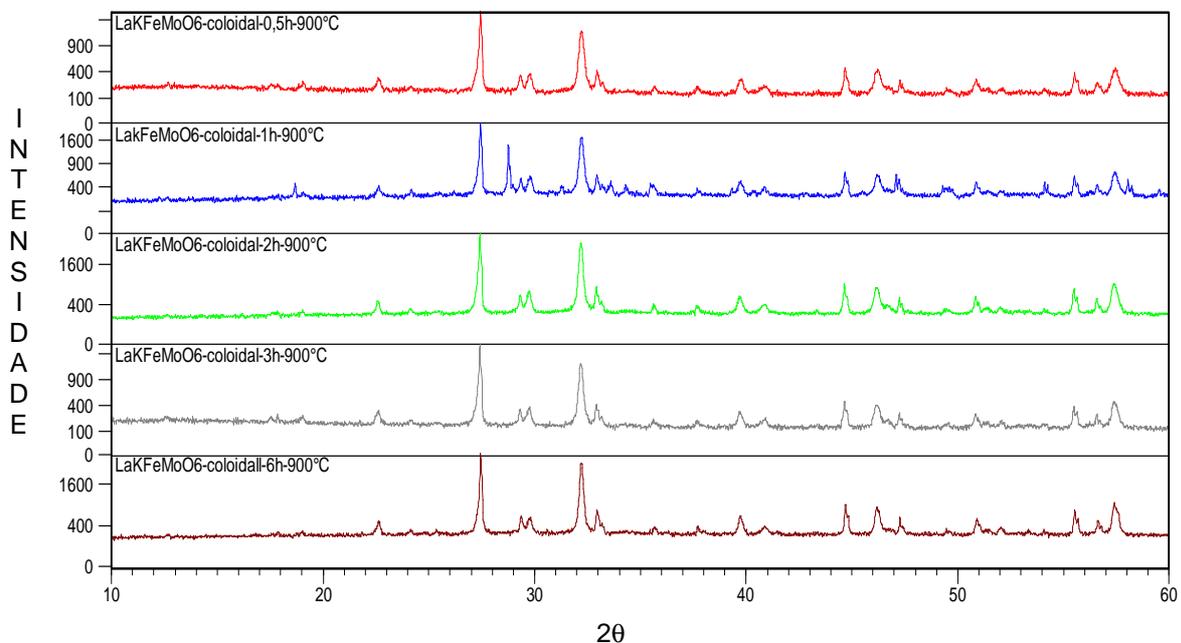


Figura 5.34 – Difratoogramas de raios X da mistura coloidal de pós do sistema La-K-Fe-Mo-O, após tratamento térmico em 900 °C por tempos diferentes.

As análises dos difratogramas de raios X indicaram que nas misturas coloidal e mecânica do sistema Ca-K-Fe-Mo-O ocorreu a formação de CaKFeMoO_6 , que é um dos compostos objetos desta investigação. Neste caso, a quantidade relativa deste composto químico no pó foi de cerca de 21 %. Este resultado é um indicativo de que a mistura coloidal de pós pode ser mais eficiente na formação de compostos químicos por reações no estado sólido termicamente ativadas.

Por outro lado, as perdas das proporções estequiométricas durante a etapa de filtragem certamente influenciou na formação dos compostos químicos almejados: CaKFeMoO_6 e LaKFeMoO_6 .

6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho indicaram que dos quatro tipos de misturas investigadas apenas a mistura coloidal de hidróxidos de Ca, Fe e La e carbonato de K (sistema Ca-K-Fe-Mo-O) resultou na formação do composto químico CaKFeMoO_6 (perovskita dupla), na quantidade relativa de cerca de 20 %.

A utilização de filtração promoveu perda de massa da ordem de 25 % durante o procedimento, sendo que a maior parte de material perdido foi associado às partículas com tamanhos menores que 200 nm. Esta perda foi associada à perda da proporção estequiométrica nas misturas coloidais dos pós secos. Este resultado indica a necessidade de alteração do procedimento de separação sólido-líquido dos produtos precipitados, com o objetivo de minimizar as perdas e manter a proporção estequiométrica da mistura coloidal de pós.

A etapa de secagem, apesar de ter sido realizada em condições dinâmicas, utilizando vácuo e temperatura (em rotoevaporador), mostrou ser muito lenta. Isto sugere também a necessidade de alterações neste procedimento para minimizar a temperatura e o tempo de secagem.

As misturas coloidais dos dois sistemas investigados apresentaram homogeneidade química ao nível da escala micrométrica. Porém, após os tratamentos térmicos em 900 °C, os pós da mistura coloidal Ca-K-Fe-Mo-O apresentou-se heterogêneo. Este pó mostrou ser composto por quatro tipos de partículas com tamanhos e formas diferentes, sendo cada uma composição diferente. Os pós da mistura coloidal La-K-Fe-Mo-O seca e após os tratamentos térmicos apresentaram homogeneidade química maior, com apenas 2 tipos de partículas com composições químicas diferentes.

Os compostos químicos resultantes das sínteses termicamente ativadas (na temperatura de 900 °C) mostraram ser influenciados pela perda da proporção estequiométrica nos pós das misturas coloidais iniciais.

Considerando a grande importância da pesquisa e do desenvolvimento desses materiais para aplicação no sistema de controle térmico de satélites, este trabalho deverá ser continuado. Os resultados obtidos nesta investigação serão muito úteis na orientação para a elaboração de projetos futuros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MURAOKA, I.; SOUSA, F. L.; RAMOS, F. M.; PARISOTTO, W. R. Numerical and experimental investigation of thermal louvers for space Applications. **J. Braz. Soc. Mech. Sci.**, v. 23, n. 2, p. 147-153, 2001.
- [2] VLASSOV, V.; CUCO, A.P.C.; SOUSA, F.L.; NETO, A.J. Design optimization of two-stage radiator with variable emittance: analysis of concept feasibility. In: BRAZILIAN CONGRESS OF THERMAL SCIENCES AND ENGINEERING (ENCIT 2006), 111., 2006, Curitiba, PR: Dec. 5-. **Proceedings...** Curitiba: ABCM, 2006.
- [3] SOUSA, F. L.; VLASSOV, V.; SANTOS, A. T. Experimental results of VESPAR radiator development model. INTERNATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING (COBEM 2009), 20., 2009, nov. 15-20, Gramado, RS. **Proceedings...** São Paulo: ABCM, 2009.
- [4] TACHIKAWA, S.; SHIMAZAKI, K.; OKAMOTO, A.; NAKAMURA, Y.; SHIMAKAWA, Y.; KOSAKA, M.; MORI, T.; OCHI, A. Design and ground test results of a variable emittance radiator. **Society of Automotive Engineers, Inc**, 01-2277, 2000.
- [5] TACHIKAWA, S.; OHNISHI, A.; OKAMOTO, A.; NAKAMURA, Y.; SHIMAKAWA, Y.; Development of a variable emittance radiator based on a perovskite manganese oxide. **Journal of Thermophysics and Heat Transfer**, v. 17, n. 2, p. 264, April-June 2003.
- [6] SUMITAKA TACHIKAWA; AKIRA OHNISHI; YASUYUKI NAKAMURA; AKIRA OKAMOTO. In-orbit thermal performance of a smart radiation device. **SAE Publication**, 2007. SAE Technical Paper n. 2007-01-3125. 10.4271/2007-01-3125.
- [7] AGRAWAL, D. C. **Ferroelectric ceramics**: a unique class of smart materials. Disponível <http://www.iitk.ac.in/directions/dirnet7/PP~DCAG~F~DIR7.pdf>, acesso abril 2011.
- [8] SAFARI, A.; PANDA, R. K.; JANAS, V. **Ferroelectric ceramics**: processing, properties & applications. Disponível em: <<http://www.rci.rutgers.edu/~ecerg/projects/ferroelectric.html>>. Acesso em 25 abr. 2011.
- [9] DAGOTTO, E.; HOTTA, T.; MOREO, A. Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation. **Physics Reports**, p. 1-153, 2001.

- [10] SZOTEK, Z.; TEMMERMAN, W. M.; SVANE, A.; PETIT, L.; STOCKS, G. M.; WINTER, H. Half-metallic transition metal oxides. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 272–276, p. 1816–1817, 2004.
- [11] PARK, J. S.; HAN, B. J.; KIM, C. S.; LEE, B. W. Room temperature magnetoresistance in $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.226, p. 741-742, 2001.
- [12] HEMERY, E. **Magnetic and transport studies of strongly correlated perovskite ceramics**. PhD Thesis. Victoria University of Wellington, England, 2007.
- [13] KIM, J.; SUNG, J. G.; YANG, H. M.; LEE, B. W. Effects of carrier doping on Curie temperature in double perovskite $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 290-291, p. 1009-1011, 2005.
- [14] SRITI, F.; MAIGNAN, A.; MARTIN, C.; RAVEAU, B. Influence of fe-site substitutions upon intragrain and intergrain magnetoresistance in the double-perovskite $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$. **Chem. Mater.**, v.13, n. 5, p. 1746–1751, 2001.
- [15] HUO, G., LIU, S.; WANG, YE.; WANG, YU. Large magnetoresistance, structure and magnetic properties of the double perovskite $\text{LaKFe}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}_6$ compound. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 428, p. L1–L3, 2007.
- [16] BONILLA, C. M.; TÉLLEZ, D. A. L.; J. MARTINEZ, A. R.; ROA-ROJA, J. *Ab initio* study of half-metallic feature and electronic structure of A_2FeMoO_6 (A=Ba,Ca) magnetic system. **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, n. 3B, p. 1101-1104, 2006.
- [17] CHIANG, Y.-M.; BIRNIE III, D.; KINGERY, W. D. **Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering**. New York: John Willey & Sons Inc., Canada, 1997.
- [18] RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing**. New York: CRC Press, 2006.
- [19] GLEITER, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructures. **Acta Mater.**, v. 48, p. 1-29, 2000.
- [20] GANGULI, D. Sol–gel derived powders and bulk ceramics. In: Sakka, S. (editor). **Handbook of sol–gel science and technology - Volume I: Sol–Gel Processing - Processing, Characterization and Application**. New York: Springer-Verlag, 2004.
- [21] OLIVEIRA, I. R.; STUART, A. R.; PANDOFELLI, V. C. **Dispersão e empacotamento de partículas**. Editora. Fazenda Arte, 2000, p. 31, 34 e 40.

- [22] SEGAL, D. I., Developments in the synthesis of nanosized ceramic powders. In: FREER, R. (ed.). **Nanoceramics**. British Ceramic Society London: Institute of Materials, 1993. p. 1-14, Proceedings n. 51.
- [23] ALEXANDER, A. E.; JOHNSON, P. **Colloid science**. New York: Oxford University Press, 1990. p. 15 - 18.
- [24] SCHMID, G. **Nanoparticles** – from theory to application. Wiley-VCH, 2004.
- [25] RAO, C.N.R.; MULLER, A.; CHEETHAM, A. K. **Nanomaterials chemistry** - recent developments and new directions. 2007 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., Alemanha, 2007.
- [26] BRECHIGNAC, C. P.; LAHMANI, H. M. **Nanomaterials and Nanochemistry**. Springer, New York, 2006.
- [27] RODRÍGUEZ, J. A.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M. **synthesis, properties, and applications of oxide nanomaterials**. John Wiley & Sons, Inc., Canada, 2007.
- [28] KOTZ, J.C.; TREICHEL, P. **Química e reações químicas v.1**. 4. ed. LTC, 2002. p. 462.
- [29] FONSECA, S. T. Processamento e caracterização de pós e de cerâmicas de alumina total e parcialmente nanoestruturadas. 2007. 89 p. (INPE-15153-TDI/1285). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2007. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2007/12.07.12.40>>. Acesso em: 25 abr. 2013.
- [30] CRC Handbook of Chemistry and Physics. 86.^h Ed. Taylor and Francis, 2005, p. 8-127, ISBN 0-8493-0486-3
- [31] SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Análise Instrumental**. 5. Ed. Bookman, 2992, p. 704-712, ISBN 85-7307-976-2.
- [32] NONO, M. C. A. Compaction behavior study of powder composed by nanoparticles agglomerates and aggregates. **Materials Science Forum**, v. 530, p. 461-466, 2006.
- [33] SILVA, S. A. Síntese química e calcinação por microondas de pós nanoestruturados de alumina. 2010. 84 p. (sid.inpe.br/mtc-m19@80/2010/04.13.18.53-TDI). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2010. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/37B246P>>. Acesso em: 25 abr. 2013..

- [34] LEE, J.D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5. ed. Edgard Blücher, 1999, p. 368, ISBN 85-212-0176-1.
- [35] Guenther, W.B. **Química quantitativa**. 1. Ed. Edgard Blücher, 1972, p. 130.
- [36] BASU, S.; DEVI, P.S.; MAITI, H.S.; LEE, Y.; HANSON, J.C., Lanthanum molybdenum oxide: Low- temperatures and synthesis and characterization, **L. Mater. Res**, v. 21, n. 5 p. 1133-1140, May 2006.
- [37] HAQ, I.; HAIDE, F. Synthesis and characterization of uniform fine particles of iron (III) hydroxide/oxide, **Journal of Chinese Chemical Society**, v. 57, p. 174-179, 2010
- [38] NEUMANN, A.; WALTER, D. The thermal transformation from lanthanum hydroxide to lanthanum hidroxide oxide. **Thermochnica ACTA**, v. 445, p. 200-204., (2006).
- [39] DAI, M.; SONG, W.H.; WANG, S.G.; YE, S.L.; WANG, K.Y.; DU, J.J.; SUN, Y.P.; FANG, J.; CHEN, J.L.; GAO, B.J. Ordered double perovskite $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ compounds with nanometer scale grains: structure, magnetism, and inter grain tunneling magnoresistance, **Materials Science and Engineering**, v. B83, p. 217-222, 2001.