

## MANGANITAS DE CÁLCIO ( $\text{CaMnO}_3$ ) SINTETIZADAS VIA ROTA QUÍMICA SIMPLIFICADA E SINTERIZADAS EM FORNO MICRO-ONDAS

Lara Maria Amancio Coimbra<sup>1</sup> (IC), Maria Virginia (PQ)<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Itajubá

**Palavras-chave:** Manganita de cálcio. Cerâmica termoelétrica. Figura de mérito. Método de *Pechini* modificado. Sinterização. Micro-ondas.

### Introdução

Um caminho promissor que pode contribuir para minimizar os desafios da crise energética mundial são os materiais termoelétricos, que podem converter o calor residual de processos industriais em eletricidade<sup>[1]</sup>.

Para um material termoelétrico ser potencialmente aplicável, ele deve dispor de um alto coeficiente Seebeck (S), alta condutividade elétrica ( $\sigma$ ) e baixa condutividade térmica ( $\kappa$ ). Esses três parâmetros são fortemente interdependentes e essa eficiência de conversão de energia é avaliada pela Figura de Mérito (ZT). Para que o material termoelétrico possa ser aplicado comercialmente, existe a necessidade de se produzir um material com valores de ZT superiores à unidade<sup>[2]</sup>.

Dessa forma, visando contribuir nesta linha de pesquisa, neste trabalho foram realizadas as caracterizações térmica, elétrica e a avaliação das propriedades termoelétrica de cerâmicas à base de manganita de cálcio ( $\text{CaMnO}_3$ ), CMO. As cerâmicas foram preparadas a partir da utilização de radiação de micro-ondas, tanto nas etapas de calcinação dos pós, quanto na de sinterização das cerâmicas, com o objetivo de avaliar a influência da radiação de micro-ondas, aplicada em diferentes tempos de patamares, nas propriedades termoelétricas, com a expectativa de o aumentar os valores de Figura de Mérito (ZT).

Ademais, o trabalho em questão, aborda a continuação da pesquisa intitulada Manganitas de Cálcio sintetizadas via rota química simplificada e sinterizadas em forno micro-ondas desenvolvida e apresentada no período de 2020.2 a 2021.1 para o CNPq, de forma a realizar a comparação dos parâmetros estudados, anteriormente, e a avaliação da aplicação da nova sistemática no processamento das cerâmicas, com a finalidade de controlar a formação de fases secundárias nas cerâmicas de CMO, tendo em vista as orientações estipuladas pelo Edital 002/2021.

### Metodologia

Os pós cerâmicos à base de  $\text{CaMnO}_3$  foram obtidos por meio do método de *Pechini* modificado, utilizando como precursores o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e óxido de manganês (MnO). Essa metodologia inédita foi desenvolvida no grupo de pesquisa, GDMaF. Os reagentes foram dissolvidos em solução ácida em agitador magnético a 70 °C, e então misturados. Em seguida a mistura foi seca em estufa a 70 °C por um período de 24 h, ao ar. Após a secagem, esse material foi calcinado em forno resistivo convencional a 550 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min durante 30 min.

Para este estudo, e por meio dos resultados anteriores<sup>[5]</sup> adotou-se a sistemática de calcinar e sinterizar os pós e as pastilhas sem a tampa da caixa refratária para avaliar a influência dessa nova abordagem. Dessa forma, em seguida, esse material foi dividido em duas partes, para serem calcinados e recalculados em diferentes tempos de patamar (15 e 60 min) em forno micro-ondas a uma temperatura de 800 °C. A seguir, os pós calcinados foram prensados uniaxialmente, em formato de discos, aplicando-se uma pressão de 175 MPa. Posteriormente, os discos foram sinterizados em forno micro-ondas na temperatura de 1270 °C.

Os pós e as amostras sinterizadas, foram caracterizadas utilizando a difratometria de raios-X (DRX), para identificação e quantificação das fases cristalinas presentes nas amostras. A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para a determinação da morfologia e tamanho de partículas, nos pós calcinados, bem como tamanho de grãos, nas cerâmicas sinterizadas, respectivamente e a Espectroscopia de Energia Dispersiva EDS foi utilizada para verificar a quantidade de cada elemento no material. Foi realizada também a determinação da densidade geométrica das pastilhas à verde e sinterizadas, densidade e porosidade aparentes. Medidas da condutividade térmica das cerâmicas de CMO foram realizadas por meio da técnica de laser pulsado na faixa de temperatura entre 25 e 600 °C, em atmosfera de  $\text{N}_2$ . A condutividade elétrica e o coeficiente Seebeck foram medidos utilizando o equipamento SB01 – WT Indústria que registra resistência e os valores da diferença de potencial elétrico das cerâmicas, respectivamente, em função da temperatura (entre 25 e 600 °C, ao ar). Por meio destas caracterizações foram calculados os valores de condutividade elétrica e coeficiente Seebeck, respectivamente.

A partir dos resultados de condutividade térmica, elétrica e de coeficiente *Seebeck* foi possível calcular os valores de ZT. Além de, realizar a comparação entre as sistemáticas adotadas que colabore para a não formação de fases secundárias, utilizando diferentes tempos de patamar, para obter e avaliar pós cerâmicos à base de  $\text{CaMnO}_3$ .

A separação das amostras e pastilhas abordados nesta metodologia bem como, as respectivas condições de processamento estão contidas na Tab. 1.

Tabela 1 – Nomenclatura das amostras e pastilhas e as respectivas condições	
NOMES	CONDIÇÕES
<b>PÓS</b>	
<b>Amostra 1</b>	15 min / 800 °C / Forno MW
<b>Amostra 2</b>	180 min / 800 °C / Forno convencional
<b>Amostra 3</b>	15 min / 800 °C / Forno MW/ 60 min / 800 °C / Forno MW / sem tampa da caixa refratária
<b>Amostra 4</b>	180 min / 800 °C / Forno MW / 60 min / 800 °C / Forno MW / sem tampa da caixa refratária
<b>PASTILHA</b>	
<b>Pastilha A</b>	60 min / 1270 °C / Forno MW
<b>Pastilha B</b>	60 min / 1270 °C / Forno MW
<b>Pastilha C</b>	60 min / 1270 °C / Forno MW

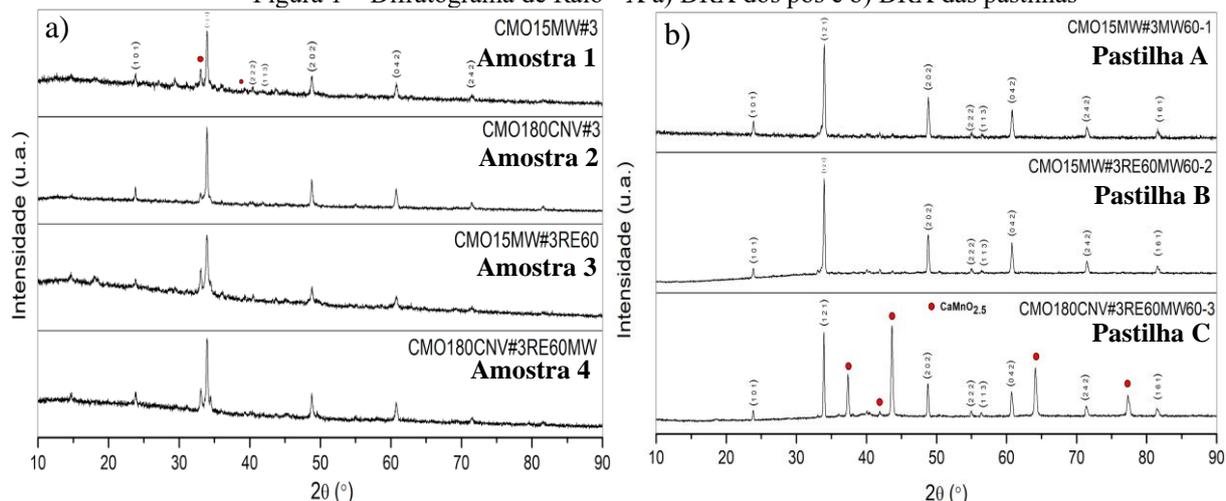
Fonte: [Autora]

### Resultados e discussão

Os difratogramas dos pós calcinados e recalculados estão apresentados nas Fig. 1. Observa-se a presença dos picos referentes à fase CMO e outros relativos à fase marokita ( $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ ). Foi realizado um refinamento, baseado no método de *Rietveld*, para determinar a quantificação de cada fase presente nos pós em estudo, e os resultados foram que, antes de adotar a sistemática, a **amostra 1** apresentava 88 % de CMO, após aplicar a sistemática, obteve-se 91 % para a **amostra 3**. O mesmo resultado é reprodutível para as pastilhas, obtendo 100 % de fase de CMO para a pastilha B.

A cerâmica pastilha B apresentou densidade aparente de  $2,9 \text{ g/cm}^3$  alcançando valores de próximo de 70 % em relação à densidade teórica do CMO que é de  $4,71 \text{ g/cm}^3$  [2].

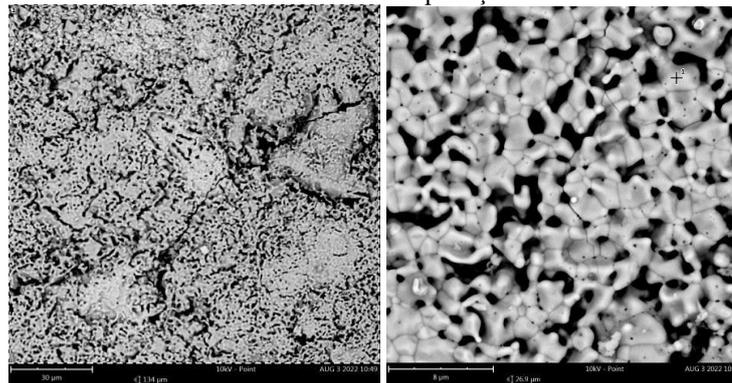
Figura 1 – Difratograma de Raio - X a) DRX dos pós e b) DRX das pastilhas



Fonte: [Autora]

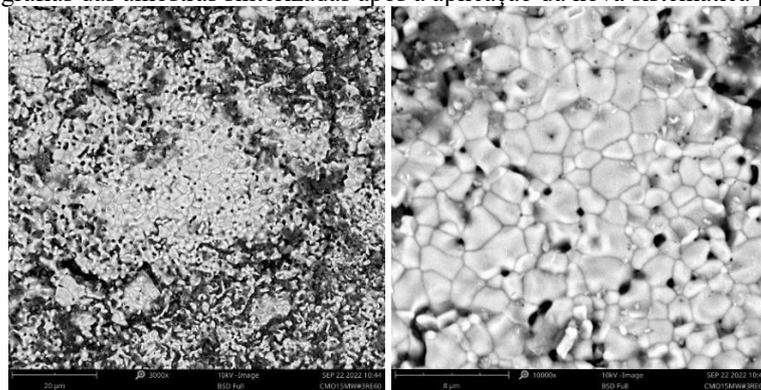
Por meio das micrografias obtidas em MEV, observadas na Fig.2 e 3, foi possível observar que o tamanho médio das partículas não ultrapassou valores próximos de  $1,40 \pm 0,30 \mu\text{m}$ . Para as cerâmicas, os valores máximos de tamanhos de grãos foi  $2,08 \pm 0,90 \mu\text{m}$ . Os valores obtidos dos tamanhos médios de grãos estão de acordo com a literatura, segundo Torres, (2018), visto que, para sinterizações em forno de microondas, menores faixas de tempo de queima, podem culminar em menor tamanho de grão.

Figura 2 – Micrografias das amostras sinterizadas antes da aplicação da nova sistemática pastilha A



Fonte: [Autora]

Figura 3 – Micrografias das amostras sinterizadas após a aplicação da nova sistemática pastilha B



Fonte: [Autora]

Por meio da análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) a relação estequiometria entre os elementos de Cálcio e Manganês que compõe a CMO, estavam em conformidade com a estequiométrica predefinida, visto que o material CMO é, geralmente, relatado na literatura que sua proporção é 1:1.

Os valores de condutividade térmica para a CMO de acordo com a literatura são de 7,0 W/mK à 25 °C e 2,8 W/mK à 600 °C [2]. Os valores obtidos para este trabalho, para a amostra **pastilha B** em questão, variou de 11,8 W/mK à 25 °C e a 6,3 W/mK à 600 °C, tal valor elevado para condutividade térmica, está atrelado com a eliminação das fases secundárias, por meio da nova sistemática de processamento adotada, bem como a porosidade e tamanho de grão.

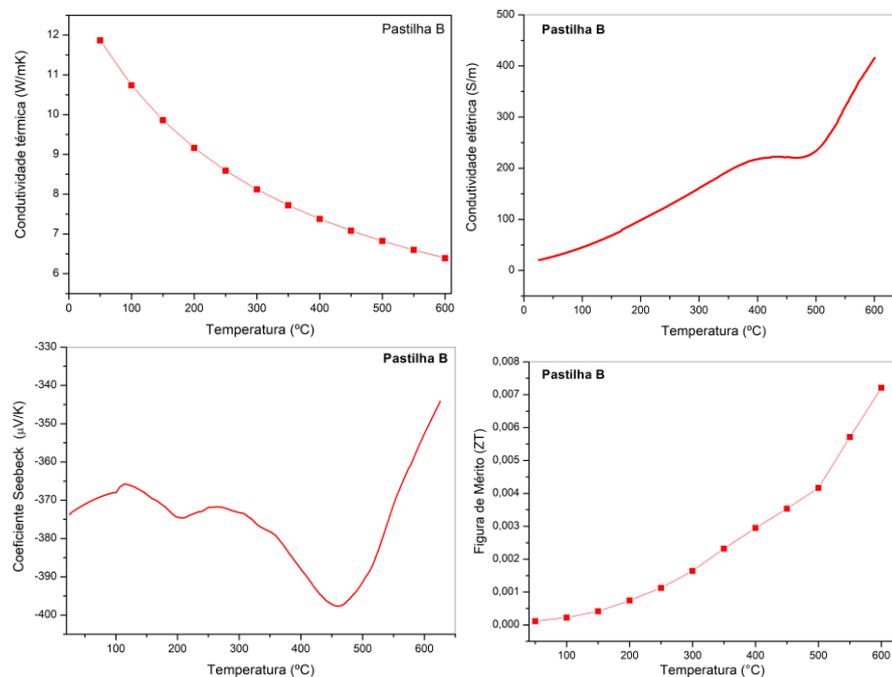
A condutividade elétrica para a **pastilha B** foi de aproximadamente 427 S/m à 600 °C, que estão abaixo de resultados esperado em relação a outros estudos, os quais possuem valores que podem variar de 700 S/m ou até mesmo apresentar 2500 S/m à 600 °C, porém, por meio do processo de síntese por reação do estado sólido e temperaturas diferentes de calcinação [2].

Os valores de coeficiente de *Seebeck* para as pastilhas foram de 350 µV/K à 600 °C para pastilha B, tais valores não entram em conformidade com a literatura, que propõe valores maiores que 400 µV/K a uma temperatura de 25 °C [2], estando atrelado com a eliminação das fases secundárias, por meio da nova sistemática de processamento adotada. A quantidade de fases secundárias, justifica menores valores de condutividade térmica, o que indica que segunda fase está atuando como centro de espalhamento de fônons. Neste trabalho, ocorreu a eliminação dessas fases, como consequência, era esperado um aumento da condutividade térmica [3].

Conforme observado no gráfico, a **pastilha B** apresentou valor de ZT de 0,007 à 600 °C, apresentando uma melhora, ao comparado com os valores abordados no trabalho anterior que foi de 0,003 à 600 °C [5].

Os resultados de condutividade térmica, condutividade elétrica, coeficiente *Seebeck* e Figura de mérito, em função da temperatura, podem ser observados na Fig.4.

Figura 4 – Condutividade térmica, condutividade elétrica, coeficiente *Seebeck* e figura de mérito para a amostra pastilha B



Fonte: [Autora]

## Conclusões

Na tentativa de recuperar o pó e ocasionar na melhora das propriedades termoelétricas, os resultados encontrados para a amostra cerâmica pastilha B propiciou em um aumento da condutividade elétrica, condutividade elétrica e de figura de mérito.

Análises de DRX dos pós e pastilhas recalcinadas revelaram a presença da fase CMO em 100 % e tal resultado é reprodutível, atingindo o objetivo de realizar uma síntese química efetiva, baseada no método de *Pechini* modificado e na sinterização em micro-ondas.

A pastilha B em estudo, atingiu maiores valores de condutividade elétrica (427 S/m à 600 °C) e coeficiente *Seebeck* em módulo (350 μV/K à 600 °C). No entanto, tal sistemática fez-se com que a amostra apresentasse valores mais elevados de condutividade térmica, estando entre 11,8 W/mK à 25 °C e a 6,3 W/mK à 600 °C, não entrando em conformidade com a literatura.

Os baixos valores de densidade e elevados valores de condutividade térmica decorrentes da nova sistemática adotada, é inédito e, por esta razão, está em estudo, atualmente no grupo.

Por fim, o valor de ZT encontrado para a pastilha em estudo, foi de ( $\approx 0,007$ ), com isso, pode-se afirmar que a nova sistemática contribuiu para a melhora nos valores apresentados para este parâmetro. Por se tratar de uma cerâmica óxida de alta estabilidade química e térmica, baixa toxicidade, alto rendimento de produção e baixo custo de fabricação, este valor apresentado a caracteriza como uma alternativa esperançosa e promissora para aplicações termoelétricas.

## Agradecimentos

A UNIFEI, ao CNPq, à ANP e à Shell do Brasil, pelo apoio financeiro e incentivo à pesquisa científica.

## Referências

- [1] Hongchao Wang, Wenbin Su, Jian Liu, Chunlei Wang, **Recent development of n-type perovskite thermoelectrics**, Journal of Materiomics, vol. 2, p. 225-236, 2016.
- [2] TORRES, Samanta de Oliveira Alves. **Síntese, processamento e caracterização de cerâmicas termoelétricas à base de CaMnO<sub>3</sub>**. 2018. 118 f. Dissertação (Mestrado em Materiais para Engenharia) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2018.
- [3] C. B. Carter e M. Grant Norton, Ceramic Materials - Science and Engineering. 2007.
- [4] F.P. Zhang, Q.M. Lu, X. Zhang, J.X. Zhang, Electrical transport properties of CaMnO<sub>3</sub> thermoelectric compound: a theoretical study, Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol.74, p. 1859-1864, 2013.
- [5] COIMBRA, L. M. A. **Manganitas de Cálcio sintetizadas via rota química simplificada e sinterizadas em forno micro-ondas**. Relatório Iniciação Científica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2021.