



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS



# **CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE MATERIAIS CERÂMICOS ESPECIAIS TRATADOS TERMICAMENTE PELO MÉTODO DE AQUECIMENTO POR MICRO-ONDAS**

**RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA  
(PIBIC/CNPq/INPE)**

**Débora Aparecida Cunha Gonçalo (UNIFESP, Bolsista PIBIC/CNPq)  
E-mail: deboraacg@hotmail.com**

**Sergio Luiz Mineiro (LAS/CTE/INPE, Orientador)  
E-mail: sergio.mineiro@inpe.br**

Junho de 2016

## AGRADECIMENTOS

Antes de tudo agradeço aos meus pais por me apoiarem em todas as decisões, por me darem suporte psicológico, financeiro e estrutural desde a infância, por facilitarem o trilhar desse caminho para que eu pudesse alcançar um futuro mais completo, a Deus, que a cada dia renova minhas forças e vontades.

Aos amigos e familiares que muitas vezes mesmo sem entender como é a trajetória de alguém na área de pesquisas científicas torcem por mim e ficam felizes com minhas conquistas.

Ao meu orientador Dr. Sergio Luiz Mineiro pela orientação, pelo interesse em sempre ajudar, pela compreensão e por acreditar que eu era apta e capaz para a realização do presente trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro direcionado para o trabalho em sim e pela oportunidade, única, cedida, possibilitando meu desenvolvimento no âmbito de pesquisas na área de Materiais, especificamente na de Materiais Cerâmicos.

Ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais da Coordenação de Laboratórios Associados do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/CTE/INPE) por permitir o uso de suas instalações e recursos para a realização e efetivação do projeto.

Ao bolsista Renan Borges Marques pela cessão do pó de óxido de zircônio utilizado nos testes iniciais deste projeto.

A técnica em microscopia eletrônica de varredura Maria Lúcia Brison, pela colaboração nas análises e obtenção de imagens de MEV e EDX, essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.



## RESUMO

No aquecimento por micro-ondas o calor é gerado pela dissipação da energia eletromagnética, ou seja, a amostra é exposta à radiação eletromagnética na faixa de micro-ondas e o aquecimento ocorre através da energia transferida durante a interação do campo eletromagnético com a matéria, que depende da constante dielétrica de cada material. A taxa de aquecimento é muito superior às taxas alcançadas pelo aquecimento convencional resistivo e o aquecimento é mais homogêneo e volumétrico. Devido a esta diferente forma de aquecimento o tratamento térmico de materiais em fornos de micro-ondas vem sendo proposto como uma alternativa para a síntese, a calcinação e a sinterização de cerâmicas. No Grupo TECAMB do LAS/CTE existe um grande interesse em novas alternativas e maneiras mais eficientes para a realização de processos já conhecidos, dessa maneira, o estudo mais aprofundado dos parâmetros e funcionalidades de um forno micro-ondas é requerido e é o que esse projeto visa obter: a comprovação das vantagens do uso desses fornos com relação aos fornos resistivos, como o aquecimento homogêneo, a maior rapidez do processo, o aumento da qualidade do produto final, o menor custo de processo. A finalidade deste trabalho é o estudo dos efeitos da calcinação e sinterização por aquecimento de micro-ondas nas propriedades microestruturais e físicas de pós e cerâmicas pesquisados pelo Grupo TECAMB. Referente às atividades desenvolvidas neste projeto, entre março a junho de 2016, são apresentados estudos realizados a partir da calcinação de amostras do pó de zircônia ( $ZrO_2$ ). Esta cerâmica é um material versátil, o qual dependendo do tipo e quantidade de dopantes nele adicionados pode ser utilizado principalmente pelas suas propriedades mecânicas e elétricas, que possibilitam a aplicação como material estrutural e condutor, respectivamente. O material foi previamente produzido por síntese química. As calcinações foram fixadas em temperaturas na faixa de 400 a 1200 °C. Foram analisados tempo de patamar e taxa de aquecimento para a obtenção de parâmetros mínimos de processamento de calcinação em fornos micro-ondas. Os resultados mostraram que o uso de micro-ondas proporcionou adequada calcinação dos pós com tempos menores de processamento e com taxa de aquecimento mais elevadas, apresentando vantagens sobre os mesmos pós estudados em fornos resistivos.



## ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	vii
LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS .....	viii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Micro-ondas.....	4
2.1.1. O que são micro-ondas.....	4
2.1.2 Composição e funcionamento de um forno micro-ondas.....	5
2.1.3 Método de aquecimento com micro-ondas.....	8
2.1.4 Fornos micro-ondas e suas vantagens.....	10
2.2. Processamento do pó cerâmico.....	10
2.2.1. Calcinação.....	10
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	12
3.1. Materiais utilizados.....	13
3.2 Calcinação.....	13
3.3. Técnicas de caracterização utilizadas.....	15
3.3.1. Difratomia de raios X (DRX).....	15
3.3.2 Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX).....	15
3.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	16
3.3.4. Perda de massa .....	16
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	17
4.1. Difratomia de raios X (DRX).....	17
4.2. Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX) .....	19
4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	20
4.4. Perda de massa.....	23
5. CONCLUSÕES.....	25
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	26

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Micro-ondas localizadas no espectro eletromagnético.....	4
Figura 2: Equações de Maxwell.....	5
Figura 3: Funcionamento do magnétron.....	7
Figura 4: Fluxograma das etapas realizadas neste trabalho.....	12
Figura 5: Gráfico de DRX das amostras calcinadas em 550 °C.....	17
Figura 6: Gráfico de DRX com variação de temperatura de calcinação.....	19
Figura 7: Gráfico de EDX da amostra após a calcinação em 500 °C.....	20
Figura 8: Micrografias das amostras calcinadas: 500 °C ; 850 °C.....	21
Figura 9: Micrografias das amostras calcinadas: 1000 °C ; 1200 °C.....	22
Figura 10: Perda de massa com variação de temperatura de 500 °C a 1200 °C.....	24

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros de processamento para a calcinação do pó $ZrO_2$ .....	14
Tabela 2: Perda de massa dos pós na temperatura de 550 °C e de 850 °C.....	23
Tabela 3: Perda de massa com variação de temperatura e tempo de patamar de 5 min.....	24

## LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

LAS - Laboratório Associado de Sensores e Materiais

CTE - Coordenação de Laboratórios Associados

CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

PIBIC - Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica

°C - Graus Celsius

DRX - Difractometria de raios X

EDX - Espectroscopia por energia dispersiva de raios X

h - Hora

min - Minuto

m- Metro

mm - Milímetro

g - Grama

% - Porcentagem

MHz- Mega Hertz

GHz- Giga Hertz

TWTs - Tubos de ondas progressivas

RF- Radiofrequência

$\mu_0$  - Permeabilidade do vácuo

$\epsilon_0$  - Permissividade do vácuo

## 1. INTRODUÇÃO

Sem necessitar de um meio para propagação, existindo, portanto no vácuo, as micro-ondas são ondas eletromagnéticas. A teoria proposta por James C. Maxwell, confirmada por Heinrich Hertz e posteriormente ligada a tempo por Faraday é de que a origem das ondas eletromagnéticas ocorre quando um campo elétrico oscila gerando um campo magnético, o que resulta na formação das ondas propriamente ditas. [1] Vale ressaltar que a recíproca também é verdadeira, logo, o campo magnético também gera campo elétrico. As ondas eletromagnéticas são constituídas por fótons e dependendo da quantidade de energia armazenada em cada fóton ela sofre distinção, assim sendo, são exemplos desse tipo de onda: ondas de rádio, micro-ondas, raios X entre outros. No presente trabalho serão utilizadas apenas as micro-ondas, que comumente apresentam frequência alta, entre  $10^8$  Hz e  $10^{12}$  Hz, comprimento de onda curto, de  $10^{-1}$  m a  $10^{-3}$  m, além de não serem visíveis aos olhos humanos [2,3].

As micro-ondas serão utilizadas especificamente para processamento dos materiais cerâmicos por meio de calcinação e sinterização. A sinterização é um dos procedimentos mais utilizados para a obtenção de cerâmicas. Ocorre quando partículas na escala de micrometros se encontram muito próximas em temperatura alta o suficiente para que ocorra a fusão de suas superfícies adjacentes e a coalescência. Quanto mais empacotado o sistema mais eficiente será a sinterização. Na calcinação, substâncias como hidratos e carbonatos, água e gases diversos, que são fortemente ligados à substância que se quer modificar, são retirados por um processo endotérmico atingindo altas temperaturas durante um período de tempo pré-estabelecido. Tal modificação ocorre na estrutura e morfologia da substância calcinada. Conforme for mudado tempo e temperatura a estrutura da substância tem diferentes formas. Esses processos são, contudo, muito aplicados com o uso de fornos resistivos comuns. A ideia desse trabalho é a realização dos mesmos procedimentos em fornos micro-ondas [4].

Na composição de todo micro-ondas existe o “magnétron” que converte energia elétrica em micro-ondas pela diferença de potencial entre ânodo e cátodo que acelera os elétrons na presença de um campo magnético produzindo as ondas eletromagnéticas. Dessa maneira, o que ocorre no interior do forno micro-ondas é denominado aquecimento

seletivo, o qual depende da constante dielétrica do material utilizado. Quando o material é colocado dentro do forno micro-ondas um campo elétrico é aplicado no dipolo elétrico da molécula que se alinha com o campo, quando o mesmo é retirado as moléculas sofrem relaxação e liberam energia. Assim fica claro que o aquecimento em um forno micro-ondas ocorre de dentro do material para fora o que não ocorre em fornos resistivos que aquecem da mesma maneira qualquer tipo de material que estiver em seu interior [5].

As vantagens em utilizar-se de fornos micro-ondas para o aquecimento de materiais são: o aquecimento de todas as partes do material de forma homogênea, já que depende da constante dielétrica do próprio material e ela é a mesma em todo o corpo; a rapidez do processo; aumento da qualidade do produto final; alto controle na temperatura uma vez que quando desligado o aquecimento é instantaneamente cessado; maior eficácia porque quase toda a energia consumida é transformada em calor [6].

A zircônia pura ( $ZrO_2$ ) se apresenta em três estruturas cristalinas: cúbica, tetragonal e monoclinica. Em temperatura ambiente é encontrada na natureza apenas na forma monoclinica. Esse material é interessante devido às propriedades que apresenta: alta resistência mecânica e química, compatibilidade biológica, caráter refratário e condutividade iônica, o que lhes possibilita a aplicação em altas temperaturas e em ambientes agressivos. Mas, para que tais propriedades sejam atingidas, a zircônia deve passar da fase monoclinica para tetragonal e cúbica e nelas se estabilizar em temperatura ambiente. Normalmente isso não ocorre sozinho, necessitando de se adicionar de forma controlada óxidos dopantes (magnésio, cálcio, terras raras) para evitar a expansão volumétrica [7].

Posto os quesitos acima, o objetivo deste trabalho tem como foco o estudo dos efeitos da calcinação e sinterização em materiais cerâmicos por aquecimento de micro-ondas nas propriedades microestruturais e físicas dos pós e das cerâmicas pesquisados pelo Grupo TECAMB do LAS/CTE. Dessa maneira espera-se que seja possível o estabelecimento de parâmetros mínimos de processamento, como temperatura, duração do processo, taxa de aquecimento, potência irradiada e o ciclo de operação para a

calcinação de pós cerâmicos via forno de micro-ondas e a determinação da relação entre o efeito das micro-ondas para tratamento térmico e as características físicas dos pós e das cerâmicas processados por esta técnica.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Micro-ondas

#### 2.1.1 O que são micro-ondas

A radiação eletromagnética se propaga no espaço e no vácuo. É composta pela geração mútua dos campos magnético e elétrico, que se superpoem perpendicularmente um em relação ao outro e se propagam na direção de propagação da energia, transportando-a. Foi estudada primeiramente por James C. Maxwell e depois confirmada por Heinrich Hertz. Essa radiação varia conforme a frequência da onda. A diferença entre as faixas de frequência garante diferentes tipos de ondas que são reunidas no espectro eletromagnético, visto na Figura 1. Essas ondas podem ser ou não visíveis aos olhos humanos, a faixa de frequência que pode ser vista e compreendida pela visão humana recebe o nome de luz visível, as demais faixas do espectro não são visíveis como, por exemplo, os raios X. As ondas do forno micro-ondas são portanto ondas eletromagnéticas não ionizantes e não visíveis pelo olho humano. Ela possui comprimentos de onda de um milímetro a um metro e frequências entre 300 MHz e 300 GHz [8].

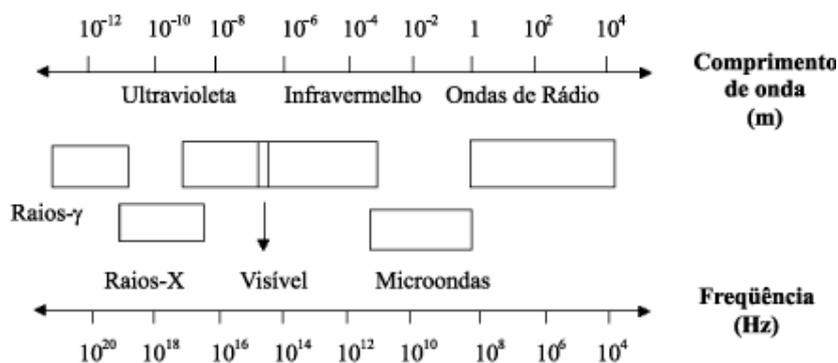


Figura 1: Micro-ondas localizadas no espectro eletromagnético

Fonte: [8]

### 2.1.2 Composição e funcionamento de um forno micro-ondas

Um forno micro-ondas é composto principalmente por fonte, linhas de transmissão e aplicador. A fonte é responsável por gerar a radiação electromagnética, as linhas de transmissão tem a função de transportar a energia eletromagnética da fonte para o aplicador, e o aplicador é o local no qual a energia é absorvida ou refletida pelo material. Cada parte dessa composição - fonte, linhas de transmissão e aplicador – tem embasamento científico e físico pelas equações de Maxwell que descrevem a variação de campo magnético no tempo.

Essas equações compõe a base do eletromagnetismo e são dadas por (A), (B), (C), (D) mostradas na Figura 2. As quais são (A) Lei de Gauss para a eletricidade que relaciona o fluxo elétrico às cargas elétricas envolvidas; (B) Lei de Gauss para o magnetismo que relaciona fluxo magnético às cargas magnéticas; (C) Lei de Faraday que relaciona campo elétrico induzido à variação do fluxo magnético e (D) Lei de Ampère-Maxwell que relaciona o campo magnético induzido à variação do fluxo elétrico e à corrente [9].

$$\oint \mathbf{E} \cdot d\mathbf{A} = q / \epsilon_0 \quad (\text{A})$$

$$\oint \mathbf{B} \cdot d\mathbf{A} = 0 \quad (\text{B})$$

$$\oint \mathbf{E} \cdot d\mathbf{S} = -d\Phi_B / dt \quad (\text{C})$$

$$\oint \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} = \mu_0 i + \mu_0 \epsilon_0 d\Phi_E / dt \quad (\text{D})$$

Figura 2: Equações de Maxwell  
Fonte: [9]

Nas equações observadas na Figura 2:

- E é campo elétrico medido em Newton por Coulomb;
- B é campo magnético medido em Tesla;

- $dA$  é o elemento vetorial da superfície "A", com magnitude infinitesimalmente pequena e direção normal à superfície "S" em metro quadrado;
- $\mu_0$  é a permeabilidade do vácuo (constante magnética) dado em Newtons por Ampère quadrado;
- $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo (constante elétrica) dada em Faraday por metro.

As fontes são tubos de vácuo que podem ser formados por três opções de componentes, que servem para a obtenção de campos magnéticos por meio de diferentes formas, como:

- tubos de ondas progressivas (TWTs): gera campo eletromagnético por amplificação de uma ampla faixa de frequências resultando em frequências variáveis;
- magnétron: possui custo mais baixo que os demais que utiliza estruturas de ressonância para gerar o campo eletromagnético com frequências fixas;
- klystrons: é uma válvula eletrônica usada como amplificador de radiofrequência (RF) na faixa de UHF até a região de micro-ondas. Seu uso varia com sua mudança de potência, por exemplo: se for de baixa potência é usado como oscilador local em receptores de radar super-heteródino, se for de alta potência é usado em retransmissores de micro-ondas [10].

A opção mais comumente utilizada é o magnétron. De forma mais detalhada um magnétron é uma válvula termoiônica eletrônica responsável pela transformação de energia elétrica em ondas eletromagnéticas. A transformação ocorre porque existe uma diferença de potencial entre o ânodo, com maior potencial, e o cátodo. Quando ânodo e cátodo são aquecidos com uma tensão elétrica aplicada ao filamento, tem seus elétrons retirados da camada de valência do cátodo e acelerados em uma direção espiral, criando uma nuvem de elétrons, até chegar ao ânodo produzindo um forte campo elétrico. Na placa do ânodo existem cavidades de ressonância com tamanhos distintos que determinam a frequência de oscilação para as nuvens de elétrons que por elas passam; estas cavidades transmitem a energia eletromagnética por meio de uma linha coaxial para as linhas de transmissão. A tensão aplicada sobre o cátodo pode ser ligada ou desligada e é isso que controla a potência do micro-ondas pela variação da amplitude

da corrente do cátodo ou alterando a intensidade do campo magnético que saem do tubo magnétron.

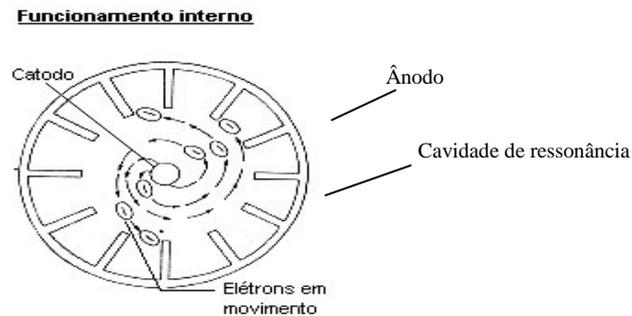


Figura 3: Funcionamento do magnétron.  
Fonte: [11]

Um par de linhas de transmissão une a fonte ao aplicador. As linhas de transmissão são tubos ocos em que as ondas eletromagnéticas se propagam, com secções transversais retangulares. Elas se diferem quanto ao sistema que estão empregados; para os sistemas de baixa potência são utilizados cabos coaxiais e para altas frequências são utilizadas as guias de ondas. Essa última é o que normalmente é utilizada em aquecimento de micro-ondas. A propagação dessas ondas pode ocorrer de duas formas: elétrico transversal (TE) e transversal magnética (TM). O mais comum é usar a guia de onda com modo de propagação TE<sub>10</sub>. [11] Para compor as linhas de transmissão existem ainda outros componentes para: proteção de equipamentos, detecção e acoplamento das micro-ondas com o material no aplicador. Esses componentes são:

- circuladores que protegem o magnétron das micro-ondas refletidas pelo material aquecido equiparando-se a um diodo de um circuito elétrico;
- acopladores direcionais que medem e separam a quantidade de energia das ondas refletidas para estudos posteriores;
- sintonizadores que são usados para maximizar e ajustar a potência absorvida através da impedância (medida da capacidade de resposta de um circuito elétrico percorrido por uma corrente alternada).

Os aplicadores de micro-ondas e sistemas de processamento servem para transferir a energia de micro-ondas para os materiais aos quais se quer aquecer. A temperatura no

interior do material que sofre o aquecimento por micro-ondas está relacionada à distribuição dos campos elétricos no interior do aplicador. Esses campos são formados porque no interior dos aplicadores existem cavidades de ressonância que quando alimentadas pelas micro-ondas provenientes da fonte são transmitidas para o material. Os aplicadores podem ser do tipo monomodo, multimodo ou de sistemas variáveis. Cada tipo de aplicador pode suportar diferentes modos de ressonância e é empregado, durante o processamento com forno de micro-ondas, de acordo com os materiais a serem processados. O monomodo suporta apenas um modo de ressonância e tem tamanho de aproximadamente um comprimento de onda e suas cavidades tem um "ponto quente", ponto no qual a força do campo de micro-ondas é alta. Já os multimodos (modo mais utilizado) são capazes de sustentar simultaneamente um número de modos de ordem elevada que resulta em múltiplas "manchas quentes", não mais um ponto como no monomodo; essas manchas se formam no interior da cavidade do micro-ondas e causam flutuações no campo eletromagnético resultante e um superaquecimento localizado. Com a finalidade de se uniformizar o campo eletromagnético durante o aquecimento algumas técnicas são utilizadas como: aumento do tamanho da cavidade (comprimento de onda 100 vezes maior do que a frequência operacional), operação em uma frequência mais alta e comprimento de onda mais curto ou ainda realização de um aquecimento híbrido, combinando aquecimento por micro-ondas com a transferência de calor convencional por meio de radiação, convecção ou condução [10].

### **2.1.3 Método de aquecimento com micro-ondas**

Primeiramente acreditava-se que quando se aquecia uma amostra em um forno micro-ondas aquecia-se primeiramente o interior da mesma e só então o calor era dissipado para a superfície do material. No entanto, com estudos mais atentos sobre a forma de funcionamento de um micro-ondas e dos materiais utilizados como amostras, foi possível determinar que no aquecimento por micro-ondas o calor é gerado pela dissipação da energia eletromagnética. A amostra é exposta à radiação na faixa de micro-ondas e o aquecimento ocorre através da energia transferida durante a interação do campo eletromagnético com a matéria. A capacidade de absorção de energia eletromagnética depende das propriedades dielétricas, a qual é importante também na

determinação da profundidade de penetração das micro-ondas em um material, que assim determina a homogeneidade do aquecimento, dois parâmetros de processamento com o uso de micro-ondas dependem das propriedades dielétricas: potência absorvida (P) e profundidade de penetração de micro-ondas (D), podendo fornecer um outro grau de flexibilidade de processo.

Um material pode ser classificado de quatro maneiras distintas quanto a sua constante dielétrica e sua interação com o campo de micro-ondas:

- Ser transparente ao campo e ter uma baixa constante dielétrica. Esses são materiais pelos quais as micro-ondas passam com pouca, ou nenhuma atenuação;
- Ser opaco. Materiais condutores nos quais as micro-ondas são refletidas e não penetram;
- Ser absorvedor. Materiais com uma elevada perda dielétrica que absorvem as micro-ondas com base no valor de perda dielétrica;
- Ser absorvedor em compósitos ou materiais com mais de uma fase podendo ter baixa ou elevada perda no mesmo material.

O aquecimento por micro-ondas ocorre comumente pela absorção de um material exposto a elas. As micro-ondas são provenientes de um campo eletromagnético distribuído dentro de uma cavidade reflexiva. Esse aquecimento sofre influência por: propriedades dielétricas, permissividade do espaço livre, frequência das micro-ondas, condutividade efetiva total, constante dielétrica e perda de energia necessária para armazenar uma dada quantidade de energia. No entanto em algumas situações o uso de fornos micro-ondas pode propiciar um aquecimento seletivo. Nesse tipo de aquecimento é possível aquecer-se um componente específico de um material enquanto o restante circundante é pouco afetado. Isto não é possível em aquecimentos de formas convencionais e é explicado pela diferença de constante dielétrica de cada tipo de material [4].

A maior parte da energia absorvida em um aquecimento por forno micro-ondas é convertida em calor dentro do material, portanto, a taxa de aquecimento é muito superior às taxas alcançadas pelo aquecimento convencional resistivo e o aquecimento é mais homogêneo e volumétrico.

#### **2.1.4 Fornos micro-ondas e suas vantagens**

Apesar de ser uma prática recente, o uso de micro-ondas para processamento de materiais possui algumas vantagens sobre o uso de fornos convencionais, que são de maioria resistivos. Essas vantagens são bem difundidas na área científica, como: a capacidade de um micro-ondas fornecer energia diretamente para o material, a capacidade de aquecimento volumétrico de micro-ondas que permite um aquecimento mais rápido e uniforme em um menor tempo de processamento, o menor gasto de energia elétrica quando comparado com a transferência de calor tradicional, além de reforçar as propriedades dos materiais com a obtenção de um material com qualidade mais alta e menor custo de produção.

### **2.2 Processamento de pó cerâmico**

#### **2.2.1 Calcinação**

A calcinação é realizada em pós sintetizados por rota química ou em pós já prontos com a finalidade de primeiramente torná-lo mais puro, devido a retirada de água e compostos orgânicos, que resultam numa perda de massa significativa de pó, e permitir que o pó assuma uma estrutura cristalina e em alguns casos para a obtenção de óxidos. Em especial, a retirada total da água não é algo tão simples uma vez que o material é calcinado quando a razão molar água-óxido diminui e isso só ocorre se a pressão parcial da água mantida a uma temperatura de 100 °C decrescer continuamente, não uniformemente, até atingir valores tão pequenos que sejam insignificantes. Para que os gases sejam retirados é importante a presença de uma fase gasosa que é usada para transferência do calor necessário e que arrasta consigo os produtos gasosos da decomposição. A calcinação é um processo endotérmico, que depende totalmente da

temperatura na qual é realizado, o tempo que é exposto a ela e a pressão a qual a amostra é submetida. Estes parâmetros influenciam no resultado final da amostra, quanto maior a temperatura for maior será a densidade dos aglomerados do pó e menor será a área superficial das partículas eliminando assim micro porosidades. A calcinação convencionalmente é realizada em fornos de cuba, rotativo, leito fluidizado e resistente [12,13].

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A partir desse ponto serão apresentados os materiais utilizados e os métodos empregados, por meio de tratamento térmico por micro-ondas, para obtenção das cerâmicas pesquisadas pelo Grupo TECAMB do LAS/CTE. Serão analisados parâmetros de processamento necessários para o tratamento térmico como: temperatura, duração do processo e taxa de aquecimento. O equipamento que será utilizado para os testes será um forno comum de micro-ondas adaptado para uso em laboratório. O pó obtido por rota química será analisado quanto à morfologia e ao tamanho das partículas e aglomerados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A identificação das estruturas cristalinas será realizada por difratometria de raios X (DRX). A quantificação dos elementos atômicos presentes no material estudado será realizada pela espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX). Por fim, será analisado a perda de massa de material no processo empregado. O fluxograma mostrado na Figura 4 resume as etapas de processamento e de caracterizações realizadas neste trabalho.

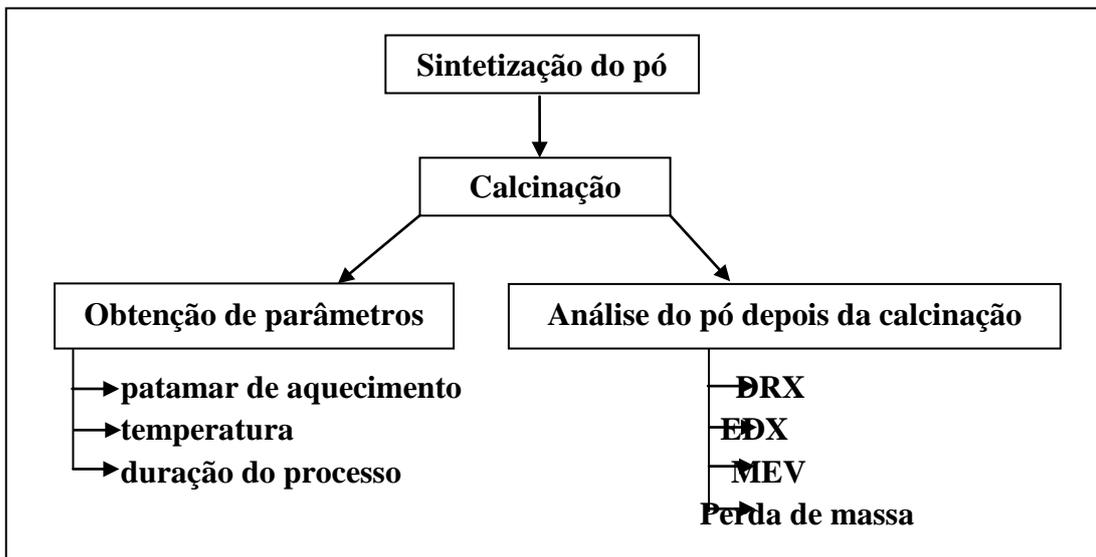


Figura 4: Fluxograma das etapas realizadas neste trabalho.

### 3.1 Materiais utilizados

Para esse projeto foi utilizado o forno micro-ondas residencial adaptado para atividades de laboratório de pesquisa de materiais presente no LAS/CTE/INPE. O óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ) usado na pesquisa foi sintetizado por rota química partindo-se do reagente oxiclreto de zircônio octo-hidratado ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ). O material foi precipitado com a utilização de hidróxido de amônio seguido de lavagem e filtração. A secagem da substância final foi realizada no rotoevaporador a uma temperatura de 80 °C por uma hora.

### 3.2. Calcinação

Com a finalidade da purificação do pó de zircônia e formação de uma estrutura cristalina mais estável o pó foi calcinado em forno micro-ondas. O forno micro-ondas utilizado possui câmara de (0,306 x 0,555 x 0,455) m<sup>3</sup>, potência nominal de 1000 W, frequência de 2,45 GHz e foi adaptado para uso em laboratório [14]. As adaptações foram:

- Acoplamento de um controlador de temperatura Flyever ao magnétron, para controle do tempo de produção das micro-ondas;
- Acoplamento de um sensor de temperatura - Termopar Cromel/Alumel, revestido de alumina aterrado com contato direto ao susceptor de carbeto de silício (SiC) e ligado ao controlador;
- Orifício feito na parte traseira do equipamento que permite a inserção do termopar no forno.

Para a realização da calcinação primeiramente pesou-se dois cadinhos, seus pesos foram tarados, acrescentou-se a cada cadinho uma quantidade de pó de zircônia e a massa do pó foi registrada. O controlador do forno micro-ondas foi ligado e o termopar aterrado. Ajustou-se no micro-ondas o tempo total do processo. Uma camada de manta foi colocada dentro do forno sob um susceptor, que serviu como apoio para os cadinhos preenchidos com os pós. Em cima dos cadinhos um segundo susceptor foi empregado e todo o sistema foi vedado com o uso de mais uma camada de manta. No controlador

foram ajustados os parâmetros para a realização da calcinação, a saber: temperatura, tempo de patamar e taxa de aquecimento. Com os parâmetros ajustados o processo se iniciou. Durante o tempo predisposto da calcinação o forno micro-ondas tende a ligar e desligar algumas vezes com a finalidade de atingir a temperatura programada.

Como no presente relatório visa-se conseguir parâmetros para posteriores utilizações de processamento em fornos micro-ondas, foram realizadas calcinações com o pó de  $ZrO_2$  em diferentes combinações de parâmetros de processamento. Nas quatro primeiras calcinações a temperatura de  $550^\circ C$  foi mantida bem como a rampa de aquecimento de  $25^\circ C/min$ , alterando-se apenas o patamar de uma amostra para outra para que fosse possível observar a correlação da perda de massa das amostras com a alteração da duração do patamar. Para melhor organização, todas as amostras calcinadas foram nomeadas por uma letra do alfabeto. Dessa forma, como descrito na Tabela 1, a primeira calcinação foi feita para a amostra B em uma temperatura de  $550^\circ C$  e permanência de cinco minutos no patamar; a segunda amostra (C) foi feita em temperatura de  $550^\circ C$  com patamar de dez minutos; a terceira (D) em temperatura de  $550^\circ C$  com patamar de quinze minutos e para finalização dessa comparação a quarta calcinação foi feita para a amostra E em temperatura de  $550^\circ C$  e permanência de vinte minutos no patamar.

Tabela 1: Parâmetros de processamento para a calcinação do pó  $ZrO_2$ .

<b>Amostra [código]</b>	<b>Temperatura [<math>^\circ C</math>]</b>	<b>Taxa de aquecimento [<math>^\circ C/min</math>]</b>	<b>Patamar [min]</b>
A	500	35	5
B	550	25	5
C	550	25	10
D	550	25	15
E	550	25	20
F	600	35	5
G	700	35	5
H	850	25	5
I	850	25	20
J	1000	35	5
K	1200	35	5

Para melhores resultados quanto à comparação da influência do tempo de permanência no patamar com a perda de massa da amostra as calcinações foram novamente realizadas com taxa de aquecimento de 25 °C/min, porém, na temperatura de 850 °C e em apenas dois patamares diferentes, de cinco (H) e de vinte minutos (I). As demais calcinações foram realizadas para análise da influência da variação de temperatura na estrutura cristalina da amostra, na forma microestrutural do material e na pureza do material. Para as demais temperaturas a taxa de aquecimento foi fixada em 35 °C/min e o patamar fixado em cinco minutos, conforme mostrado na Tabela 1.

### **3.3 Técnicas de caracterização utilizadas**

#### **3.3.1 Difratometria de raios X (DRX)**

Com a finalidade de identificar as fases cristalinas presentes nos pós e nas cerâmicas sinterizadas e calcinadas, utilizou-se a técnica de difração de raios X no presente trabalho. O difratômetro de raios X da marca Panalytical, modelo Xpert Pro, do LAS/CTE/INPE, permitiu que ocorresse a reflexão de feixes de elétrons adequadamente e fosse possível a visualização do difratograma da superfície das amostras sob as seguintes condições estabelecidas para a análise: radiação  $\text{CuK}\alpha$  obtida em 45 kV, com corrente de filamento de 40 mA, intervalo de medição de  $2\theta$  entre 10 e 90° e varredura com passo angular de 0,02°. A utilização do programa X`Pert HighScore contribuiu para a identificação das fases presentes no material óxido de zircônio. Por fim, a indexação dos picos observados nos difratogramas foi possível através de comparações com as fichas do JCPDS/ICDD.

#### **3.3.2 Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX)**

A técnica de espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX) é baseada na energia característica emitida por cada elemento químico quando um feixe de elétrons incide na superfície da amostra em análise. Essa técnica foi utilizada para a análise de quais elementos químicos estão presentes nas amostras cerâmicas e em quais quantidades. O aparelho usado nessa técnica é o espectrômetro de energia dispersiva que possui um detector de estado sólido. Esse detector funciona em conjunto com o

Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), fornecendo análises de: curvas espectrais, mapeamento por linha e mapeamento por imagem [15,16].

### **3.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que permite a visualização das amostras por meio de imagens de suas superfícies. A obtenção destas imagens se dá pelo princípio da reflexão do feixe de elétrons incidentes na superfície da amostra. Para que essa reflexão ocorra é necessário que o material seja condutor, como nesse trabalho o material a ser analisado é uma cerâmica não condutora foi necessário fazer o recobrimento da superfície da zircônia com uma fina camada de ouro, material condutor, permitindo a ocorrência da reflexão e visualização da superfície. O equipamento utilizado foi um microscópio marca Tescan Mira3, alocado no LAS/INPE. Foram analisadas quatro amostras calcinadas em temperaturas distintas, 500 °C, 850 °C, 1000 °C e 1200 °C; para cada amostra foi feitas imagens com os aumentos de 20 kx, 100 kx e 300 kx.

### **3.3.4. Perda de massa**

A perda de massa é uma técnica que permite a determinação de quanto material foi perdido durante o processo térmico realizado, no caso deste projeto, a calcinação. Primeiramente dois cadinhos pequenos de iguais dimensões foram pesados e tiveram suas massas taradas; dentro de cada cadinho colocou-se o pó de zircônio que teve sua massa anotada. Os cadinhos com o pó de zircônia foram levados para o micro-ondas, no qual a calcinação foi realizada em diferentes condições (Tabela 1). Após o processo de calcinação os cadinhos preenchidos com os pós calcinados foram novamente pesados. Para as pesagens utilizou-se uma balança de precisão  $10^{-5}$  g. O programa Origin Pro 7.5 foi utilizado para que os gráficos de perda de massa fossem plotados.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Difratometria de raios X (DRX)

Primeiramente, quatro amostras (B, C, D, E) que foram calcinadas com patamares distintos (5, 10, 15 e 20 respectivamente), mas com a temperatura fixada em 550 °C e taxa de aquecimento em 25 °C/min. As amostras foram analisadas por difratometria de raios X e com o uso do programa X`Pert HighScore foi feita a identificação das fases presentes no material e a indexação dos picos observados nos difratogramas realizada através de comparações com as fichas do banco de dados JCPDS/ICDD. O gráfico é apresentado na Figura 5. Neste gráfico estão inseridas as posições do ângulo de Bragg da estrutura cristalina tetragonal (ICDD 50-1089).

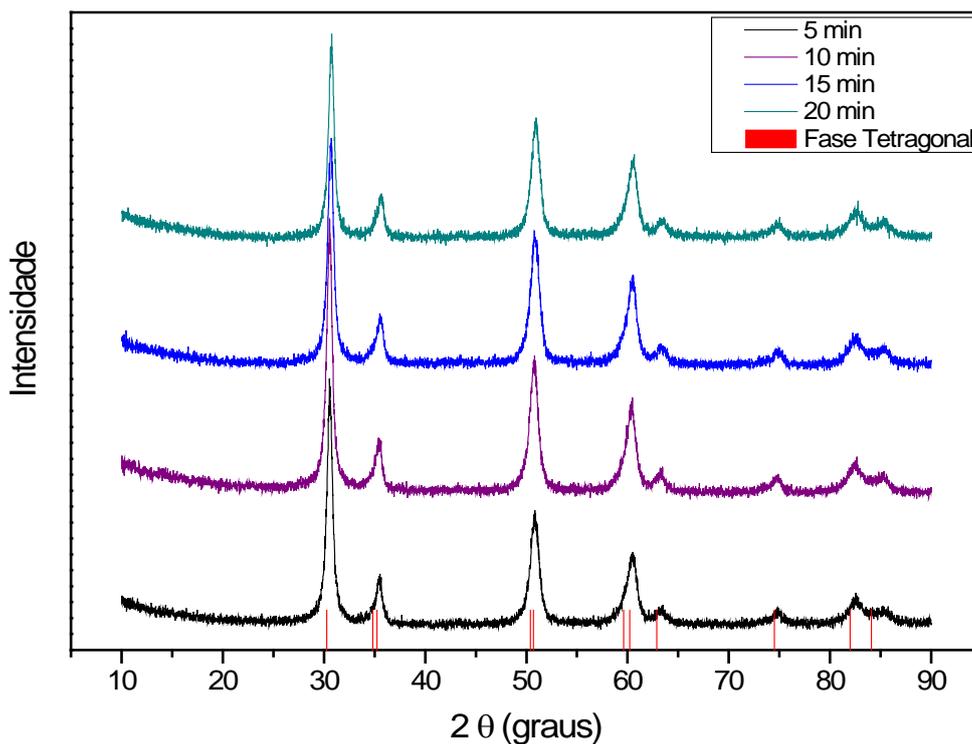


Figura 5: Gráfico de DRX das amostras calcinadas em 550°C.

Conclui-se que a amostra B apresentou uma estrutura cristalina tetragonal. Por comparação entre os gráficos gerados pelo DRX para as amostras em questão e

mostrados na Figura 5 foi possível observar que os picos de cada amostra ocupam posições muito semelhantes. Como já havia sido determinado que a amostra B apresenta estrutura cristalina tetragonal pode-se assumir que as amostras C, D e E também a apresentam. Assim, em 550°C, independente da alteração do tempo de permanência, o pó de zircônia quando calcinado em forno micro-ondas assumiu estrutura cristalina tetragonal.

Como a variação de patamar não influenciou na estrutura cristalina do material processado por meio da calcinação, a estrutura cristalina foi analisada quanto à variação de temperatura.

Sete amostras foram calcinadas em diferentes temperaturas: A em 500 °C, B em 550 °C, F em 600 °C, G em 700 °C, H em 850 °C, J em 1000 °C, K em 1200 °C. Pela Figura 6 proveniente do DRX é possível observar que até a temperatura de 700 °C o pó de óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ) está arranjado de forma a apresentar uma estrutura cristalina tetragonal, e acima de 700 °C novos picos, representados nos gráficos da Figura 6 por asteriscos, começam a surgir, caracterizando uma mudança na estrutura cristalina do pó de tetragonal para a fase monoclinica (ICDD 37-1484). É possível observar na temperatura de calcinação de 850 °C as fases monoclinica e tetragonal estão presentes no difratograma, mas o aumento da temperatura de calcinação faz com que ocorra a presença majoritária da estrutura cristalina nas temperaturas de 1000 e de 1200 °C. A zircônia pura apresenta a fase monoclinica em temperatura ambiente. A fase tetragonal é obtida em alta temperatura quando a zircônia pura monoclinica é aquecida, e retorna a esta fase monoclinica no resfriamento do material. A fase tetragonal é retida na temperatura ambiente através de síntese química, quando são adicionados óxidos como a ítria, a céria ou outros óxidos formados por elementos terras raras. Portanto, a identificação da fase monoclinica no pó  $ZrO_2$  calcinado é um fato esperado.

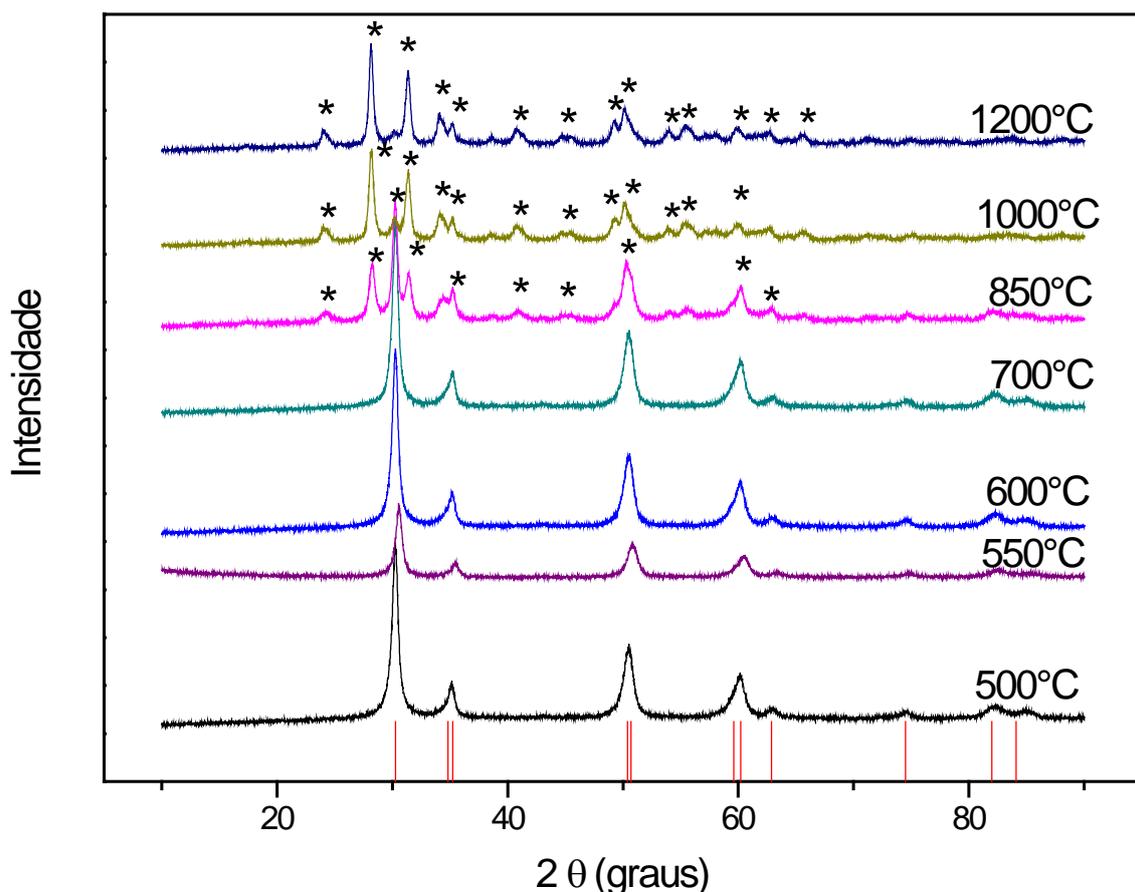


Figura 6: Gráfico de DRX com variação de temperatura de calcinação.

#### 4.2. Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX)

A espectroscopia por energia dispersiva de raios X foi utilizada para análise da pureza do material, uma vez que a calcinação é realizada para tornar a amostra em questão mais pura devido à retirada de água e compostos orgânicos provenientes de sua síntese química. O gráfico de EDX representado na Figura 7 mostrou que a temperatura de 500 °C foi suficiente para a retirada de elementos não desejados como matéria orgânica deixando apenas o oxigênio (O) e o zircônio (Zr) no pó analisado, elementos que realmente constituem o óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ). É importante observar que a porcentagem atômica detectada está próxima da estequiometria esperada para a cerâmica  $ZrO_2$ . O EDX foi realizado nas demais amostras com temperaturas acima de 500 °C e apresentou gráficos muito semelhantes a esse, não sendo portanto apresentados neste trabalho.

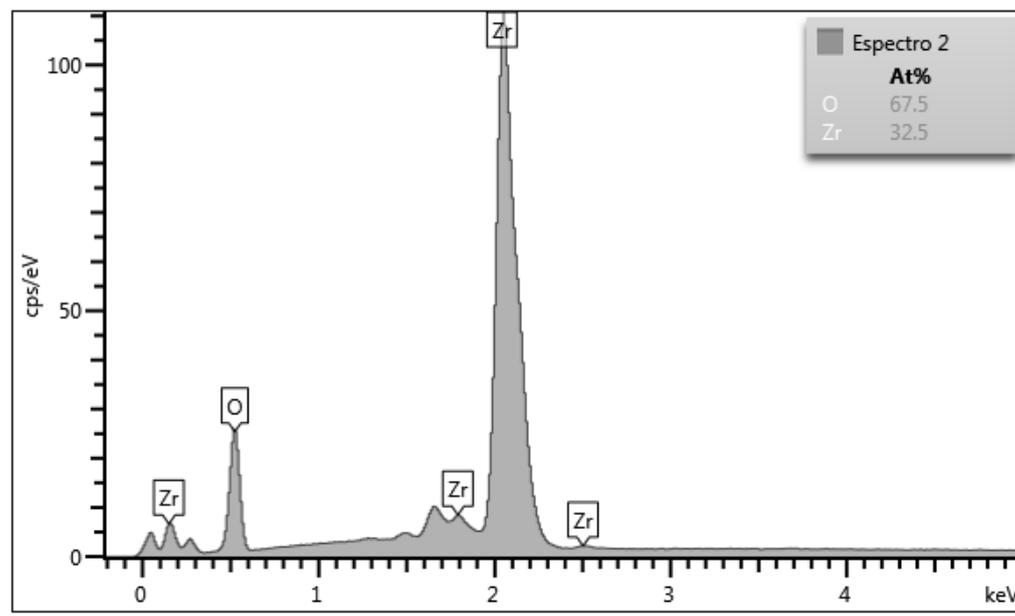


Figura 7: Gráfico de EDX da amostra após a calcinação em 500 °C.

### 4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com a finalidade de observar mudanças microestruturais do óxido de zircônio calcinado em diferentes temperaturas com a utilização de forno micro-ondas, a MEV foi realizada em quatro amostras: 500 °C (A), 850 °C (H), 1000 °C (J) e 1200 °C (K). Em comum estas amostras foram calcinadas com o mesmo tempo de 5 min. Na Figura 8 estão mostradas as imagens das amostras calcinadas em 500 e 850 °C e na Figura 9 as amostras calcinadas em 1000 e 1200 °C. Pelas imagens nota-se que os pós são constituídos por partículas de tamanhos nanométricos e também possuem certo grau de aglomeração. A temperatura de calcinação parece ter influenciado mais o estado de aglomeração dos pós do que a morfologia e o tamanho das partículas. Os aglomerados são formados pelas nanopartículas e possuem desde tamanhos nanométricos até aglomerados na faixa de tamanhos micrométricos. Quando comparados os mesmos aumentos, as maiores temperaturas de calcinação parece ter formado aglomerados mais densos com partículas mais unidas (Figura 9i e 9l).

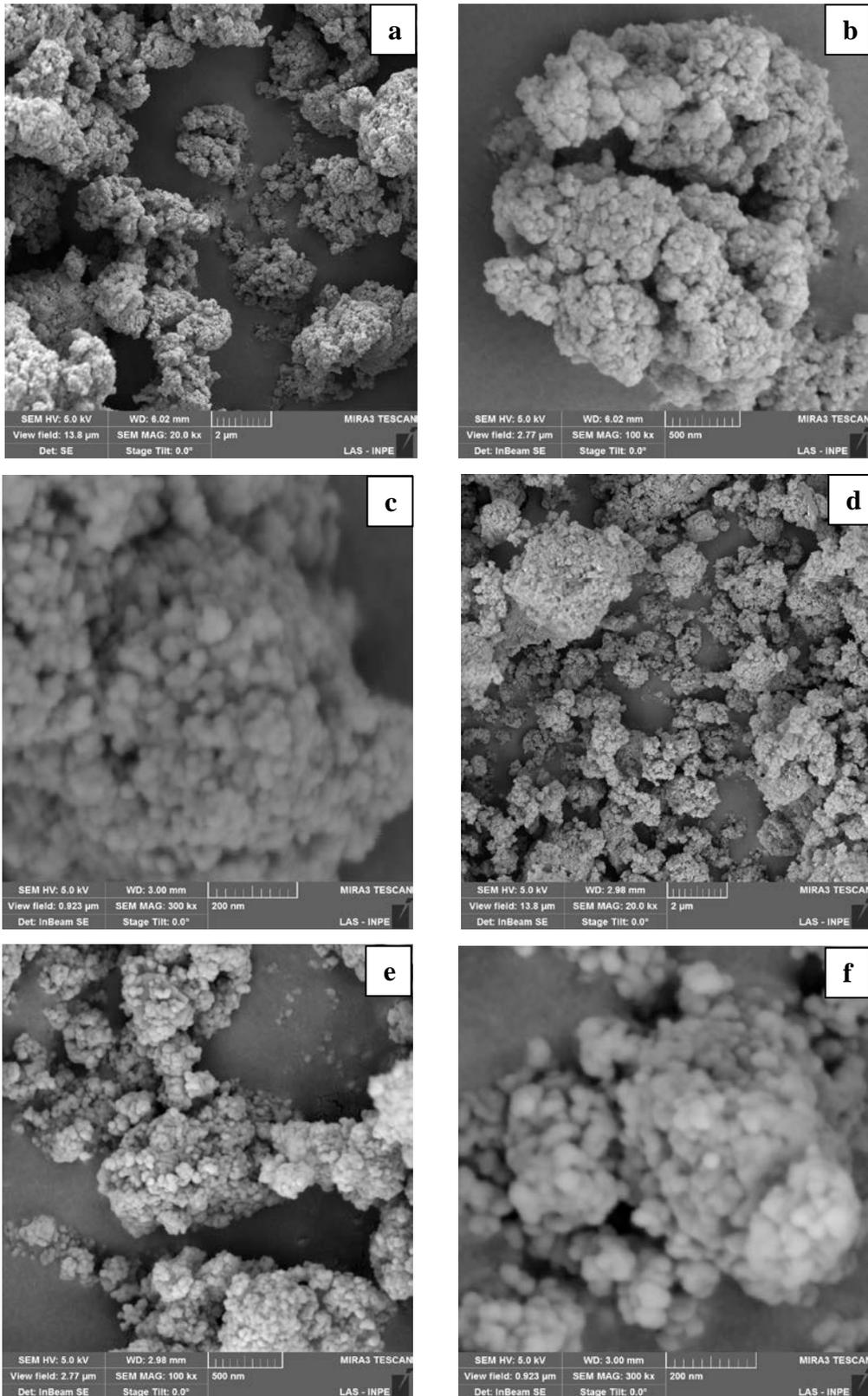


Figura 8: Micrografias das amostras calcinadas: (a) 500 °C - 20kx (b) 500 °C - 100kx (c) 500 °C - 300kx e (d) 850 °C - 20kx (e) 850 °C - 100kx (f) 850 °C - 300kx.

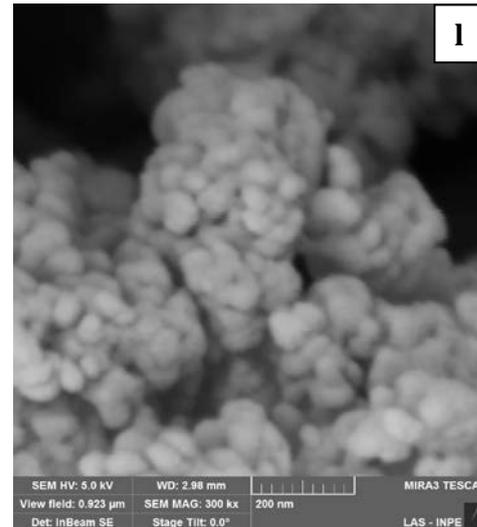
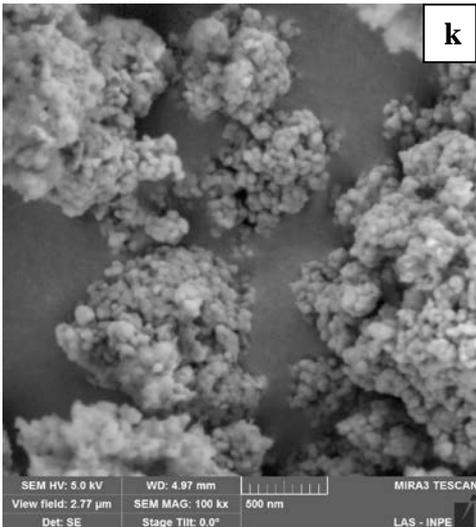
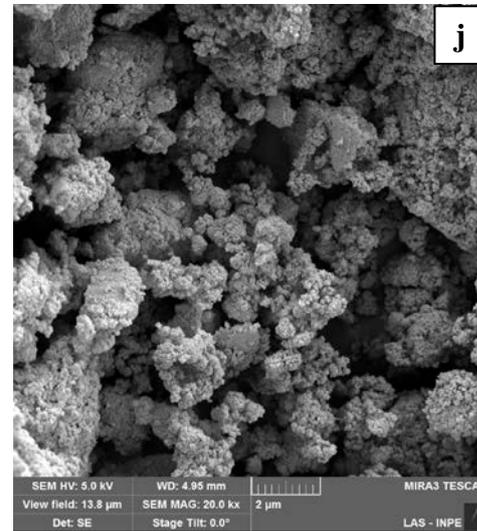
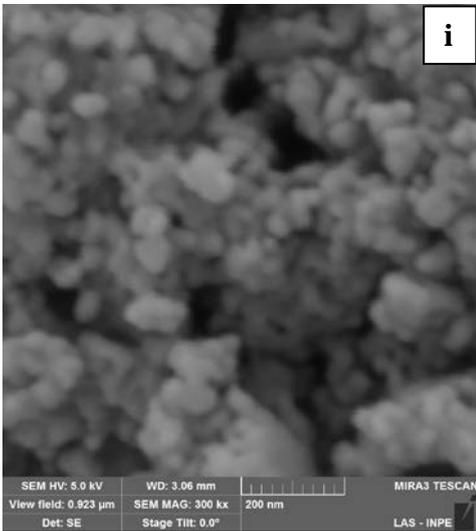
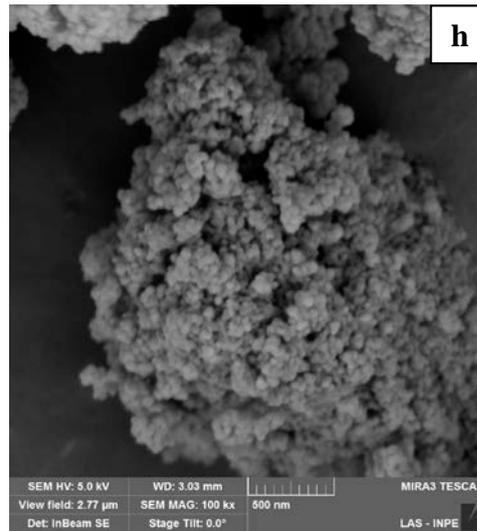
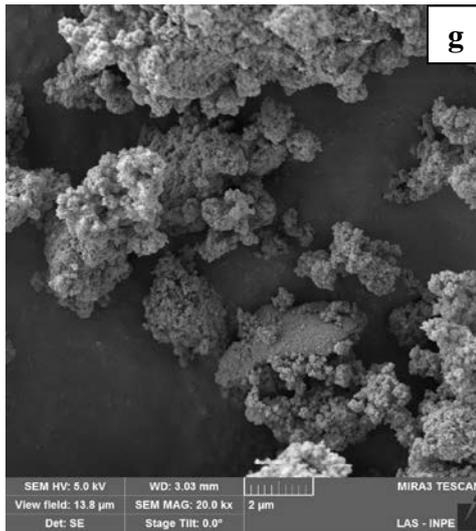


Figura 9: Micrografias das amostras calcinadas: (g) 1000 °C - 20kx (h) 1000 °C - 100kx (i) 1000 °C - 300kx e (j) 1200 °C - 20kx (k) 1200 °C - 100kx (l) 1200 °C - 300kx.

#### 4.4 Perda de massa

A perda de massa foi utilizada neste estudo de duas maneiras. A primeira para determinação da influência do tempo de permanência no patamar de uma calcinação e a quantidade de massa perdida e a segunda para a determinação da influência da temperatura na qual a calcinação ocorre e a quantidade de massa perdida. Quando se realiza uma calcinação, uma das principais finalidades é a eliminação do material químico residual necessário para a obtenção do pó. Quando o material é purificado perde-se massa devido à retirada de elementos como água e compostos orgânicos.

Com os estudos foi possível a observação de que a mudança do tempo de permanência não interferiu de forma tão direta na perda de massa. O tempo de permanência no patamar é um dos parâmetros que determina a duração do processo, e quanto maior este tempo mais demorado o processo e conseqüentemente maior o gasto com energia elétrica. Então, se a perda de massa é próxima, independente do tempo de permanência, isso significa que foi atingida uma perda de massa suficiente para a calcinação do material. Pela Tabela 2 pode-se notar que a perda de massa em porcentagem para as amostras calcinadas em 550 °C com tempo de permanência de cinco minutos é de 31,97 % (amostra B), e a amostra E, com o maior tempo de permanência de vinte minutos é de 31,59 %. O mesmo comportamento aconteceu para a amostra de pó de zircônia calcinada em 850 °C, em que os tempos de permanência de 5 min e de 20 min resultaram em perda de material em torno de 33 %. Portanto, é mais vantajoso utilizar um tempo de permanência mais baixo, que implica em um menor tempo de processo e menor gasto de energia, do que um mais alto, já que os resultados são muito próximos.

Tabela 2: Perda de massa dos pós na temperatura de 550 °C e de 850 °C.

AMOSTRA	PATAMAR (min)	MASSA INICIAL (g)	MASSA FINAL (g)	PERDA DE MASSA (%)
B	5	0,2631	0,1790	31,97
C	10	0,2799	0,193	31,05
D	15	0,288	0,1955	32,12
E	20	0,2795	0,1912	31,59
H	5	0,3336	0,2232	33,09
I	20	0,3214	0,2132	33,67

Com a finalidade de verificar a influência da temperatura de calcinação na perda de massa foram realizados experimentos fixando o tempo de duração do patamar em 5 min. Os parâmetros do processo são mostrados na Tabela 3. Para a amostra A com temperatura de 500 °C a perda de massa em porcentagem registrada foi de 32,26 %, enquanto que para a amostra K com temperatura de calcinação em 1200 °C a perda foi de 34,86 %. As demais temperaturas resultaram em perdas de material bem próxima desta faixa de valores entre 500 e 1200 °C. Na Figura 10 é possível notar que quando a temperatura aumenta há uma tendência em aumentar a perda de massa, ou seja, há proporcionalidade entre a perda de massa e a temperatura de calcinação.

Tabela 3: Perda de massa com variação de temperatura e tempo de patamar de 5 min.

AMOSTRA	TEMPERATURA (°C)	MASSA INICIAL (g)	MASSA FINAL (g)	PERDA DE MASSA (%)
A	500	0,2991	0,2026	32,26
B	550	0,2631	0,1790	31,97
F	600	0,2879	0,1955	32,09
G	700	0,3151	0,2107	33,13
H	850	0,3336	0,2232	33,09
J	1000	0,3053	0,2025	33,67
K	1200	0,3376	0,2199	34,86

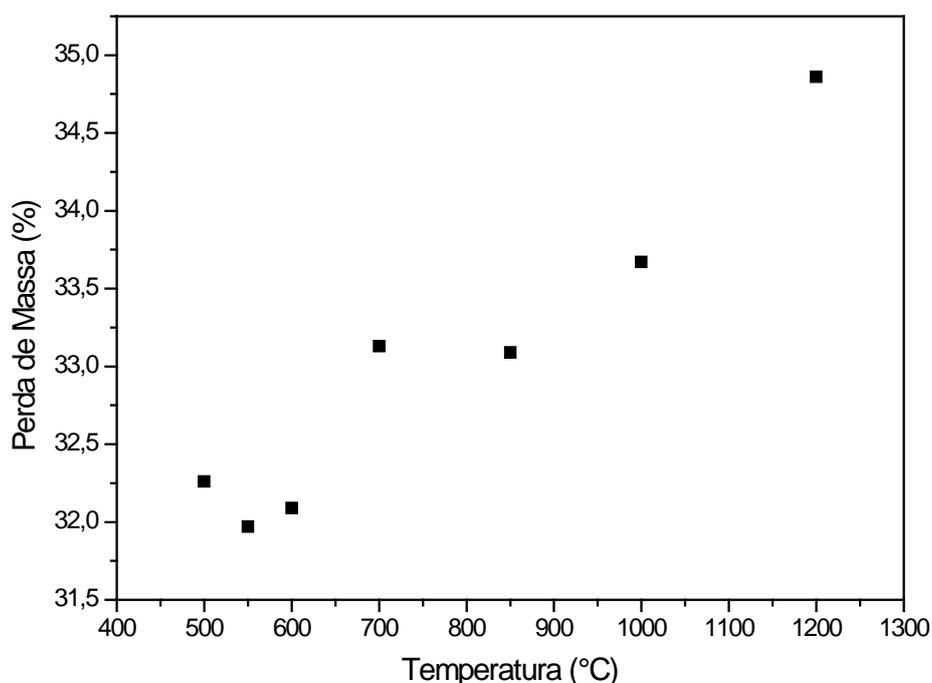


Figura 10: Perda de massa com variação de temperatura de 500 °C a 1200 °C.

## 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudados primeiramente os parâmetros para uma calcinação em fornos micro-ondas e em segundo a microestrutura do óxido de zircônio quando calcinado com a utilização desse forno. Para a obtenção de parâmetros foram alterados o tempo e a temperatura dos processamentos. Com a alteração do tempo de permanência foi possível verificar que o tempo de cinco minutos é o ideal para a calcinação do pó cerâmico, comprovado pela análise de EDX, que identificou apenas o oxigênio e o zircônio como elementos presentes na material. Mesmo com a alteração do tempo de permanência na temperatura de calcinação a porcentagem de perda foi sempre próxima a 31 %, logo é possível determinar que o tempo de cinco minutos foi o mais eficiente para a realização do processo, pois foi aquele no qual o processo foi realizado em menor tempo com menor gasto de energia. Para uma dada temperatura, a estrutura cristalina não se alterou com a variação do tempo de calcinação. Foi constatado que quanto maior a temperatura maior a tendência de perda de massa. A estrutura cristalina do pó de zircônia também foi influenciada pela variação de temperatura de calcinação, apresentando a fase tetragonal para temperaturas até 700 °C e então se transformando para a fase monoclinica para temperaturas até acima desta, sendo que na maior temperatura estudada, em 1200 °C, a fase monoclinica é majoritária.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HALLIDAY, DAVID AND RESNICK, ROBERT. Física 9<sup>a</sup> Ed., volume 3. Jearl Walker, LTC, Rio de Janeiro, 2012.
- [2] YOUNG, HUGH D. AND FREEDMAN, ROGER A. Física III 12<sup>a</sup> Ed., volume 3. Pearson, Addison Wesley, São Paulo, 2012.
- [3] NUSSENZVEIG, HERSH MOYSES, Curso de Física Básica Eletromagnetismo, 2<sup>a</sup> Ed, volume 3, Blusher, 2015.
- [4] OGHBAEI, M.; MIRZAEI, O. Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications. Journal of Alloys and Compounds 494(2010) 175–189, 2010.
- [5] MIZUNO, M.; OBATA, S.; ITO, S. et al. Sintering of alumina by 2.45 GHz microwave heating. Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 387–391, 2004.
- [6] CLARK, D. E.; FOLZ, D. C.; WEST, J. K. Processing materials with microwave energy. Materials Science and Engineering A287 (2000) 153–158, 2000.
- [7] YAMAGATA, C. Influência das condições de síntese por precipitação nas características da zircônia estabilizada com MgO e aplicação no sistema ZrO<sub>2</sub>-MgO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tese de Doutorado – IPEN, São Paulo, 2004.
- [8] SANSEVERINO, A. M. MICROONDAS EM SÍNTESE ORGÂNICA. Química Nova, Vol. 25, No. 4, 660-667, 2002.
- [9] Equações de Maxwell. Disponível em <[http://www.jfisica.com.br/materias/visualizar/13#.V2dAG\\_krLIU](http://www.jfisica.com.br/materias/visualizar/13#.V2dAG_krLIU)> Acesso em 15jun2016.

[10] THOSTENSON, E. T.; CHOU, T. W. Microwave processing: fundamentals and applications. Composites: Part A 30 (1999) 1055–1071, 1999.

[11] Magnetron. Disponível em <<https://pt.wikipedia.org/wiki/Magnetron> > Acesso em 10jun2016.

[12] HECK, N. C. Calcinação. Metalurgia Extrativa dos Metais Não-Ferrosos II-A. DEMET / UFRGS, 2014.

[13] SILVA, S. A. Síntese química e calcinação por microondas de pós nanoestruturados de alumina. Dissertação de mestrado - INPE, São José dos Campos, 2010.

[14] SILVA, S. A. Processamento e sinterização de niobato de bismuto e zinco nanoparticulado com estrutura pirocloro cúbica: um estudo comparativo. Tese de doutorado - ITA, São José dos Campos, 2007.

[15] BECK, H. Estudo de cerâmicas de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  consolidadas por infiltração e sinterização na presença de vidro visando aplicações estruturais. Dissertação de Mestrado - INPE, São José dos Campos, 2006.

[16] VIEIRA, R. A. Estudo das modificações de superfícies de aços ferramenta e aços rápidos com filmes funcionais e aderentes de TiN e AlN obtidos via deposição reativa por PVD. Tese de doutorado - INPE, São José dos Campos, 2007.