

“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”**OTIMIZAÇÃO DA SINTERIZAÇÃO DE MANGANITAS DE CÁLCIO VIA IRRADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS**Lara C. B. da Hora (IC)¹, Daniel Thomazini (PQ)¹¹Universidade Federal de Itajubá.**Palavras-chave:** CaMnO₃. Cerâmicas termoeletricas. Energia de ativação. Sinterização por micro-ondas. Taxa de aquecimento.**Introdução**

Atualmente, a poluição ambiental e as mudanças climáticas enfrentadas pela humanidade, somadas à crise energética global, tornam imprescindível a busca por novos materiais que armazenem ou convertam energia gerando o menor impacto ecológico possível [1].

A fim de que esta sustentabilidade ambiental seja promovida desde a produção do material conversor de energia, métodos de processamento alternativos que apresentem consumo energético reduzido devem ser empregados. Assim, a sinterização auxiliada por irradiação de micro-ondas é uma proposta relevante e promissora, pois promove a densificação de materiais em menos tempo e em menores temperaturas, podendo resultar em uma diminuição de 60 % a 80 % do consumo de energia, em comparação com a técnica de sinterização convencional [2,3].

Este tipo de sinterização apresenta maior eficiência quando empregada sobre materiais com elevada perda dielétrica e condutividade elétrica, pois esses interagem significativamente com a radiação de micro-ondas, absorvendo-as e as convertendo em energia térmica, resultando no aquecimento volumétrico do material [2].

Além do aquecimento do material, a radiação de micro-ondas também favorece a difusão atômica, levando ao transporte de massa [4]. Também ocasiona o efeito micro-ondas não térmico, que gera uma cinética de reações de síntese e sinterização aumentada em duas ou três ordens de magnitude, quando comparada à cinética da sinterização convencional [5].

Neste sentido, a manganita de cálcio (CaMnO₃, CMO), apresenta propriedades dielétricas e elétricas promissoras para sinterização por meio de irradiação de micro-ondas [6], além de apresentarem relevância tecnológico, são propícias para a aplicação em dispositivos termoeletricos [7,8].

Considerando que a interação entre sólidos cristalinos e radiação de micro-ondas ainda é pouco explorada e não plenamente compreendida, este trabalho tem como objetivo contribuir para a análise e o aprofundamento do entendimento dessa interação, bem como de sua influência na estrutura e microestrutura das manganitas de cálcio (CaMnO₃).

Metodologia

Os pós cerâmicos à base de CaMnO₃ utilizados neste trabalho foram obtidos por meio da reação em estado sólido dos precursores carbonato de cálcio (CaCO₃, Impex, 99 %) e óxido de manganês II (MnO, Sigma Aldrich, 99 %). As massas necessárias de cada um dos precursores foram calculadas e pesadas em balança. Os precursores foram transferidos para um moinho em jarros com meios de moagem cilíndricos de zircônia e água de osmose reversa, por 3,5 h.

A suspensão obtida foi seca em estufa, macerada e calcinada em forno resistivo convencional à 1000 °C, por 3 h, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Estes parâmetros foram previamente estabelecidos por meio de análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG). Os pós foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Aos pós foram adicionados 5 % em massa de poliácrlato de amônio e 1,5 % em massa de uma solução de 10 % em massa de PVA. Essa mistura foi seca em estufa e o pó resultante macerado e prensados uniaxialmente em discos com diâmetro de ~12,0 mm e espessura de ~2,0 mm. A partir destes valores, obteve-se densidades geométricas relativas à verde de cerca de 52,3 % da respectiva densidade teórica calculada (ρ_{TC}) dos pós calcinados de CMO.

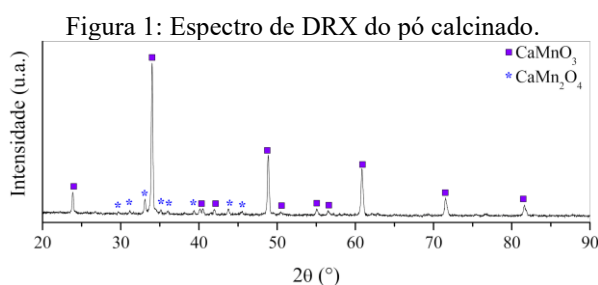
As pastilhas prensadas foram aquecidas à 600 °C, por 10 min em forno convencional para volatilização dos aditivos utilizados para prensagem. As sinterizações ocorreram em distintas taxas de aquecimento (100, 200 e 450 °C/min), temperaturas, (entre 700 °C a 1300 °C) e tempos de patamar (0 min, 15 min, 30 min e 45 min), ao ar atmosférico, no forno de sinterização auxiliada por irradiação de micro-ondas multimodal (MW) projetado e construído no Grupo de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (GDMaF), na Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI).

As cerâmicas sinterizadas tiveram suas densidades calculadas e também foram caracterizadas quanto a densidade, identificação das fases cristalinas, semi-quantificação das fases e microestrutura.

“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”

Resultados e discussão

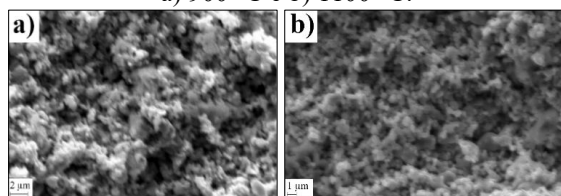
Na Figura 1 estão apresentados os difratogramas de raios X do pó calcinado, à 1000 °C por 3 h, da composição estequiométrica CMO. O difratograma obtido indica a formação predominante da fase principal, com cerca de 83 %, de manganita de cálcio (CaMnO_3), de estrutura do tipo ortorrômbica, e uma fração, de cerca de 17 %, da fase cristalina marokita (CaMn_2O_4), que pode ter ocorrido devido a um desvio estequiométrico no sistema em reação [9] ou à não-estequiometria do íon O^{2-} , resultante da criação de vacâncias de oxigênio, as quais podem, além disso, favorecer as transições eletrônicas dos íons Mn^{4+} para Mn^{3+} [10].



Fonte: Autora.

As densidades das cerâmicas sinterizadas a 900 °C e 1000 °C diminuíram com o aumento do tempo de patamar, indicando a ocorrência de expansão térmica e acomodação das partículas [11]. Esse comportamento já foi reportado por Rosa *et al.* (2024) [7] para cerâmicas de CMO sinterizadas por micro-ondas, em temperaturas inferiores à 1000 °C e a micrografia referente a este estágio pode ser observada na Figura 2a.

Figura 2: Micrografias das amostras sinterizadas em MW a a) 900 °C e b) 1100 °C.



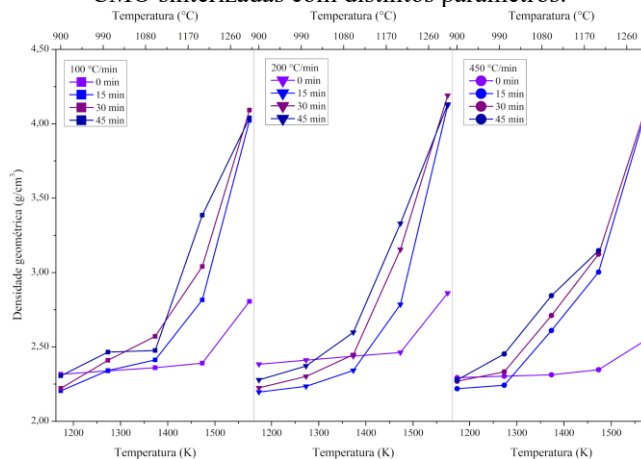
Fonte: Autora.

No entanto, a partir dos 1100 °C se inicia o aumento dos valores de ρ_G , indicando que nessa etapa ocorre o início da sinterização da peça [12], algo que também foi constatado pelas micrografias destas amostras, pois já apresentavam pescoços entre as partículas, como mostra a Figura 2b.

O aumento da ρ_G das amostras segue até os 1300 °C, entretanto, a esta temperatura o avanço da densificação do material passa a depender do tempo de patamar, pois

a partir de 30 minutos, a densidade das amostras decaiu [6,13]. Esse fenômeno pode estar relacionado à uma transição do segundo estágio de sinterização para o terceiro, mediante a maximização do fenômeno do crescimento de grãos, que fomenta o surgimento de porosidade fechada residual nas manganitas [12,14,15]. Por fim, foi possível constatar que o mesmo padrão se repetiu em todas as taxas de aquecimento estudadas, sugerindo que esta não foi um fator determinante para os valores de densidade em função da temperatura, como pode ser observado na Figura 3.

Figura 3: ρ_G em função da temperatura para cerâmicas de CMO sinterizadas com distintos parâmetros.



Fonte: Autora.

As análises de DRX realizadas sobre as manganitas após a sinterização mostraram as porcentagens de cada uma das fases nos diferentes estágios de sinterização, e um comparativo entre o maior e o menor tempo de patamar pode ser observado na Figura 4. É possível notar que a fração de marokita presente nas amostras aquecidas a 900 °C e 1000 °C são iguais, independentemente do tempo de patamar. Porém as amostras sinterizadas a 1100 °C tiveram a redução da porção relativa à fase secundária atrelada ao tempo de patamar, sendo que com 15 minutos de permanência não houve redução alguma e com 45 minutos a redução foi máxima.

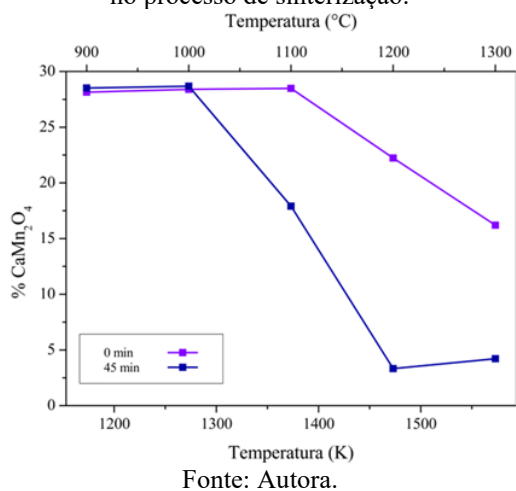
O aumento da fração de CMO ocorreu em todas as amostras sinterizadas a 1200 °C, chegando ao seu valor máximo naquelas que permaneceram a esta temperatura por 45 minutos. As amostras com este tempo de patamar mantiveram-se sem alterações significativas quando sinterizadas a 1300 °C, enquanto aquelas que apresentavam maiores porções de CaMn_2O_4 ainda obtiveram incremento em suas frações de CaMnO_3 .

É possível notar que o decréscimo da fração volumétrica de marokita ocorre na mesma faixa de temperatura que a

“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”

densificação do CMO, fenômeno que, de acordo com a literatura, pode ser explicado pelos processos difusionais que ocorrem durante a sinterização, pois estes podem consumir a fase secundária em auxílio à densificação das manganitas [16,17], fazendo com que a densificação de cerâmicas de CMO com a presença desta fase tenda a ser maior que para as cerâmicas produzidas por uma rota que não favorece a presença de CaMn_2O_4 [18].

Figura 4: Evolução da fração volumétrica da fase CaMn_2O_4 no processo de sinterização.



Fonte: Autora.

A Tabela 1 mostra os valores das energias de ativação referentes a sinterização e ao processo de densificação das manganitas, que também podem ser analisados por meio da Figura 5, que apresenta uma curva para cada uma das taxas de aquecimento utilizadas. As curvas apresentam três inclinações diferentes indicando a presença de três mecanismos de densificação atuantes na faixa de temperatura estudada.

As curvas evidenciam que entre as temperaturas de 900 °C e 1000 °C, o aumento da taxa de aquecimento favorece a diminuição da energia de ativação, porém um maior $\frac{dT}{dt}$ possibilita apenas o mecanismo de difusão superficial, que, apesar de requerer menos energia, não é capaz de gerar densificação significativa [19].

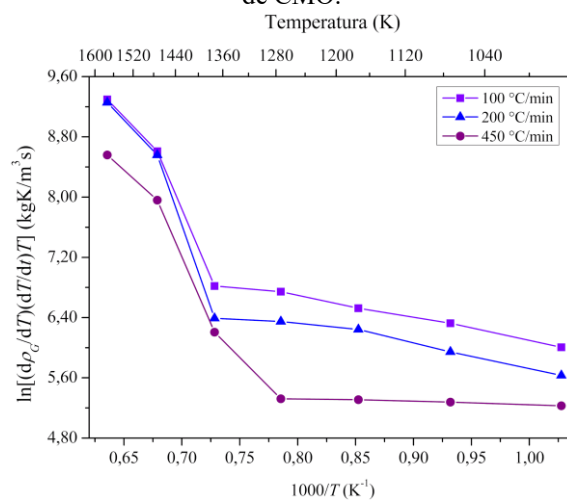
Entre as temperaturas de 1000 °C e 1100 °C os valores de energia de ativação indicam a presença dos mecanismos de difusão pelo contorno de grão, e de difusão volumétrica através da rede cristalina (VD_{GB}), que, apesar de demandar mais energia, possibilitam maior densificação [20]. Tais mecanismos também apresentam menor Q_s para maiores taxas de aquecimento, pois taxas de aquecimento altas possibilitam que os mecanismos difusionais, preponderantes em menores temperaturas, perdurem até temperaturas mais elevadas.

Tabela 1: Energias de ativação para sinterização de cerâmicas de CMO para os distintos mecanismos atuantes em função da temperatura.

Mecanismo	T (°C)	dT/dt (°C/min)	Q_s (kJ/mol)
I	700 – 1100	100	23
		200	22
		450	3
II	1100 – 1200	100	301
		200	365
		450	204
III	1200 – 1300	100	133
		200	134
		450	116

Fonte: Autora.

Figura 5: Energia de ativação para sinterização de cerâmicas de CMO.



Fonte: Autora.

Para as temperaturas mais elevadas, as energias de ativação são similares em todas as taxas de aquecimento, indicando que há apenas a atuação da difusão volumétrica através da rede cristalina, que é retratado na literatura como mecanismo dominante em altas temperaturas [21].

Conclusões

A síntese das cerâmicas de CaMnO_3 (CMO) produziu pós com predominância da fase de interesse e presença da fase secundária marokita (CaMn_2O_4), que pode contribuir positivamente para a densificação do material. O método de sinterização não convencional utilizado demonstrou-se eficiente, alcançando até 91 % da densidade teórica referente as frações volumétricas das fases encontradas no pó calcinado.

Além disso, a condição que resultou na maior densificação foi a sinterização a 1300 °C, com taxa de

“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”

aquecimento de 200 °C/min e patamar de 30 minutos, pois a temperatura empregada favorece a atuação de todos os mecanismos difusionais presentes ao longo da faixa de temperatura estudada.

A taxa de aquecimento de 200 °C/min permite que mecanismos típicos de temperaturas mais baixas continuem ativos em temperaturas mais altas, contribuindo para uma sinterização mais eficaz.

Por fim, o tempo de patamar adotado foi suficiente para promover a densificação do material sem favorecer a formação de porosidade fechada, garantindo assim uma densificação otimizada.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, a FAPEMIG pelo auxílio financeiro e a UNIFEI pelo auxílio prestado.

Referências

[1] Z. Jia, C. Cheng, X. Chen, L. Liu, R. Ding, J. Ye, J. Wang, L. Fu, Y. Chen, Y. Wu, Applications of all-inorganic perovskites for energy storage, *Mater.* (2022) 942–947. <https://doi.org/10.1039/D2MA00779G>.

[2] A. Amini, M. Latifi, J. Chaouki, Electrification of materials processing via microwave irradiation: A review of mechanism and applications, *Appl. Therm. Eng.* 193 (2021) 117003. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2021.117003>.

[3] M. Oghbaei, O. Mirzaee, Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications, *J. Alloys Compd.* 494 (2010) 175–189. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.01.068>.

[4] T. Santos, L. Henriet, V.A.F. Costa, L.C. Costa, Microwave vs conventional porcelain firing: Macroscopic properties, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 17 (2020) 2277–2285. <https://doi.org/10.1111/ijac.13569>.

[6] J.P.M.M. Rosa, S.O.A. Torres, D. Thomazini, M.V. Gelfuso, Microwave sintering of CaMnO₃ thermoelectric perovskites synthesized by modified Pechini method, *Mater. Sci. Eng. B* 299 (2024) 116956. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116956>.

[7] H. Wang, W. Su, J. Liu, C. Wang, Recent development of n-type perovskite thermoelectrics, *J. Mater.* 2 (2016) 225–236. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2016.06.005>.

[8] N. Tahiri, S. Dahbi, I. Dani, O. El Bounagui, H. Ez-Zahraouy, Magnetocaloric and thermoelectric properties of the perovskite LaMnO₃ material: A DFT study and Monte Carlo technique, *Phase Transitions* 94 (2021) 826–834. <https://doi.org/10.1080/01411594.2021.1974860>.

[9] T. Lichtenthaler, Ordering of oxygen vacancies in reduced phases of CaMnO_{3-x}, University of Oslo, 2005.

[10] V. V. Kharton, E.N. Naumovich, A.A. Yaremchenko, F.M.B. Marques, Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union, *J. Solid State*

Electrochem. 5 (2001) 160–187. <https://doi.org/10.1007/s100080000141>.

[11] S. Leriche; Cambier; Hampshire, Sintering of Ceramics, in: *Sinter. Ceram.*, CRC Press, 2017: pp. 1–43. <https://doi.org/10.1201/b15869-2>.

[12] X. Kuang, G. Carotenuto, L. Nicolais, Review of ceramic sintering and suggestions on reducing sintering temperatures, *Adv. Perform. Mater.* 4 (1997) 257–274. <https://doi.org/10.1023/A:1008621020555>.

[13] J.P.M.M. Rosa, S.O.A. Torres, D. Thomazini, M.V. Gelfuso, Microwave assisted sintering of La³⁺ and V⁵⁺ doped CaMnO₃ perovskites for energy harvesting applications, *J. Alloys Compd.* 1004 (2024) 175809. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.175809>.

[14] D. Sohrabi Baba Heidary, M. Lanagan, C.A. Randall, Contrasting energy efficiency in various ceramic sintering processes, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 1018–1029. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.015>.

[15] S.O.A. Torres, J.P.M.M. Rosa, G.P. Balthazar, D. Thomazini, M.V. Gelfuso, Microstructural evolution during sintering and thermoelectric characterization of La³⁺ and/or Nb⁵⁺ doped CaMnO₃ perovskites, *Ceram. Int.* (2025). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.03.409>.

[16] N. Kanas, B.A.D. Williamson, F. Steinbach, R. Hinterding, M. Einarsrud, S.M. Selbach, A. Feldhoff, K. Wiik, Tuning the Thermoelectric Performance of CaMnO₃ - Based Ceramics by Controlled Exsolution and Microstructuring, *ACS Appl. Energy Mater.* (2022). <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c02012>.

[17] N.M. Mazur, Microstructural design of CaMnO₃ and its thermoelectric properties, Norwegian University of Science and Technology, 2015.

[18] S.P. Singh, N. Kanas, T.D. Desissa, M.-A. Einarsrud, T. Norby, K. Wiik, Thermoelectric properties of non-stoichiometric CaMnO_{3-δ} composites formed by redox-activated exsolution, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 1344–1351. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.027>.

[19] R.M. German, Thermodynamic and Kinetic Treatments, in: *Sinter. from Empir. Obs. To Sci. Princ.*, Elsevier, 2014: pp. 183–226. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-401682-8.00007-0>.

[20] O. Guillon, W. Rheinheimer, M. Bram, A Perspective on Emerging and Future Sintering Technologies of Ceramic Materials, *Adv. Eng. Mater.* 2201870 (2023). <https://doi.org/10.1002/adem.20220187>.

[21] J.N. Luz, M. da R. Kaizer, N. de C. Ramos, L.C. Anami, V.P. Thompson, G. de S.F.A. Saavedra, Y. Zhang, Novel speed sintered zirconia by microwave technology, *Dent. Mater.* 37 (2021) 875–881. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2021.02.026>.