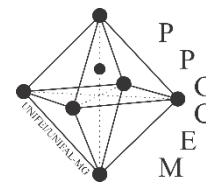




UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS



## Propriedades termoelétricas de cerâmicas de $\text{CaMnO}_3$ produzidas por diferentes rotas de síntese em atmosferas oxidante e redutora

**Aluno:** Leonardo Almeida Freire

**Orientadora:** Profa. Dra. Maria Virginia Gelfuso

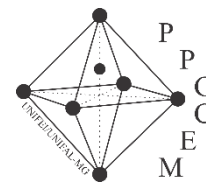
**Coorientador:** Prof. Dr. Daniel Thomazini

ITAJUBÁ, MG

2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS



## Propriedades termoelétricas de cerâmicas de $\text{CaMnO}_3$ produzidas por diferentes rotas de síntese em atmosferas oxidante e redutora

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais UNIFEI/UNIFAL-MG, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

**Aluno:** Leonardo Almeida Freire

**Orientadora:** Profa. Dra. Maria Virginia Gelfuso

**Coorientador:** Prof. Dr. Daniel Thomazini

ITAJUBÁ, MG

2024

## **DEDICATÓRIA**

Dedico esta dissertação a todos os familiares que desejaram e incentivaram o contínuo progresso da minha carreira acadêmica, e aos amigos que facilitaram a jornada.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, *Adriano Higino Freire e Renata Cristina de Almeida Freire*, pelo amor, incentivo e apoio emocional, psicológico e financeiro, e outros familiares que, ainda que distante ou não mais presentes, incentivaram e compreenderam minha ausência.

À minha namorada *Maria Julia Bretanha Bebiano* pela companhia, carinho, paciência e suporte nos dias difíceis.

Aos meus amigos em Lavras, que recuperaram minhas energias em eventuais visitas à minha cidade natal e ainda fazem me sentir em casa onde eu já não mais resido.

Aos meus amigos em Itajubá, que me fizeram adaptar rapidamente a cidade e não deixaram que a mudança de vida fosse um complicador no âmbito profissional nem pessoal.

Aos meus professores e orientadores, Profa. Dra. *Maria Virgínia Gelfuso* e Prof. Dr. *Daniel Thomazini* pelo acolhimento no laboratório e por terem me aceitado de peito aberto, pela confiança depositada, pela paciência e compreensão em momentos tensos e suporte em momentos difíceis e por serem excelentes docentes.

Ao doutorando *João Paulo Martins Mansano Rosa*, por desde o início ter me recebido da melhor forma possível, se tornando um amigo em pouquíssimo tempo de convivência, por ter sido meu guia para toda a parte técnica e teórica relacionada à temática do trabalho e à engenharia de materiais, por estar sempre disponível para os discentes e disposto a ajudar independente do problema e por ter pavimentado grande parte do caminho pelo qual andei nessa jornada.

Ao doutorando *Guilherme Magalhães Petinardi* pela amizade, companheirismo e sanidade em dias difíceis no ambiente de trabalho, e por ser um dos maiores responsáveis por me tirar de casa e conhecer pessoas e lugares durante esse período em Itajubá.

Ao aluno de iniciação científica *Pedro Miguel Neto Silveira* por ter trabalhado comigo durante todo o desenvolvimento desse trabalho e auxiliado no que foi possível, cobrindo minhas falhas e por ter se tornado um excelente amigo em minha vida.

Aos membros do Grupo de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (GDMaF), por tornar o ambiente de trabalho mais leve e agradável todos os dias.

## EPÍGRAFE

“Não adentre a boa noite apenas com ternura,  
A velhice queima e clama ao cair do dia,  
Fúria, fúria contra a luz que já não fulgura.  
Embora os sábios, no fim da vida, saibam que é a treva que perdura,  
Pois suas palavras não mais capturam a centelha tardia.  
Não adentre a boa noite apenas com ternura,  
Fúria, fúria contra a luz que já não fulgura...”  
**Dylan Thomas**

## RESUMO

Na busca por energia limpa e sustentável, materiais termoelétricos vêm sendo estudados e aprimorados, sendo a manganita de cálcio,  $\text{CaMnO}_3$  (CMO), um dos materiais mais proeminentes. Neste contexto, foi realizado o estudo sobre a produção de cerâmicas de  $\text{CaMnO}_3$  em diferentes atmosferas com o intuito de otimizar suas propriedades termoelétricas. Pós de CMO foram sintetizados por meio da reação em estado sólido (RES) e da rota química, método de Pechini modificado (QUI). Atmosferas redutoras e oxidantes (ar,  $\text{O}_2$  ou 10 %  $\text{H}_2/\text{N}_2$ ) foram usadas durante as etapas de preparação das amostras, calcinação e sinterização. Investigou-se a influência da rota de síntese, modificando os tempos de calcinação e sinterização (3, 6, 12 e 24 h), avaliando suas influências nas fases formadas, bem como nas propriedades das cerâmicas produzidas. A partir da análise térmica diferencial, realizada em diferentes atmosferas, a temperatura de 800 °C foi identificada como a de cristalização da fase CMO, porém resultou em excessivas fases secundárias indesejáveis. Por isso, lotes de pós foram calcinados a 1000 °C durante 3 ou 24 h, nas diferentes atmosferas. Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS) foi utilizada para a avaliação da morfologia, da microanálise química e da granulometria das partículas obtidas nas sínteses RES e QUI. Análises de Difração de Raios X (DRX), associadas ao refinamento de Rietveld, foram empregadas para quantificar as fases formadas. Medições de coeficiente Seebeck e condutividades térmica e elétrica, em função da temperatura, foram realizadas para se caracterizar as propriedades termoelétricas e calcular os valores de Figura de Mérito (zT), obtidos para cada condição estudada. Observou-se pouca variação entre as fases e respectivas quantidades geradas, sob as atmosferas de  $\text{O}_2$  e ar, porém, o uso da atmosfera de  $\text{H}_2/\text{N}_2$ , na sinterização, resultou em completa redução do CMO, não formando, portanto, a fase de interesse. A calcinação a 1000 °C (ao ar ou  $\text{O}_2$ ) favoreceu a formação da fase CMO, especialmente para os pós RES, que apresentaram frações mássicas da fase de interesse entre 78 % e 100 %, enquanto para os pós QUI, a fração de CMO formada variou entre 60 % e 70 %. Os pós calcinados a 1000 °C foram relevantes na formação da microestrutura das cerâmicas sinterizadas, pois as quantidades da fase CMO nos pós interferiram no processo de densificação e de crescimento de grãos, enquanto o uso dos pós calcinados a 800 °C gerou cerâmicas com as menores densidades relativas (64,1%). As cerâmicas sinterizadas em  $\text{H}_2/\text{N}_2$  se mostraram eletricamente muito resistivas, já as cerâmicas sinterizadas em oxigênio apresentaram os maiores valores de condutividade elétrica (4117 S/m), e maiores zT's (0,08) dentre as amostras produzidas. As cerâmicas de CMO, obtidas pela rota QUI, apresentaram baixíssima condutividade elétrica em relação às produzidas por RES, e, portanto, obtiveram os menores zT's, ainda que tenham apresentado os desejáveis e baixos valores de condutividade térmica (1,42 W/mK) comparativamente aos valores de obtidos para as cerâmicas de CMO RES (4,02 W/mK).

Palavras-chave:  $\text{CaMnO}_3$ . Fases secundárias. Pechini modificado. Reação de estado sólido. Atmosfera de calcinação, termoelétrico.

## ABSTRACT

In the pursuit of clean and sustainable energy, In the quest for clean and sustainable energy, thermoelectric materials have been extensively studied and improved, with calcium manganite,  $\text{CaMnO}_3$  (CMO), being one of the most relevant materials. In this context, a study was conducted on the production of  $\text{CaMnO}_3$  ceramics in different atmospheres to optimize their thermoelectric properties. CMO powders were synthesized using solid-state reaction (SSR) and the modified Pechini chemical method (QUI). Reducing and oxidizing atmospheres (air,  $\text{O}_2$ , or 10%  $\text{H}_2/\text{N}_2$ ) were used during the sample preparation stages, calcination, and sintering. The influence of the synthesis route was investigated by modifying the calcination and sintering times (3, 6, 12, and 24 hours), evaluating their effects on the formed phases as well as the properties of the produced ceramics. Differential thermal analysis conducted in different atmospheres identified 800 °C as the crystallization temperature of the CMO phase, but it resulted in excessive undesirable secondary phases. Therefore, batches of powders were calcined at 1000 °C for 3 or 24 hours in different atmospheres. Scanning electron microscopy (SEM/EDS) observations were carried out to evaluate the morphology, chemical microanalysis, and particle size distribution of the particles obtained in SSR and QUI syntheses. X-ray diffraction (XRD) analysis, coupled with Rietveld refinement, was used to quantify the formed phases. Measurements of the Seebeck coefficient and thermal and electrical conductivities as a function of temperature were performed to characterize the thermoelectric properties and calculate the Figure of Merit ( $zT$ ) values for each studied condition. Little variation was observed between the phases and their respective amounts under  $\text{O}_2$  and air atmospheres; however, using the  $\text{H}_2/\text{N}_2$  atmosphere during sintering resulted in the complete reduction of CMO, thus not forming the desired phase. Calcination at 1000 °C (in air or  $\text{O}_2$ ) favored the formation of the CMO phase, especially for SSR powders, which presented mass fractions of the desired phase between 78% and 100%, while for QUI powders, the CMO phase fraction ranged between 60% and 70%. The powders calcined at 1000 °C were relevant in forming the microstructure of the sintered ceramics, as the quantities of the CMO phase in the powders influenced the densification and grain growth processes, whereas using powders calcined at 800 °C resulted in ceramics with the lowest relative densities (64.1%). Ceramics sintered in  $\text{H}_2/\text{N}_2$  were found to be highly electrically resistive, whereas ceramics sintered in oxygen exhibited the highest electrical conductivity values (4117 S/m) and the highest  $zT$  values (0.08) among the produced samples. CMO ceramics obtained by the QUI route presented very low electrical conductivity compared to those produced by SSR, and therefore, achieved the lowest  $zT$  values, even though they exhibited the desirable low thermal conductivity values (1.42 W/mK) compared to those obtained for SSR CMO ceramics (4.02 W/mK).

**Keywords:**  $\text{CaMnO}_3$ . Secondary Phases. Modified Pechini method. Solid-state reaction. Calcination/sintering atmospheres.

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1. Matriz energética mundial apresentada em termos percentuais.....  | 1  |
| Figura 2. Representação esquemática de um dispositivo (ou módulo) termoelétrico de junção p-n.....  | 5  |
| Figura 3. Interdependência entre propriedades termoelétricas e efeito na Figura de Mérito .....   | 7  |
| Figura 4. Estado doador (A) e estado aceitador (B), representados na estrutura de bandas de um material semiconductor extrínseco.....   | 11 |
| Figura 5. Estrutura cristalina do CMO, em que o sítio A é ocupado por íons de cálcio e sítio B ocupado por íons de manganês, envolto por um octaedro de oxigênio.....                       | 12 |
| Figura 6. Coeficiente de Seebeck para CMO estequiométrico é reduzido em função da variação de temperatura, em que (a) representa a configuração em zig-zag e (b) a configuração linear..... | 16 |
| Figura 7. Figura de Mérito para CMO estequiométrico e reduzido em função da temperatura, em que (a) representa a configuração em zig-zag e (b) a configuração linear.....                   | 17 |
| Figura 8. Fluxograma do procedimento experimental do presente trabalho.....   | 19 |
| Figura 9. ATD/ATG dos pós produzidos por rota química.....  | 28 |
| Figura 10. ATD/ATG dos pós sintetizados por reação de estado sólido (RES).....  | 29 |
| Figura 11. Variação linear (A) e derivada da variação linear pelo tempo (B) no comprimento das amostras produzidas a partir de pós calcinados ao ar, conforme aumento de temperatura.....   | 31 |
| Figura 12. Variação linear (A) e derivada da variação linear pelo tempo (B) no comprimento das amostras calcinadas em oxigênio conforme aumento de temperatura.....                         | 32 |
| Figura 13. Variação linear (A) e derivada da variação linear pelo tempo (B) no comprimento das amostras obtidas de pós calcinados em hidrogênio conforme aumento de temperatura....         | 32 |
| Figura 14. Isotermas das amostras calcinadas ao ar.....   | 34 |
| Figura 15. Isotermas das amostras calcinadas em oxigênio.....   | 35 |
| Figura 16. Isoterma das amostras calcinadas em atmosfera de hidrogênio.....   | 35 |
| Figura 17. Difratogramas dos pós RES e QUI pré-calcinados a 550 °C em ar atmosférico (PCSar; PCQar), oxigênio (PCSO; PCQO), ou hidrogênio (PCSH; PCQH).....                                 | 36 |



|  |    |
|--|----|
| Figura 18. Histograma da fração mássica das fases formadas em pós RES e QUI pré-calcinados a 550 °C em ar atmosférico (PCSar; PCQar), oxigênio (PCSO; PCQO), ou hidrogênio (PCSH; PCQH)..... | 37 |
| Figura 19. Difratoograma dos pós QUI após a calcinação a 800 °C em ar atmosférico (Qar800), oxigênio (QO800) ou hidrogênio (QH800).....  | 38 |
| Figura 20. Histograma da fração mássica das fases formadas em pós QUI após a calcinação a 800 °C em ar atmosférico (Qar800), oxigênio (QO800) ou hidrogênio (QH800).....                     | 39 |
| Figura 21. Difratoograma dos pós RES após a calcinação a 800 °C em ar atmosférico (Sar800), oxigênio (SO800) ou hidrogênio (SH800). ....   | 40 |
| Figura 22. Histograma da fração mássica das fases formadas em pós RES após a calcinação a 800 °C em ar atmosférico (Sar800), oxigênio (SO800) ou hidrogênio (SH800). ....                    | 40 |
| Figura 23. Difratoograma dos pós QUI após calcinação a 1000 °C em ar atmosférico (Qar1000), oxigênio (QO1000) ou hidrogênio (QH1000).....  | 41 |
| Figura 24. Histograma da fração mássica das fases em pós QUI após a calcinação a 1000 °C em ar atmosférico (Qar1000), oxigênio (QO1000) ou hidrogênio (QH1000). ....                         | 42 |
| Figura 25. Difratoograma dos pós RES após calcinação a 1000 °C em ar atmosférico (Sar1000), oxigênio (SO1000) ou hidrogênio (SH1000). ....   | 42 |
| Figura 26. Histograma da fração mássica de das fases em pós RES após a calcinação a 1000 °C em ar atmosférico (Sar1000), oxigênio (SO1000) ou hidrogênio (SH1000). ....                      | 43 |
| Figura 27. Histograma com as frações mássicas das fases obtidas após o processo de calcinação para todas as condições do estudo. ....  | 45 |
| Figura 28. Gráfico de ortorrombicidade dos pós calcinados em 800 °C. ....  | 47 |
| Figura 29. Gráfico de ortorrombicidades dos pós calcinados em 1000 °C.....   | 48 |
| Figura 30. Gráfico evolução do tamanho de cristalito dos pós calcinados em 800 °C conforme tempo de calcinação.....  | 49 |
| Figura 31. Gráfico evolução do tamanho de cristalito dos pós calcinados em 1000 °C conforme tempo de calcinação.....   | 50 |
| Figura 32. Difratoogramas das pastilhas Q800 sinterizadas na mesma atmosfera de calcinação (ar atmosférico, oxigênio ou hidrogênio). ....  | 51 |
| Figura 33. Difratoogramas das pastilhas S800 sinterizadas na mesma atmosfera de calcinação (ar atmosférico, oxigênio ou hidrogênio).....   | 52 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 34. Difratomogramas das pastilhas Q1000 sinterizadas na mesma atmosfera de calcinação (ar atmosférico, oxigênio ou hidrogênio). .....                    | 52 |
| Figura 35. Difratomogramas das pastilhas S1000 sinterizadas na mesma atmosfera de calcinação (ar atmosférico, oxigênio ou hidrogênio). .....                    | 53 |
| Figura 36. Histograma com as frações mássicas das fases obtidas após o processo de sinterização para todas as condições do estudo. ....                         | 54 |
| Figura 37. Gráficos de ortorrombicidade das pastilhas RES e QUI sinterizadas em função do tempo de calcinação do pó de origem da pastilha. ....                 | 56 |
| Figura 38. Gráficos de tamanho de cristalito obtido para as pastilhas RES e QUI sinterizadas. ....  | 56 |
| Figura 39. Micrografias das partículas após a calcinação das amostras de pós 3Sar800 (A), 24Sar800 (B), 3SO800 (C), 24SO800 (D), 3SH800 (E) e 24SH800 (F) ..... | 58 |
| Figura 40. Micrografias das partículas após a calcinação das amostras 3Qar800 (A), 24Qar800 (B), 3QO800 (C), 24QO800 (D), 3QH800 (E) e 24QH800 (F) .....        | 59 |
| Figura 41. Micrografias das partículas após a calcinação das amostras 3Sar1000 (A), 24Sar1000 (B), 3SO1000 (C), 24SO1000 (D), 3SH1000 (E) e 24SH1000 (F).....   | 61 |
| Figura 42. Micrografias das partículas após a calcinação das amostras 3Qar1000 (A), 24Qar1000 (B), 3QO1000 (C), 24QO1000 (D), 3QH1000 (E) e 24QH1000 (F). ....  | 62 |
| Figura 43. Histograma dos décis obtidos a partir dos diâmetros médios de partículas de CMO calcinado a 1000 °C. ....  | 63 |
| Figura 44. Micrografias das pastilhas de CMO após sinterização das amostras 3Sar800 (A), 24Sar800 (B), 3SO800 (C), 24SO800 (D). ....                            | 65 |
| Figura 45. Micrografias das pastilhas de CMO após sinterização das amostras 3Qar800 (A), 24Qar800 (B), 3QO800 (C), 24QO800 (D). ....                            | 66 |
| Figura 46. Micrografias das pastilhas de CMO após sinterização das amostras 3Sar1000 (A), 24Sar1000 (B), 3SO1000 (C), 24SO1000 (D). ....                        | 66 |
| Figura 47. Micrografias das pastilhas de CMO após sinterização das amostras 3Qar1000 (A), 24Qar1000 (B), 3QO1000 (C), 24QO1000 (D). ....                        | 67 |
| Figura 48. Histograma dos décis obtidos a partir dos diâmetros equivalentes médios dos grãos de CMO. ....   | 67 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 49. Micrografia de uma pastilha calcinada e sinterizada em hidrogênio (amostra 24QH).<br>.....   | 68 |
| Figura 50. Gráfico de linhas representando relação entre fração mássica de CMO no pó calcinado com densidade aparente da pastilha sinterizada. ....   | 70 |
| Figura 51. Gráfico de densidades aparentes relativas e porosidades aparentes das amostras sinterizadas. ....  | 71 |
| Figura 52. Gráfico de coeficientes Seebeck pela temperatura para amostras calcinadas em 800 °C. ....  | 72 |
| Figura 53. Gráfico de coeficientes Seebeck pela temperatura para amostras calcinadas em 1000 °C. ....   | 72 |
| Figura 54. Gráfico de condutividade elétrica pela temperatura para amostras RES 800 e QUI 800. ....   | 74 |
| Figura 55. Gráfico de condutividade elétrica pela temperatura para amostras calcinadas em 1000 °C. ....   | 75 |
| Figura 56. Gráfico comparativo entre porosidade total, tamanho de grão, fração mássica de CMO e condutividade elétrica. ....  | 77 |
| Figura 57. Linearização das condutividades elétricas de pastilhas sinterizadas de CMO calcinado a 800 °C, para os mecanismos de NNH (gráficos da esquerda) e VRH (gráficos da direita). ....  | 78 |
| Figura 58. Linearização das condutividades elétricas de pastilhas sinterizadas de CMO calcinado a 1000 °C, para os mecanismos de NNH (gráficos da esquerda) e VRH (gráficos da direita). .... | 79 |
| Figura 59. Condutividades térmicas em função da temperatura para amostras RES800 e QUI800. ....   | 81 |
| Figura 60. Gráfico de condutividades térmicas pela temperatura para amostras RES1000 e QUI1000. ....  | 82 |
| Figura 61. Gráfico comparativo entre porosidade total, distribuição de tamanho de grão, fração mássica de CMO e condutividade térmica. ....   | 83 |
| Figura 62. Contribuinte eletrônica na condutividade térmica das amostras de CMO sinterizadas, RES800, RES1000, QUI800 e QUI1000. ....   | 84 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 63. Regressão múltipla exponencial e linear das propriedades termoelétricas em função das variáveis do CMO. .... | 85 |
| Figura 64. Curvas de $zT$ em função da temperatura. ....  | 86 |
| Figura 65. Gráfico de radar das propriedades termoelétricas das amostras QUI calcinadas a 800 °C. ....                  | 87 |
| Figura 66. Gráfico de radar das propriedades termoelétricas das amostras QUI calcinadas a 1000 °C. ....                 | 87 |
| Figura 67. Gráfico de radar das propriedades termoelétricas das amostras RES calcinadas a 800 °C. ....                  | 88 |
| Figura 68. Gráfico de radar das propriedades termoelétricas das amostras RES calcinadas a 1000 °C. ....                 | 88 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1. Classificação de materiais termoelétricos e suas respectivas temperaturas de uso. ...   | 4  |
| Tabela 2. Parâmetros de calcinação investigados e respectiva nomenclatura. ....   | 21 |
| Tabela 3. Temperaturas de maior taxa de retração definidas a partir dos ensaios de dilatométrica. ....  | 33 |
| Tabela 4. Parâmetros de rede, volume da célula unitária ( $V_c$ ), ortorrombicidade ( $O_r$ ) e tamanho médio de cristalito ( $\tau$ ) para a fase CMO nos pós calcinados. .... | 46 |
| Tabela 5. Parâmetros de rede, volume da célula unitária, ortorrombicidade e tamanho médio de cristalito para a fase CMO nas pastilhas sinterizadas. ....                        | 55 |
| Tabela 6. Densidades e porosidades das amostras a verde e sinterizadas. ....  | 69 |
| Tabela 7. Energias de ativação calculadas para o mecanismo NNH de condução nas cerâmicas sinterizadas de CMO. ....  | 80 |

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

|                      |   |
|----------------------|---|
| RES                  | Reação de estado sólido                                       |
| ATD                  | Análise térmica diferencial                                   |
| ATG                  | Análise termogravimétrica                                     |
| $\theta$             | Ângulo de difração de raios X                                 |
| $q$                  | Carga dos portadores de carga                                 |
| $S$                  | Coefficiente Seebeck  |
| $\sigma$             | Condutividade elétrica  |
| $\kappa$             | Condutividade térmica   |
| CNPq                 | Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico |
| $k_B$                | Constante de Boltzmann  |
| $\kappa_l$           | Contribuinte de rede da condutividade térmica                 |
| $\kappa_e$           | Contribuinte eletrônica da condutividade térmica              |
| $\kappa_r$           | Contribuinte por radiação da condutividade térmica            |
| CAPES                | Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior   |
| DRX                  | Difratometria de raios X                                      |
| $\alpha$             | Difusividade térmica  |
| EDS                  | Espectroscopia de energia dispersiva                          |
| $zT$                 | Figura de Mérito  |
| FAPEMIG              | Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais       |
| VRH                  | <i>Hopping</i> de alcance variável                            |
| NNH                  | <i>Hopping</i> de vizinhos próximos                           |
| $E$                  | Intensidade do campo elétrico                                 |
| $\beta$              | Largura a meia altura do pico do difratograma de raios X      |
| $l$                  | Livre caminho médio   |
| CMO                  | Manganita de cálcio ( $\text{CaMnO}_3$ )                      |
| MEV                  | Microscopia eletrônica de varredura                           |
| $\nu$                | Mobilidade dos portadores de carga                            |
| $N_A$                | Número de Avogrado  |
| $n_a$                | Número de íons na célula unitária                             |
| $N_L$                | Número de Lorentz   |
| $n$                  | Número de portadores de carga                                 |
| $[\text{BO}_6]^{8-}$ | Octaedro de coordenação da estrutura do tipo perovskita       |
| $\rho$               | Resistividade elétrica  |
| $d(L/L_0)$           | Retração do material  |
| $\text{CaO-MnO}_x$   | Sistema óxido de cálcio-óxido de manganês                     |
| $\tau$               | Tamanho médio de cristalito                                   |
| $(d(L/L_0))(1/dT)$   | Taxa de retração do material                                  |

|           |   |
|-----------|---|
| T         | Temperatura                                   |
| $T_f$     | Temperatura na extremidade fria do material   |
| $T_q$     | Temperatura na extremidade quente do material |
| UNIFAL-MG | Universidade Federal de Alfenas               |
| UNIFEI    | Universidade Federal de Itajubá               |
| $V_C$     | Volume da célula unitária                     |

## SUMÁRIO

|   |      |
|---|------|
| DEDICATÓRIA.....  | ii   |
| AGRADECIMENTOS .....  | iii  |
| EPIGRAFE .....  | iv   |
| RESUMO .....  | v    |
| ABSTRACT .....  | vi   |
| LISTA DE FIGURAS .....  | vii  |
| LISTA DE TABELAS .....  | xii  |
| LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS .....  | xiii |
| 1. INTRODUÇÃO .....   | 1    |
| 2. REFERENCIAL TEÓRICO .....  | 3    |
| 2.1 Materiais e dispositivos termoelétricos .....   | 3    |
| 2.2 Interdependência entre propriedades como controladora da eficiência termoelétrica ..... | 5    |
| 2.2.1 Efeito Seebeck.....   | 7    |
| 2.2.2 Propriedades térmicas de materiais cerâmicos.....                                     | 8    |
| 2.2.3 Propriedades elétricas de materiais cerâmicos .....                                   | 9    |
| 2.2.3.1 Manganita de Cálcio – CMO (CaMnO <sub>3</sub> ).....                                | 11   |
| 2.3 Produção da manganita de cálcio (CaMnO <sub>3</sub> ) .....                             | 13   |
| 2.3.1 Rotas de síntese .....  | 13   |
| 2.3.2 Influência da atmosfera nas propriedades termoelétricas .....                         | 15   |
| 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....   | 18   |
| 3.1 Síntese por reação de estado sólido .....   | 19   |
| 3.2 Síntese por rota química .....  | 20   |
| 3.3 Análise térmica diferencial e análise termogravimétrica .....                           | 20   |
| 3.4 Calcinação dos pós cerâmicos .....  | 20   |
| 3.5 Prensagem das pastilhas cerâmicas .....   | 22   |
| 3.6 Dilatometria .....  | 22   |
| 3.7 Sinterização .....  | 22   |
| 3.8 Difractometria de raios X.....  | 23   |

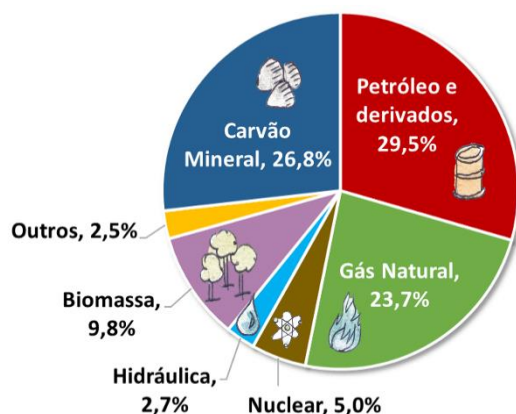


|   |     |
|---|-----|
| 3.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....                  | 24  |
| 3.10 Densidades e porosidades das amostras sinterizadas .....       | 24  |
| 3.11 Coeficiente Seebeck .....                                      | 25  |
| 3.12 Condutividade elétrica.....                                    | 25  |
| 3.13 Condutividade térmica.....                                     | 26  |
| 3.14 Avaliação estatística das variáveis e zT .....                 | 27  |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....                                    | 28  |
| 4.1 Análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/ATG) ..... | 28  |
| 4.2 Resultados de análises de dilatométrica .....                   | 31  |
| 4.3 Difratométrica de raios X (DRX).....                            | 36  |
| 4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....                  | 57  |
| 4.4.1 Micrografias dos pós calcinados. ....                         | 57  |
| 4.4.2 Micrografias das pastilhas sinterizadas .....                 | 64  |
| 4.5 Densidades e porosidades.....                                   | 69  |
| 4.6 Coeficiente Seebeck .....                                       | 71  |
| 4.7 Condutividade elétrica.....                                     | 74  |
| 4.8 Condutividade térmica.....                                      | 80  |
| 4.9 Figura de Mérito e correlações entre propriedades .....         | 84  |
| 5. CONCLUSÕES.....  | 90  |
| 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....                           | 92  |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....                                    | 93  |
| APÊNDICE .....  | 105 |

## 1. INTRODUÇÃO

Conforme avança o crescimento populacional e o desenvolvimento de novas tecnologias, é inevitável o aumento da demanda mundial por energia, que em grande parte ainda é baseada na queima de combustíveis fósseis [1], de acordo com dados de 2020, publicados pela EPE-Empresa de Pesquisa Energética (Figura 1). Essa realidade impacta no aumento na emissão de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) na atmosfera, com consequentes mudanças climáticas e efeitos no ecossistema [2,3]. Uma alternativa para se reduzir o consumo de combustíveis fósseis é a ampliação do uso de métodos de geração de energia elétrica baseados no reaproveitamento da energia térmica disponível nos diversos sistemas térmicos de baixa temperatura (400 °C-800 °C). Neste contexto, destaca-se a utilização de materiais termoelétricos, capazes de converter a energia térmica em energia elétrica a partir do efeito Seebeck [4,5]. Para essa aplicação, é desejável que o material seja mecânica e quimicamente resistente a altas temperaturas e a ambientes oxidantes [6].

Figura 1. Matriz energética mundial apresentada em termos percentuais.



Fonte: [1]

Desta forma, óxidos metálicos, como o CaMnO<sub>3</sub> (ou CMO), são materiais promissores [7], pois se destacam pelo alto potencial de conversão termoelétrica [8], bem como por apresentar outras propriedades interessantes, como magnéticas [9], eletrônicas [8] e catalíticas [10]. Além disso, o CMO é um material ecologicamente atrativo, apresentando estabilidade química em altas temperaturas, baixa toxicidade e pode ser produzido de forma relativamente barata e simples [8].

O CaMnO<sub>3</sub> é uma cerâmica com comportamento semicondutor do tipo-n que pertence à família de óxidos com estrutura cristalina do tipo perovskita (ABO<sub>3</sub>), em que o sítio A é

ocupado pelo íon de metal alcalino-terroso,  $\text{Ca}^{2+}$ , enquanto o sítio B é ocupado pelo cátion de metal de transição,  $\text{Mn}^{3+}$  (ou  $\text{Mn}^{4+}$  - estados de valência mista) [11]. As características-chave que contribuem para o potencial termoelétrico do CMO são seus estados de valência mista, que, associados à sua estrutura eletrônica, geram um material com uma combinação única e desejável de altos valores de coeficiente Seebeck e condutividade elétrica e baixa condutividade térmica [12].

A coexistência de íons  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$  na estrutura do CMO e a formação de uma distorção do tipo Jahn-Teller ocasionam a formação de *polarons*, responsáveis pelo principal mecanismo de condução elétrica do material [12]. Assim, a relação entre as quantidades de  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$  é afetada pela deficiência de oxigênio na estrutura cristalina do CMO, uma vez que, o aumento da concentração de vacâncias de oxigênio favorece uma maior concentração de íons  $\text{Mn}^{3+}$ . Essa relação  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  pode ser ajustada quimicamente utilizando diferentes metodologias de produção das cerâmicas, viabilizando o controle das propriedades do CMO.

Além disso, pesquisas sugerem que a presença de fases secundárias nesse material, bem como as quantidades formadas, depende da rota de obtenção do material [13]. Porém, ainda que haja estudos avaliando a influência de fases secundárias nas propriedades da manganita de cálcio, há controvérsias sobre o fato da presença da fase marokita, em alguns casos, propiciar aumento das propriedades termoelétricas [14].

Atualmente, não há estudos que correlacionem a utilização de atmosferas oxidantes e redutoras na calcinação e sinterização do CMO, com a formação de fases secundárias e as consequentes influências nas propriedades termoelétricas deste material. Assim, esta pesquisa teve como objetivo utilizar diferentes rotas de síntese (método Pechini modificado e reação de estado sólido), bem como atmosferas redutora ou oxidante para a obtenção de cerâmicas de  $\text{CaMnO}_3$ , visando investigar e otimizar os efeitos dessas condições de síntese e processamento nas propriedades termoelétricas do material.

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Materiais e dispositivos termoeletricos

Materiais termoeletricos são materiais capazes de converter a energia térmica em energia elétrica ou vice-versa. Esses fenômenos são baseados no efeito Seebeck, descoberto em 1821 [15], e no efeito Peltier, descoberto em 1834 [16]. Dando continuidade ao estudo de materiais termoeletricos, em 1909 [17], Edmund Altenkirch propôs e calculou a chamada Figura de Mérito (ZT), que indica a eficiência energética de um dispositivo termoeletrico. Posteriormente, em 1950 [18], Abram Ioffe reportou as propriedades termoeletricas em semicondutores e introduziu o conceito de Figura de Mérito para o material termoeletrico (zT) [19], capaz de atribuir-lhe um valor que o qualifica para a utilização como termoeletrico, abrindo novas possibilidades de aplicações para estes materiais.

Atualmente existe uma ampla gama de materiais termoeletricos que podem ser orgânicos [20–22], híbridos orgânicos-inorgânicos [23,24] e inorgânicos [25–27]. Subdivisões e exemplos de materiais e temperaturas de uso estão exibidos na Tabela 1. Dentre eles é apresentado o material termoeletrico estudado nesse trabalho, o  $\text{CaMnO}_3$ . Comparado a outros materiais, o  $\text{CaMnO}_3$  apresenta vantagens como elevados valores de coeficiente Seebeck ( $\sim 350 \mu\text{V/K}$ , a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [28], alta estabilidade química e resistência à oxidação [29]. Tais propriedades são observadas justamente, na faixa de temperatura (100 a 1400 K) de trabalho de sistemas térmicos, nos quais não se pode utilizar outros sistemas de geração de energia, atribuindo a este material um potencial de aplicação para o aproveitamento de calor desperdiçado.

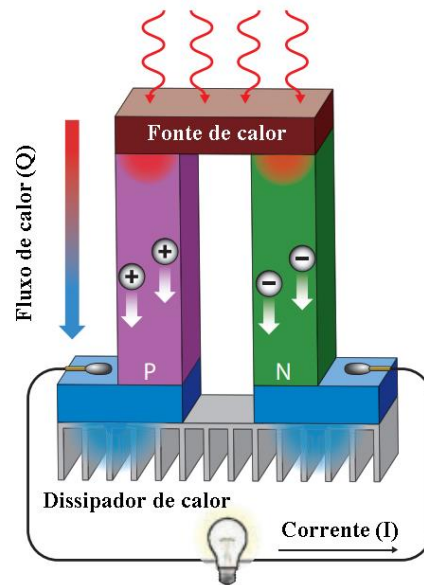
Dispositivos termoeletricos são, usualmente, construídos com materiais semicondutores. Nesses dispositivos, dois materiais semicondutores diferentes, um do tipo-p e um do tipo-n, são ligados eletricamente em série e termicamente em paralelo, como apresentado na Figura 2 [30]. O dispositivo é montado em uma configuração tipo sanduíche, de modo que um lado do dispositivo fica em contato com a superfície quente de um sistema térmico, e a outra parte deve permanecer a temperaturas tão menores quanto possível, de modo a impor ao dispositivo o maior gradiente de temperatura. Os dispositivos podem ser empilhados em várias camadas, aumentando sua eficácia [31].

Tabela 1. Classificação de materiais termoelétricos e suas respectivas temperaturas de uso.

|                    |                                       |   |
|--------------------|---------------------------------------|---|
| <b>Orgânicos</b>   |                                       | <b>PEDOT, P3HT, PPy, PA, PVAc, PVDF</b><br><b><i>T<sub>max</sub> ~ Ambiente</i></b>   |
| <b>Híbridos</b>    | <b>Orgânicos-</b>                     |   |
| <b>Inorgânicos</b> | <b>Perovskitas híbridas</b>           | <b>CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnI<sub>3</sub>,</b><br><b><i>T<sub>max</sub> ~ Ambiente</i></b>  |
|                    |                                       | <b>Grupo V - Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub></b><br><b><i>T<sub>max</sub> ~ Ambiente</i></b>   |
|                    | <b>Calcogenetos</b>                   | <b>Grupo IV - PbTe, SnTe</b><br><b><i>T<sub>max</sub> ~ 500 – 900K</i></b>  |
|                    |                                       | <b>Calcogenetos terras raras - La<sub>3</sub>Te<sub>4</sub></b><br><b><i>T<sub>max</sub> ~ 700 – 1300K</i></b>  |
|                    | <b>Compostos grupo III – V</b>        | <b>InAs, GaAs, AlAs, InSb –</b><br><b><i>T<sub>max</sub> ~ 600 – 1200K</i></b>  |
|                    | <b>Perovskitas óxidas</b>             | <b>SrTiO<sub>3</sub>, LaCoO<sub>3</sub>, Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>3</sub>, <b>CaMnO<sub>3</sub>,</b></b><br><b><i>T<sub>max</sub> ~ 100 – 1400K</i></b>  |
|                    |                                       | <b>Si, GeSi - <i>T<sub>max</sub> ~ 600 – 1000K</i></b>  |
|                    | <b>Materiais baseados no grupo IV</b> | <b>FeSi<sub>2</sub> – <i>T<sub>max</sub> ~ Ambiente – 700K</i></b>  |
|                    |                                       | <b>CrSi<sub>2</sub> – <i>T<sub>max</sub> ~ 300K</i></b>   |
|                    |                                       | <b>Mg<sub>2</sub>Si<sub>0,6</sub>Sn<sub>0,4</sub> – <i>T<sub>max</sub> ~ 600 – 900K</i></b>   |
| <b>Inorgânicos</b> | <b>Boretos</b>                        | <b>AlB<sub>2</sub>, AlB<sub>10</sub>, AlB<sub>12</sub>, B<sub>9</sub>C, B<sub>4</sub>C, B<sub>12</sub>C<sub>2</sub>,</b><br><b><i>T<sub>max</sub> ~ 600 – 1800K</i></b>   |
|                    | <b>ligas Half-Heusler (ABX)</b>       | <b>(Ti, Zr, Hf)CoSb ZrPtSn, HfPtSn,</b><br><b><i>T<sub>max</sub> ~ 700 – 950K</i></b>   |
|                    | <b>Skutteruditas</b>                  | <b>Yb<sub>x</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, FeCo<sub>3</sub>Sb<sub>12</sub>, CoSb<sub>3</sub>,</b><br><b>Ce<sub>0,9</sub>Fe<sub>3</sub>CoSb<sub>12</sub>, (La,Ni,Co)<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>,</b><br><b><i>T<sub>max</sub> ~ 600 – 1000K</i></b> |
|                    | <b>Óxidos metálicos</b>               | <b>Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>, Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>x</sub> –</b><br><b><i>T<sub>max</sub> ~ 700 – 1100K</i></b>   |
|                    | <b>Compostos Zintl</b>                | <b>Yb<sub>14</sub>MnSb<sub>11</sub> –</b><br><b><i>T<sub>max</sub> ~ 900K</i></b>   |
|                    | <b>Clatratos (AxByC46-y)</b>          | <b>Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub>, Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Si<sub>30</sub>,</b><br><b><i>T<sub>max</sub> ~ Ambiente – 800K</i></b>   |
|                    | <b>Outros</b>                         | <b>ZnSb<sub>3</sub> - <i>T<sub>max</sub> ~ 600 – 700K</i></b>   |
|                    |                                       | <b>FeSb<sub>2</sub> - <i>T<sub>max</sub> ~ 10K</i></b>  |

Fonte: Adaptado de [32]

Figura 2. Representação esquemática de um dispositivo (ou módulo) termoelétrico de junção p-n.



Fonte: Adaptado de [30]

A eficiência de um dispositivo termoelétrico depende da otimização de propriedades de ambos os semicondutores tipo-p quanto do tipo-n [33]. Desta forma, a escolha dos materiais utilizados é feita com base no valor de  $zT$  de cada material, o que significa avaliar a interdependência entre suas propriedades: coeficiente Seebeck, condutividade térmica e condutividade elétrica, como será detalhado a seguir.

## 2.2 Interdependência entre propriedades como controladora da eficiência termoelétrica

Dispositivos termoelétricos têm a capacidade de transformar calor em eletricidade ou de transportar calor a partir de uma diferença de potencial elétrico para realizar resfriamento, graças aos efeitos Seebeck e Peltier. A eficiência desses processos desempenha um papel fundamental na determinação da utilidade, custo e densidade de potência desses dispositivos. Essa eficiência termoelétrica ( $\eta$ ) é definida pela Eq. (1) [34], e depende da diferença de temperatura em que o dispositivo é acoplado; ou seja, temperatura quente e fria ( $T_q$  e  $T_f$ ), enquanto a Figura de Mérito do dispositivo ( $ZT$ ) é calculada pela Eq. (2) [35], em que  $\kappa$  representa a condutividade térmica,  $S$  é o coeficiente Seebeck,  $\sigma$  a condutividade elétrica e, os subscritos p e n representam os ramos positivos e negativos do dispositivo termoelétrico. Por

sua vez, o potencial de aplicação desses materiais pode ser avaliado a partir da Figura de Mérito do material ( $zT$ ), definida pela Eq. (3) [33].

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_h} \frac{\sqrt{1+ZT}-1}{\sqrt{1+ZT} + \frac{T_c}{T_h}} \quad (1)$$

$$ZT = \frac{(S_p - S_n)^2 T}{\left\{ \left( \frac{\kappa_p}{\sigma_p} \right)^{\frac{1}{2}} + \left( \frac{\kappa_n}{\sigma_n} \right)^{\frac{1}{2}} \right\}^2} \quad (2)$$

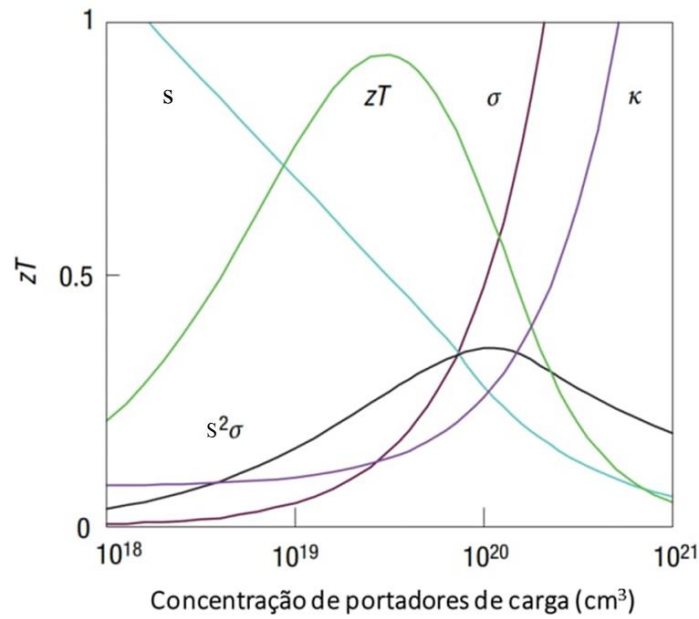
$$zT = \frac{S^2 T \sigma}{\kappa} \quad (3)$$

É importante observar que para alcançar valores de Figura de Mérito mais altos para o dispositivo, é necessário ajustar o  $zT$  dos materiais a fim de obter um alto  $ZT$  médio em toda a faixa de temperatura de interesse [33].

A Figura de Mérito é uma propriedade dependente da temperatura e é derivada de propriedades do material que também dependem da temperatura [34]. Além disso, a Figura de Mérito envolve uma interdependência entre propriedades que são regidas pela concentração de portadores de carga, o que pode ser visualizado na Figura 3, em que  $S$  representa o coeficiente Seebeck.

De forma geral, os materiais termoelétricos são considerados adequados para aplicações comerciais quando  $zT$  se aproxima da unidade. Esse marco é, normalmente, alcançado em baixas temperaturas, por semicondutores do tipo-p contendo metais pesados, dentre os quais os teluretos são os mais comuns [36–38]. Para semicondutores do tipo-n, valores de Figura de Mérito maiores que 1 são, comumente, alcançados por compostos de Si-Ge para temperaturas em torno de 900 °C; no entanto, materiais contendo metais pesados envolvem aspectos negativos quando consideradas as questões ambientais, e por isso, há uma tendência mundial a suprimir esses elementos na construção de dispositivos eletroeletrônicos e desenvolver materiais com menor potencial de agressão ao meio ambiente [39,40].

Figura 3. Interdependência entre propriedades termoelétricas e efeito na Figura de Mérito



Fonte: Adaptado de [35]

### 2.2.1 Efeito Seebeck

O efeito Seebeck consiste em um fenômeno que descreve a geração de uma diferença de potencial elétrico entre duas extremidades de um material quando este é submetido a uma diferença de temperatura [4,41]. Para compreender esse fenômeno pode-se pensar que em um material condutor, como um metal ou um semiconductor, existem portadores de carga (elétrons livres, ou buracos) submetidos a diferentes níveis de agitação térmica mediante um gradiente de temperatura ao longo do material. A região mais quente (junção quente) terá portadores de carga com maior energia cinética, enquanto na região mais fria (junção fria) a energia cinética dos portadores será menor [42–44]. O efeito Seebeck é verificado, portanto, devido à diferença na mobilidade dos portadores de carga nas regiões de baixa e alta temperatura. Essa tendência do deslocamento dos portadores de carga da região quente para a região fria resulta na diferença de potencial elétrico entre as duas junções.

Nesse contexto, o coeficiente de Seebeck ( $S$ ) é uma propriedade intrínseca do material termoelétrico que quantifica a tensão gerada em relação à diferença de temperatura, podendo ser calculado pela Eq. (4).

$$S = - \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (4)$$



Em que  $\Delta V$  é a diferença de potencial elétrico (V) e  $\Delta T$  é a diferença de temperatura (K) entre as extremidades do material.

### 2.2.2 Propriedades térmicas de materiais cerâmicos

A condução térmica é um processo fundamental de transferência de calor em materiais sólidos, extremamente importante na fabricação de dispositivos eletrônicos e construção de materiais termoelétricos eficientes. Nos materiais cerâmicos, esse fenômeno pode ocorrer por meio de três mecanismos distintos: condução por fônons ( $\kappa_l$ ), mobilidade de portadores de carga ( $\kappa_e$ ) e condução por radiação ( $\kappa_r$ ), como pode ser visualizado a partir da Eq. (5) [45].

$$\kappa = \kappa_l + \kappa_e + \kappa_r \quad (5)$$

A condução por fônons é o principal mecanismo de condução térmica em materiais cerâmicos, e se baseia na propagação de energia vibracional na estrutura cristalina do material. Eles podem ser considerados como ondas mecânicas que se propagam através do retículo cristalino e carregam energia térmica [46]. À medida que o material recebe calor, e sua temperatura aumenta, a rede cristalina vibra com maior amplitude e frequência, gerando fônons com mais energia.

Além da condução por fônons, a mobilidade de portadores de carga, como elétrons, também pode contribuir para a condução térmica, embora sua influência em materiais cerâmicos seja geralmente pequena em comparação com a propagação de calor gerada por fônons [46,47]. O terceiro mecanismo de condução térmica é a radiação, observada somente em temperaturas elevadas, e que não é relevante na aplicação termoelétrica, uma vez que ocorre fora da faixa de temperatura de aplicação dos dispositivos termoelétricos.

Desse modo, a condutividade térmica total ( $\kappa$ ) de um material cerâmico pode ser descrita como a soma das contribuições dos fônons ( $\kappa_l$ ) e dos portadores de carga eletrônicos ( $\kappa_e$ ). A Lei de Wiedemann-Franz, proposta por Gustav Wiedemann e Rudolph Franz, em 1853, estabelece uma relação entre a contribuinte eletrônica da condutividade térmica e a condutividade elétrica de um material, afirmando que a contribuição eletrônica para ambas as condutividades é proporcional à temperatura, segundo a Eq. (6), em que L é o número de Lorentz. O número de Lorentz é igual a  $2,44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$  para a maioria dos metais, nos quais os portadores de carga se comportam como elétrons livres; porém, para materiais que não possuem essa característica, como semicondutores não degenerados (que não apresentam comportamento metálico), há um

desvio nessa constante. Dessa forma, uma aproximação do número de Lorentz pode ser calculada a partir da Eq. (7), que leva em conta o coeficiente Seebeck do material [48].

$$\kappa_e = \sigma LT \quad (6)$$

$$L = 1,5 + \exp\left[-\frac{|S|}{116}\right] \quad (7)$$

A Lei de Wiedemann-Franz é, especialmente, relevante para metais, para os quais a contribuição eletrônica na condutividade térmica é muito significativa. A condutividade térmica de um material cerâmico, por outro lado, é mais afetada pela contribuinte de vibração de rede, diminuindo à medida que a temperatura aumenta. Isso ocorre devido ao aumento do número de fônons e ao conseqüente aumento de espalhamentos causados por colisões ocorridas entre eles. Esse fenômeno é conhecido como *umklapp* ou *flipping over* [46].

A presença de impurezas ou dopantes também afetam a condutividade térmica, reduzindo o livre caminho médio dos fônons. No entanto, à medida que a temperatura aumenta, o efeito dessas impurezas se torna menos pronunciado, uma vez que, a dimensão do livre caminho médio se aproxima da distância interplanar da estrutura cristalina do material [46,47].

A porosidade, tamanho de grão e presença de fases secundárias também são fatores críticos que influenciam a condutividade térmica das cerâmicas [49–51]. Quanto maior a fração de poros em um material cerâmico, menor será sua condutividade térmica, uma vez que, o ar é um isolante térmico eficiente. Além disso, os poros reduzem o livre caminho médio dos fônons através da matriz cerâmica, de forma que, quando um fônon se depara com um poro, pode haver reflexão ou espalhamento, reduzindo a eficiência da condução térmica [46,47]

Para otimizar o desempenho de materiais cerâmicos em diversas aplicações, é essencial compreender como esses fatores afetam a condução térmica. Isso envolve não apenas a quantidade de poros, mas também sua distribuição, forma e orientação dentro da matriz cerâmica [46,47]. Em termos de propriedades termoelétricas o propósito da compreensão destes aspectos é obter cerâmicas isolantes térmicas.

### 2.2.3 Propriedades elétricas de materiais cerâmicos

A condutividade elétrica ( $\sigma$ ) em materiais cerâmicos é determinada pelo número e pela mobilidade dos portadores de carga. Esses portadores podem ser elétrons, buracos eletrônicos

ou íons. A mobilidade desses portadores é determinante para a condutividade elétrica e é afetada por mecanismos de espalhamento, como interações elétron-fônon e elétron-elétron [46].

O espalhamento do tipo elétron-fônon é o mecanismo predominante na maioria dos materiais cerâmicos. À medida que a temperatura aumenta, a quantidade de fônons também aumenta, gerando uma maior taxa de espalhamento decorrente da interação elétron-fônon, reduzindo a mobilidade dos elétrons e, portanto, a condutividade elétrica diminui. O mecanismo de espalhamento devido à interação elétron-elétron também ocasiona a redução do livre caminho médio dos portadores de carga, resultante de colisões entre eles. No entanto, esse mecanismo tem uma influência significativamente menor na mobilidade dos portadores quando comparado ao espalhamento elétron-fônon [46].

Além desses mecanismos, a temperatura exerce uma influência significativa na condutividade elétrica dos materiais cerâmicos. Em isolantes e semicondutores, à medida que a temperatura aumenta, a condutividade elétrica também aumenta. Isso ocorre porque o aumento da temperatura promove a excitação de portadores de carga para as bandas de condução, superando a barreira energética da banda *gap* [46,52].

É importante observar que a estrutura de bandas eletrônicas é um fator determinante das propriedades elétricas dos materiais cerâmicos. Materiais com uma banda *gap* larga são geralmente isolantes, enquanto materiais semicondutores têm uma banda *gap* mais estreita [53].

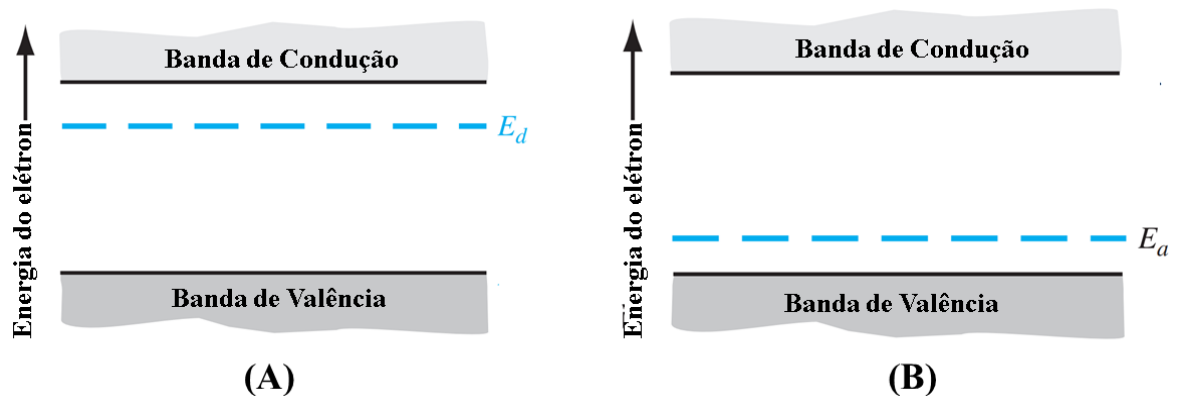
Materiais cerâmicos semicondutores podem ser categorizados como intrínsecos, extrínsecos ou não-estequiométricos. Em materiais extrínsecos, impurezas ou dopantes introduzem níveis de energia adicionais na estrutura de bandas, levando ao surgimento de portadores de carga majoritários, seja elétrons ou buracos. Já os materiais não-estequiométricos têm defeitos eletrônicos resultantes de mudanças na estequiometria do cristal, que também adicionam níveis intermediários na estrutura de bandas, contribuindo para um aumento da condutividade elétrica [46,52,53].

No semicondutor tipo-n, o átomo (ou íon) adicionado à estrutura possui elétrons de valência, chamados elétrons doadores. Estados de energia, chamados doadores, se estabelecem próximos e abaixo do nível de energia da banda de condução. Neste caso, a energia necessária para que haja o salto desse elétron, presentes no nível doador, para a banda de condução é bem menor que o potencial de energia da banda *gap*. Nesse contexto, há um estado de energia discreto, chamado estado doador ( $E_d$ ), representado na Figura 4 (A) [52].

Para semicondutores tipo-p, o átomo (ou íon) adicionado à estrutura cristalina deixa uma ligação incompleta, gerando um nível de energia disponível para ser preenchido. Para que

um elétron ocupe essa posição, este deve assumir um estado de energia mais elevado que os elétrons de valência, porém ainda insuficiente para ocupar a banda de condução. Dessa forma, quando um elétron ocupa essa posição, é gerado um buraco na posição do elétron de valência, criando um estado discreto de energia na banda *gap*, chamado de estado aceitador ( $E_a$ ), apresentado na Figura 4 (B) [52].

Figura 4. Estado doador (A) e estado aceitador (B), representados na estrutura de bandas de um material semiconductor extrínseco.

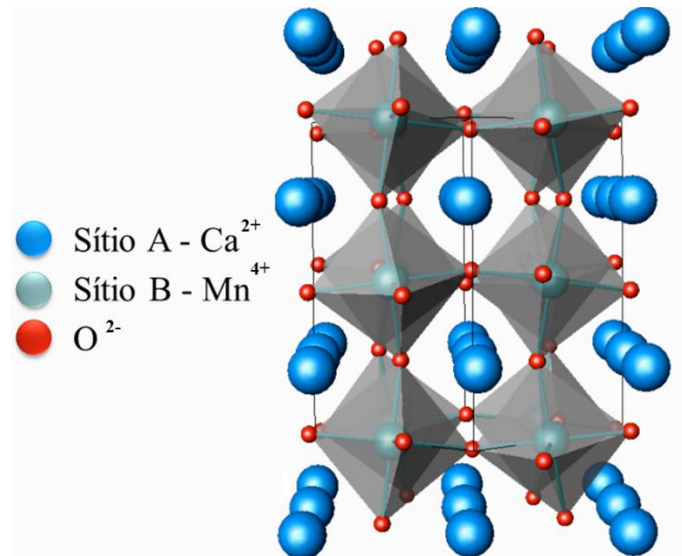


Fonte: Adaptado de [52]

### 2.2.3.1 Manganita de Cálcio – CMO ( $\text{CaMnO}_3$ )

As manganitas de cálcio ( $\text{CaMnO}_3$  ou CMO) são semicondutores tipo-n com uma estrutura cristalina característica do tipo perovskita, representada pela fórmula geral  $\text{ABO}_3$ , gerando uma matriz tridimensional de octaedros  $[\text{BO}_6]^{6-}$  de vértices compartilhados, o que pode ser visualizado na Figura 5. Nessa estrutura, o sítio A é ocupado por íons de  $\text{Ca}^{2+}$ , que podem ser substituídos por dopantes do tipo metais alcalinos, metais alcalino-terrosos ou terras-raras, enquanto o sítio B é preenchido por íons de  $\text{Mn}^{4+}$  (ou  $\text{Mn}^{3+}$ ) podendo ser substituídos por metais de transição com orbitais 3d, 4d ou 5d incompletos. Para as manganitas, a estrutura cristalina, geralmente, é ortorrômbica à temperatura ambiente, com octaedros de oxigênio distorcidos [11].

Figura 5. Estrutura cristalina do CMO, em que o sítio A é ocupado por íons de cálcio e sítio B ocupado por íons de manganês, envolto por um octaedro de oxigênio.



Fonte: Adaptado de [54]

As estruturas perovskitas, como a observada para o  $\text{CaMnO}_3$ , têm suas propriedades elétricas influenciadas por sua estrutura eletrônica decorrente da inclinação dos octaedros de íons de oxigênio. Em função da distorção destes octaedros há a sobreposição dos orbitais d (sítio B) e 2p (do oxigênio), a qual pode resultar na redução da energia de banda *gap* do material. Conseqüentemente, essa característica estrutural conhecida como distorção Jahn-Teller promove maior interação elétron-íons vizinhos, ocasionando o mecanismo de *small polarons hopping* por saltos de alcance variável (VRH) ou de vizinhos próximos (NNH), que envolvem a migração de elétrons de um estado de energia localizado para outro [55]. Um dos parâmetros que definem qual mecanismo de *hopping* ocorrerá é a energia transferida por meio dos fônons, em que para energias suficientemente altas, o mecanismo que é favorecido é o NNH, enquanto para baixas energias, o mecanismo predominante é o VRH [56].

A localização de portadores nas manganitas pode ocorrer por três mecanismos. Em primeiro lugar, pode resultar de um forte acoplamento elétron-fônon, que é influenciado por distorções Jahn-Teller, distorções do tipo "respiração" devido às diferentes valências dos íons  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ . Além disso, a localização pode ser causada pela variação de potencial de Coulomb quando íons trivalentes de terras raras e íons divalentes de metais alcalinos estão presentes na rede, o que ocorre principalmente devido a dopagens no sítio A. Outra forma de localização é a magnética, na qual os portadores ficam retidos em regiões localmente ferromagnéticas quando a ordem ferrimagnética global não é perfeitamente colinear. Adicionalmente, em amostras

policristalinas, os contornos de grãos também desempenham o papel de barreiras potenciais, contribuindo para a localização dos portadores. Para o primeiro caso, o portador é localizado como *small polaron* com escala aproximada de 2 Å, ou um comprimento de ligação Mn-O. Para o segundo caso e para a interação magnética, o portador na rede têm uma interação mais fraca, e por essa razão, podem estar agrupados em um *wavepacket*, ou seja, um modelo de um elétron localizado que combina características de onda e partícula do elétron. Segundo o modelo, esse *wavepacket* é construído a partir do agrupamento de ondas que viajam na mesma direção, espaçadas em intervalos regulares, centradas em um ponto X do espaço [57], abrangendo várias distâncias da rede. Nesse caso, o *wavepacket* pode ser chamado, segundo Coey, Viret, e Ranno [58], de *large spin polaron*, e o mecanismo de condução esperado é o VRH [12,58].

## 2.3 Produção da manganita de cálcio (CaMnO<sub>3</sub>)

### 2.3.1 Rotas de síntese

A síntese da manganita de cálcio (CaMnO<sub>3</sub>) pode ser realizada por diferentes métodos, sendo sua escolha dependente das propriedades desejadas para o material e das condições experimentais disponíveis. Dentre os métodos mais comuns para a síntese estão a reação de estado sólido [59,60], coprecipitação [60,61], método sol-gel [62,63] e variadas rotas químicas [64–66].

Jorge et al [67] compararam as propriedades elétricas e estruturais de cerâmicas de CaMnO<sub>3</sub> produzidas por reação de estado sólido e por rota de citratos, uma rota química. Nesse trabalho, a síntese por reação de estado sólido consistiu na homogeneização em moinho de bolas da mistura dos precursores CaCO<sub>3</sub> e MnO<sub>2</sub> em proporções estequiométricas, seguido da calcinação a 1000 °C, ao ar, por 12 h e posteriormente, a 1100 °C, ao ar, durante 198 h. Já para a rota química, CaCO<sub>3</sub> e Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O foram solubilizados em solução de ácido nítrico e posterior adição de ácido cítrico seguido do aquecimento em 100 °C até a formação de um gel viscoso, com posterior autoignição em banho de areia. O pó formado foi aquecido até 600 °C por 6 h, ao ar, e posteriormente, a 900 °C por 72 h, em ar. Ambas as rotas produziram exclusivamente CMO, sem fases secundárias presentes.

No entanto, em seu estudo, o CMO produzido por reação de estado sólido apresentou vacâncias de oxigênio em sua estrutura (CaMnO<sub>2,95</sub>), diferente do obtido para a rota química (CaMnO<sub>3</sub>). Essa diferença fez com que houvesse maior ortorrômbicidade estrutural para as amostras produzidas pelo método de reação de estado sólido em relação à rota química, uma

vez que, a maior concentração de  $Mn^{3+}$  gera maior distorção na estrutura cristalina do CMO. Em relação à morfologia de partículas, a rota química produziu partículas com menor diâmetro médio e maior homogeneidade química, comparativamente às produzidas por reação de estado sólido. Isso ocasionou menores temperaturas e tempos de calcinação dos pós obtidos por meio da rota química. Em relação às propriedades elétricas, as amostras preparadas a partir da rota química apresentaram maiores condutividades, em baixas temperaturas ( $<600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), quando comparadas às amostras preparadas por reação de estado sólido. Por outro lado, abaixo de  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , amostras produzidas por rota química apresentaram baixa variação de condutividade elétrica em função da temperatura, enquanto amostras de estado sólido apresentaram alta variação.

Corroborando com esse estudo, Löhnert, Stelter e Töpfer [60], compararam três diferentes rotas químicas (coprecipitação, rota de citratos e *spray drying*) com reação de estado sólido na produção de pós cerâmicos de CMO dopados com gadolínio ( $Ca_{0.96}Gd_{0.04}MnO_3$ ). Para investigar as formações de fases em diferentes temperaturas, os pós foram calcinados em  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Para estudar a influência do tempo de calcinação no crescimento de partículas, os pós foram calcinados a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 0,5 h; 1 h e 2 h. Para calcinações feitas a  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o pó resultante da síntese por coprecipitação ( $CaMn(CO_3)_2$ ) sofreu decomposição formando as fases  $Ca_2Mn_3O_8$  e  $CaCO_3$ . Já os pós produzidos por *spray drying* e pela rota de citratos se decompõe em  $CaCO_3$  e  $Mn_3O_4$  em  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Acima de  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , para todos os pós, foram observadas a presença das fases  $Ca_2Mn_3O_8$  e  $Ca_2MnO_4$ , e o início da formação da fase CMO para os pós produzidos por *spray drying*. Todas as fases secundárias, nesse caso, foram completamente convertidas em CMO a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Segundo os autores, é possível alcançar a completa formação do CMO em  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  com longos tempos de calcinação, ou com temperaturas mais altas ( $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e tempos de calcinação reduzidos. Por outro lado, os pós produzidos por reação de estado sólido formam a fase CMO a temperaturas de calcinação mais altas ( $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), com baixas quantidades de  $CaMn_2O_4$ , devido à necessidade de maior energia térmica para permitir que difusões de longo alcance superem os maiores tamanhos de partículas produzidas por reação de estado sólido. Nesse trabalho, os pesquisadores obtiveram maiores valores de Figura de Mérito, microestruturas mais homogêneas, com distribuição de tamanho de partículas mais estreitas, e maior densidade para as cerâmicas produzidas a partir das rotas químicas em relação às produzidas a partir de reação de estado sólido.

Assim, a partir da avaliação dos resultados encontrados na literatura abordada, o método de reação em estado sólido se apresenta como desvantajoso por necessitar de maior temperatura

de calcinação para a formação da fase  $\text{CaMnO}_3$ , e baixa eficiência na introdução de dopante na rede, resultando em inhomogeneidade química. Todavia, é o método mais barato e mais facilmente adaptável à realidade da produção industrial, sendo, por esta razão, tema de constantes estudos na busca de otimizá-lo, tornando-o atrativo para o setor industrial. Dessa forma, é importante buscar alternativas para aperfeiçoar esse método e melhorar as propriedades das cerâmicas produzidas, sendo a utilização de atmosferas uma possibilidade promissora.

### **2.3.2 Influência da atmosfera nas propriedades termoelétricas**

Avaliando os desvios de estequiometria e mudanças estruturais geradas por tratamentos térmicos em atmosfera de nitrogênio dados a cerâmicas de  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ , Heuer et al. [68] reportaram a modificação de uma estrutura romboédrica para uma estrutura ortorrômbica. Essa modificação é explicada pela redução no desvio de estequiometria ( $\delta \approx 0$ ), com aumento na concentração de  $\text{Mn}^{3+}$  devido ao tratamento em atmosfera não oxidante, resultando em distorções de Jahn-Teller.

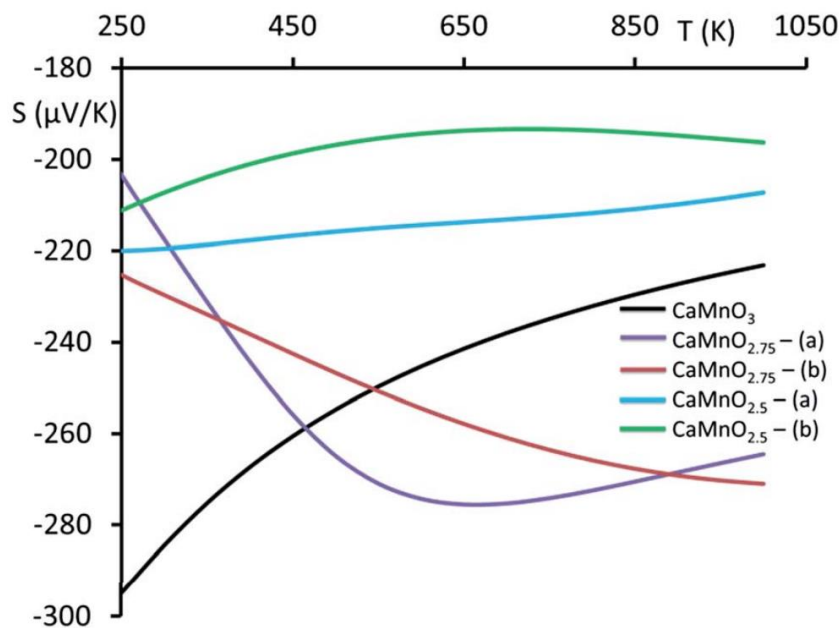
Mary et al. [62] avaliaram os efeitos da calcinação em atmosfera de oxigênio e ao ar, em temperaturas entre  $800\text{ }^\circ\text{C}$  e  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , nas propriedades de cerâmicas de  $\text{CaMnO}_3$  sintetizadas pelo método sol-gel. Nesse trabalho, amostras calcinadas ao ar apresentaram maiores concentrações de vacâncias de oxigênio e de íons  $\text{Mn}^{3+}$  na estrutura cristalina, e aparecimento de maior quantidade de fases em relação às amostras produzidas utilizando oxigênio. Isso porque, ao realizar a calcinação com atmosfera de oxigênio, há uma recuperação do oxigênio da estrutura vindo da atmosfera em altas temperaturas. Segundo os autores, a deficiência de oxigênio na estrutura das amostras calcinadas ao ar gera drástica redução no coeficiente Seebeck.

Molinari et al. [8] estudaram por meio de cálculos de primeiros princípios com diferentes arranjos de vacâncias de oxigênio, possíveis efeitos da redução parcial da  $\text{CaMnO}_3$  em  $\text{CaMnO}_{2,75}$  e  $\text{CaMnO}_{2,5}$ . Foi observada uma expansão volumétrica na célula unitária de 2,63% para o  $\text{CaMnO}_{2,75}$  com vacâncias em arranjo de zig-zag e 1,93% para o arranjo linear, enquanto para o  $\text{CaMnO}_{2,5}$  foi observada uma expansão volumétrica de 6,7%, evidenciando a tendência de expansão volumétrica conforme ocorre a criação de vacâncias de oxigênio. Ao observar o comportamento do coeficiente Seebeck dos diferentes compostos, foi possível observar mudanças de comportamento em função da variação de temperatura, como pode ser observado na Figura 6. Por meio desse estudo foi possível comprovar um maior coeficiente



Seebeck absoluto para o CMO estequiométrico em baixas temperaturas, o qual é reduzido conforme aumenta-se a temperatura. Ao observar o comportamento do composto  $\text{CaMnO}_{2.75}$  com configuração zig-zag, foi possível identificar uma mudança de tendência na variação do coeficiente Seebeck, próximo de  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , o que também foi identificado experimentalmente por Mary et al. [62]. O  $\text{CaMnO}_{2.5}$ , por sua vez, apresentou o menor valor absoluto de coeficiente de Seebeck e baixa variação em função do aumento de temperatura. Dessa forma, é possível concluir que para a obtenção de um alto coeficiente Seebeck, em baixas temperaturas, é recomendável evitar o aparecimento de vacâncias de oxigênio, o que pode ser realizado utilizando-se atmosferas oxidantes na produção destes materiais. Para a obtenção de altos valores, em módulo, de coeficiente Seebeck, em altas temperaturas, pode ser interessante um desvio parcial da estequiometria, que talvez possa ser obtido por meio de um controle da pressão parcial de oxigênio na atmosfera de calcinação.

Figura 6. Coeficiente de Seebeck para CMO estequiométrico é reduzido em função da variação de temperatura, em que (a) representa a configuração em zig-zag e (b) a configuração linear.

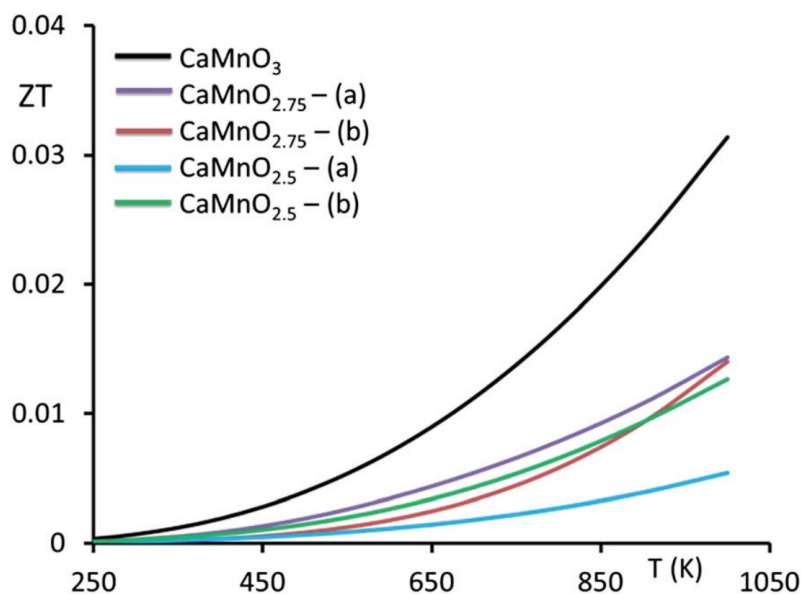


Fonte: [8]

Por outro lado, ao calcular a Figura de Mérito para esses sistemas, levando em conta a condutividade térmica, a condição estequiométrica apresentou o maior valor de  $zT$ , independente da temperatura, como pode ser observado na Figura 7. Esses resultados se mostram distantes da realidade, uma vez que, esses cálculos não levam em consideração a

presença de defeitos na microestrutura, que alteram de maneira relevante a condutividade térmica.

Figura 7. Figura de Mérito para CMO estequiométrico e reduzido em função da temperatura, em que (a) representa a configuração em zig-zag e (b) a configuração linear.



Fonte: [8]

Torres [69] avaliou a influência de atmosferas oxidantes e redutoras na sinterização de cerâmicas de CMO dopadas com lantânio e produzidas por rota química. Como resultado, obteve a menor condutividade térmica para a amostra sinterizada em atmosfera redutora (H<sub>2</sub>), seguido da sinterizada em atmosfera oxidante (O<sub>2</sub>) e, por fim, sinterizada ao ar. Segundo a autora, esse fenômeno ocorre, pois, vacâncias de oxigênio criadas devido à atmosfera redutora atuam como agentes de espalhamento de fônons, reduzindo o livre caminho médio. O coeficiente Seebeck, por sua vez, não sofreu variação com a alteração da atmosfera de sinterização. Ainda assim, os maiores valores de Figura de Mérito foram obtidos para as amostras sinterizadas em atmosferas redutoras.

Dessa forma, devido à escassez de literatura a respeito da utilização de atmosferas redutoras e oxidantes na calcinação e acompanhamento das fases formadas devido às atmosferas utilizadas, tem-se uma forte justificativa para o estudo proposto e desenvolvimento desta pesquisa.

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

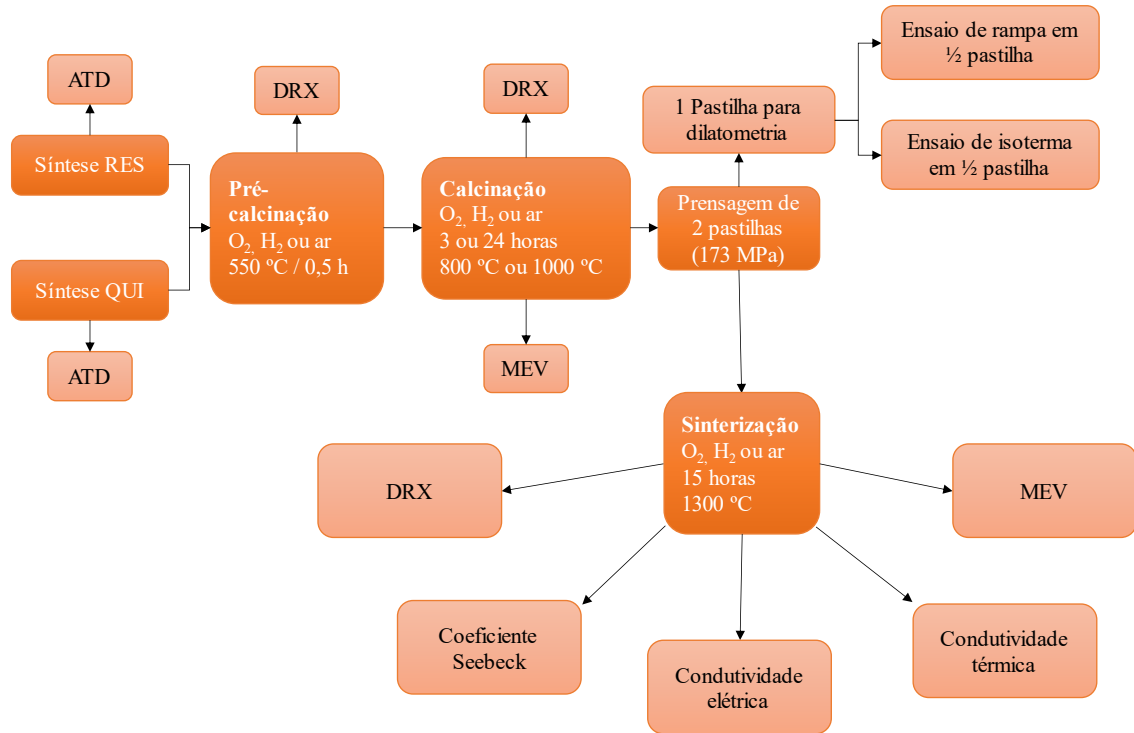
Pós cerâmicos de manganita de cálcio,  $\text{CaMnO}_3$ , foram produzidos a partir da reação de estado sólido (RES) e por uma rota química (QUI), aqui denominado método Pechini modificado, o qual foi desenvolvido pelo Grupo de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (GDMaF) [69]. Os pós sintetizados foram calcinados em diferentes atmosferas: ar, oxigênio ou hidrogênio (9,991 % mol $\text{H}_2$ /mol $\text{N}_2$ ) pelos tempos de 3, 6, 12 e 24 h.

Para facilitar a identificação das amostras de pós, adotou-se um sistema de identificação seguindo o padrão TRAC. Neste caso, “T” denota o tempo de calcinação em horas, “R” representa a rota de síntese, sendo “S” atribuído para reação de estado sólido e “Q” para a rota química, “A” denota a atmosfera utilizada na calcinação (“O” para oxigênio, “H” para hidrogênio e “ar” para ar atmosférico), e “C” denota a temperatura de calcinação em °C. Dessa forma, “3QH800” representa uma amostra de pó produzida por rota química (método de *Pechini* modificado), calcinada por 3 h, em atmosfera de hidrogênio, a 800 °C. Para garantir a homogeneidade química dos pós obtidos por ambas as rotas e visando acompanhar a evolução das fases formadas, os pós foram pré-calcinados e, para essas amostras adotou-se a nomenclatura em que o termo “PC” foi inserido.

Uma vez que as amostras calcinadas em 3 e 24 h apresentaram, segundo resultados dos difratogramas de raios X, os resultados extremos de concentração da fase CMO entre as condições, e as amostras de 6 e 12 h resultados intermediários, optou-se por continuar o estudo somente com as amostras de 3 e 24 h, uma vez que já seriam suficientes para indicar o efeito das atmosferas, temperatura de calcinação e rota de síntese nas propriedades do material formado. Os resultados envolvendo as amostras calcinadas por 6 e 12 h estão apresentados no APÊNDICE, Figura A.

A Figura 8 apresenta um fluxograma do procedimento experimental descrito a seguir, a ser utilizado como guia para melhor compreensão da metodologia utilizada no presente trabalho.

Figura 8. Fluxograma do procedimento experimental do presente trabalho.



Fonte: Autor

### 3.1 Síntese por reação de estado sólido

Para a síntese dos pós de  $\text{CaMnO}_3$  por reação de estado sólido (RES), foram pesados os precursores  $\text{MnO}$  (99%, Sigma Aldrich) e  $\text{CaCO}_3$  (99%, Impex) em balança analítica, atendendo à estequiometria 1:1 em mol. Os precursores foram colocados em um frasco de polipropileno contendo meios de moagem de zircônia, com proporção de 2,42% de massa de pó por massa de meios de moagem. O conteúdo do frasco foi coberto com água de osmose reversa e foi levado ao moinho de bolas por 3,5 h, sem a utilização de outros aditivos.

A mistura foi, posteriormente, retirada do frasco, transferida para um prato revestido com filme plástico e levada à estufa, na qual permaneceu por 24 h a 70 °C. Após a secagem, o pó resultante foi desaglomerado em um almofariz de porcelana e armazenado.

### 3.2 Síntese por rota química

Para a síntese por rota química, foram utilizados e pesados os mesmos precursores apresentados no Tópico 3.1. O  $\text{CaCO}_3$  foi solubilizado em solução de ácido cítrico [2,5 M] ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , Dinâmica, 99%), enquanto o  $\text{MnO}$  foi solubilizado em solução de ácido nítrico [6,0 M] ( $\text{HNO}_3$  Synth, 65%) com agitação magnética em uma chapa térmica a 70 °C. Após a completa solubilização dos precursores, a solução de  $\text{CaCO}_3$  foi adicionada à solução de  $\text{MnO}$  em único béquer, mantendo-se a agitação e temperatura de 70 °C para a homogeneização da solução. Após ter adquirido uma coloração champanhe, a solução foi transferida para um prato recoberto com papel filme e levada à estufa por 24 h, a 70 °C. Depois de seca, a mistura foi desaglomerada em almofariz de porcelana e armazenada.

### 3.3 Análise térmica diferencial e análise termogravimétrica

Os pós obtidos a partir das duas rotas de síntese foram submetidos à análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG) a fim de identificar eventos térmicos associados a processos de formação, transformação de fases e evaporação de voláteis.

Para a realização das análises, foi utilizado o equipamento STA-449 F3 da marca *Netzsch*, com taxa de aquecimento de 10 °C/min para aquecer as misturas a partir da temperatura ambiente até 1000 °C, nas diferentes atmosferas: ar atmosférico, oxigênio e hidrogênio (9,991 % mol $\text{H}_2$ /mol $\text{N}_2$ ). Dessa forma, foi possível definir os parâmetros de calcinação para cada pó obtido a partir das distintas rotas e atmosferas.

### 3.4 Calcinação dos pós cerâmicos

Trabalhos anteriores realizados no GDMaF [69] mostraram que a realização da pré-calcinação dos pós a 550 °C durante 0,5 h, agregava aos pós de CMO expressiva homogeneidade química e de fases. Em especial, para a síntese química, há uma expansão do material no forno devido à evaporação dos voláteis, de forma que, uma etapa de queima intermediária que favoreça uma nova homogeneização com almofariz propicia maior área de contato direto entre as partículas para reações posteriores. Desta forma, todos os pós foram pré-calcinados em forno resistivo, projetado e construído pelos professores coordenadores do Grupo de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (GDMaF), a 550 °C/0,5 h, com taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de oxigênio, ar atmosférico, ou hidrogênio, com fluxo de 50 mL/min, e em seguida homogeneizados em almofariz antes da calcinação.

Posteriormente à avaliação dos resultados obtidos nas análises ATD/ATG, a metodologia de calcinação dos pós foi definida, seguindo as condições de calcinação de 800 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Os tempos de patamar de 3 e 24 h foram definidos para avaliar a evolução de formação das fases sob a mesma atmosfera usada na pré-calcinação. Os pós foram calcinados, também, em 1000 °C, a fim de avaliar a influência de uma maior temperatura na evolução das fases, uma vez que, é relatado na literatura que uma maior temperatura pode favorecer a formação de CMO [60]. Dessa forma, a nomenclatura e as respectivas condições de preparação dos pós são exibidas na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros de calcinação investigados e respectiva nomenclatura.

| <b>Nomenclatura da amostra</b> | <b>Tempo de calcinação (h)</b> | <b>Temperatura de calcinação (°C)</b> | <b>Atmosfera de calcinação</b> |
|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|
| <b>3Sar800</b>                 | 3                              | 800                                   | Ar                             |
| <b>24Sar800</b>                | 24                             | 800                                   | Ar                             |
| <b>3SH800</b>                  | 3                              | 800                                   | Hidrogênio                     |
| <b>24SH800</b>                 | 24                             | 800                                   | Hidrogênio                     |
| <b>3SO800</b>                  | 3                              | 800                                   | Oxigênio                       |
| <b>24SO800</b>                 | 24                             | 800                                   | Oxigênio                       |
| <b>3Qar800</b>                 | 3                              | 800                                   | Ar                             |
| <b>24Qar800</b>                | 24                             | 800                                   | Ar                             |
| <b>3QH800</b>                  | 3                              | 800                                   | Hidrogênio                     |
| <b>24QH800</b>                 | 24                             | 800                                   | Hidrogênio                     |
| <b>3QO800</b>                  | 3                              | 800                                   | Oxigênio                       |
| <b>24QO800</b>                 | 24                             | 800                                   | Oxigênio                       |
| <b>3Sar1000</b>                | 3                              | 1000                                  | Ar                             |
| <b>24Sar1000</b>               | 24                             | 1000                                  | Ar                             |
| <b>3SH1000</b>                 | 3                              | 1000                                  | Hidrogênio                     |
| <b>24SH1000</b>                | 24                             | 1000                                  | Hidrogênio                     |
| <b>3SO1000</b>                 | 3                              | 1000                                  | Oxigênio                       |
| <b>24SO1000</b>                | 24                             | 1000                                  | Oxigênio                       |
| <b>3Qar1000</b>                | 3                              | 1000                                  | Ar                             |
| <b>24Qar1000</b>               | 24                             | 1000                                  | Ar                             |
| <b>3QH1000</b>                 | 3                              | 1000                                  | Hidrogênio                     |
| <b>24QH1000</b>                | 24                             | 1000                                  | Hidrogênio                     |
| <b>3QO1000</b>                 | 3                              | 1000                                  | Oxigênio                       |
| <b>24QO1000</b>                | 24                             | 1000                                  | Oxigênio                       |

Fonte: Autor.

### **3.5 Prensagem das pastilhas cerâmicas**

Os pós de CMO foram prensados, uniaxialmente, em formato de pastilhas, sob pressão de 173 MPa, utilizando uma prensa hidráulica manual Marcon, com capacidade de 15 toneladas. Uma matriz cilíndrica de aço, foi usada para obter pastilhas de aproximadamente 12 mm de largura e 2 mm de espessura. Para cada tipo de pó estudado foram prensadas 2 pastilhas. Uma pastilha de cada condição foi cortada ao meio para as análises de dilatométrica, sendo uma das metades destinada para ensaios de rampa térmica e, a outra metade, utilizada para a obtenção das curvas de isoterma, explicadas no tópico a seguir.

### **3.6 Dilatometria**

Análises de dilatométrica foram realizadas no dilatômetro *Netzsch DIL 402PC*, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Como mencionado anteriormente, dois ensaios foram realizados para cada amostra. Metade de uma pastilha foi utilizada para o ensaio em rampa de aquecimento e a outra metade foi usada para o ensaio de isoterma para a obtenção de gráficos de  $dL/dT$  em função da temperatura e  $dL/dT$  em função do tempo, respectivamente. As dilatométricas foram feitas para amostras obtidas para pós RES800 e QUI800

A rampa de aquecimento foi realizada com o intuito de registrar a temperatura em que ocorre a maior taxa de retração da amostra, que, segundo a literatura, corresponde à temperatura na qual os mecanismos de sinterização, relacionados à densificação, são favorecidos e, conseqüentemente, indica a temperatura de sinterização efetiva [56,70]. Nesse ensaio a amostra foi aquecida até 1350 °C e o forno foi desligado. Uma vez que os resultados não refletiram o indicado pela teoria, como será explicado no tópico 3.6, as análises de dilatométrica não foram levadas para as amostras RES1000 e QUI1000.

As análises em condições de isoterma, por sua vez, foram realizadas para identificar o tempo em que a retração da amostra atingisse seus valores máximos, definindo assim, o tempo mínimo de sinterização das amostras. Esse ensaio foi realizado aquecendo a amostra até a temperatura de maior taxa de retração, identificada no ensaio de rampa de aquecimento, e mantendo-a nessa temperatura durante 24 h.

### **3.7 Sinterização**

Os resultados de maior taxa de retração obtidos a partir da análise de dilatométrica não refletiram a temperatura de maior densificação, o que foi observado por meio de testes

experimentais, indo de encontro a trabalhos anteriores realizados no laboratório [56]. Essa disparidade de resultados indica que a máxima taxa de retração nem sempre segue a máxima densificação, de forma que uma temperatura mais alta por longos períodos pode levar a uma maior densificação. Dessa forma, amostras prensadas foram sinterizadas na mesma atmosfera de calcinação (ar atmosférico, oxigênio ou hidrogênio), a 1300 °C por 15 h, temperatura em que, experimentalmente, a densificação das amostras foi mais efetiva.

### 3.8 Difratometria de raios X

Os pós calcinados e pastilhas sinterizadas foram submetidas à análise por difratometria de raios X (DRX), utilizando o equipamento *P'Analytical X'Expert PRO* para a realização da análise estrutural nos pós e pastilhas de CMO obtidos a partir das diferentes rotas de síntese e atmosferas. A análise foi feita utilizando radiação Cu-K $\alpha$  e corrente de 40 mA, com varredura do goniômetro de 10° a 90°, passo de 0,02° e tempo do passo de 2 s. A identificação e a quantificação das fases presentes nos pós e cerâmicas foram realizadas utilizando o aplicativo *X'Pert High Score Plus*. A determinação das frações mássicas, parâmetros de rede e volume de célula unitária das fases foi realizada a partir do método de *Rietveld* [72], com todas os refinamentos se enquadrando no parâmetro *R expected* e *R profile* inferiores a 10. O tamanho médio de cristalito ( $\tau$ ) foi calculado por meio da equação de *Scherrer* [73] segundo a Eq. (8).

$$\tau = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (8)$$

Em que  $\theta$  (em rad) representa metade do ângulo de difração correspondente ao pico mais intenso do difratograma,  $\beta$  a largura a meia altura do referido pico e  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação incidida.

O volume da célula unitária ( $V_c$ ) e os valores de ortorrombicidade ( $Or$ ) foram calculados usando a Eq. (9) [74], em que “a” e “c” representam os parâmetros de rede da fase CMO ao longo das direções x e z, respectivamente.

$$Or = \frac{a-c}{a+c} \quad (9)$$



Além disso, a partir do volume de célula unitária obtida com a análise de DRX, determinou-se a densidade teórica para cada fase cristalina a partir da Eq. (10).

$$DT = \frac{n_a \sum a_i A_i}{V_c N_a} \quad (10)$$

Em que  $DT$  é a densidade teórica em  $\text{g/cm}^3$ ,  $n_a$  é o número de íons presentes na célula unitária,  $a_i$  é a quantidade de cada elemento,  $A_i$  é a massa molar de cada elemento em  $\text{g/mol}$ ,  $V_c$  é o volume da célula unitária em  $\text{cm}^3$  e  $N_a$  é a constante de Avogadro em íons/mol.

### 3.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias dos pós calcinados foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura, modelo Phenom ProX, com um detector de elétrons retroespalhados (BSD). Devido à alta quantidade de fases secundárias encontradas nos pós calcinados a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , como será discutido posteriormente, estas micrografias foram utilizadas para avaliar, principalmente, a presença e distribuição de fases secundárias nas amostras, enquanto as micrografias obtidas para os pós calcinados a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  foram avaliadas com o intuito de se quantificar o tamanho de partículas nas diferentes condições de atmosfera e tempo de calcinação.

Para realizar a avaliação do tamanho e da distribuição do tamanho das partículas, o valor do diâmetro da área circular projetada foi calculado medindo aproximadamente 300 partículas de cada condição de calcinação de pós de CMO em estudo. De maneira semelhante, foram obtidas as micrografias da superfície das pastilhas sinterizadas, e o tamanho de grãos foi calculado a partir de aproximadamente 300 grãos. Esse procedimento foi realizado utilizando o aplicativo *Image J* [71].

Associada à análise de MEV, efetuou-se a microanálise química por meio da técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para mapear a composição química de partículas de diferentes morfologias, bem como a microestrutura das amostras sinterizadas.

### 3.10 Densidades e porosidades das amostras sinterizadas

A partir da Eq. (11) definiu-se a densidade geométrica (DG) das pastilhas à verde e sinterizadas. Para as pastilhas sinterizadas também foi determinada a densidade aparente (DA) baseando-se no princípio de Arquimedes, utilizando a Eq. (12). Também foi calculada a

porosidade aparente (PA) a partir da Eq. (13), porosidade total (PT) pela Eq. (14), e porosidade fechada (PF) utilizando a Eq. (15).

$$DG = \frac{m_s}{V} \quad (11)$$

$$DA = \frac{m_s}{m_u - m_i} \rho \quad (12)$$

$$PA = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \times 100 \quad (13)$$

$$PT = 1 - DG_r \quad (14)$$

$$PF = PT - PA \quad (15)$$

Em que  $m_s$  é a massa seca aferida,  $V$  é o volume geométrico em  $\text{cm}^3$  da pastilha,  $m_u$  é a massa úmida,  $m_i$  é a massa imersa e  $\rho$  é a densidade do líquido utilizado a temperatura em que as medidas de massas foram realizadas. A densidade geométrica relativa (DGr) e a densidade aparente relativa (DAr), por sua vez, foram calculadas a partir da razão entre as correspondentes densidades e a densidade teórica.

### 3.11 Coeficiente Seebeck

Os valores de coeficiente Seebeck, para cada amostra sinterizada, foram obtidos por meio do equipamento SB01-WT Indústria, aquecendo as amostras cerâmicas desde a temperatura ambiente até  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , a uma taxa de aquecimento de  $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , ao ar atmosférico, sob um gradiente de temperatura de  $10\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.12 Condutividade elétrica

Os valores de resistência elétrica para cada amostra sinterizada (formato de discos), foram obtidos utilizando o equipamento SB01-WT Indústria. As medições foram realizadas por meio do método de quatro pontos, aquecendo a amostra desde a temperatura ambiente até  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , com uma taxa de aquecimento de  $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , ao ar. A baixa taxa de aquecimento visa garantir,

justamente, que não haja gradiente de temperatura na amostra, evitando, assim, a interferência do efeito Seebeck sobre a medida de condutividade elétrica.

A linearização dos dados, nos gráficos gerados de  $\sigma$  em função da temperatura, foi realizada para identificar o mecanismo de condução NNH ou VRH que estaria atuando na amostra. Essa linearização foi realizada a partir da Eq. (16) e Eq. (17), que expressam a correlação entre  $\sigma$  e T para o mecanismo NNH e VRH, respectivamente.

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{k_b T}\right) \quad (16)$$

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T^{1/2}} \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right] \quad (17)$$

$\sigma_0$  é o fator pré-exponencial,  $E_a$  é a energia de ativação (eV) e  $k_b$  é a constante de Boltzmann ( $\sim 1,38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ Kg/s}^2 \text{ K}$ ) e  $T_0$  é a temperatura característica (K)[55].

### 3.13 Condutividade térmica

Os valores de difusividade térmica de cada pastilha foram determinados utilizando o equipamento LFA 457–*Netzsch (Laser Flash Apparatus)*, empregando a técnica de laser pulsado, no intervalo de temperatura de 25 a 600 °C. Como preparação para a realização das análises, todas as pastilhas sinterizadas tiveram suas superfícies recobertas com tinta de grafite, com o objetivo de conferir às amostras o comportamento de um corpo negro, garantindo a absorção completa da radiação incidente. Os resultados de difusividade térmica foram registrados em intervalos de 50 °C. Estes valores, combinados com os valores de densidade teórica de cada uma das composições (tópico 3.10) e dos valores de calor específico das amostras, foram calculados os valores de condutividade térmica total, utilizando a Eq. (18).

$$\kappa(T) = \rho(T) \times C_p(T) \times \alpha(T) \quad (18)$$

Em que  $\alpha$  é a difusividade térmica,  $C_p$  é o calor específico a pressão constante e  $\rho$  é a densidade da amostra, todos em função da temperatura.

A propriedade  $C_p$  pode ser determinada por meio de um método de comparação utilizando a análise de flash laser. Para isso, o dispositivo LFA é calibrado usando uma referência com um  $C_p$  conhecido. A amostra é então medida nas mesmas condições (dimensões, revestimento de grafite e programa de temperatura).

Os valores da contribuinte eletrônica da condutividade térmica ( $\kappa_e$ ) foram calculados utilizando as Eq. (6) e (7). A partir da equação (5) calculou-se a contribuinte da condutividade térmica por vibração de rede.

### **3.14 Avaliação estatística das variáveis e zT**

A partir dos resultados das caracterizações termoelétricas, calculou-se o zT de cada amostra a partir da Eq. 3.

Para identificar os parâmetros influentes na condutividade térmica, condutividade elétrica, coeficiente Seebeck e consequentemente no fator de mérito (zT) dos materiais estudados, foi realizada uma análise de regressão múltipla utilizando o aplicativo *Statistica*. A seguir, são descritos os principais passos e critérios adotados nesta análise.

Inicialmente, foram identificadas as variáveis independentes que poderiam potencialmente influenciar as propriedades dependentes (condutividade térmica, condutividade elétrica e coeficiente Seebeck). As variáveis independentes utilizadas foram: tamanho de grão, ortorrombicidade, porosidade aparente, tamanho de cristalito, fração mássica de CMO, rota de síntese, temperatura de calcinação e atmosfera de calcinação e sinterização.

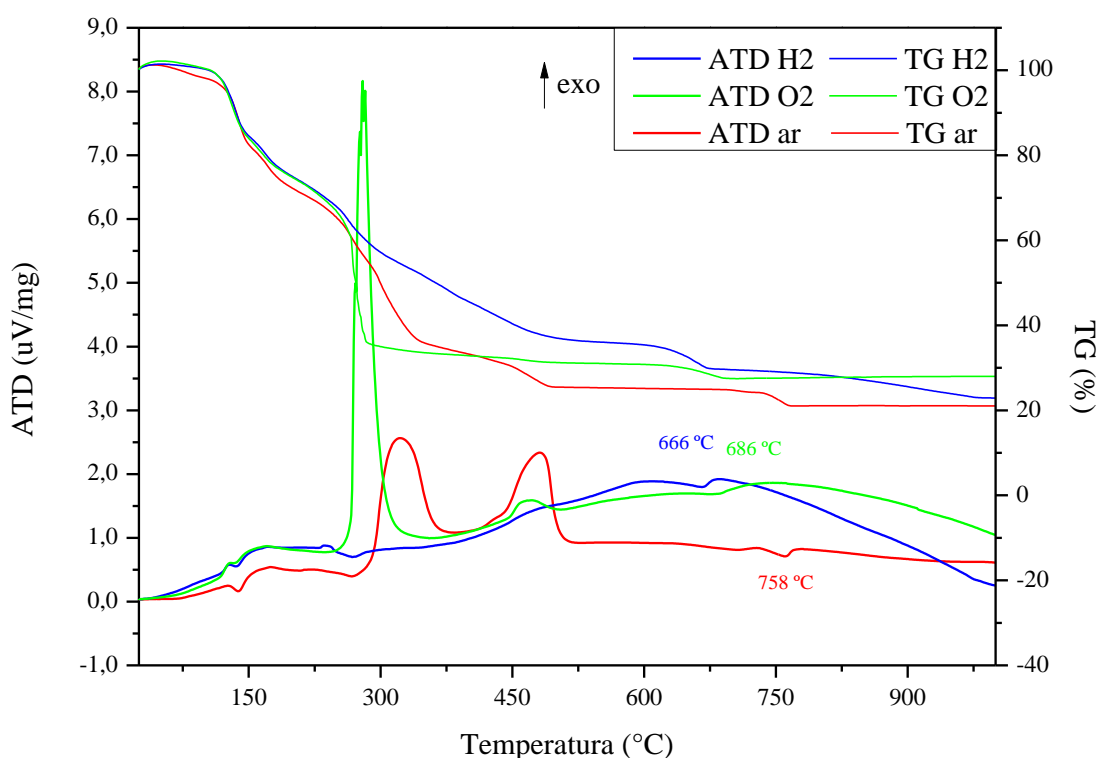
Para determinar a relevância estatística dos parâmetros, foi utilizado o valor p (p-valor). A hipótese nula considerava que o coeficiente de regressão de um dado parâmetro seria igual a zero (ou seja, o parâmetro não teria influência significativa sobre a propriedade dependente). Um parâmetro foi considerado estatisticamente significativo se o p-valor associado ao seu coeficiente de regressão fosse menor que 0,05 (5% de nível de significância).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/ATG)

A Figura 9 mostra os resultados de ATD para os pós de CMO obtidos pela rota química, (QUI) nas diferentes atmosferas investigadas.

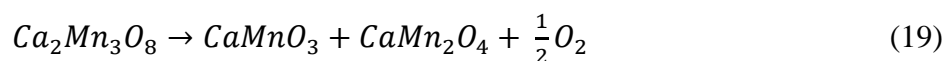
Figura 9. ATD/ATG dos pós produzidos por rota química nas diferentes atmosferas investigadas



Fonte: Autor

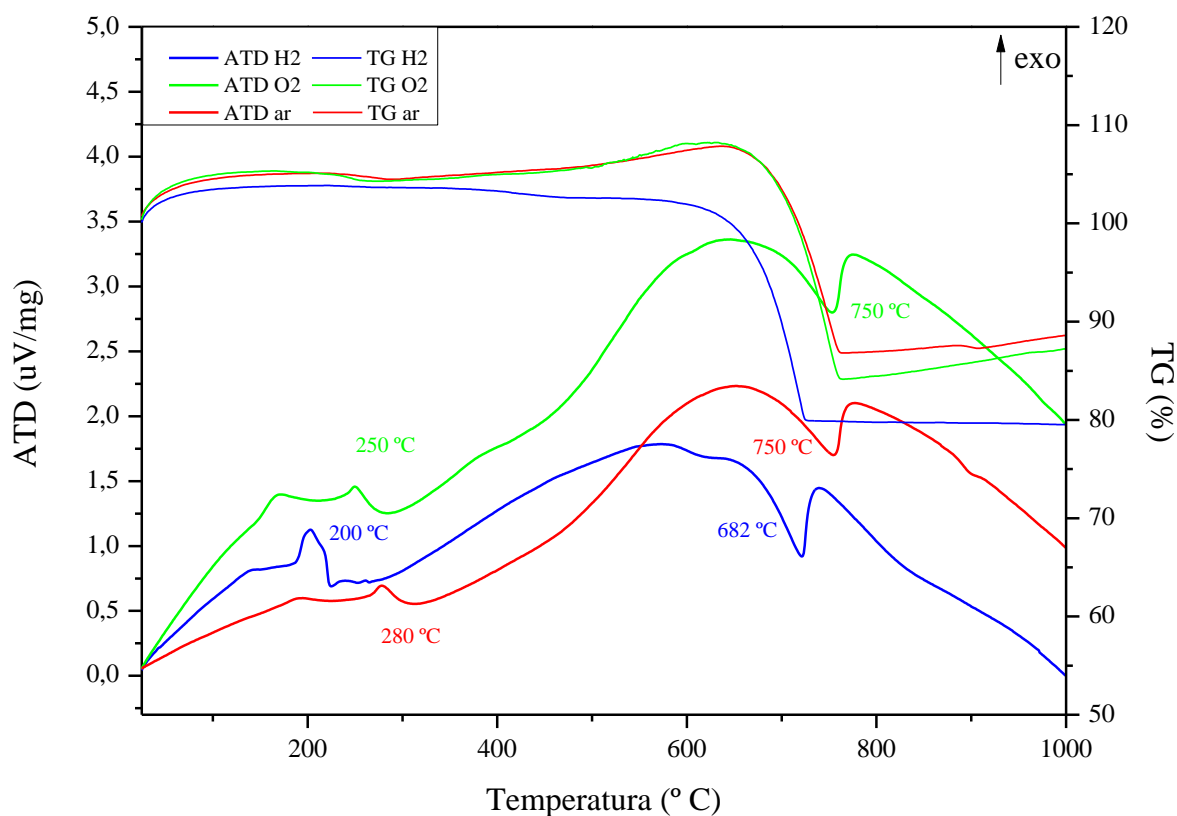
Em todos os cenários, os eventos térmicos iniciais, desde a temperatura ambiente até 236 °C, correspondem ao evento exotérmico de decomposição dos componentes voláteis, ácido cítrico e ácido nítrico [81,82]. Posteriormente, em temperaturas entre 267 °C e 487 °C, é observada a formação da fase Ca<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, como pode ser confirmado pela DRX da pré-calcinação, discutido a seguir. Notavelmente, a formação desta fase mostra a perda de massa mais significativa do material, representando 23 %, 37 % e 53 % da massa total perdida em ar, oxigênio e hidrogênio, respectivamente. Além disso, a decomposição de Ca<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>8</sub> em CMO

e marokita, seguindo a Eq. (19) [83], ocorre a 758 °C ao ar, 686 °C em O<sub>2</sub> e 666 °C em H<sub>2</sub>, temperaturas ligeiramente mais baixas do que as relatadas na literatura (890 °C) [83], em que também foi sugerido que a fase Ca<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>8</sub> é ligeiramente mais estável ao ar do que em atmosferas redutoras, o que também foi observado no presente trabalho, com a necessidade de menores temperaturas para a redução em atmosfera de H<sub>2</sub>.



A Figura 10 apresenta os resultados de ATD para uma alíquota da mistura seca de reagentes, preparados para a síntese (RES), em atmosfera de ar atmosférico, oxigênio ou de hidrogênio.

Figura 10. ATD/ATG dos pós sintetizados por reação de estado sólido (RES) nas diferentes atmosferas investigadas



Fonte: Autor

O evento térmico inicial observado corresponde à formação de  $Mn_3O_4$ , ocorrendo num processo exotérmico a temperaturas de 280 °C em ar atmosférico, 250 °C em  $O_2$  e 200 °C em  $H_2$ . A temperatura em que ocorre esta reação de oxidação difere para partículas pequenas e grandes, como sugerido por [75,76]. Para pequenas partículas de  $MnO$ , a formação de  $Mn_3O_4$  começa a 187 °C com transformação completa a 387 °C. Para grandes partículas de  $MnO$ , a oxidação inicia a temperaturas mais altas (227 °C). Isso poderia ser uma explicação para as temperaturas mais baixas de formação de  $Mn_3O_4$ , sob atmosfera de hidrogênio, uma vez que, o oxigênio poderia estar facilitando o crescimento de partículas pelo aumento da difusão de íons [77], em contrapartida, a atmosfera redutora não favorece este efeito.

Posteriormente, a decomposição do  $CaCO_3$  é bem conhecida por ocorrer de maneira endotérmica entre 600 e 800 °C [78–80]. Claramente pode ser observado que a atmosfera de hidrogênio, que favorece reações de redução, o pico de decomposição do  $CaCO_3$  ocorre a temperaturas mais baixas comparativamente aos pós tratados em atmosfera oxidante. Finalmente, as curvas de ATD revelam a cristalização do CMO a temperaturas próximas de 750 °C, tanto em atmosferas de ar quanto de  $O_2$ , e a 682 °C sob atmosfera de  $H_2$ . Essas temperaturas foram um pouco mais baixas do que as relatadas na literatura, em que a cristalização do CMO é reportada entre 800 e 1150 °C [79]. Essas avaliações também são suportadas pelas análises de DRX para a pré-calcinação (550 °C) e calcinações (800 °C e 1000 °C).

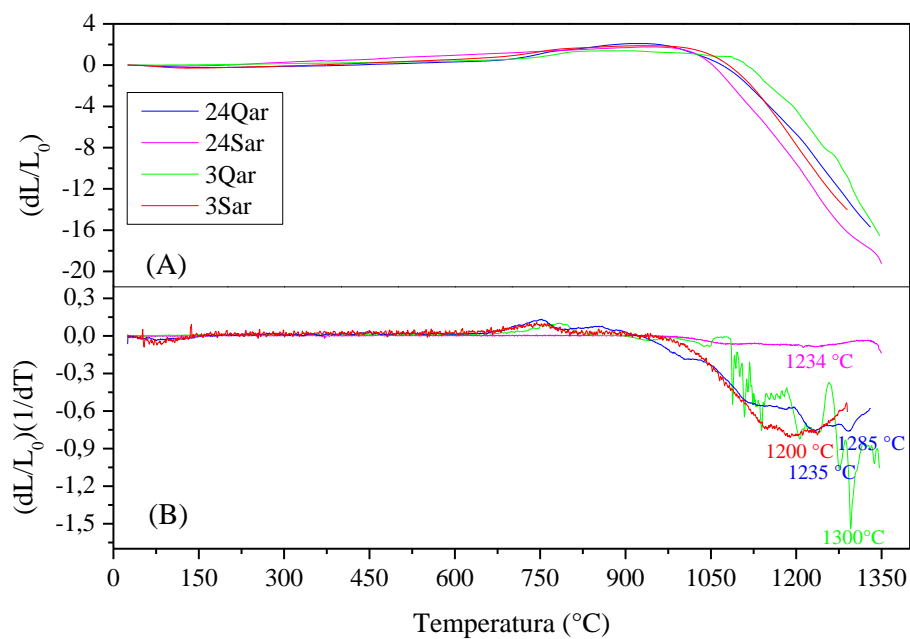
Em ambas as rotas de síntese, observa-se uma tendência consistente na redução das temperaturas de cristalização do CMO ( $CaMnO_3$ ), em diferentes atmosferas, avançando do ar (750 e 758 °C para o oxigênio (750 e 686 °C) e, posteriormente, do oxigênio para o hidrogênio (682 e 666 °C). Essa variação na temperatura de cristalização da fase CMO para diferentes atmosferas é esperada, uma vez que a utilização de atmosferas oxidantes e redutoras podem gerar um desvio no equilíbrio de fases, alterando as fases formadas e a temperatura de cristalização [84].

Essas observações evidenciaram o acerto na definição da temperatura de pré-calcinação, ou seja, a temperatura de 550 °C ficou acima da faixa em que a decomposição dos componentes voláteis nas misturas é concluída e abaixo das temperaturas em que as fases precursoras de CMO começam a se formar. Além disso, a temperatura de 800 °C foi identificada como a condição mínima de calcinação necessária para obter a fase de CMO. Essa determinação garante que, independentemente das condições atmosféricas investigadas, os critérios para a formação da fase desejadas estejam satisfeitos.

## 4.2 Resultados de análises de dilatométrica

As curvas da variação linear de comprimento da amostra e da derivada da retração linear em função da temperatura, obtidas sob as atmosferas similares àsquelas de calcinação dos pós precursores das amostras, estão apresentadas nas Figura 11, Figura 12 e Figura 13. Dessa forma, as temperaturas de maior taxa de retração foram definidas e estão apresentadas na Tabela 3.

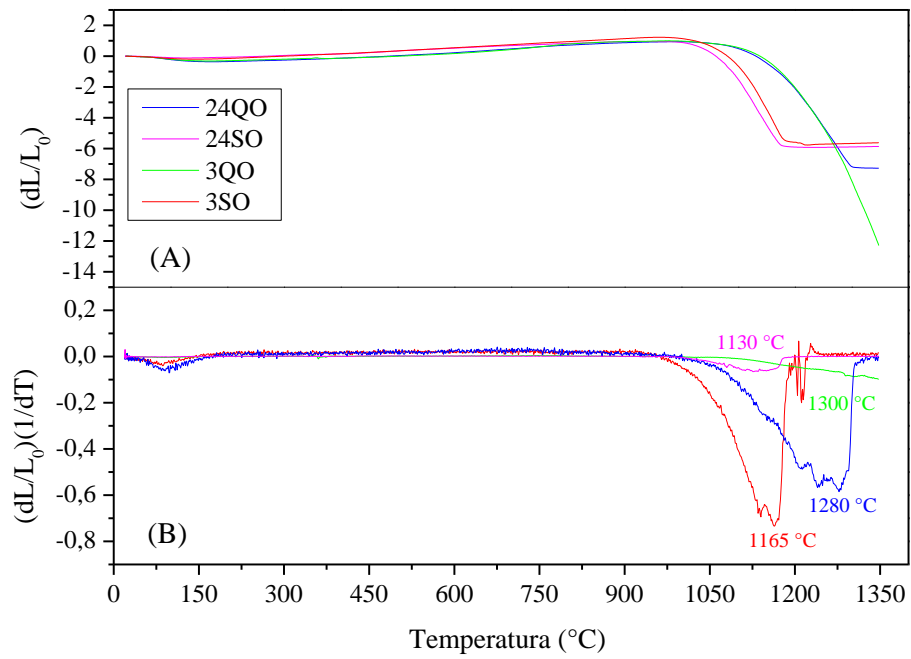
Figura 11. Variação linear (A) e derivada da variação linear pelo tempo (B) no comprimento das amostras produzidas a partir de pós calcinados ao ar, conforme aumento de temperatura.



Fonte: Autor

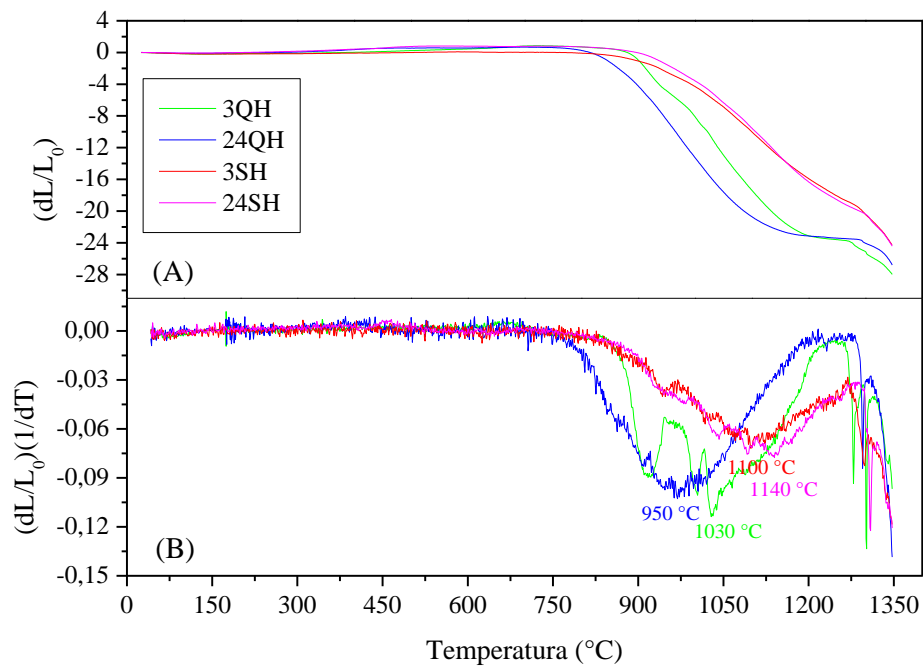


Figura 12. Variação linear (A) e derivada da variação linear pelo tempo (B) no comprimento das amostras calcinadas em oxigênio conforme aumento de temperatura.



Fonte: Autor

Figura 13. Variação linear (A) e derivada da variação linear pelo tempo (B) no comprimento das amostras obtidas de pós calcinados em hidrogênio conforme aumento de temperatura.



Fonte: Autor.

Tabela 3. Temperaturas de maior taxa de retração definidas a partir dos ensaios de dilatometria.

| <b>Amostra</b>  | <b>Temperatura de taxa de retração máxima (°C)</b> |
|-----------------|--|
| <b>3Qar800</b>  | 1300   |
| <b>3Sar800</b>  | 1200   |
| <b>3QO800</b>   | 1300   |
| <b>3SO800</b>   | 1165   |
| <b>3QH800</b>   | 1030   |
| <b>3SH800</b>   | 1100   |
| <b>24Qar800</b> | 1285   |
| <b>24Sar800</b> | 1234   |
| <b>24QO800</b>  | 1280   |
| <b>24SO800</b>  | 1130   |
| <b>24QH800</b>  | 950  |
| <b>24SH800</b>  | 1140   |

Fonte: Autor

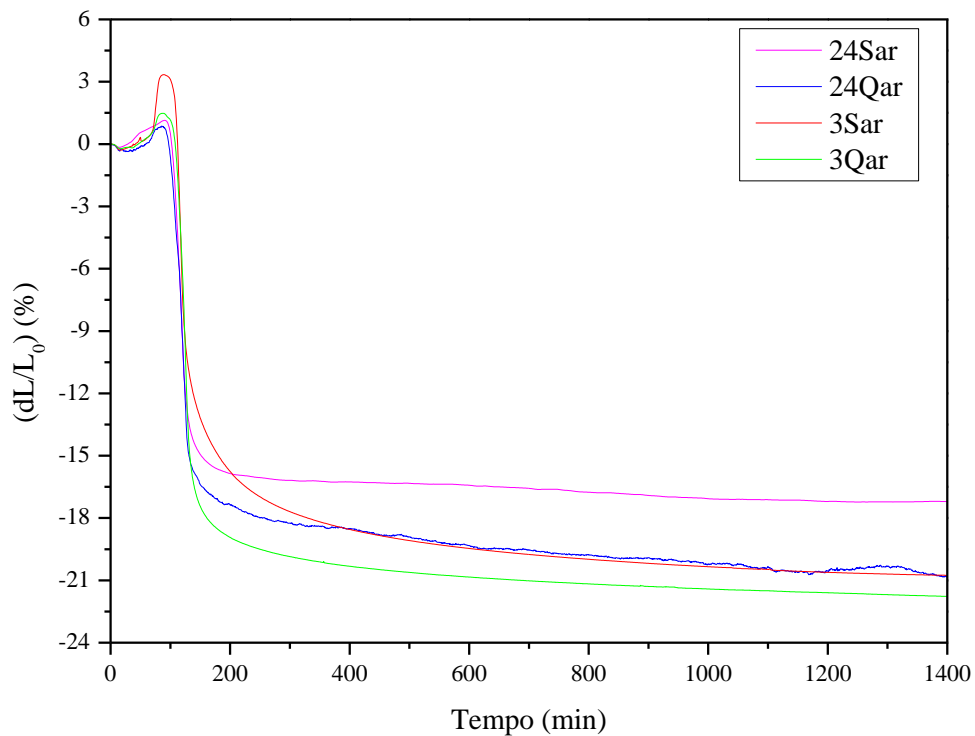
Em atmosferas de oxigênio e ar, as amostras originadas dos pós obtidos pela rota química apresentaram temperaturas de maior taxa de retração mais altas que as sintetizadas por reação de estado sólido. É relatado na literatura temperaturas de sinterizações acima de 1250 °C para pós produzidos por síntese química [85,86] e abaixo de 1200 °C para pós produzidos por RES, como demonstrado por Bresch, S. et al. [70], que, por meio da dilatometria, definiu a temperatura de 1160 °C como sendo a de sinterização para pós produzidos por RES. Porém, no presente trabalho, em atmosfera de hidrogênio, o oposto ocorre, sendo as temperaturas de maior taxa de retração mais baixas para as amostras sintetizadas pela rota química. Além disso, para todas as sínteses e tempos de calcinação, as temperaturas de maior taxa de retração foram menores em atmosfera de hidrogênio. Esse efeito pode ser atrelado às diferentes fases secundárias formadas na atmosfera de hidrogênio em relação a atmosferas oxidantes, as quais serão discutidas futuramente.

A princípio, as temperaturas de máxima retração representariam a temperatura de sinterização que propiciaria a maior densificação na amostra. Apesar disso, a partir de resultados experimentais, observou-se que a temperatura de taxa de retração máxima não representou a temperatura de maior densificação, sendo a densidade obtida inferior a obtida em temperaturas mais altas. Observa-se então, que apesar de tais temperaturas corresponderem a maior taxa de retração, é possível que temperaturas maiores propiciem uma maior retração total dado maior tempo de sinterização. Uma vez que a partir dos dados obtidos para as amostras

calcinadas a 800 °C decidiu-se não adotar a temperatura de máxima retração como temperatura de sinterização, optou-se por não dar prosseguimento às análises de dilatométrica para as amostras calcinadas à 1000 °C. Dessa forma, a temperatura de sinterização foi definida experimentalmente como 1300 °C.

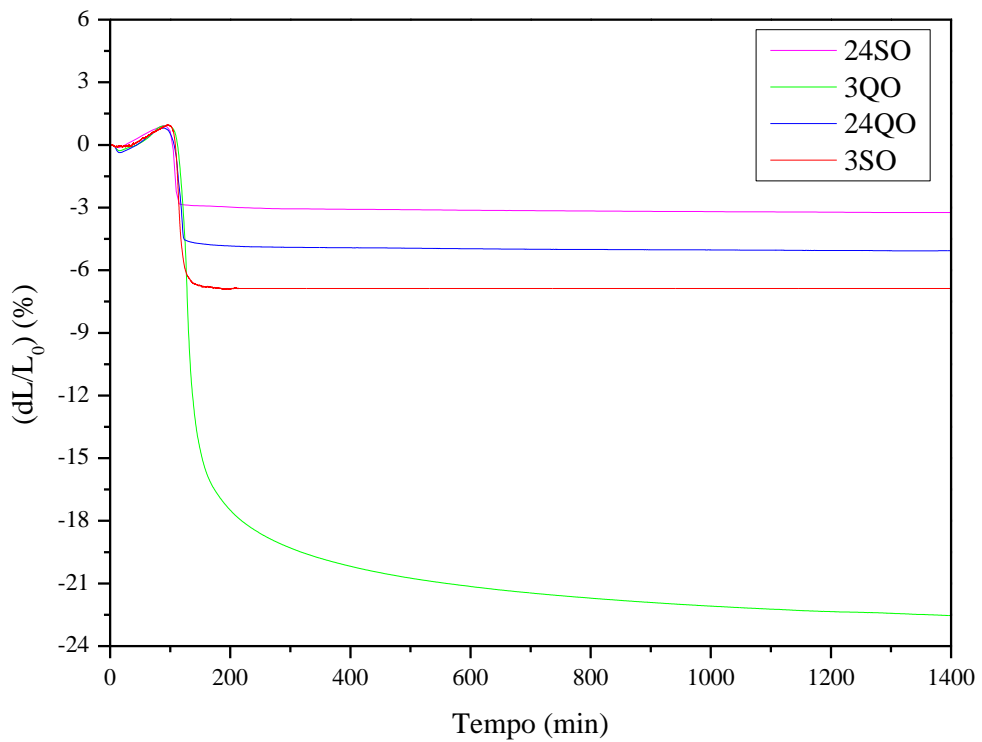
Ainda assim, realizou-se a isoterma, cujos resultados estão disponibilizados nas Figura 14, Figura 15 e Figura 16. A partir das isotermas, definiu-se como tempo mínimo de sinterização para cada amostra o tempo necessário para que a retração linear da amostra se tornasse aproximadamente zero. Dessa forma, adotou-se 15 horas (900 min) como tempo de sinterização, sendo esse o tempo mínimo necessário para que todas as amostras atingissem essa condição. Também foi possível observar que as amostras produzidas por síntese química e calcinadas por 3 h obtiveram as maiores retrações, independente da atmosfera utilizada, atingindo valores próximos a 22 % em atmosfera de oxigênio e ar.

Figura 14. Isotermas das amostras calcinadas ao ar.



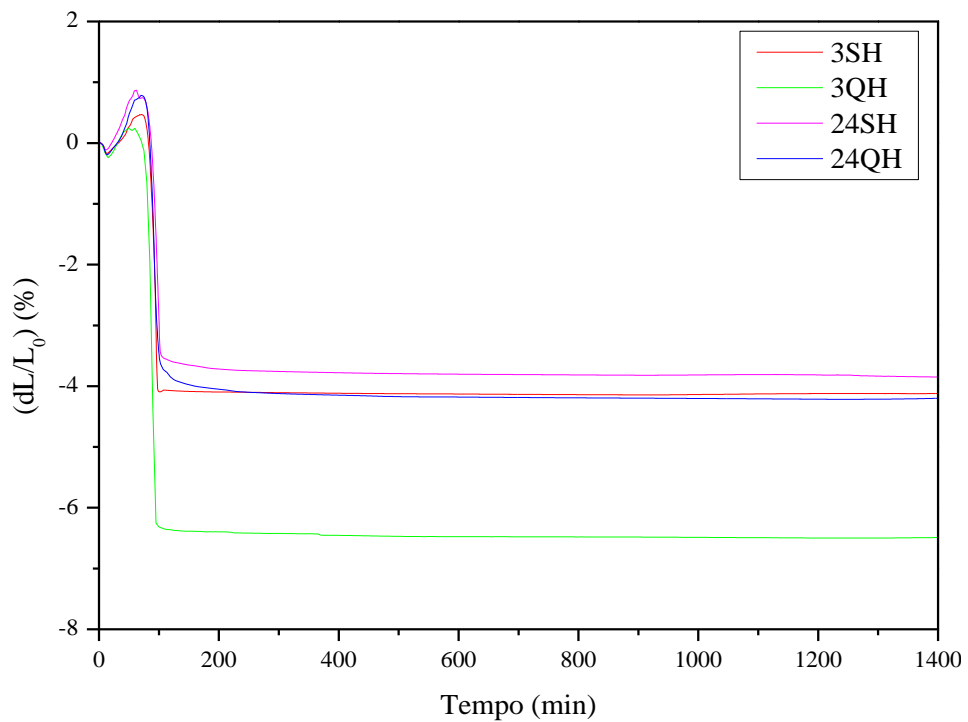
Fonte: Autor.

Figura 15. Isotermas das amostras calcinadas em oxigênio.



Fonte: Autor.

Figura 16. Isoterma das amostras calcinadas em atmosfera de hidrogênio.

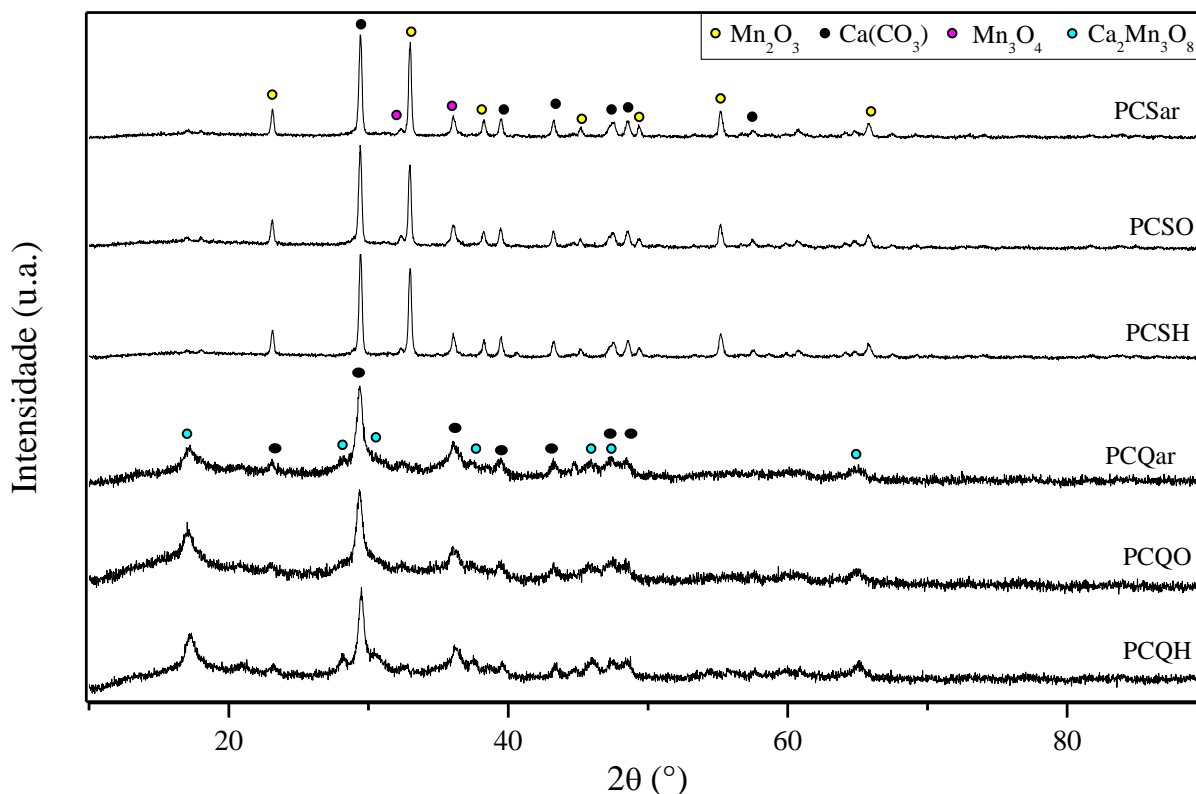


Fonte: Autor.

### 4.3 Difractometria de raios X (DRX)

A análise de difração de raios X (DRX) dos pós pré-calcinados (Figura 17) revela o surgimento de fases precursoras, estabelecendo as bases para a subsequente transformação em CMO durante a etapa de calcinação.

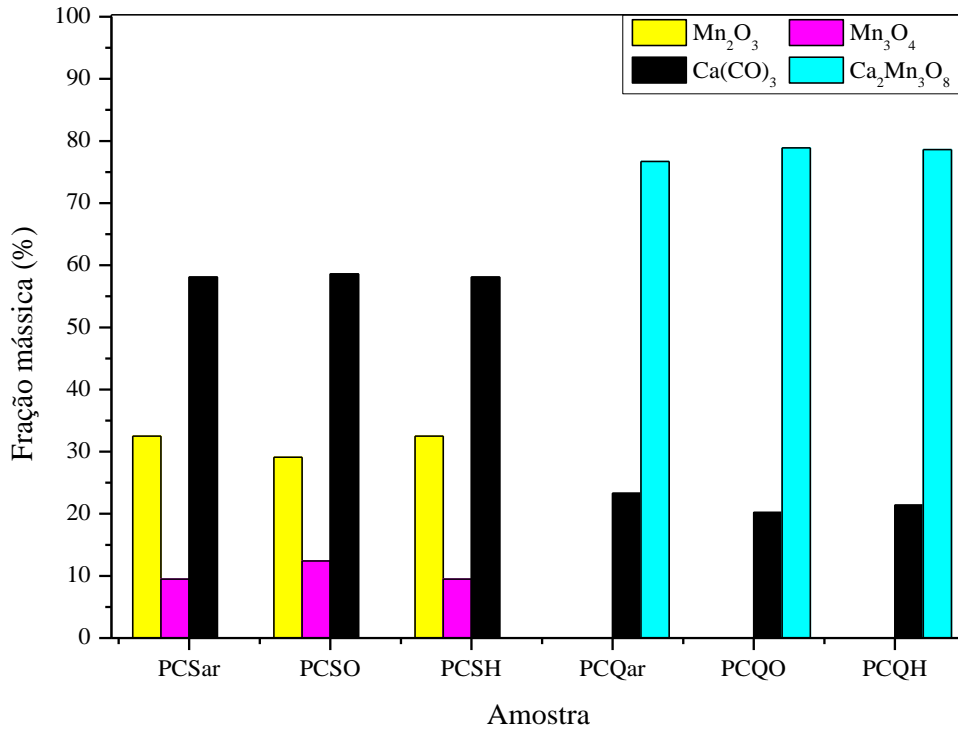
Figura 17. Difractogramas dos pós RES e QUI pré-calcinados a 550 °C em ar atmosférico (PCSar; PCQar), oxigênio (PCSO; PCQO), ou hidrogênio (PCSH; PCQH).



Fonte: Autor

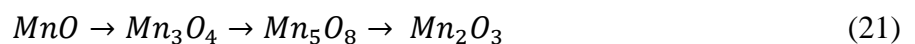
Os resultados da pré-calcinação destacam diferenças notáveis entre os pós sintetizados por meio da reação de estado sólido e da rota química. Após quantificação das frações mássicas das fases formadas (Figura 18), a partir do refinamento de Rietveld, torna-se evidente que os pós derivados da rota RES, predominantemente, produzem as fases  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (~32 %) e  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (~10 %), enquanto retêm traços do reagente carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) (~58 %). Em contraste, os pós QUI exibem um conjunto de fases distintas; ou seja, nota-se apenas a formação de  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  (~78 %) e  $\text{CaCO}_3$  (~22%), independente das atmosferas estudadas.

Figura 18. Histograma da fração mássica das fases formadas em pós RES e QUI pré-calcinados a 550 °C em ar atmosférico (PCSar; PCQar), oxigênio (PCSO; PCQO), ou hidrogênio (PCSH; PCQH).



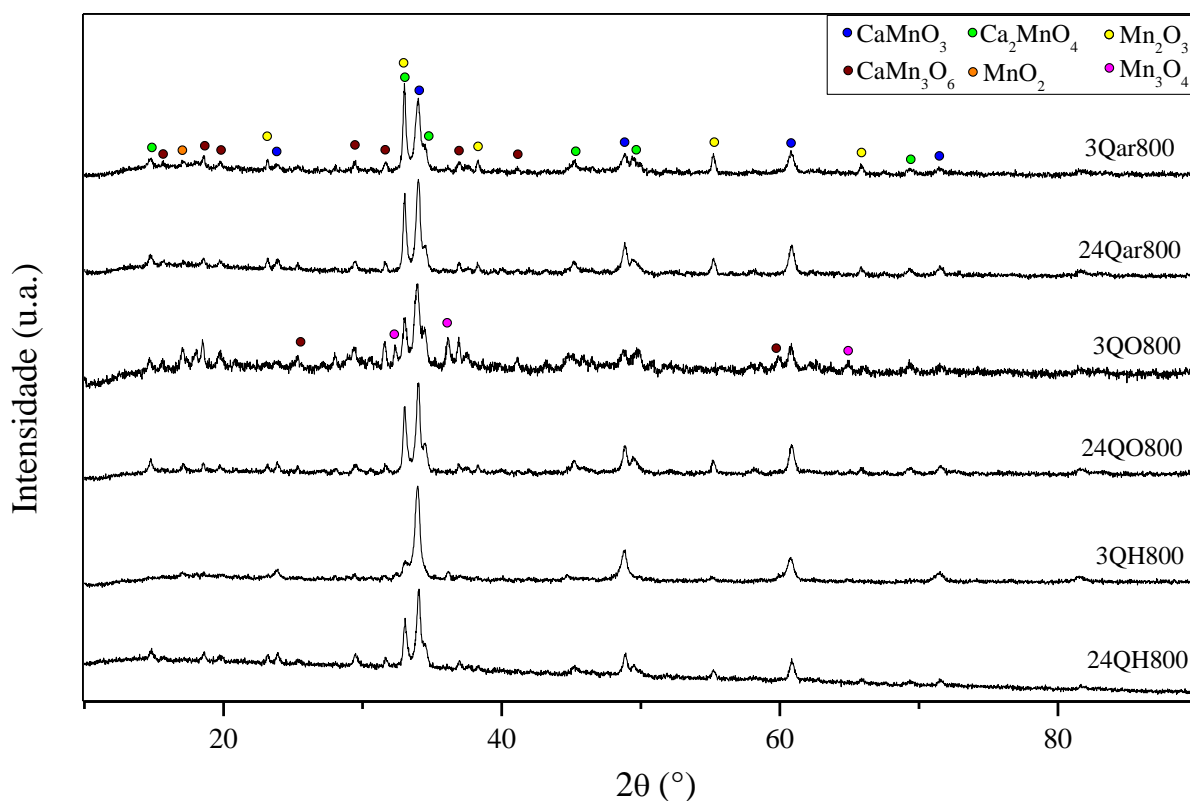
Fonte: Autor

Pike et al. [75], indica duas diferentes rotas de oxidação do MnO conforme o aumento de temperatura até 600 °C, em que para partículas maiores o processo é baseado na Eq. (20), enquanto para partículas nanométricas, a reação proposta é a apresentada na Eq. (21), exibindo o Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> como composto intermediário. Segundo Zhang [87], a fase Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> é um composto metaestável que pode ter seus íons manganês divalentes substituídos por outro cátions metálicos divalentes como Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> ou Ca<sup>2+</sup>, como visto no presente trabalho, formando a fase Ca<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, um composto refratário e estável. A formação do Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> pode então, justificar a presença da fase Ca<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>8</sub> somente nos pós sintetizados por rota química, uma vez que essa rota de síntese é conhecida por gerar partículas menores em relação à reação de estado sólido [67].



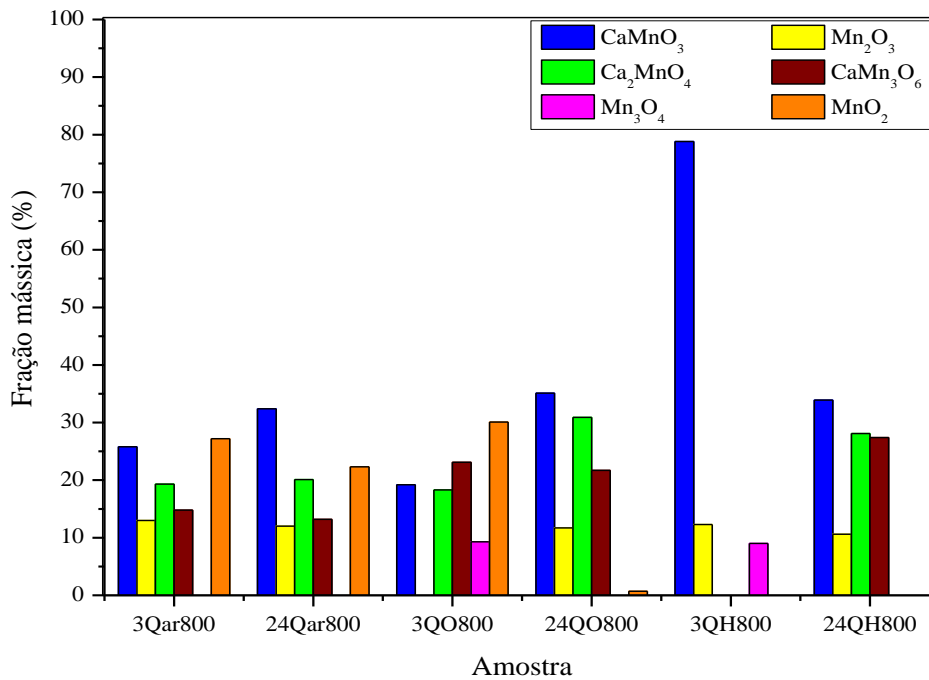
A partir da calcinação à 800 °C, observa-se a formação inicial de CMO. Durante a calcinação dos pós QUI, há o surgimento de diversas fases secundárias,  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}_2$  e  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ , além da fase de interesse,  $\text{CaMnO}_3$ , como pode ser observado na Figura 19. Notavelmente, a fração de massa de CMO (Figura 20) permaneceu relativamente baixa, variando entre 25% e 35%, exceto no caso da calcinação por 3 horas em atmosfera de hidrogênio, que resultou aproximadamente em 79% de CMO.

Figura 19. Difratoograma dos pós QUI após a calcinação a 800 °C em ar atmosférico (Qar800), oxigênio (QO800) ou hidrogênio (QH800).



Fonte: Autor

Figura 20. Histograma da fração mássica das fases formadas em pós QUI após a calcinação a 800 °C em ar atmosférico (Qar800), oxigênio (QO800) ou hidrogênio (QH800).

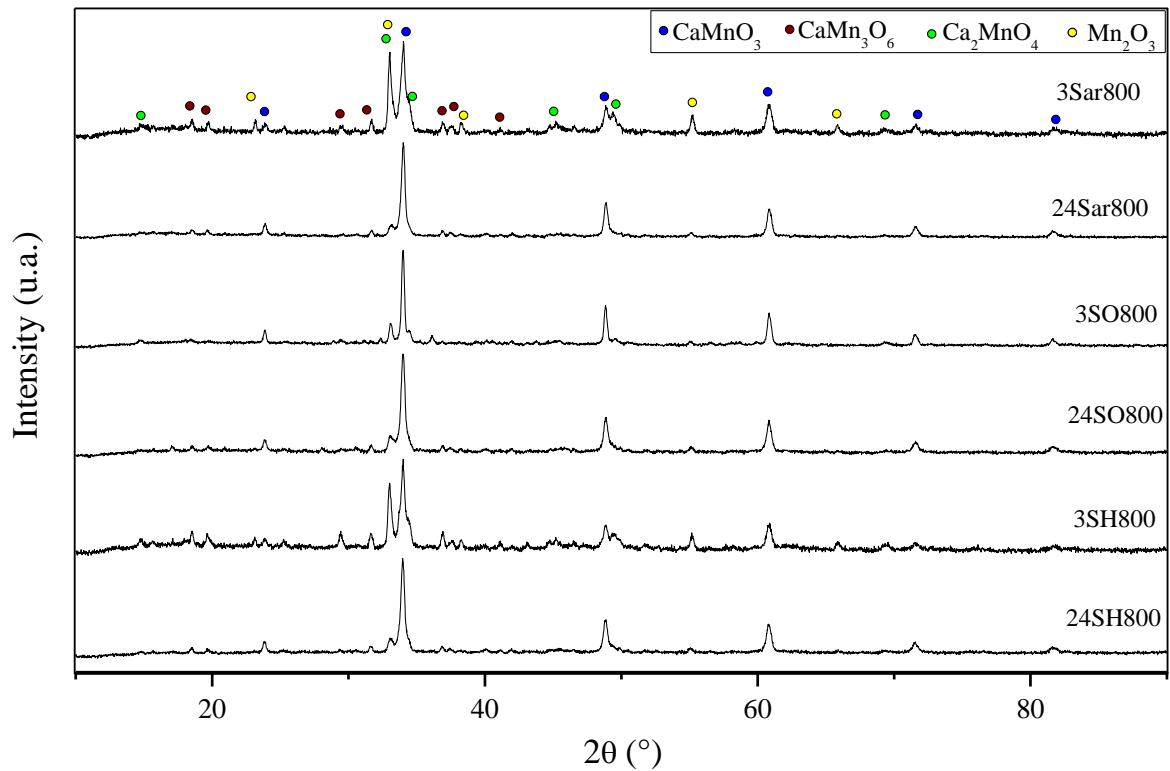


Fonte: Autor

Por outro lado, para a RES (Figura 21), foram detectadas menos fases secundárias, se restringindo a  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ , com frações mássicas de CMO variando de 34% a 70% (Figura 22), exceto pela calcinação de 3 horas em oxigênio, que também resultou em  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . A presença de uma quantidade elevada de fases secundárias, aliadas à ausência de uma tendência discernível, com base nas condições atmosféricas e no tempo de calcinação entre as duas rotas de síntese, indicam que a temperatura de 800 °C aliada aos tempos de calcinação podem ter sido insuficientes para produzir pós com elevada fração mássica de CMO, fato condizente com a avaliação de Löhnert et al. [60]. Segundo o pesquisador, para a formação de CMO é necessária uma temperatura mais alta (superior a 900 °C) ou um tempo de calcinação muito longo (o que é muito longo?) à 800 °C.

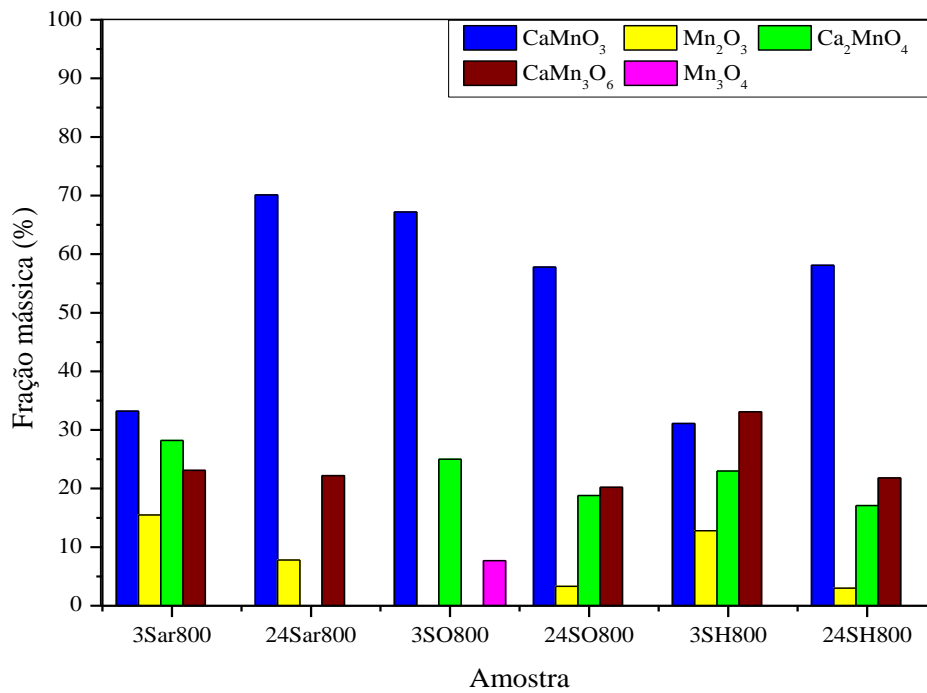


Figura 21. Difratograma dos pós RES após a calcinação a 800 °C em ar atmosférico (Sar800), oxigênio (SO800) ou hidrogênio (SH800).



Fonte: Autor

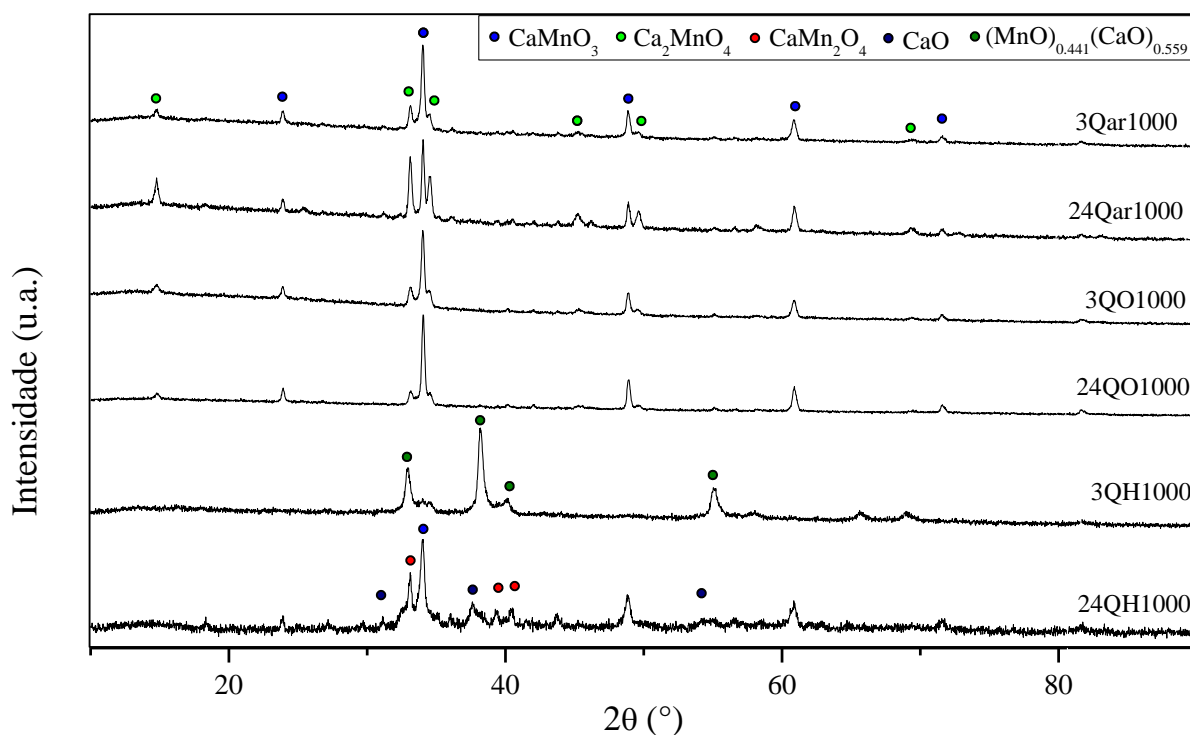
Figura 22. Histograma da fração mássica das fases formadas em pós RES após a calcinação a 800 °C em ar atmosférico (Sar800), oxigênio (SO800) ou hidrogênio (SH800).



Fonte: Autor

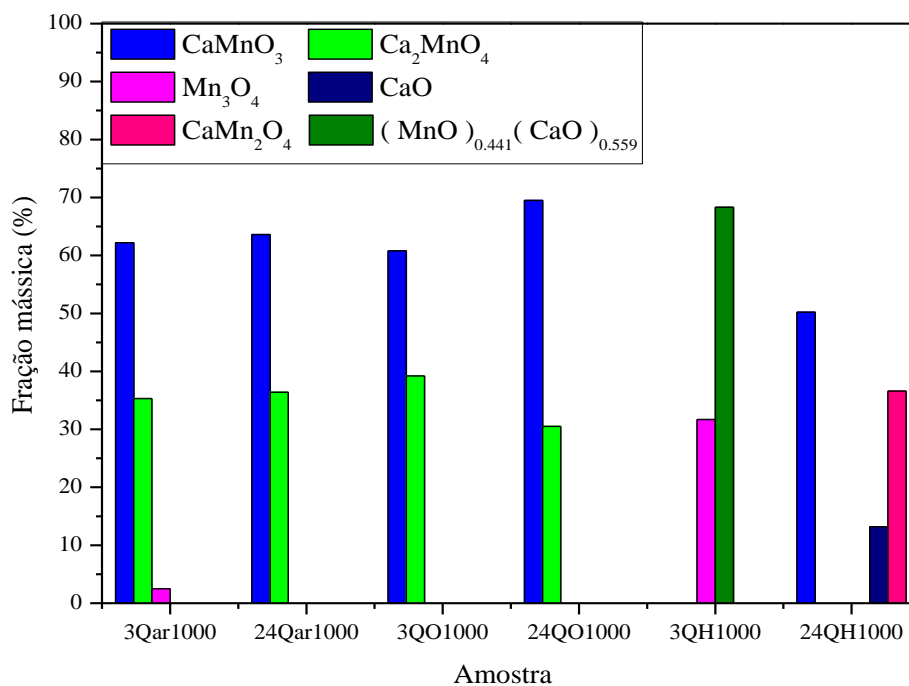
Ao analisar os difratogramas dos pós calcinados a 1000 °C e suas quantificações de fases (Figura 23, Figura 24, Figura 25 e Figura 26), é possível observar uma maior fração mássica de CMO e menor quantidade de fases secundárias, especialmente nos pós da rota RES em comparação com a rota QUI. Enquanto a fração de CMO para os pós QUI variaram entre 60 e 70%, essa fração para os pós RES se manteve entre 78% (3SH1000) e 100% (3SO1000). Além disso, a calcinação a 1000 °C resultou predominantemente na formação de CMO e  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  para os pós QUI, com fração de massa similar das fases entre todas as atmosferas, exceto por um leve desvio para a 3Qar1000, que também manteve a presença de um resíduo de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , originado na pré-calcinação. Outro ponto notável é que os pós calcinados em hidrogênio formaram, junto à marokita e  $\text{CaO}$ , uma nova fase na atmosfera redutora, o  $(\text{MnO})_{0.441}(\text{CaO})_{0.559}$ , uma solução sólida dos óxidos  $\text{MnO}$  e  $\text{CaO}$  [88], que pode ser um produto da redução de  $\text{CaMnO}_3$  e  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ .

Figura 23. Difratograma dos pós QUI após calcinação a 1000 °C em ar atmosférico (Qar1000), oxigênio (QO1000) ou hidrogênio (QH1000).



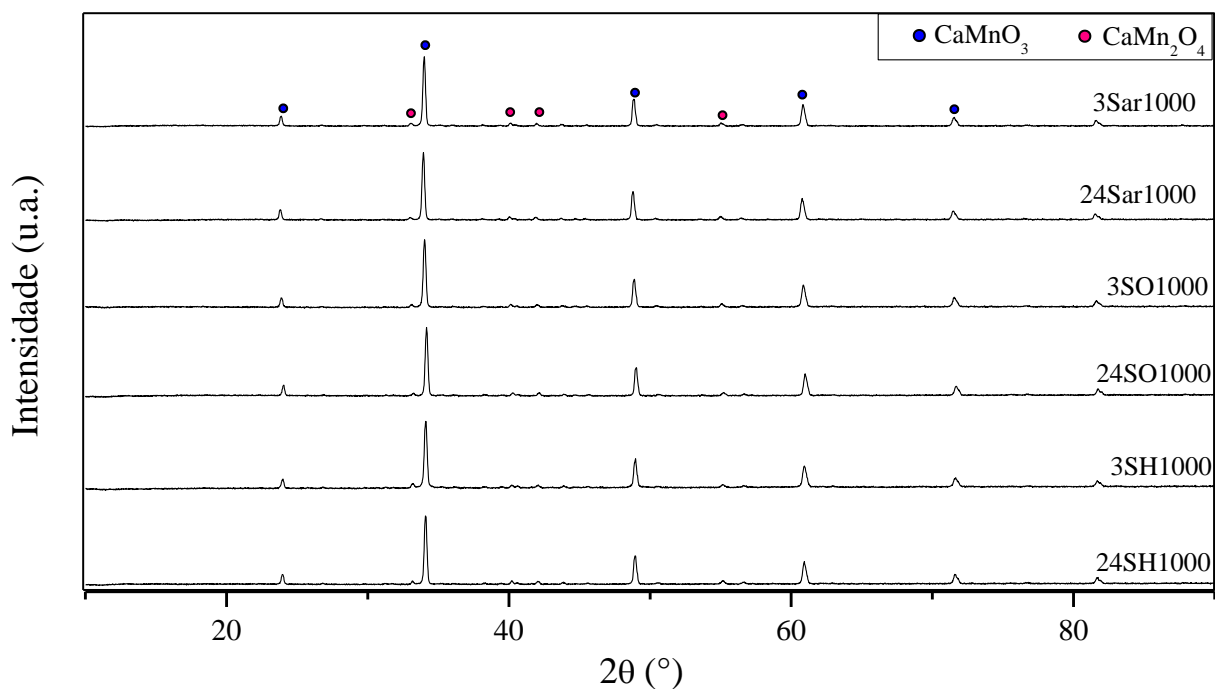
Fonte: Autor

Figura 24. Histograma da fração mássica das fases em pós QUI após a calcinação a 1000 °C em ar atmosférico (Qar1000), oxigênio (QO1000) ou hidrogênio (QH1000).



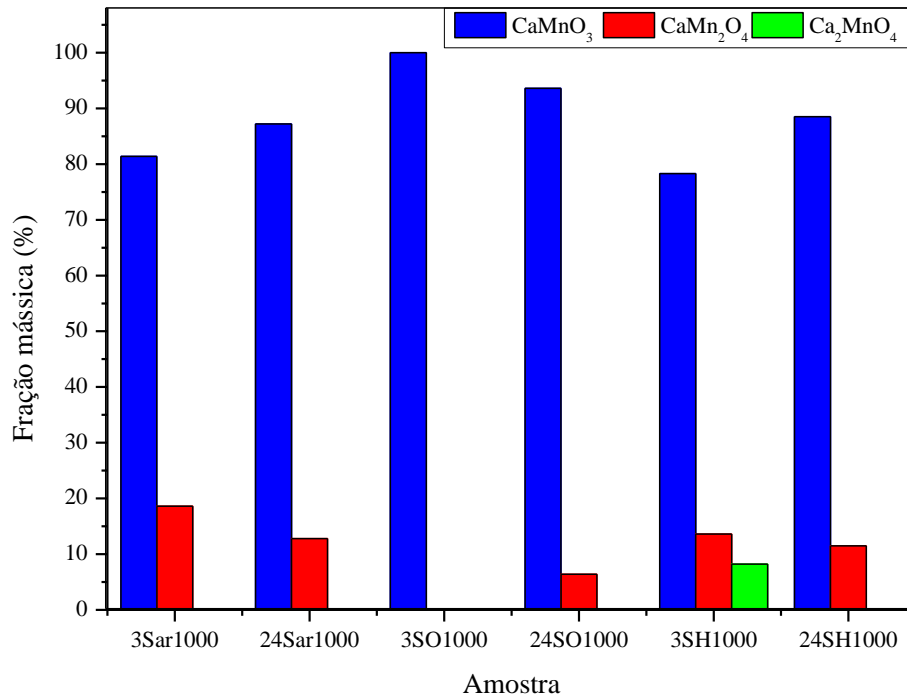
Fonte: Autor

Figura 25. Difratoograma dos pós RES após calcinação a 1000 °C em ar atmosférico (Sar1000), oxigênio (SO1000) ou hidrogênio (SH1000).



Fonte: Autor

Figura 26. Histograma da fração mássica das fases em pós RES após a calcinação a 1000 °C em ar atmosférico (Sar1000), oxigênio (SO1000) ou hidrogênio (SH1000).



Fonte: Autor

Alonso [89], reporta a redução, em nitrogênio, do composto Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> segundo a Eq. (22) entre 800 e 1060 °C seguida da redução do Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> segundo a Eq. (23) em 1460 °C; essas temperaturas podem ter sido drasticamente reduzidas devido a utilização da atmosfera de hidrogênio no presente trabalho, em que foi observada a redução à MnO em 1000 °C.



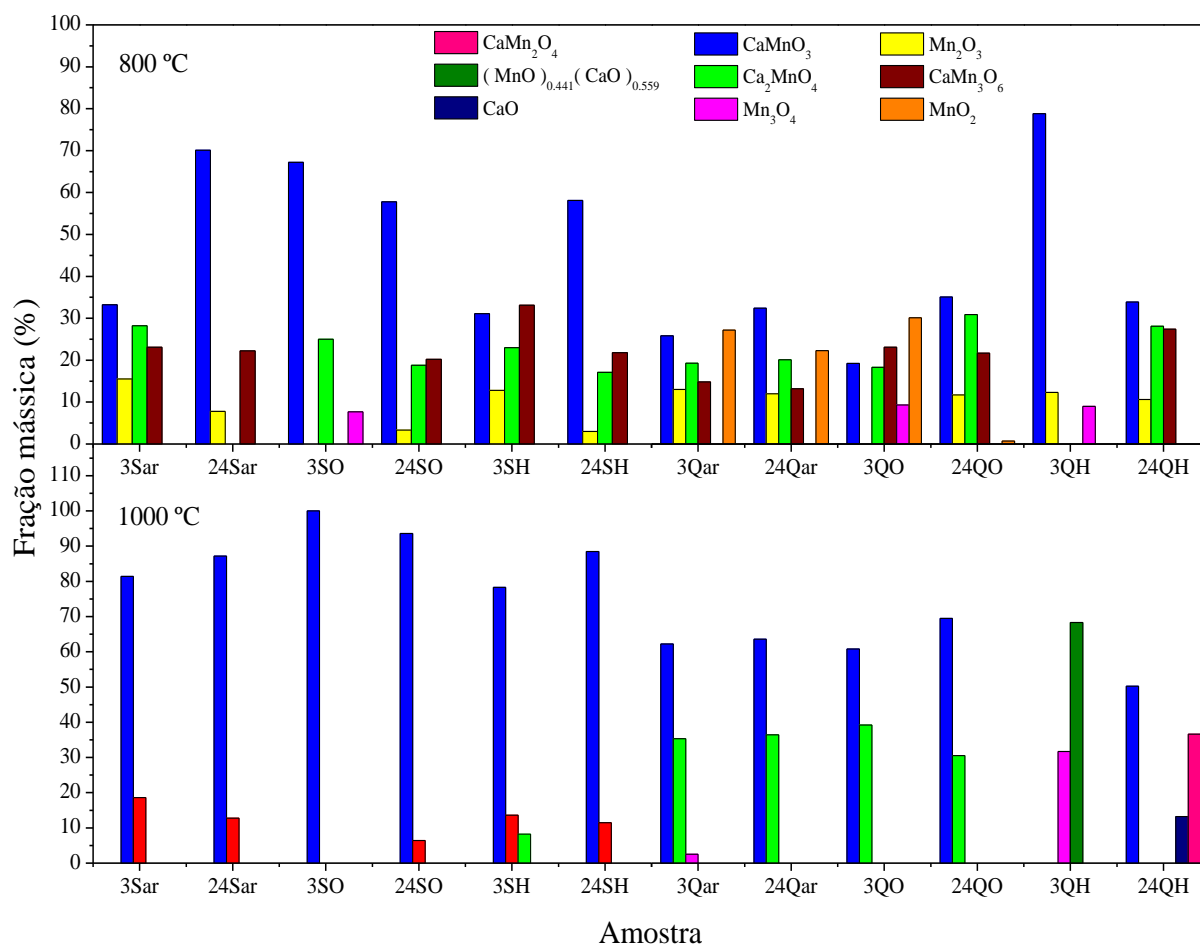
Para os pós RES, obtidos em atmosferas oxidantes, e calcinados a 1000 °C, ocorreu a formação apenas de CMO e marokita (CaMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), uma fase bem conhecida e reportada na literatura [14,69]. Os pós RES calcinados durante 3 h em hidrogênio além destas fases (CMO e Marokita) apresentaram 8,2 % da fase Ca<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>. Nessa temperatura, uma tendência consistente surge, uma vez que, a fração mássica de CMO aumenta para tempos de calcinação mais longos em todas as rotas de síntese e atmosferas, com uma exceção importante: a

calcinação de pó derivado da RES em oxigênio. Nesse caso, uma condição ótima foi alcançada com 3 h de calcinação, resultando em 100 % de CMO. Para os pós RES, a temperatura de 1000 °C ainda não ocasionou a redução do CMO para CaO e MnO. Essa diferença pode ser explicada pelo menor tamanho de partícula para a rota química, de forma que a maior superfície de contato das partículas favoreça processos difusionais atribuindo maior influência da atmosfera nas reações.

Para ambas as rotas de síntese, houve o desaparecimento da fase  $Mn_2O_3$ , o que é esperado, uma vez que é reportada a redução de  $Mn_2O_3$  para  $Mn_3O_4$  entre 960 e 980 °C para pressões parciais de oxigênio iguais a 1 atm, e entre 870 e 890 °C para pressões parciais de oxigênio de 0,2 atm [90], seguida da oxidação da fase  $Mn_3O_4$  para  $CaMnO_3$  [79]. Os resultados da calcinação a 1000 °C indicam que a temperatura mais alta favoreceu a formação de CMO para ambas as rotas de síntese, proporcionando uma excelente condição para a formação de CMO em pós RES e QUI em relação aos pós calcinados a 800 °C. No entanto, ainda são necessárias otimizações adicionais, para a síntese de pós QUI em 1000 °C, uma vez que, apresentaram uma fração de massa relativamente baixa de CMO.

Para facilitar a visualização da mudança da fração mássica de fases secundárias em diferentes temperaturas e atmosferas, e a evolução das suas frações mássicas conforme tempo de calcinação, foi construído um histograma geral da quantificação de fases para todos os pós calcinados e disponibilizado na Figura 27.

Figura 27. Histograma com as frações mássicas das fases obtidas após o processo de calcinação para todas as condições do estudo.



Fonte: Autor

Os parâmetros de rede, volume da célula unitária, ortorrombicidade e tamanho médio de cristalito para o CMO formado em cada condição de síntese, estão apresentados na Tabela 4.

A partir dos dados apresentados na Tabela 4, é possível analisar os valores de ortorrombicidade ( $O_r$ ) e tamanho médio de cristalito ( $\tau$ ) para cada tipo de rota de síntese e atmosfera. Avaliações em termos de tempo de calcinação não revelaram um comportamento padrão que indique influência deste parâmetro na ortorrombicidade do CMO. Dessa forma, a partir dos resultados de  $\tau$  para os pós calcinados a 800 °C (Figura 28), observa-se uma média de  $0,134 \pm 0,024\%$ , obtida para os pós RES, em ar, consistente com o valor de 0,13% relatado por Kabir, R. et al. [74] e 0,15% apresentado por Mishra, A. e Bhattacharjee, S. [55].

Tabela 4. Parâmetros de rede, volume da célula unitária ( $V_c$ ), ortorrombicidade ( $O_r$ ) e tamanho médio de cristalito ( $\tau$ ) para a fase CMO nos pós calcinados.

| Amostra          | a (Å) | b (Å) | c (Å) | $V_c$ (Å <sup>3</sup> ) | $O_r$ (%) | $\tau$ (nm) |
|------------------|-------|-------|-------|-------------------------|-----------|-------------|
| <b>3Sar</b>      | 5,291 | 7,445 | 5,274 | 207,722                 | 0,158     | 88,18       |
| <b>24Sar</b>     | 5,284 | 7,448 | 5,272 | 207,466                 | 0,111     | 33,91       |
| <b>3Qar</b>      | 5,307 | 7,445 | 5,270 | 208,245                 | 0,352     | 40,08       |
| <b>24Qar</b>     | 5,300 | 7,446 | 5,269 | 207,920                 | 0,291     | 44,09       |
| <b>3SO</b>       | 5,282 | 7,452 | 5,266 | 207,295                 | 0,149     | 88,17       |
| <b>24SO</b>      | 5,288 | 7,446 | 5,271 | 207,541                 | 0,169     | 48,99       |
| <b>3QO</b>       | 5,292 | 7,448 | 5,270 | 207,695                 | 0,209     | 40,08       |
| <b>24QO</b>      | 5,295 | 7,446 | 5,271 | 207,808                 | 0,230     | 36,75       |
| <b>3SH</b>       | 5,292 | 7,442 | 5,273 | 207,675                 | 0,186     | 40,08       |
| <b>24SH</b>      | 5,287 | 7,445 | 5,270 | 207,457                 | 0,166     | 73,47       |
| <b>3QH</b>       | 5,304 | 7,443 | 5,274 | 208,179                 | 0,278     | 90,39       |
| <b>24QH</b>      | 5,298 | 7,450 | 5,267 | 207,880                 | 0,285     | 33,91       |
| <b>3Sar1000</b>  | 5,285 | 7,450 | 5,267 | 207,387                 | 0,174     | 40,1        |
| <b>24Sar1000</b> | 5,283 | 7,453 | 5,268 | 207,423                 | 0,144     | 44,1        |
| <b>3Qar1000</b>  | 5,292 | 7,446 | 5,266 | 207,513                 | 0,254     | 49,0        |
| <b>24Qar1000</b> | 5,288 | 7,448 | 5,266 | 207,382                 | 0,211     | 44,1        |
| <b>3SO1000</b>   | 5,283 | 7,451 | 5,266 | 207,308                 | 0,165     | 49,0        |
| <b>24SO1000</b>  | 5,281 | 7,450 | 5,265 | 207,171                 | 0,151     | 49,0        |
| <b>3QO1000</b>   | 5,292 | 7,445 | 5,264 | 207,423                 | 0,267     | 44,1        |
| <b>24QO1000</b>  | 5,286 | 7,451 | 5,267 | 207,464                 | 0,181     | 36,7        |
| <b>3SH1000</b>   | 5,284 | 7,451 | 5,266 | 207,319                 | 0,165     | 44,1        |
| <b>24SH1000</b>  | 5,284 | 7,452 | 5,268 | 207,436                 | 0,145     | 44,1        |
| <b>3QH1000</b>   | -     | -     | -     | -                       | -         | -           |
| <b>24QH1000</b>  | 5,307 | 7,441 | 5,268 | 208,013                 | 0,366     | 88,2        |

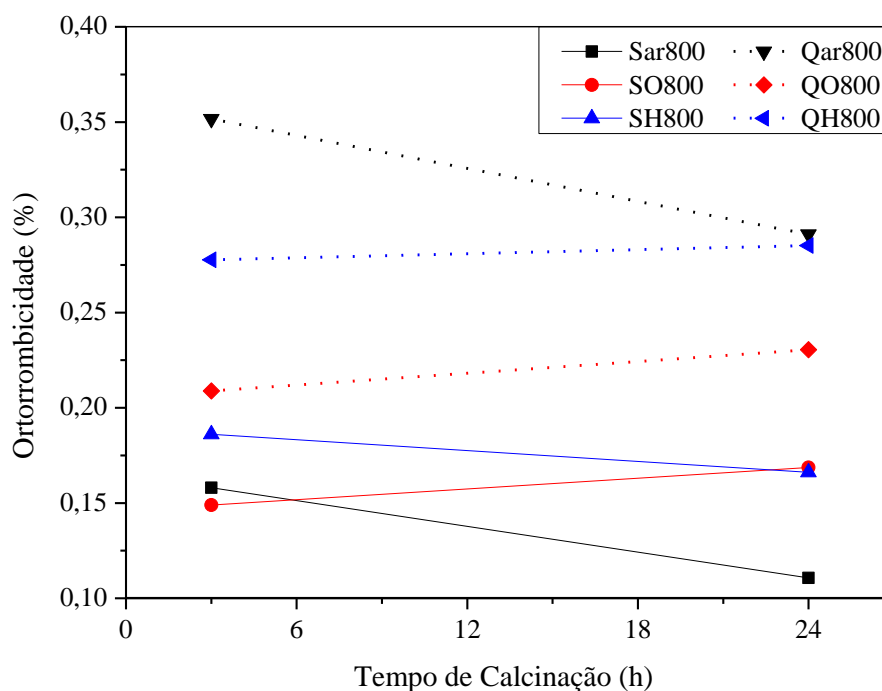
Fonte: Autor

Para os pós QUI, em ar, foi obtido um valor de ortorrombicidade de  $0,322 \pm 0,042\%$ , significativamente maior do que o valor de  $0,022\%$  encontrado por Matos, I. et al. [91] para os pós calcinados nas mesmas condições, mas sintetizados via método sol-gel, e ao mesmo tempo muito menor do que  $1,68\%$  encontrado por Rosa, J. et al. [86] para os pós sintetizados e calcinados nas mesmas condições do presente estudo.

Por sua vez, os pós obtidos por meio da reação de estado sólido em uma atmosfera de oxigênio, SO, exibiram uma ortorrombicidade de  $0,159 \pm 0,010\%$ . Os outros valores de ortorrombicidade foram de  $0,319 \pm 0,088\%$  para as amostras QO, em comparação com  $0,10\%$  encontrado por Mary, S. B. [62];  $0,176 \pm 0,010\%$  para as amostras SH e  $0,281 \pm 0,004\%$  para as amostras QH. É possível, portanto, observar que as amostras produzidas por meio da rota

química apresentaram valores de ortorrombicidade mais elevados em comparação com aquelas produzidas pela reação de estado sólido. Isso pode ser devido às diferentes reações de oxidação do CMO, com a rota química partindo da fase  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  e a reação de estado sólido, por sua vez, consistindo em  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  para formar o  $\text{CaMnO}_3$ .

Figura 28. Gráfico de ortorrombicidade dos pós calcinados em 800 °C.



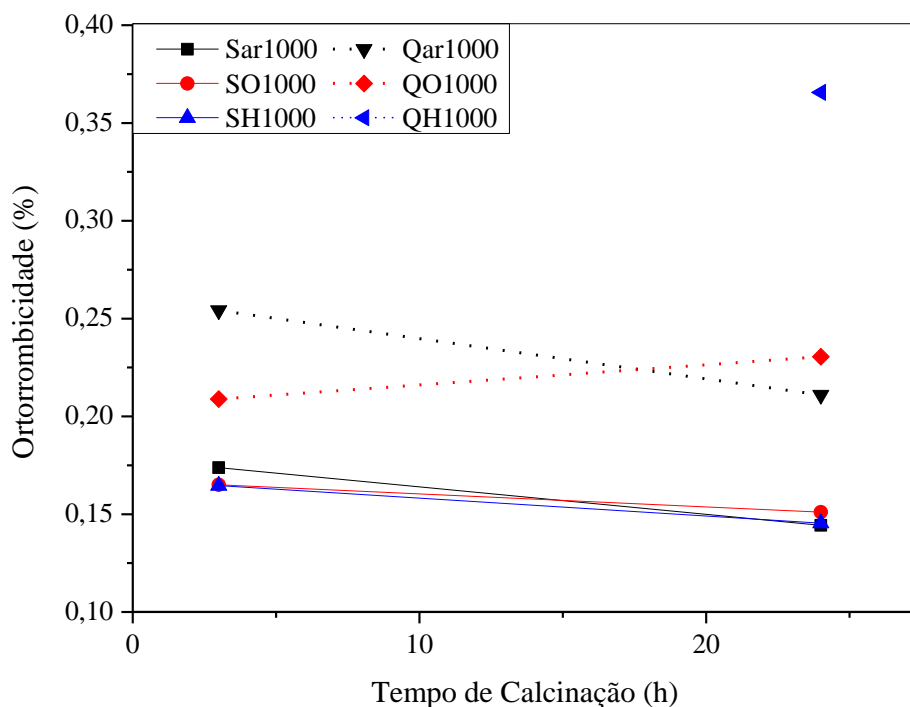
Fonte: Autor

Analisando a ortorrombicidade dos pós calcinados a 1000 °C (Figura 29), foram observados resultados distintos em relação à variação de atmosferas para as duas rotas de síntese. Para os pós RES, os valores médios de ortorrombicidade obtidos para os pós calcinados em hidrogênio ( $0,155 \pm 0,010$  %), oxigênio ( $0,158 \pm 0,007$  %) e ar ( $0,159 \pm 0,015$  %) não mostraram variação com a alteração da atmosfera. Por outro lado, no que diz respeito aos pós QUI, o valor médio de ortorrombicidade para aquele submetido à calcinação a 1000 °C em hidrogênio ( $0,366 \pm 0,000$  %) foi mais alto do que aqueles calcinados em ar ( $0,229 \pm 0,025$  %) e oxigênio ( $0,219 \pm 0,048$  %), indicando que a atmosfera de hidrogênio pode aumentar a concentração de vacâncias de oxigênio no material, aumentando a deformação da estrutura e, conseqüentemente, os valores de ortorrombicidade, facilitando a redução de  $\text{Mn}^{4+}$  para  $\text{Mn}^{3+}$ , como avaliado por Heuer et al. [68] para cerâmicas de  $\text{LaMnO}_3$ . Também se observa que a atmosfera utilizada teve maior influência nos pós QUI devido ao menor tamanho de partícula.,



uma vez que em 3 horas de calcinação não houve CMO formado. Para os pós QUI, em 3 h de calcinação não houve formação de CMO, e por isso, o desvio para amostras QH1000 foi apresentado como 0,000, uma vez que se trata somente de um ponto, e não da média.

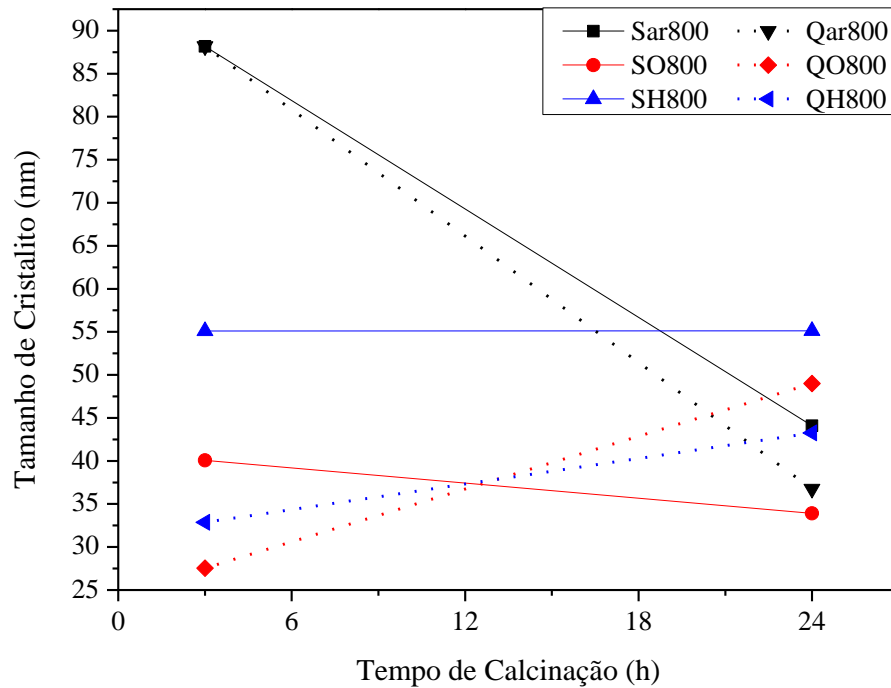
Figura 29. Gráfico de ortorrombicidades dos pós calcinados em 1000 °C.



Fonte: Autor

A partir da análise do tamanho de cristalitos obtidos para os pós calcinados em 800 °C (Figura 30), não se observou um padrão de crescimento ou redução do tamanho de cristalitos com o aumento do tempo de calcinação, ou com o uso de diferentes atmosferas na calcinação. Os valores de tamanho de cristalitos para a calcinação em 800 °C variaram entre 27,5 nm para 3QO800, até 88,1 nm para 3Sar800 e 3Qar800.

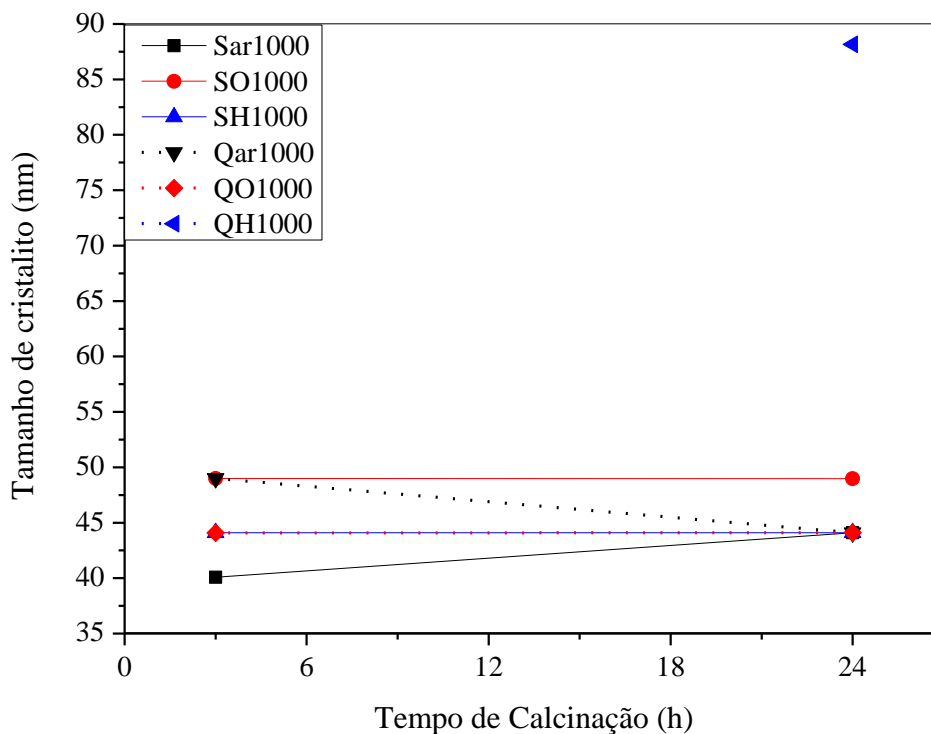
Figura 30. Gráfico evolução do tamanho de cristalito dos pós calcinados em 800 °C conforme tempo de calcinação.



Fonte: Autor

Por outro lado, pós calcinados a 1000 °C (Figura 31), apresentaram menor variabilidade nos valores de tamanho de cristalito, não apresentando grandes variações com o tempo de calcinação ou com a atmosfera e rota de síntese quando avaliados os pós calcinados em ar e oxigênio, com tamanho de cristalito variando entre 40,1 nm para 3Sar1000 e 49,0 nm para 3SO1000; 24SO1000 e 3QO1000. Os resultados estão próximos dos relatados por Löhnert, Stelter e Töpfer [60], os quais reportaram valores médios de tamanhos de cristalitos de 59 nm para pós RES calcinados a 1100 °C e 70 nm para sínteses por método químico calcinado a 900 °C, apesar de não apresentarem diferença clara entre RES e QUI. Pós calcinados em hidrogênio por outro lado, apresentaram difícil análise, uma vez que não houve formação de CMO em 3 h de calcinação. Ainda assim, para 24 h de calcinação, o CMO calcinada em hidrogênio apresentou tamanho de cristalito de 88,2 nm, valor muito mais alto que os encontrados para as demais atmosferas nessa temperatura. A alta fração mássica de fases secundárias pode causar variação no tamanho médio de cristalito [92], o que justifica a maior variabilidade de tamanhos de cristalitos de 3 a 24 horas de calcinação para as amostras calcinadas em 800 °C frente à baixa variabilidade para as amostras calcinadas em 1000 °C.

Figura 31. Gráfico evolução do tamanho de cristalito dos pós calcinados em 1000 °C conforme tempo de calcinação.



Fonte: Autor

Por fim, não houve alterações significativas no volume da célula unitária do CMO entre as diferentes atmosferas utilizadas na calcinação ou tempo de calcinação. Entretanto, as amostras sintetizadas por síntese química, apresentaram volume de célula unitária ligeiramente maior (aproximadamente 0,2 %) que as amostras sintetizadas por reação de estado sólido.

Os difratogramas obtidos para as pastilhas Q800, S800, Q1000 e S1000, sinterizadas a 1300 °C estão apresentados na Figura 32, Figura 33, Figura 34 e Figura 35, respectivamente. Por sua vez, um histograma apresentando as frações mássicas das fases obtidas após o processo de sinterização para todas as condições estudadas está apresentado na Figura 36. A partir dele, é possível observar o mesmo comportamento para as amostras advindas de calcinações em 800 ou 1000 °C e de síntese química ou por reação de estado sólido. Para todas as condições, a utilização da atmosfera redutora ocasionou na redução completa das fases presentes na calcinação para a solução sólida  $(\text{MnO})_{0,441}(\text{CaO})_{0,559}$ . Além disso, para todas as condições estudadas, a atmosfera oxidante favoreceu a formação de CMO em relação ao ar atmosférico, variando de 70,4 % (24Qar1000) à 95,8 % (3SO800).

A fase secundária de maior ocorrência, foi a marokita, com fração mássica entre 6,3 (24SO800) e 28,8 % (24Qar1000), enquanto a fase  $Mn_3O_4$  aparece com valor máximo de 1,3 % e  $(MnO)_{0.253}(CaO)_{0.747}$  com um máximo de 4,5 %.

Figura 32. Difratomogramas das pastilhas Q800 sinterizadas na mesma atmosfera de calcinação (ar atmosférico, oxigênio ou hidrogênio).

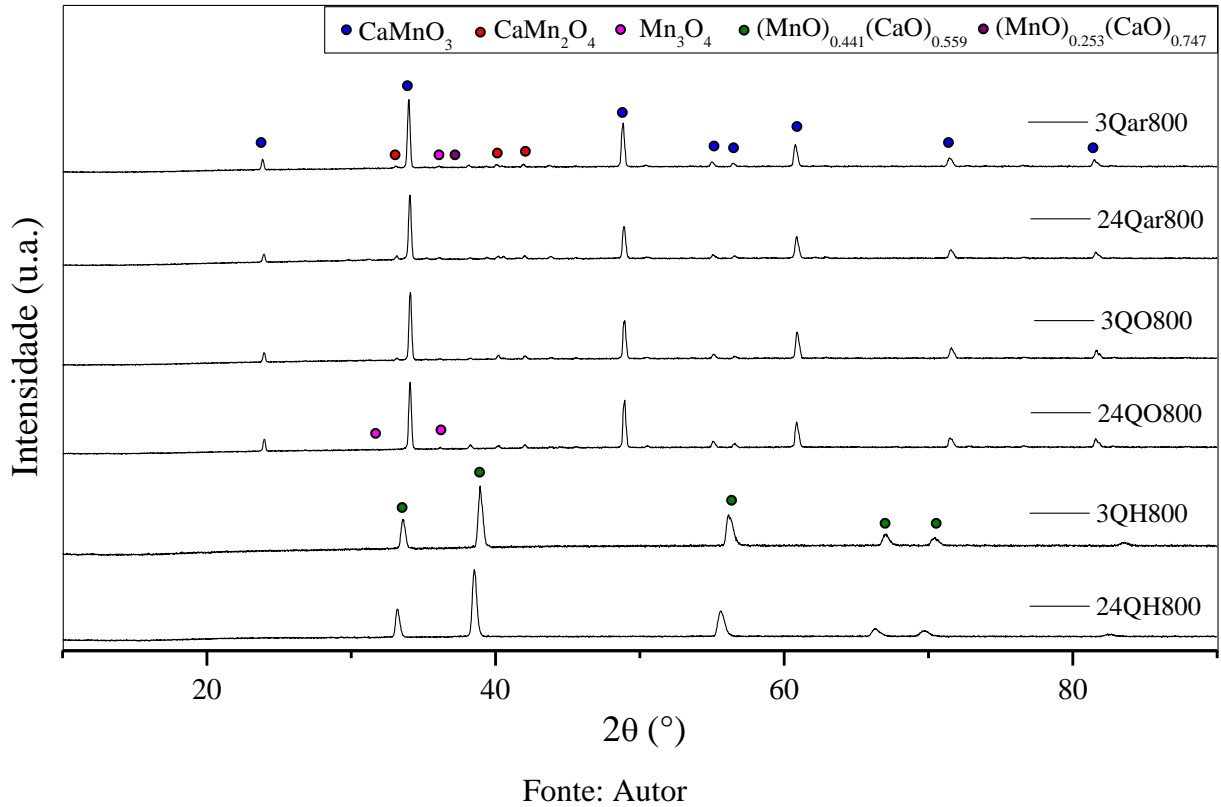
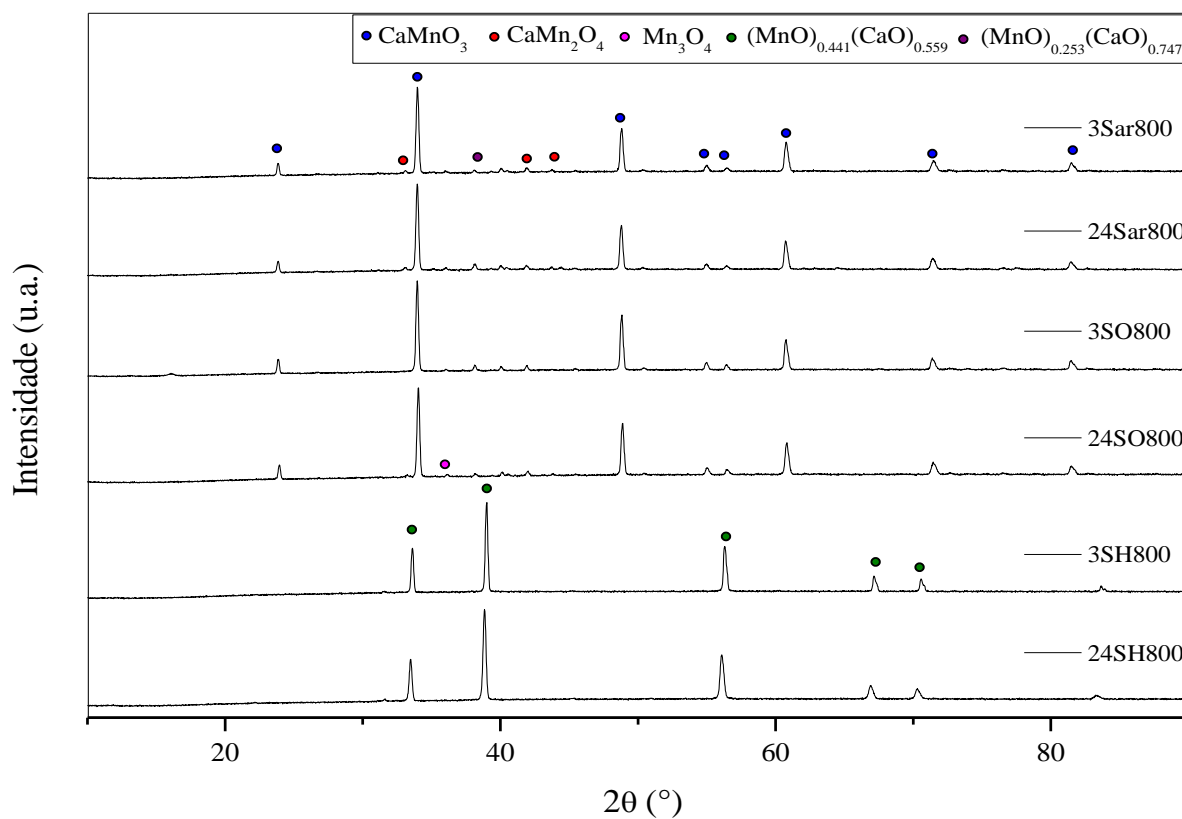
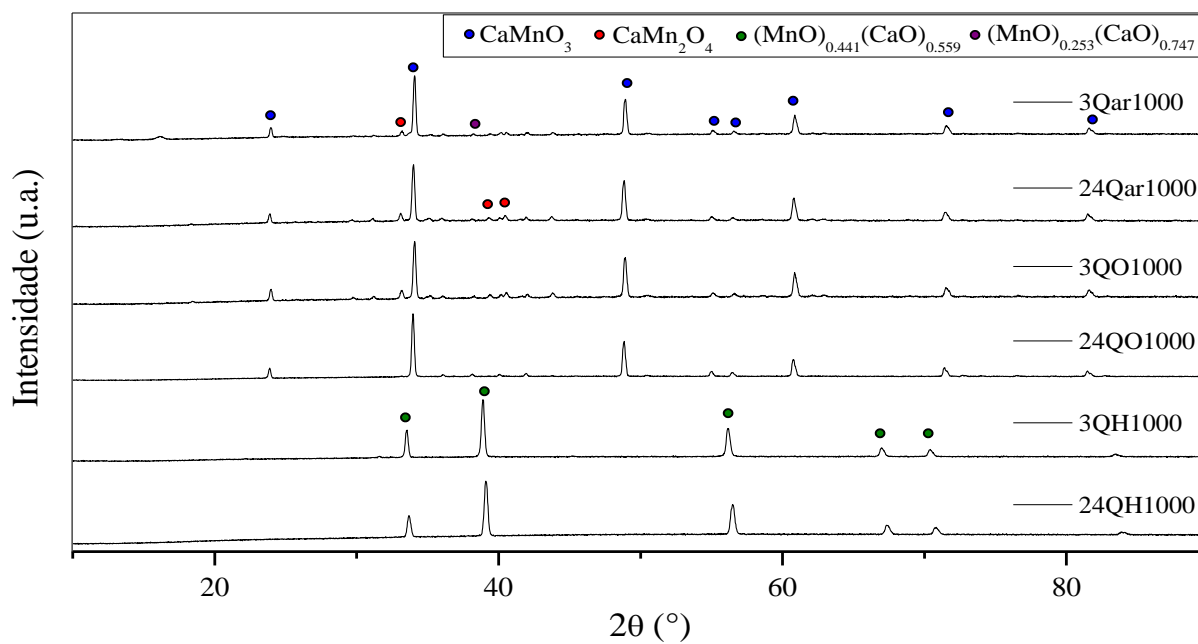


Figura 33. Difratomogramas das pastilhas S800 sinterizadas na mesma atmosfera de calcinação (ar atmosférico, oxigênio ou hidrogênio).



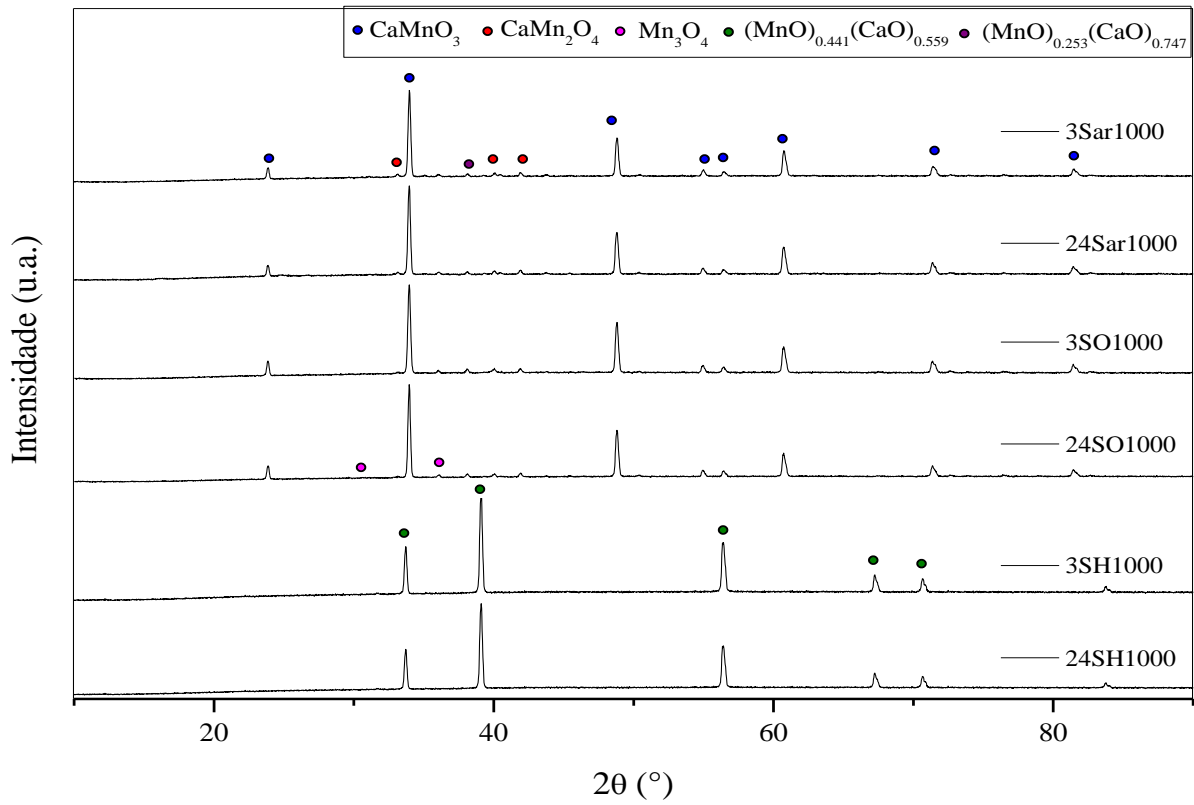
Fonte: Autor

Figura 34. Difratomogramas das pastilhas Q1000 sinterizadas na mesma atmosfera de calcinação (ar atmosférico, oxigênio ou hidrogênio).



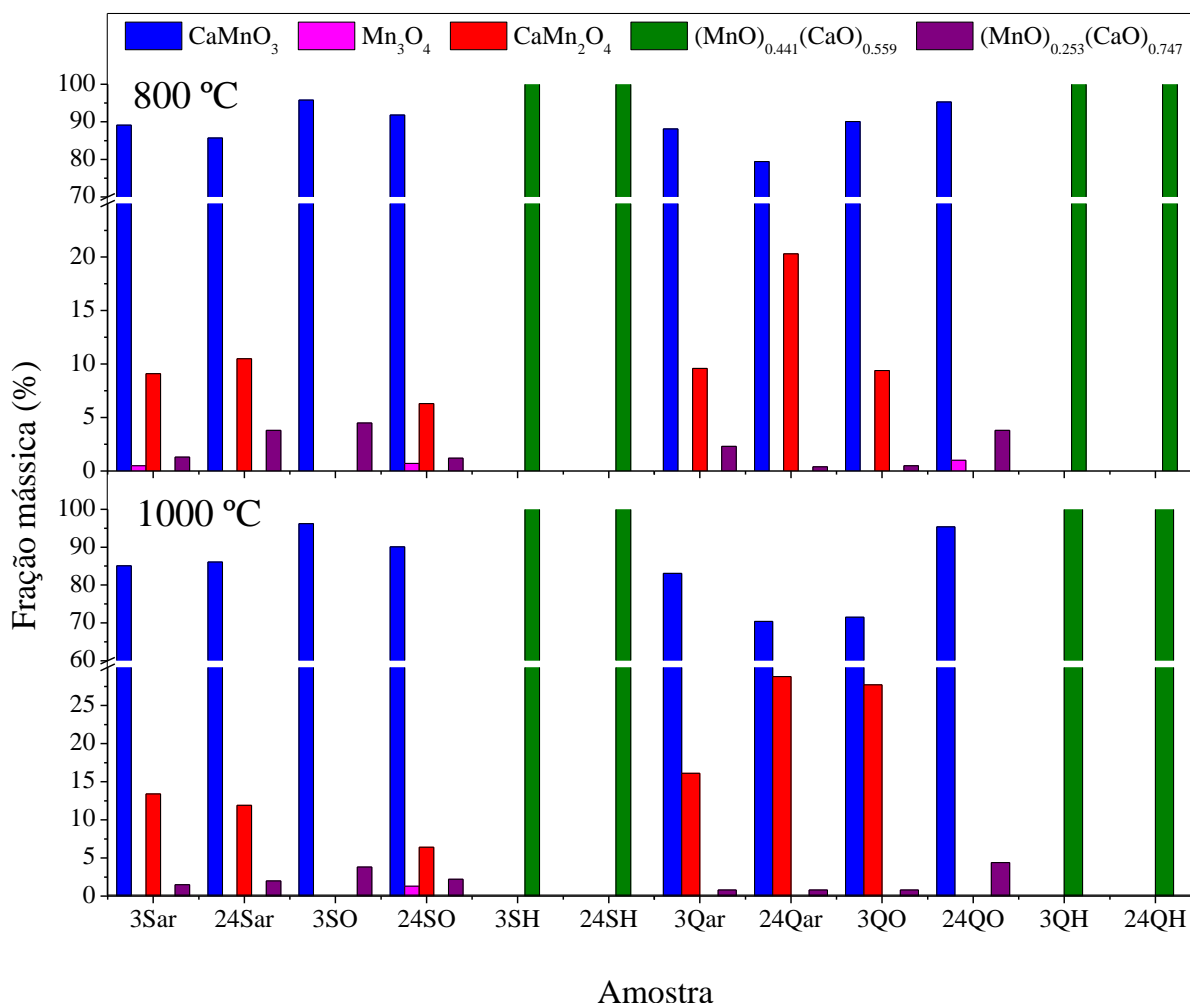
Fonte: Autor.

Figura 35. Difratogramas das pastilhas S1000 sinterizadas na mesma atmosfera de calcinação (ar atmosférico, oxigênio ou hidrogênio).



Fonte: Autor

Figura 36. Histograma com as frações mássicas das fases obtidas após o processo de sinterização para todas as condições do estudo.



Fonte: Autor

A Tabela 5 apresenta os parâmetros de rede, volume de célula unitária, ortorrombicidade e tamanho médio de cristalito para o CMO nas pastilhas sinterizadas. A ortorrombicidade e tamanho de cristalito estão dispostas também nos gráficos da Figura 37 e Figura 38. A ortorrombicidade dentre todas as pastilhas variou de 0,112 % (3QO800) a 0,142% (24Sar800), uma variação muito baixa, de forma que qualquer possível padrão de evolução com o tempo ou atmosfera seja muito próximo de um desvio experimental. Dessa forma, é possível avaliar que, para as pastilhas sinterizadas em ar e oxigênio, não houve influência estatística do tempo de calcinação ou atmosfera de calcinação e sinterização nas pastilhas nesse parâmetro estrutural. As pastilhas calcinadas e sinterizadas em hidrogênio não puderam ser avaliadas, pois não houve formação da fase CMO. Além disso, a análise comparativa entre valores de ortorrombicidade dos pós RES e QUI, nas pastilhas sinterizadas, torna-se pouco expressivo, uma vez que ambas

as rotas de síntese produziram pastilhas com ortorrombicidades na mesma faixa de valores, diferente do pó, em que a rota química apresentava maiores valores de ortorrombicidade. Assim como para a ortorrombicidade, não houve para o tamanho de cristalito variação conforme tempo de calcinação ou atmosfera utilizada, não apresentando qualquer padrão de evolução.

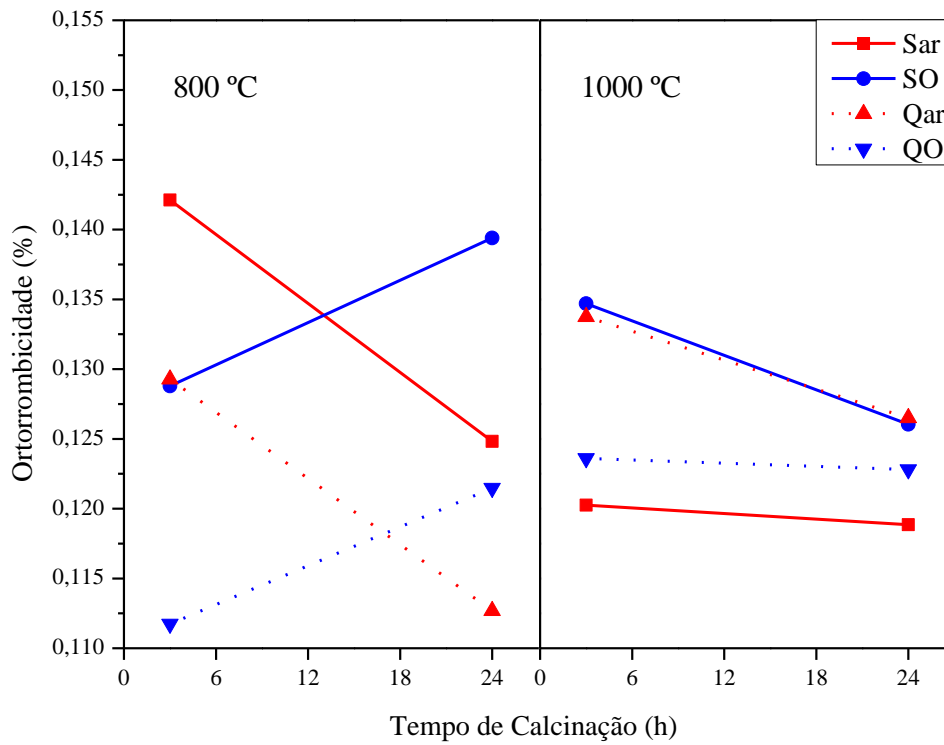
Tabela 5. Parâmetros de rede, volume da célula unitária, ortorrombicidade e tamanho médio de cristalito para a fase CMO nas pastilhas sinterizadas.

| <b>Amostra</b>   | <b>a (Å)</b> | <b>b (Å)</b> | <b>c (Å)</b> | <b>Vc (Å<sup>3</sup>)</b> | <b>Or (%)</b> | <b>τ (nm)</b> |
|------------------|--------------|--------------|--------------|---------------------------|---------------|---------------|
| <b>3Sar800</b>   | 5,288        | 7,465        | 5,273        | 208,177                   | 0,142         | 36,73         |
| <b>24Sar800</b>  | 5,290        | 7,468        | 5,277        | 208,481                   | 0,125         | 40,07         |
| <b>3Qar800</b>   | 5,287        | 7,466        | 5,273        | 208,133                   | 0,129         | 36,74         |
| <b>24Qar800</b>  | 5,285        | 7,463        | 5,273        | 207,967                   | 0,113         | 34,00         |
| <b>3SO800</b>    | 5,287        | 7,467        | 5,273        | 208,176                   | 0,129         | 40,07         |
| <b>24SO800</b>   | 5,292        | 7,471        | 5,277        | 208,666                   | 0,139         | 36,74         |
| <b>3QO800</b>    | 5,283        | 7,462        | 5,271        | 207,799                   | 0,112         | 44,10         |
| <b>24QO800</b>   | 5,286        | 7,466        | 5,273        | 208,132                   | 0,121         | 36,75         |
| <b>3Sar1000</b>  | 5,286        | 7,468        | 5,274        | 208,221                   | 0,120         | 36,74         |
| <b>24Sar1000</b> | 5,287        | 7,472        | 5,274        | 208,363                   | 0,119         | 48,98         |
| <b>3Qar1000</b>  | 5,286        | 7,465        | 5,272        | 208,022                   | 0,134         | 40,09         |
| <b>24Qar1000</b> | 5,286        | 7,465        | 5,273        | 208,045                   | 0,127         | 40,08         |
| <b>3SO1000</b>   | 5,289        | 7,4713       | 5,275        | 208,411                   | 0,135         | 40,07         |
| <b>24SO1000</b>  | 5,287        | 7,470        | 5,274        | 208,312                   | 0,126         | 48,98         |
| <b>3QO1000</b>   | 5,287        | 7,466        | 5,274        | 208,150                   | 0,124         | 40,09         |
| <b>24QO1000</b>  | 5,284        | 7,467        | 5,271        | 208,017                   | 0,123         | 44,08         |

Fonte: Autor

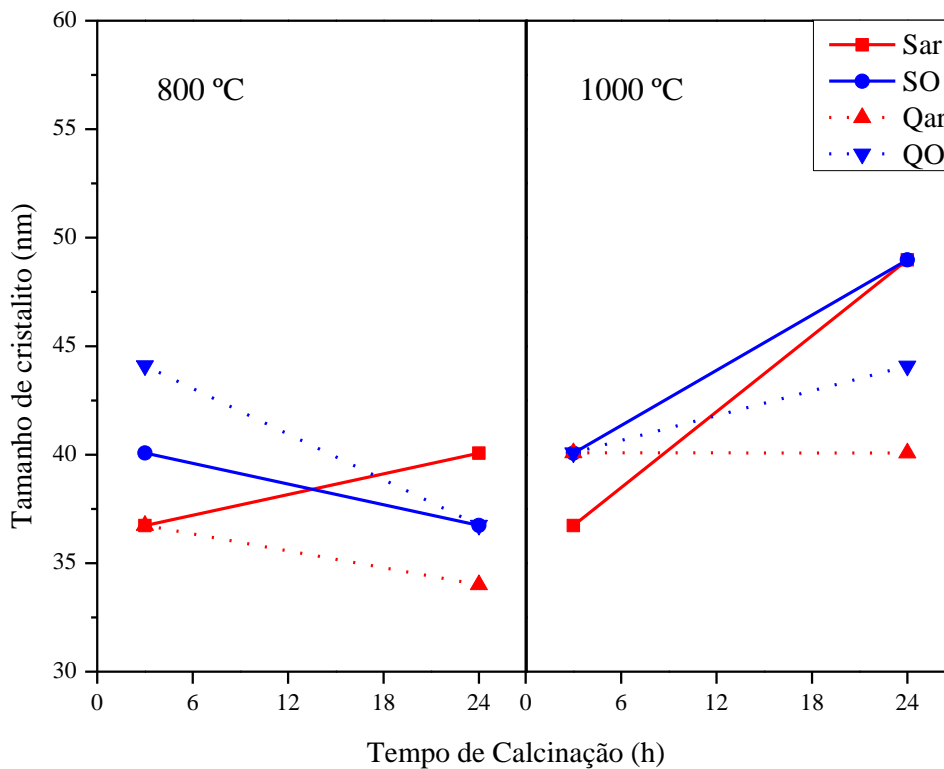


Figura 37. Gráficos de ortorrombicidade das pastilhas RES e QUI sinterizadas em função do tempo de calcinação do pó de origem da pastilha.



Fonte: Autor

Figura 38. Gráficos de tamanho de cristalito obtido para as pastilhas RES e QUI sinterizadas.



Fonte: Autor

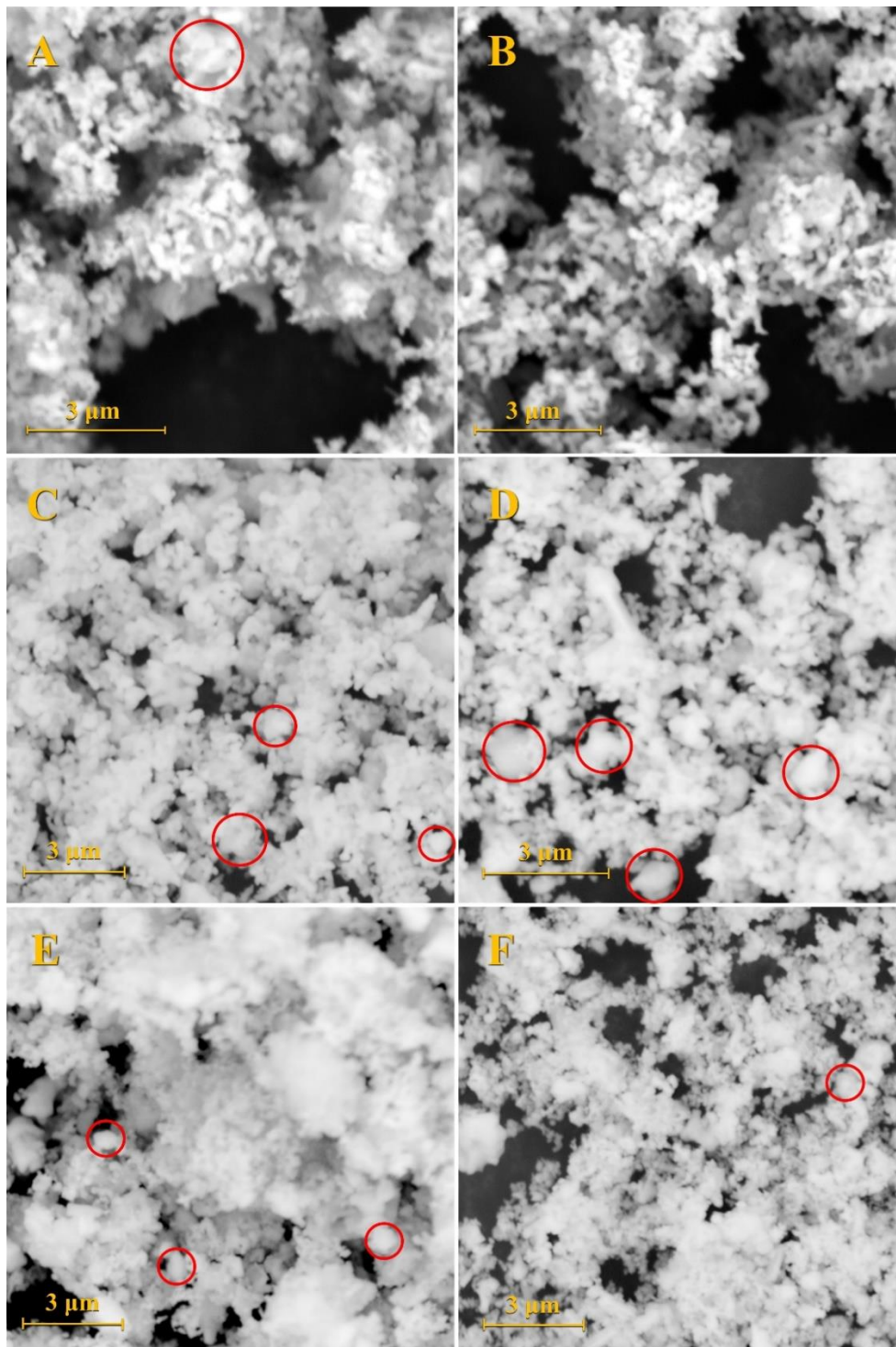
## 4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

### 4.4.1 Micrografias dos pós calcinados.

As micrografias referentes aos pós calcinados a 800 °C, das amostras 3Sar800 (A), 24Sar800 (B), 3SO800 (C), 24SO800 (D), 3SH800 (E) e 24SH800 (F) estão apresentadas na Figura 39. Avaliando as micrografias dos pós produzidos por RES, para todas as atmosferas, foi possível notar a presença nítida de fases secundárias a partir da diferença de morfologia das partículas na amostra observada.

A partir das análises de semiquantificação químicas, por meio da análise de EDS, apresentada no APÊNDICE (Figura B e Figura C), foi possível identificar que as partículas menores, com morfologia mais arredondada, são correspondentes à fase CMO, apresentando composição química de proporção estequiométrica aproximada de 1:1 para os elementos Ca e Mn. Partículas maiores, com laterais mais planas e delgadas se apresentam dispersas por toda a amostra e correspondem à fase secundária com excesso de cálcio ( $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ ), marcadas com círculos vermelho, que apresentaram uma morfologia muito semelhante às encontradas na literatura para essa fase [93]. Entretanto, não foi possível identificar alteração na morfologia das partículas devido à variação na atmosfera utilizada na calcinação. Além disso, as fases  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  não foram visualizadas de forma clara nas micrografias das amostras RES.

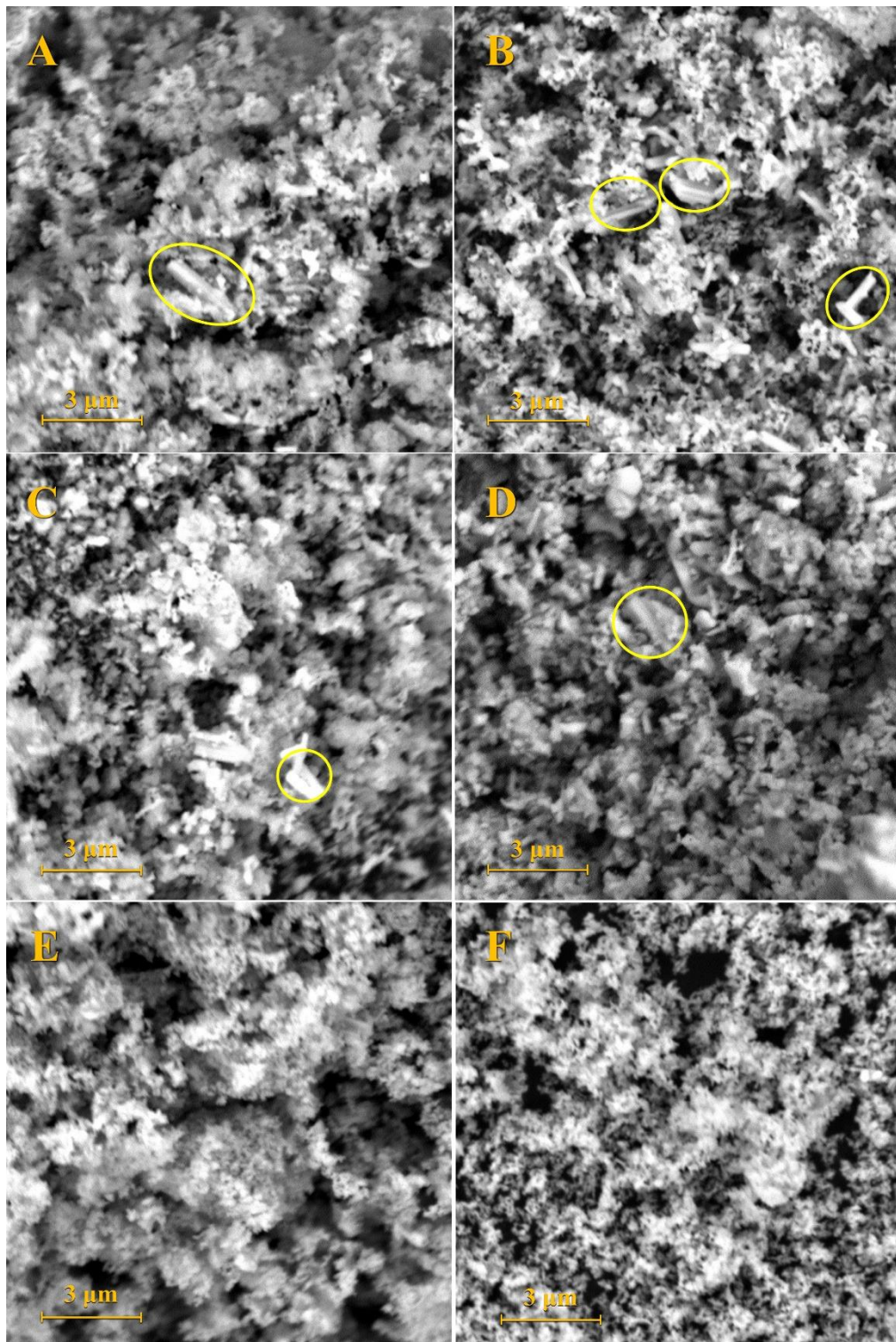
Figura 39. Micrografias das partículas após a calcinação das amostras de pós 3Sar800 (A), 24Sar800 (B), 3SO800 (C), 24SO800 (D), 3SH800 (E) e 24SH800 (F)



Fonte: Autor

As micrografias referentes aos pós calcinados a 800 °C, das composições 3Qar800 (A), 24Qar800 (B), 3QO800 (C), 24QO800 (D), 3QH800 (E) e 24QH800 (F) estão apresentadas na Figura 40.

Figura 40. Micrografias das partículas após a calcinação das amostras 3Qar800 (A), 24Qar800 (B), 3QO800 (C), 24QO800 (D), 3QH800 (E) e 24QH800 (F)



Fonte: Autor

Em contraste com as micrografias apresentadas para os pós produzidos por RES, com as micrografias dos pós produzidos por rota química foi possível, a partir do EDS, identificar a

fase  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$  em partículas com morfologia de pequenas placas com excesso de manganês, marcadas em amarelo, dispersas ao longo da amostra. Apesar de uma visualização mais dificultada, as duas fases identificadas para pós de RES (CMO e  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ ), também puderam ser observadas, com as mesmas morfologias descritas anteriormente. Assim como para os pós produzidos por RES, não foi possível observar um padrão claro de modificação na morfologia das partículas referente à variação de atmosfera utilizada na calcinação.

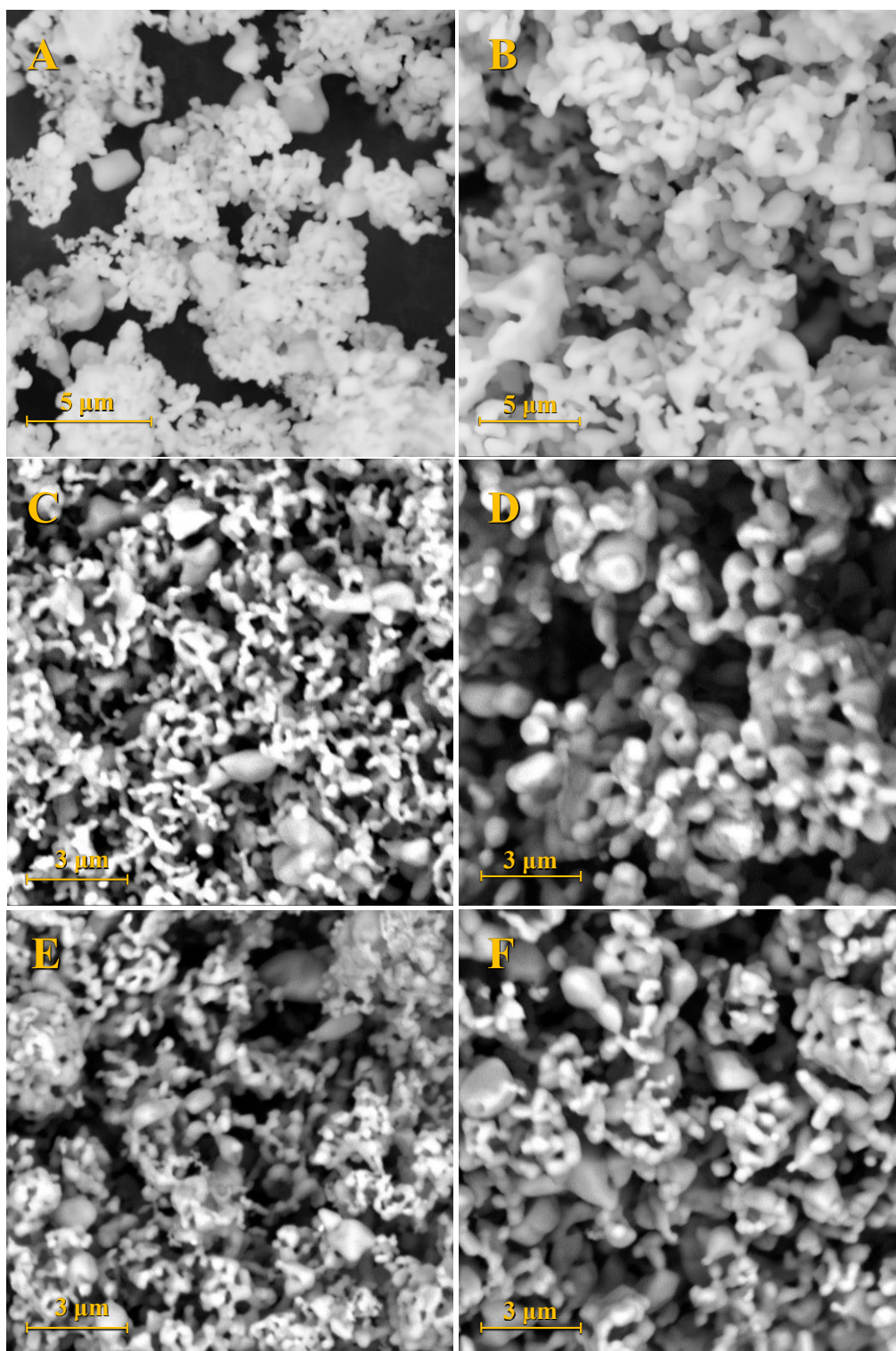
Como já mencionado anteriormente, os pós calcinados a  $800^\circ\text{C}$  apresentaram muitas fases secundárias, ao mesmo tempo em que dificilmente se distingue as partículas destas diferentes fases presentes. Desta forma, não foi realizada, para esse conjunto de pós, a caracterização granulométrica. Por outro lado, para os pós calcinados a  $1000^\circ\text{C}$ , houve uma evolução de fases importante, favorecendo uma melhor identificação das partículas de CMO, como será detalhado a seguir.

As micrografias dos pós RES calcinados a  $1000^\circ\text{C}$ , de denominação 3Sar1000 (A); 24Sar1000 (B); 3SO1000 (C); 24SO1000 (D); 3SH1000 (E) e 24SH1000 (F) estão apresentadas na Figura 41. De maneira análoga, as micrografias dos pós QUI calcinados a  $1000^\circ\text{C}$ , 3Qar1000 (A); 24Qar1000 (B); 3QO1000 (C); 24QO1000 (D); 3QH1000 (E) e 24QH1000 (F) estão apresentadas na Figura 42. As curvas de distribuição granulométrica para cada uma das condições estão apresentadas no APÊNDICE, da

Figura D à Figura O. A fim de avaliar as evoluções de tamanho de partícula, os décis obtidos para os tamanhos de partícula foram disponibilizados em um histograma na Figura 43.

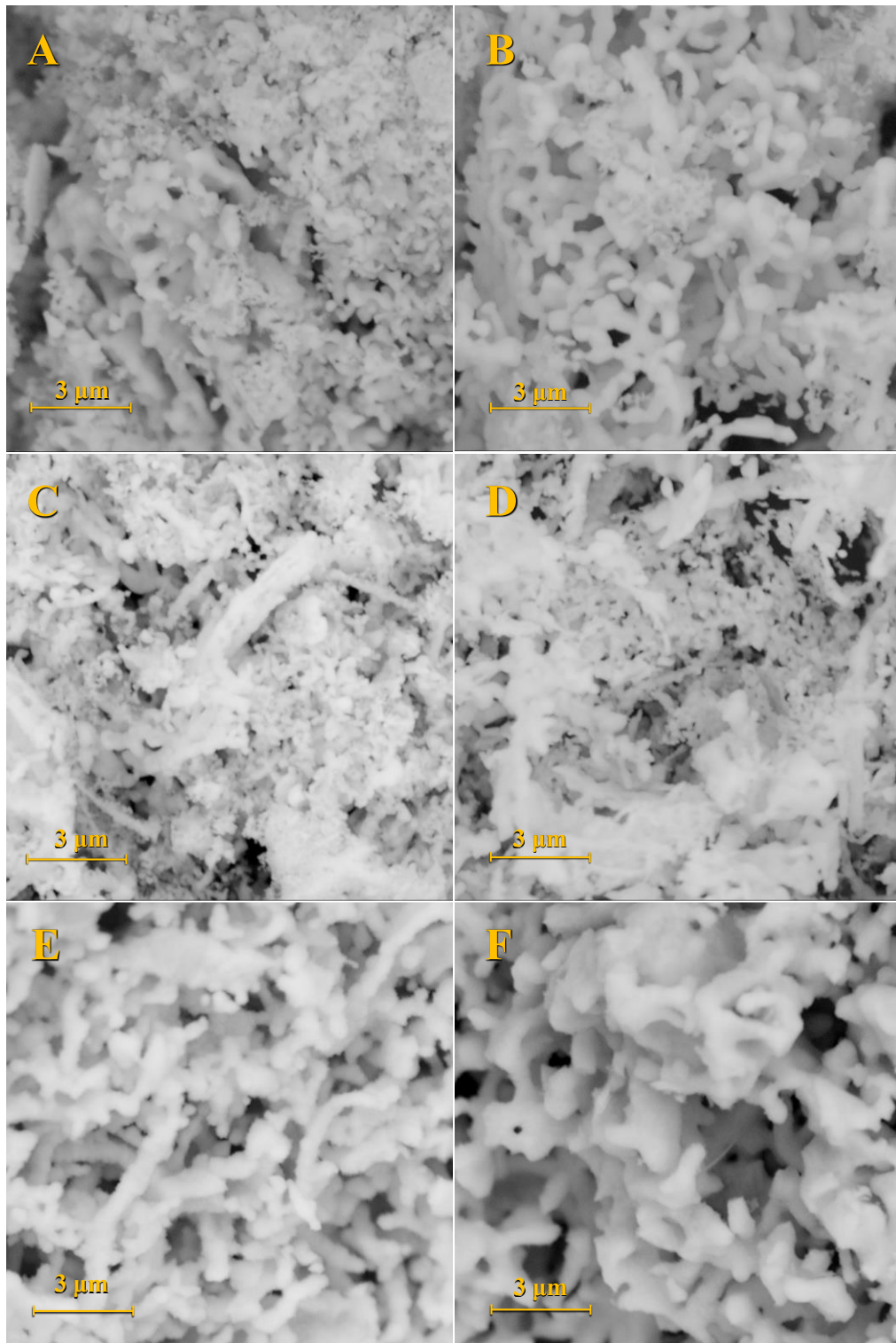
Ao comparar a granulometria das partículas das amostras 3Sar1000 e 24Sar1000, observa-se um menor tamanho de partícula ( $D_{10} = 0,255\ \mu\text{m}$ ;  $D_{50} = 0,363\ \mu\text{m}$ ;  $D_{90} = 0,452\ \mu\text{m}$ ) para o primeiro em relação ao segundo ( $D_{10} = 0,351\ \mu\text{m}$ ;  $D_{50} = 0,541\ \mu\text{m}$ ;  $D_{90} = 0,884\ \mu\text{m}$ ). O mesmo pode ser concluído para as condições 3SO1000 ( $D_{10} = 0,228\ \mu\text{m}$ ;  $D_{50} = 0,321\ \mu\text{m}$ ;  $D_{90} = 0,440\ \mu\text{m}$ ) em comparação com 24SO1000 ( $D_{10} = 0,416\ \mu\text{m}$ ;  $D_{50} = 0,587\ \mu\text{m}$ ;  $D_{90} = 0,846\ \mu\text{m}$ ), e 3SH1000 ( $D_{10} = 0,226\ \mu\text{m}$ ;  $D_{50} = 0,333\ \mu\text{m}$ ;  $D_{90} = 0,471\ \mu\text{m}$ ) em relação à 24SH1000 ( $D_{10} = 0,327\ \mu\text{m}$ ;  $D_{50} = 0,461\ \mu\text{m}$ ;  $D_{90} = 0,672\ \mu\text{m}$ ).

Figura 41. Micrografias das partículas após a calcinação das amostras 3Sar1000 (A), 24Sar1000 (B), 3SO1000 (C), 24SO1000 (D), 3SH1000 (E) e 24SH1000 (F).



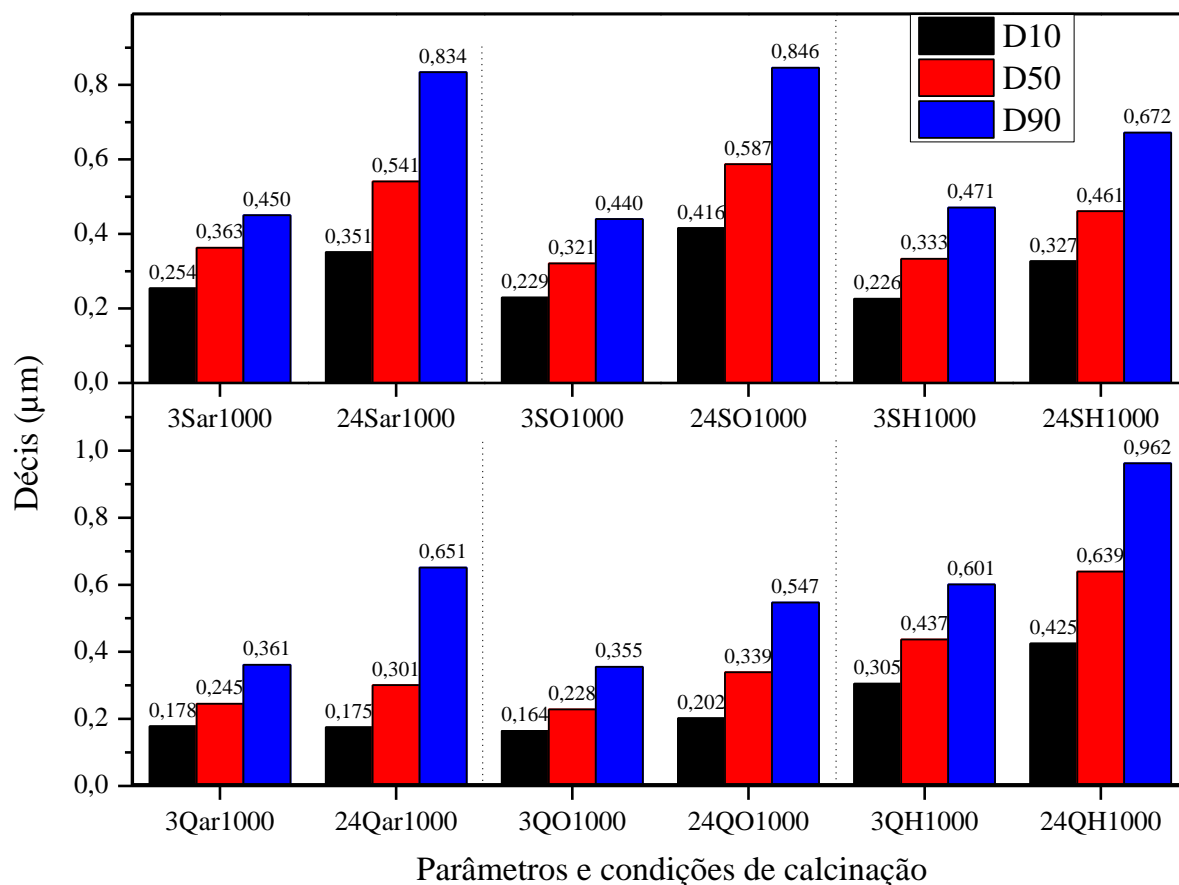
Fonte: Autor

Figura 42. Micrografias das partículas após a calcinação das amostras 3Qar1000 (A), 24Qar1000 (B), 3QO1000 (C), 24QO1000 (D), 3QH1000 (E) e 24QH1000 (F).



Fonte: Autor

Figura 43. Histograma dos décis obtidos a partir dos diâmetros médios de partículas de CMO calcinado a 1000 °C.



Fonte: Autor.

Desta forma, evidencia-se que, com o aumento do tempo de calcinação, os valores de décis aumentam devido ao crescimento de partículas por difusão de massa, a qual foi favorecida pelo tempo de exposição em altas temperaturas, o que é esperado e frequentemente relatado na literatura [94]. O mesmo ocorre para as partículas de CMO provenientes de síntese química, apresentando crescimento de partícula com o tempo de calcinação independente da atmosfera utilizada. Além disso, para as amostras calcinadas em 1000 °C, obteve-se menores tamanhos de partículas para pós advindos de síntese química, o que é reportado pela literatura [67].

Em relação aos pós RES, os valores referentes à distribuição granulométrica para partículas calcinadas em oxigênio por 24 h (D10, D50 e D90) foram deslocados para valores ligeiramente superiores em relação aos valores obtidos para os pós calcinados ao ar, indicando o favorecimento de processos difusionais que promoveram o crescimento de partículas nessas condições.



Para os resultados de granulometria dos pós calcinados em hidrogênio, observou-se um menor crescimento de partícula, indicando que a atmosfera redutora, apesar de não ter modificado de maneira significativa a estrutura do material, como visto nas análises de DRX, foi agente direto impedindo o crescimento de partículas com a exposição a temperaturas elevadas por longos períodos de tempo (24 h), o que pode modificar as propriedades da pastilha após a sinterização. Isso acontece devido à presença de oxigênio, o qual facilita o processo de difusão dos íons, como observado por Noritake et al. [77], ao sinterizar cerâmicas controlando a pressão parcial de oxigênio. Partículas menores podem contribuir para a formação de grãos menores durante a sinterização, o que pode reduzir a condução de calor pelo aumento da área de contorno de grão, diminuindo a condutividade térmica sem afetar muito a condutividade elétrica, o que é desejável para materiais termoelétricos [95,96]. Dessa forma, a utilização da atmosfera redutora na calcinação poderia favorecer a redução da condutividade térmica e possivelmente gerar um aumento no zT.

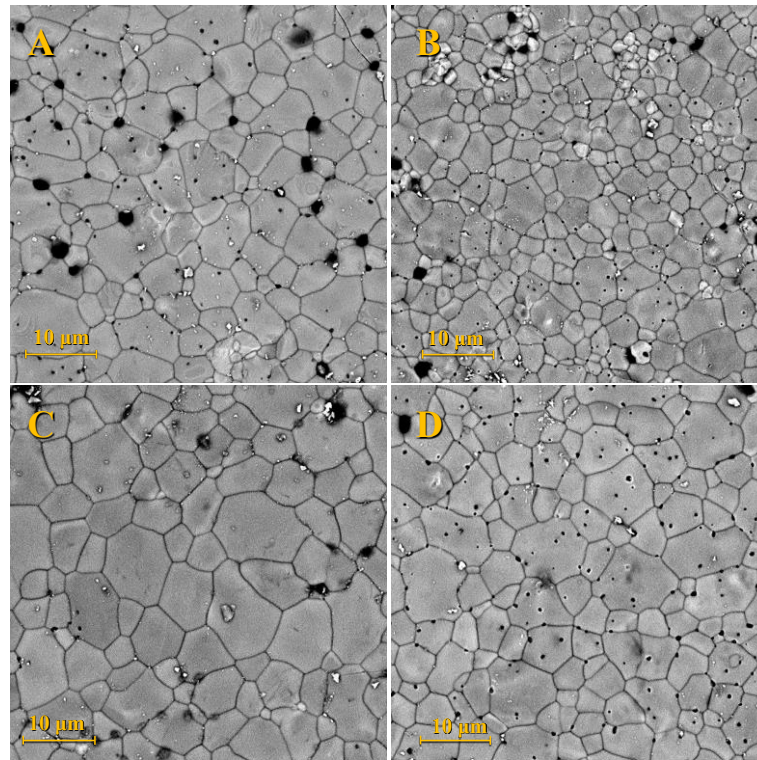
Essa análise se distingue para os pós QUI, que apresentam resultados opostos aos pós RES no que diz respeito à influência da atmosfera no crescimento de partículas. Essa diferença está relacionada a quantidade de fases secundárias presentes nos pós QUI em relação aos RES. Uma vez que pós QUI apresentem alta fração de fases secundárias com morfologias parecidas, porém maiores tamanhos de partícula que o CMO, partículas de fases secundárias podem estar sendo erroneamente medidas junto às da fase de interesse, o que aumenta o valor da média de diâmetros. Em especial para a granulometria dos pós calcinados em hidrogênio, uma vez que com um tempo de patamar de calcinação de 3 h não houve a formação de CMO (logo, as partículas presentes na micrografia são constituídas de  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  e solução sólida  $(\text{MnO})_{0.441}(\text{CaO})_{0.559}$ ) e, com 24 h de calcinação, somente 50,2% da fração mássica é composta por CMO.

#### **4.4.2 Micrografias das pastilhas sinterizadas**

Assim como feito para as micrografias das partículas de CMO após a calcinação, as micrografias referentes às pastilhas sinterizadas das composições 3Sar800 (A), 24Sar800 (B), 3SO800 (C), e 24SO800 (D) estão apresentadas na Figura 44 e as micrografias referentes às pastilhas sinterizadas, das composições 3Qar800 (A), 24Qar800 (B), 3QO800 (C), e 24QO800 (D) estão apresentadas na Figura 45. Da mesma forma estão disponibilizadas as micrografias das amostras 3Sar1000 (A), 24Sar1000 (B), 3SO1000 (C), e 24SO1000 (D) na Figura 46 e das amostras 3Qar1000 (A), 24Qar1000 (B), 3QO1000 (C), e 24QO1000 (D) na Figura 47. Os décis

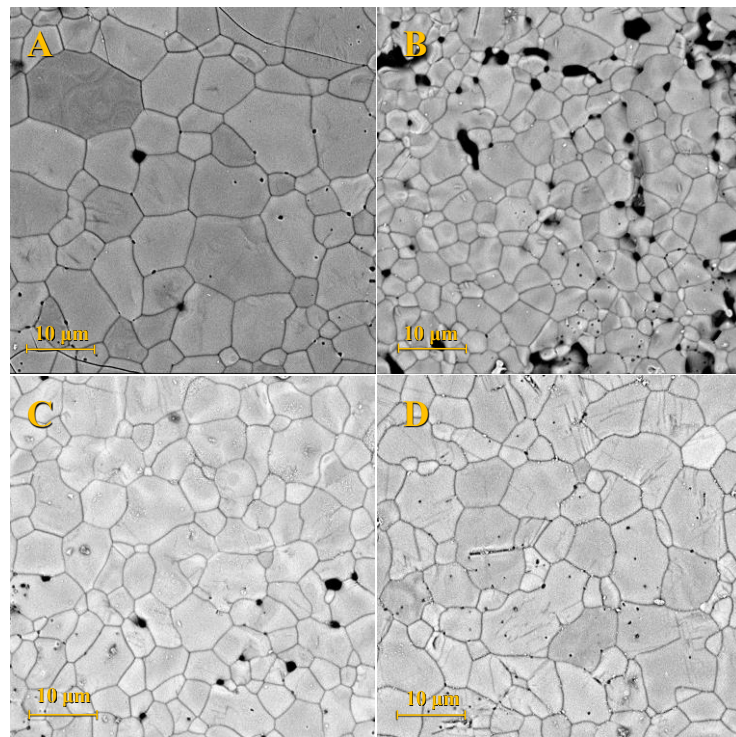
referentes a essas medidas estão disponibilizados na Figura 48. As amostras calcinadas e sinterizadas em hidrogênio não foram utilizadas na contagem pela ausência de CMO formado.

Figura 44. Micrografias das pastilhas de CMO após sinterização das amostras 3Sar800 (A), 24Sar800 (B), 3SO800 (C), 24SO800 (D).



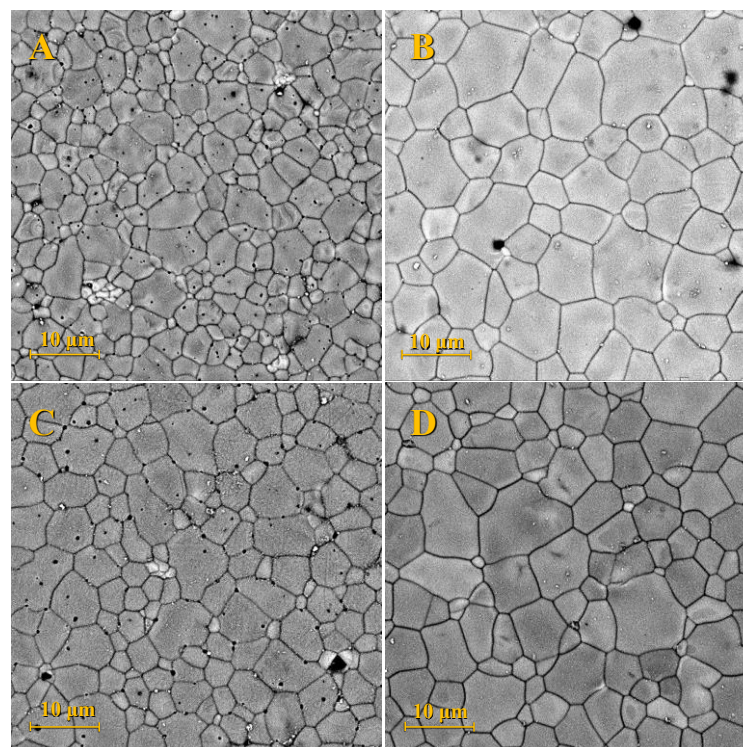
Fonte: Autor

Figura 45. Micrografias das pastilhas de CMO após sinterização das amostras 3Qar800 (A), 24Qar800 (B), 3QO800 (C), 24QO800 (D).



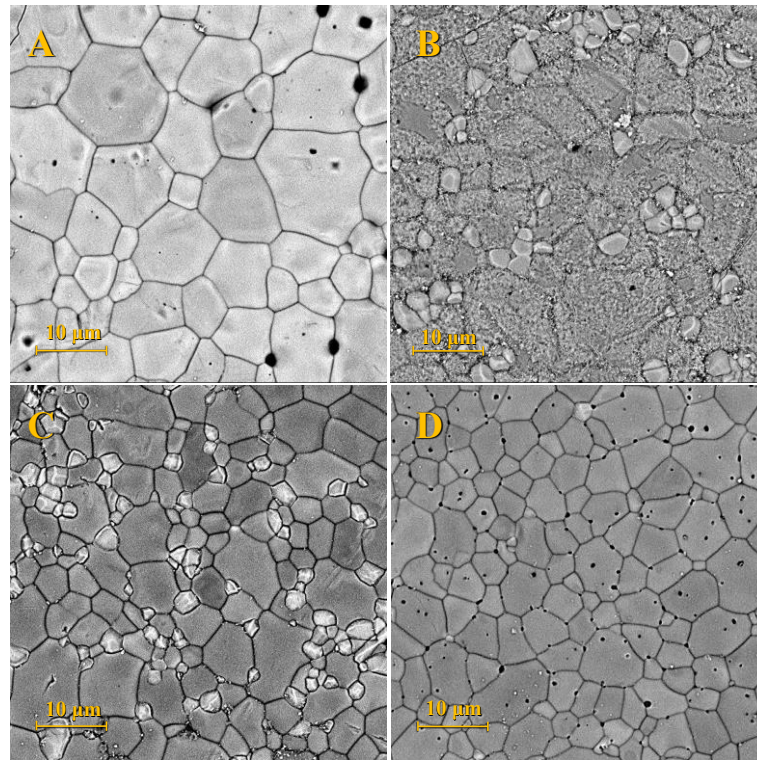
Fonte: Autor

Figura 46. Micrografias das pastilhas de CMO após sinterização das amostras 3Sar1000 (A), 24Sar1000 (B), 3SO1000 (C), 24SO1000 (D).



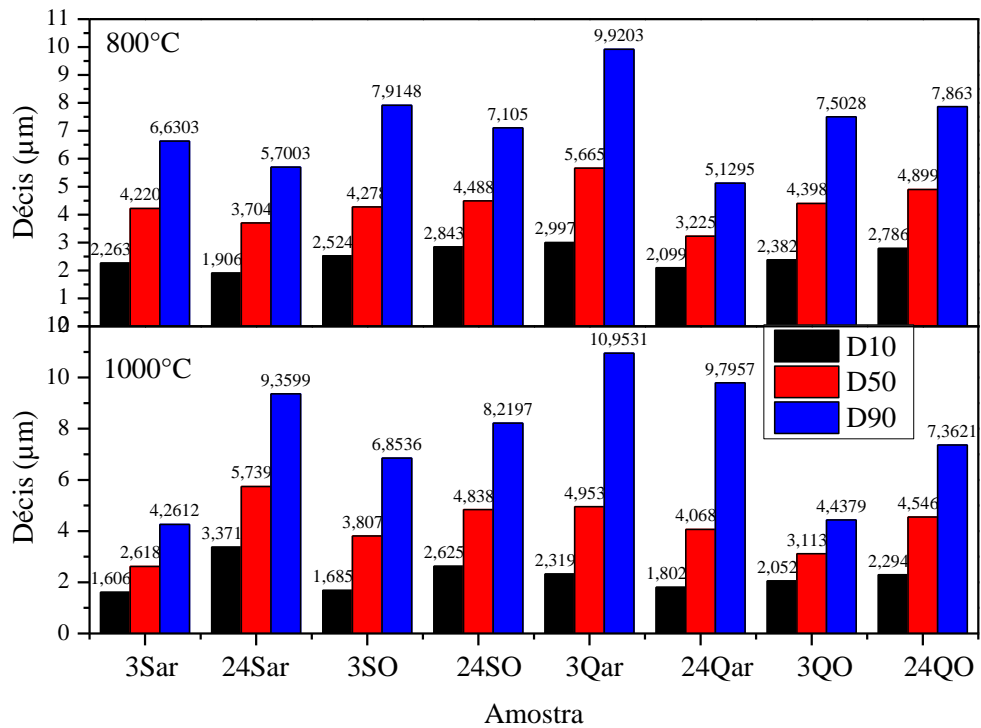
Fonte: Autor

Figura 47. Micrografias das pastilhas de CMO após sinterização das amostras 3Qar1000 (A), 24Qar1000 (B), 3QO1000 (C), 24QO1000 (D).



Fonte: Autor

Figura 48. Histograma dos décis obtidos a partir dos diâmetros equivalentes médios dos grãos de CMO.



Fonte: Autor

É possível observar, a partir das micrografias das pastilhas sinterizadas, a presença das duas fases formadas em maior quantidade, a fase de interesse CMO, formada por grãos bem definidos, e a fase marokita, com grãos de arestas mais definidas, menores e dispostos principalmente em regiões de maior porosidade no material. A diferença entre a fase CMO e marokita é principalmente percebida na Figura 44 B, Figura 47 C e Figura 47 B. Nesse último caso, a fase CMO se apresenta rugosa, sem definição, enquanto a marokita é a mais destacada.

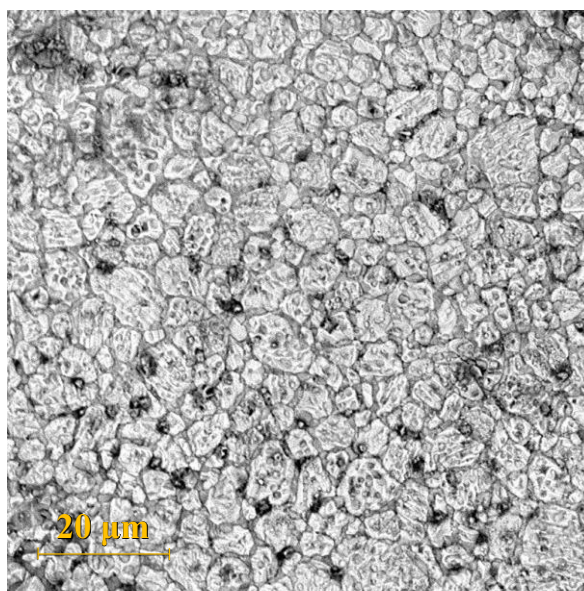
A partir da Figura 48, observa-se uma tendência de crescimento dos grãos conforme o aumento no tempo de calcinação, o que pode ser justificado a partir dos tamanhos médios de partículas que deram origem a esses materiais, de forma que pós compostos por partículas maiores tiveram uma maior tendência de gerar pastilhas com grãos maiores. Isso pode ser observado, principalmente, para amostras RES, e não procede para algumas amostras QUI como Qar800 e Qar1000, que tiveram menor tamanho de grão em amostras calcinadas por 24 horas em relação à calcinadas por 3 h. Essa diferença pode ser justificada pela alta quantidade de fases secundárias no pó prensado levado à sinterização para essas condições, de forma que as reações de transformação à  $\text{CaMnO}_3$  dificultaram o processo de difusão de massa e formação de grãos, uma vez que reações de transformação de fases durante o processo de sinterização são conhecidas por alterar a dinâmica desse processo, podendo gerar variações no crescimento de grão e propriedades mecânicas e elétricas no material formado [97–100].

Tomando como exemplo, as amostras 3Qar800 e 24Qar800 apresentavam, respectivamente, 62,2 e 63,6 % de CMO após a calcinação, e 88,1 e 79,4 % após a sinterização, representando um crescimento de 25,9 e 15,8 % de fração mássica de CMO, que foi formado durante a etapa de sinterização. Esse menor tamanho de grão para amostras calcinadas por 24 h em relação à 3 h também foi observado para as amostras Sar800, o que condiz com a teoria recém proposta, uma vez que dentre as amostras RES, a amostra 3Sar800 foi a que apresentou a menor fração mássica de CMO. Por outro lado, as amostras 3Sar1000 e 24Sar1000 apresentaram variação de 3,7 e 1,1% da quantificação da fase CMO do pó para a pastilha, de forma que todo, ou quase todo, o CMO formado ocorreu no processo de calcinação, permitindo com que os processos difusionais na etapa de sinterização acontecessem com maior facilidade e resultando, assim, no maior crescimento de grão registrado no presente trabalho, com D50 variando de 2,618 a 5,739  $\mu\text{m}$ .

A Figura 49 apresenta a micrografia de uma amostra calcinada e sinterizada em hidrogênio (24QH). A fase formada tem morfologia muito distinta das anteriores e apresentou

dificuldades para a obtenção da micrografia, uma vez que a solução sólida formada  $((\text{MnO})_{0,441}(\text{CaO})_{0,559})$  é muito resistiva.

Figura 49. Micrografia de uma pastilha calcinada e sinterizada em hidrogênio (amostra 24QH).



Fonte: Autor

#### 4.5 Densidades e porosidades

A partir da Eq.(10), foram calculadas as densidades teóricas de todas as amostras sinterizadas e disponibilizadas junto às densidades e porosidades calculadas, na Tabela 6.

Tabela 6. Densidades e porosidades das amostras a verde e sinterizadas

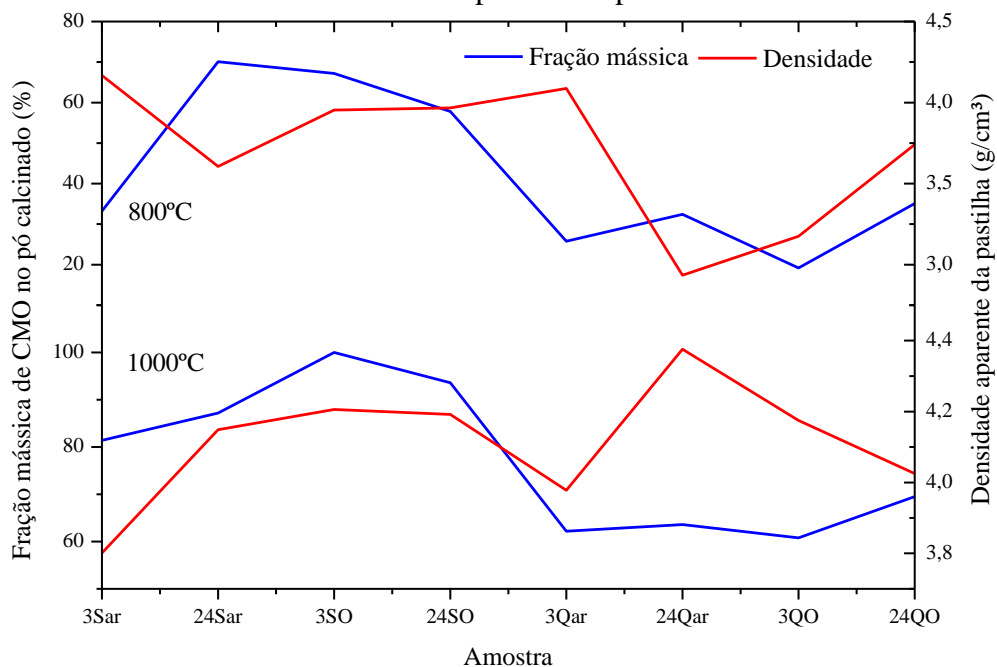
| Condição  | DG à verde | DG sinterizada | DA    | PA     | PT     | DT   | DRg    | DRa    |
|-----------|------------|----------------|-------|--------|--------|------|--------|--------|
| 3Sar800   | 2,093      | 4,210          | 4,167 | 1,10%  | 7,24%  | 4,53 | 92,76% | 91,82% |
| 24Sar800  | 2,141      | 3,998          | 3,606 | 1,04%  | 12,74% | 4,58 | 87,26% | 78,72% |
| 3SO800    | 2,414      | 3,997          | 3,954 | 5,05%  | 11,58% | 4,52 | 88,42% | 87,46% |
| 24SO800   | 2,282      | 4,286          | 3,967 | 6,98%  | 5,15%  | 4,52 | 94,85% | 87,78% |
| 3Qar800   | 1,872      | 3,965          | 4,087 | 4,55%  | 12,87% | 4,55 | 87,13% | 89,82% |
| 24Qar800  | 1,993      | 2,696          | 2,935 | 34,37% | 41,14% | 4,58 | 58,86% | 64,07% |
| 3QO800    | 1,945      | 3,152          | 3,175 | 31,39% | 31,10% | 4,57 | 68,90% | 69,40% |
| 24QO800   | 2,412      | 3,753          | 3,741 | 10,71% | 16,39% | 4,49 | 83,61% | 83,35% |
| 3Sar1000  | 2,992      | 4,174          | 3,801 | 11,59% | 8,48%  | 4,56 | 91,52% | 83,34% |
| 24Sar1000 | 2,695      | 3,926          | 4,149 | 2,36%  | 13,76% | 4,55 | 86,24% | 91,14% |
| 3SO1000   | 2,878      | 4,394          | 4,206 | 5,42%  | 2,82%  | 4,52 | 97,18% | 93,01% |
| 24SO1000  | 2,806      | 4,187          | 4,192 | 5,37%  | 6,84%  | 4,49 | 93,16% | 93,28% |

|                  |       |       |       |        |        |      |        |        |
|------------------|-------|-------|-------|--------|--------|------|--------|--------|
| <b>3Qar1000</b>  | 2,098 | 3,685 | 3,978 | 14,90% | 19,42% | 4,57 | 80,58% | 86,99% |
| <b>24Qar1000</b> | 2,667 | 4,071 | 4,376 | 2,13%  | 11,16% | 4,58 | 88,84% | 95,48% |
| <b>3QO1000</b>   | 2,531 | 4,351 | 4,175 | 1,65%  | 5,00%  | 4,58 | 95,00% | 91,16% |
| <b>24QO1000</b>  | 2,624 | 4,334 | 4,025 | 10,83% | 4,22%  | 4,52 | 95,78% | 88,95% |

Fonte: Autor

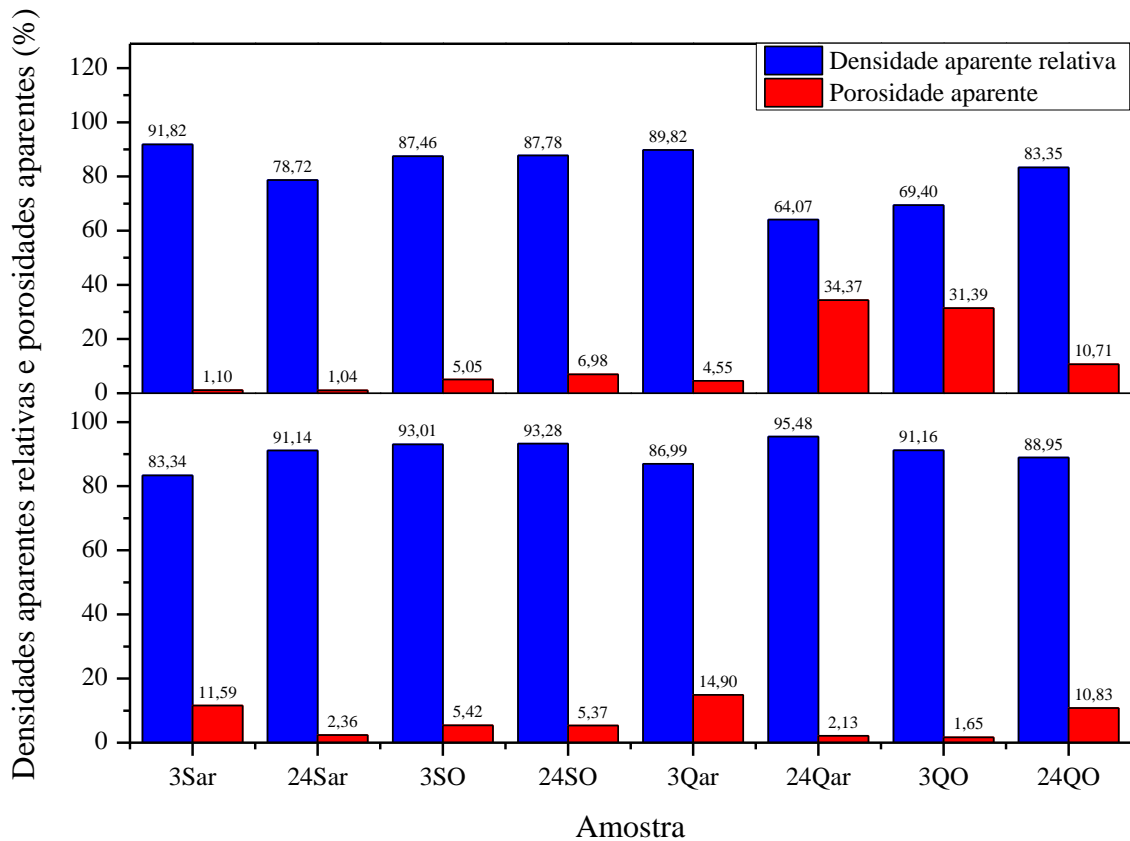
A partir da Figura 51 observa-se uma tendência de evolução das densidades aparentes relativas e redução da porosidade aparente conforme o aumento da temperatura de calcinação de 800 °C a 1000 °C, de forma que amostras produzidas a partir de pós calcinados a 1000 °C apresentaram, de forma geral, maior densificação na etapa de sinterização. Isso pode ser justificado pela menor fração mássica de CMO e maior concentração de fases secundárias dos pós calcinados a 800 °C no ponto de partida da sinterização em relação aos pós calcinados a 1000 °C, de forma que, para amostras calcinadas a 800 °C o processo de densificação na sinterização tem sua eficiência reduzida devido à cristalização simultânea do CMO [97,98], o que pode ser observado no gráfico da Figura 50. Esse dado fornece a informação de que, quanto maior a fração mássica de CMO no pó calcinado, mais facilitado é o processo de densificação na sinterização, gerando amostras mais densas, e consequentemente, menos porosas.

Figura 50. Gráfico de linhas representando relação entre fração mássica de CMO no pó calcinado com densidade aparente da pastilha sinterizada.



Fonte: Autor

Figura 51. Gráfico de densidades aparentes relativas e porosidades aparentes das amostras sinterizadas.



Fonte: Autor

#### 4.6 Coeficiente Seebeck

Por meio das Figura 52 e Figura 53 observa-se comportamento do coeficiente Seebeck conforme o aumento da temperatura para as amostras confeccionadas com os pós calcinados a 800 °C (Figura 52) e a 1000 °C (Figura 53). O primeiro ponto a se observar é que, para todas as amostras, o coeficiente Seebeck se mantém negativo por toda a amplitude de temperatura avaliada, indicando que elétrons são os portadores de carga majoritários, o que é característico de um semiconductor tipo-n, como o CMO [56]. Também é possível observar um comportamento semelhante para ambos, com um aumento do módulo do coeficiente Seebeck conforme o aumento de temperatura, apresentando comportamento metálico até aproximadamente 530 °C, o que também foi encontrado por Bhaskar et al. [101], seguido por uma mudança de comportamento para uma redução do módulo de Seebeck conforme o aumento da temperatura, definindo um comportamento semiconductor. Por outro lado, o oposto foi observado por Torres et al. [56], que obteve uma redução do módulo de coeficiente Seebeck conforme aumento de temperatura; essa diferença foi proposta por Bhaskar et al. como consequência da presença de vacâncias de oxigênio.



Figura 52. Gráfico de coeficientes Seebeck pela temperatura para amostras calcinadas em 800 °C.

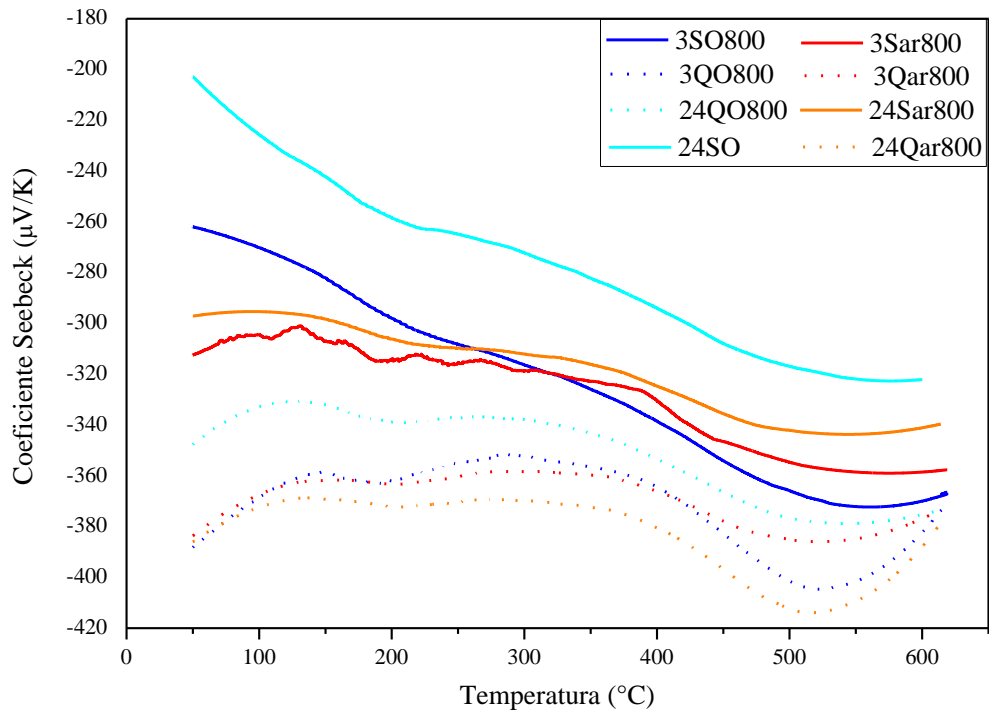
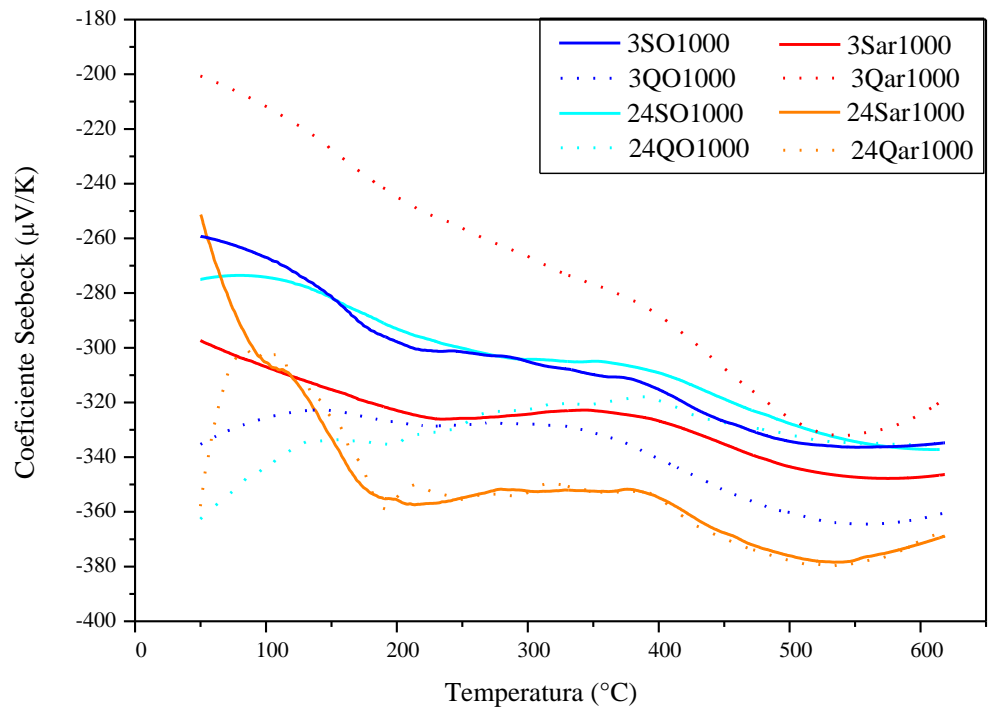


Figura 53. Gráfico de coeficientes Seebeck pela temperatura para amostras calcinadas em 1000 °C.



Para sistemas com condução por *small polaron hopping*, o coeficiente Seebeck é definido não só pela concentração de portadores de carga, mas também pela entropia configuracional do sistema, apresentando uma componente  $S_c$ , dependente dos portadores de carga e  $S_g$ , dependente da entropia configuracional do sistema, que para sistemas de manganitas de valência mista é dependente da razão da degenerescência de  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  [102].

A degenerescência do íon  $Mn^{3+}$  refere-se, principalmente, à configuração eletrônica e aos efeitos da distorção de Jahn-Teller em campos cristalinos, especialmente octaédricos. O  $Mn^{3+}$  possui uma configuração eletrônica  $d^4$ , que pode levar a estados eletrônicos degenerados devido ao arranjo de elétrons nos orbitais  $d$  [103–105]. Na configuração de spin alto, o  $Mn^{3+}$  tem três elétrons nos orbitais  $t_{2g}$  e um elétron nos orbitais  $e_g$ . Esta configuração resulta em um estado degenerado porque há diversas maneiras de distribuir o quarto elétron sobre os orbitais  $e_g$ , apresentando, portanto, mais de um estado com a mesma energia [105]. Dessa forma, como avaliado por Bhaskar et al., a mudança de comportamento metálico para semicondutor pode estar relacionada à transição de spin alto para spin baixo de parcela do  $Mn^{3+}$  na temperatura de transição metal-isolante ( $T_{MI}$ ). Essa região de transição observada em 550 °C é mais evidenciada para algumas amostras em relação à outras, o que pode ter relação com as configurações das vacâncias de oxigênio, como proposto por Molinari [8], em que a configuração de vacâncias em zig-zag em amostras de  $CaMnO_{2,75}$  apresentava uma transição clara, com um vale no gráfico de Seebeck em função da temperatura, enquanto a configuração linear não apresentava esse comportamento. Para confirmar essa teoria, estudos posteriores serão realizados.

Outra avaliação realizada para a transição para comportamento semicondutor em 550 °C é a mudança de mecanismo de *hopping* de NNH para VRH [56,86]. Essa transição pode ser visualizada nas curvas de condutividade elétrica, em temperaturas próximas às temperaturas em que se observou as transições nas curvas de Seebeck. Esses resultados são discutidos na próxima sessão.

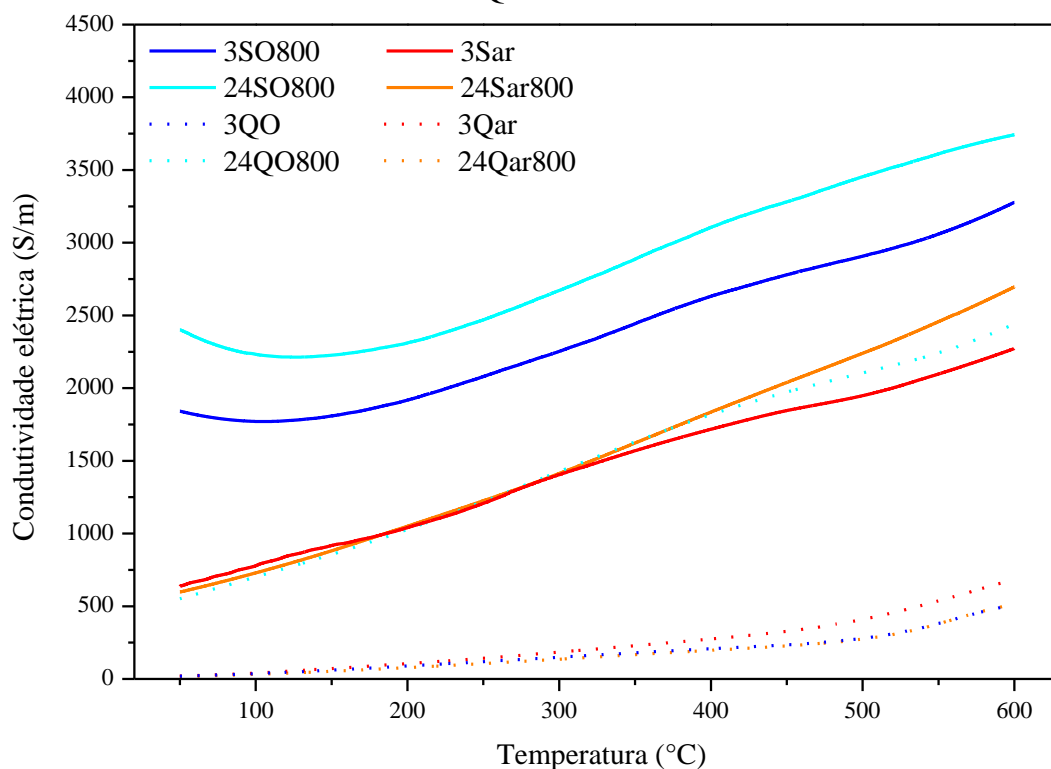
Também é possível observar, para amostras calcinadas a 800 °C uma clara diferença nos valores de coeficiente Seebeck para amostras RES e QUI, em que as QUI apresentam maiores valores, em módulo, de coeficiente Seebeck, o que pode estar relacionado à maior porosidade destas amostras, uma vez que a interface de poros pode favorecer, assim como os contornos de grão, o efeito quântico de confinamento de portadores de carga [106]. Tal fato não fica evidente para as amostras calcinadas a 1000 °C.

#### 4.7 Condutividade elétrica

As Figura 54 e Figura 55 apresentam os gráficos de condutividade elétrica em função da temperatura de análise para as amostras produzidas com pós calcinados a 800 e 1000 °C respectivamente. É possível observar uma maior condutividade elétrica para amostras RES em relação às amostras QUI quando comparadas às amostras tratadas sob as mesmas atmosferas de calcinação e sinterização, principalmente, devido à maior porosidade aparente observadas nas amostras QUI.

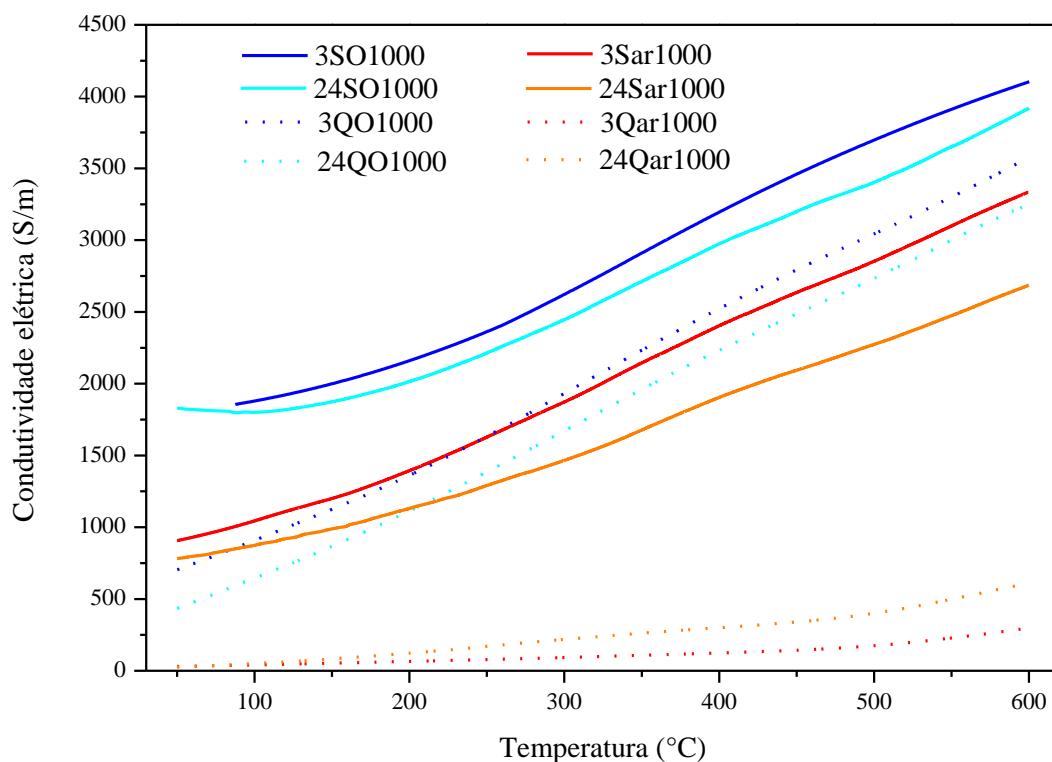
Para as amostras produzidas com o pó calcinado em 800 °C, a maior condutividade elétrica em 600 °C foi de 3743 S/m para a amostra 24SO800, enquanto 509 S/m foi a menor obtida para a amostra 3QO800. Já para as amostras confeccionadas com pó calcinado a 1000 °C, a maior condutividade elétrica a 600 °C foi obtida para a amostra 3SO1000, atingindo 4117 S/m, e a menor foi obtida para a amostra 3Qar1000, com 295 S/m.

Figura 54. Gráfico de condutividade elétrica pela temperatura para amostras RES800 e QUI800



Fonte: Autor

Figura 55. Gráfico de condutividade elétrica pela temperatura para amostras calcinadas em 1000 °C



Fonte: Autor

As condutividades elétricas das amostras RES foram maiores que as obtidas por Wongdamnern et al. [107], que a partir do mesmo método de síntese obtiveram um valor de condutividade elétrica de 680 S/m a 200 °C, frente a 1000 S/m obtidos no presente trabalho para o menor valor de condutividade entre as amostras RES, e 2300 S/m para o maior valor. Torres et al. [108] por sua vez, também com CMO produzido por reação de estado sólido, obtiveram aproximadamente 1500 S/m como seu maior valor de condutividade elétrica para CMO puro a 600 °C, valor inferior ao reportado no presente trabalho, com o maior valor de condutividade elétrica de 3743 S/m. Em relação ao CMO produzido por rota química, Torres et al. [56] obtiveram para amostras produzidas a partir de pós calcinado a 800 °C valores de até 1800 S/m a 600 °C, muito acima dos obtidos nesse trabalho ao ar (~400 S/m), porém inferiores ao comparar com os calcinados e sinterizados em oxigênio (2440 S/m). Esses resultados destacam principalmente o efeito de aumento da condutividade elétrica proporcionado pela calcinação e sinterização em oxigênio.

O efeito de maior condutividade elétrica para amostras calcinadas e sinterizadas em oxigênio em relação às calcinadas e sinterizadas em ar atmosférico, pode parecer contra intuitivo, uma vez que, o oxigênio favorece a formação do CMO estequiométrico, que apresenta

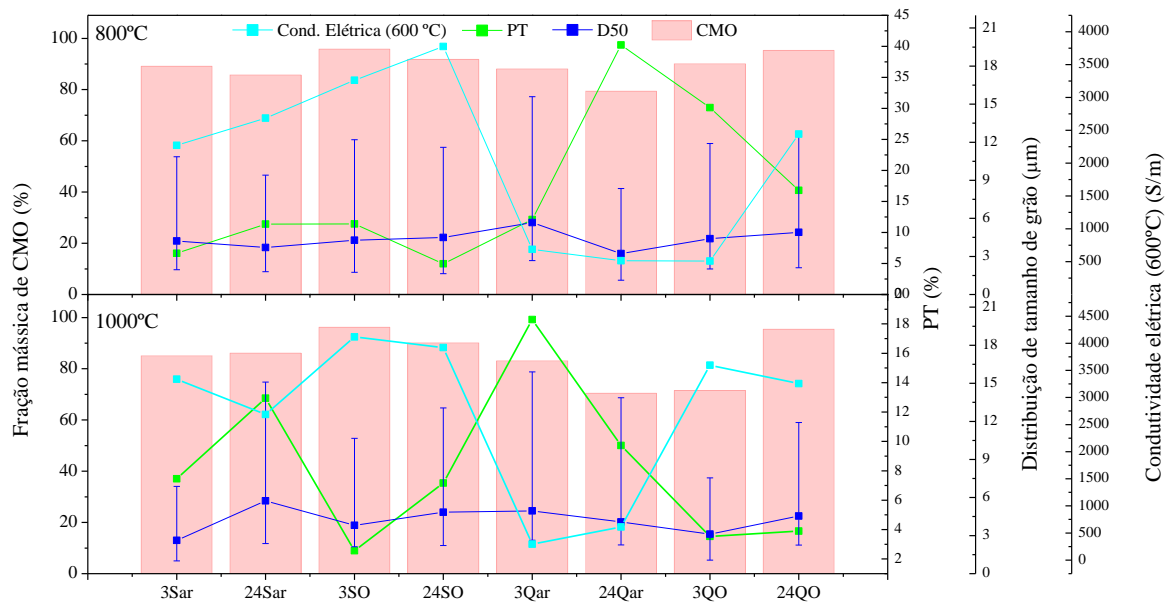
menor razão  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ , e como consequência, reduz a concentração de portadores de carga em relação ao CMO não-estequiométrico. Porém, segundo Goldyreva et.al [109], a energia de ativação para a mobilidade eletrônica ( $E_{\mu}$ ) aumenta com a não-estequiometria do  $CaMnO_{3-\delta}$ , devido ao aumento da desordem na rede cristalina propiciada pela presença de vacâncias de oxigênio, o que dificulta o movimento dos polarons e introduz barreiras potenciais a serem superadas pelos mesmos, consequentemente reduzindo a mobilidade. Dessa forma, ao reduzir a concentração de vacâncias de oxigênio, aumenta-se a mobilidade dos portadores de carga, favorecendo o aumento da condutividade elétrica de acordo com a Eq. (24), em que “ $\eta$ ” é a concentração de portadores de carga (elétrons), “ $e$ ” é a carga fundamental do elétron e “ $\mu$ ” é a mobilidade dos portadores de carga.

$$\sigma = \eta |e| \mu \quad (24)$$

Sendo assim, apesar da atmosfera de oxigênio reduzir a concentração de portadores de carga, o efeito no aumento da mobilidade dos elétrons, para as amostras produzidas no presente trabalho, supera o efeito do aumento da concentração de portadores de carga, de forma que as amostras calcinadas e sinterizadas em oxigênio apresentam as maiores condutividades elétricas.

A Figura 56 apresenta um gráfico comparativo entre a porosidade total, distribuição de tamanhos de grãos (em que a linha central representa o D50 e o limite inferior e superior, o D10 e D90, respectivamente), fração mássica de CMO e condutividade elétrica medida a 600 °C. De modo geral, é possível observar uma relação inversa entre porosidade total e a condutividade elétrica, o que é esperado, uma vez que os poros, sendo defeitos pontuais, atuam como espalhadores de portadores de carga [46], essa relação é um pouco dificultada para alguns pontos referentes a amostras calcinadas em 800 °C, uma vez que nesses casos, há maior variação de fração mássica de fases secundárias no pó. O tamanho de grãos, por sua vez, não apresentou variação entre as amostras, não influenciando diretamente na modificação dos valores de condutividade elétrica. De forma semelhante, houve pouca variação na fração mássica de CMO nas pastilhas sinterizadas, não sendo possível estabelecer alguma relação entre fração mássica de CMO e condutividade elétrica.

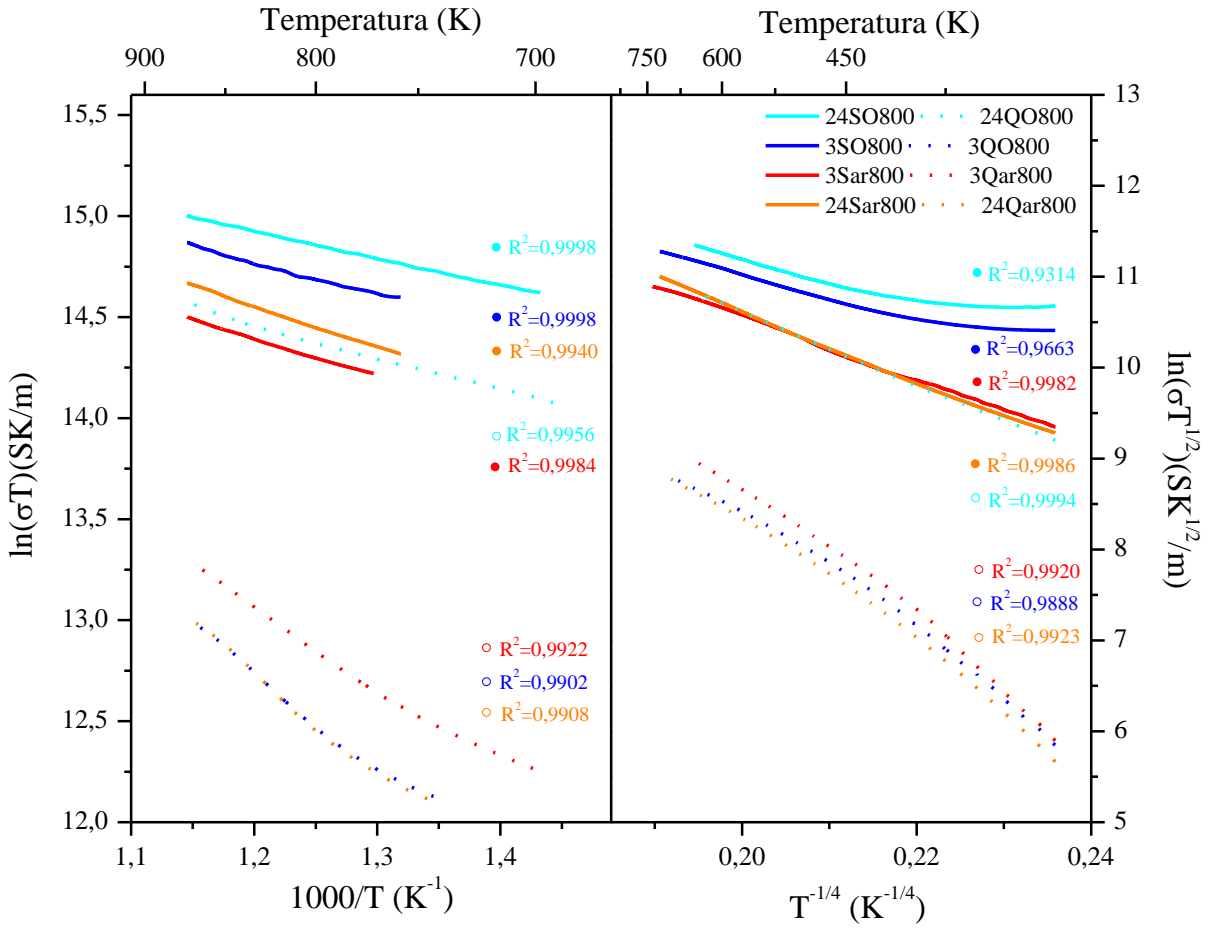
Figura 56. Gráfico comparativo entre porosidade total, tamanho médio de grãos, fração mássica de CMO e condutividade elétrica.



Fonte: Autor

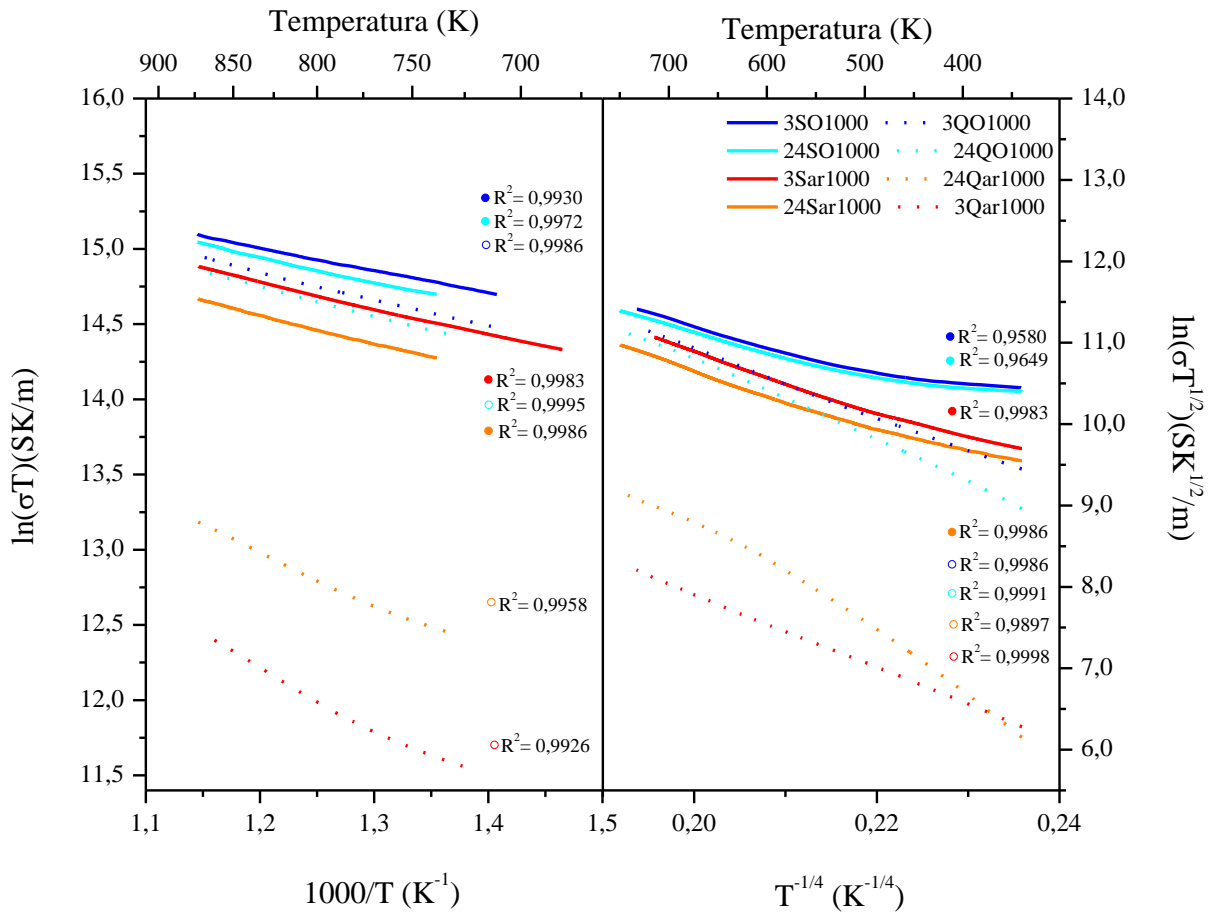
Por fim, como discutido no tópico de coeficiente Seebeck, a transição de comportamento entre 450 e 550 °C pode ser atribuída à transição de mecanismo de condução de NNH para VRH. Dessa forma, a Figura 57 e Figura 58 apresentam a linearização das condutividades elétricas para o mecanismo NNH e VRH de acordo com a Eq. (16) e Eq. (17). Para todas as amostras, obteve-se um  $R^2$  alto, validando o comportamento assumido para a faixa de temperatura.

Figura 57. Linearização das condutividades elétricas de pastilhas sinterizadas de CMO calcinado a 800 °C, para os mecanismos de NNH (gráficos da esquerda) e VRH (gráficos da direita).



Fonte: Autor.

Figura 58. Linearização das condutividades elétricas de pastilhas sinterizadas de CMO calcinado a 1000 °C, para os mecanismos de NNH (gráficos da esquerda) e VRH (gráficos da direita).



Fonte: Autor

As energias de ativação ( $E_a$ ), calculadas para o mecanismo de condução NNH, estão disponibilizadas na Tabela 7. As energias de ativação variaram entre 0,12 eV (24SO800) e 0,43 eV (24Qar800) de forma que foram inversamente proporcionais à condutividade elétrica, como é esperado. Torres et al. [56] encontraram valores de energia de ativação entre 0,23 e 0,31 eV para o mecanismo NNH. De forma semelhante, Park et al. [110], obtiveram valores e 0,17 eV em amostras de CMO puro. Os valores encontrados para as energias de ativação estão de acordo com as encontradas na literatura para o  $CaMnO_3$  puro. Os valores observados para as amostras calcinadas em oxigênio, estão abaixo ou no limite inferior das energias de ativação encontradas na literatura para o CMO puro, uma vez que os valores de condutividade elétrica para amostras calcinadas e sinterizadas nessa atmosfera se mostram acima do encontrado na literatura.



Tabela 7. Energias de ativação calculadas para o mecanismo NNH de condução nas cerâmicas sinterizadas de CMO.

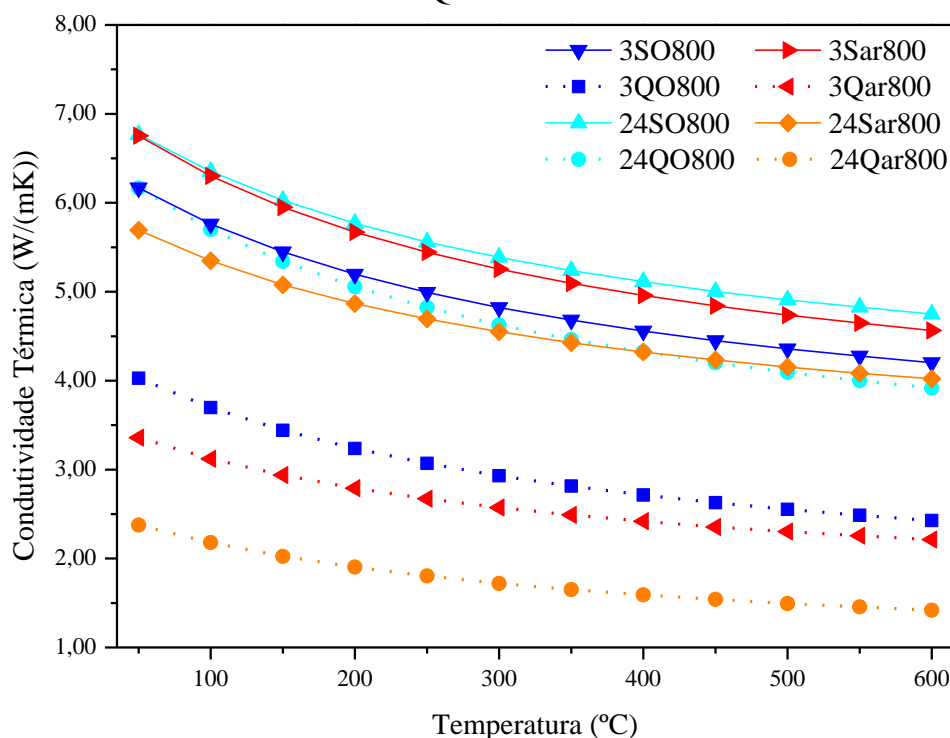
| Amostra   | $E_a$ (eV) |
|-----------|------------|
| 3Sar800   | 0,16       |
| 24Sar800  | 0,18       |
| 3SO800    | 0,14       |
| 24SO800   | 0,12       |
| 3Qar800   | 0,33       |
| 24Qar800  | 0,43       |
| 3QO800    | 0,41       |
| 24QO800   | 0,14       |
| 3Sar1000  | 0,15       |
| 24Sar1000 | 0,16       |
| 3SO1000   | 0,13       |
| 24SO1000  | 0,15       |
| 3Qar1000  | 0,35       |
| 24Qar1000 | 0,30       |
| 3QO1000   | 0,16       |
| 24QO1000  | 0,17       |

Fonte: Autor.

#### 4.8 Condutividade térmica

A Figura 59 apresenta a condutividade térmica em função da temperatura para as amostras obtidas a partir dos pós QUI e RES, calcinados a 800 °C. Observa-se para todas as amostras uma redução na condutividade térmica conforme o aumento da temperatura, o que é esperado devido ao fenômeno de *Unklapp*, que consiste na redução do livre caminho médio de fônons com o aumento do número de fônons em consequência dos acréscimos de temperatura [46]. É possível observar menor condutividade térmica para amostras QUI em relação às amostras RES, resultados opostos aos encontrados por Löhnert et al. [60], que encontraram maiores valores de condutividade térmica para amostras produzidas por síntese química. Essa distinção com os resultados obtidos por Löhnert et al. pode ser justificada pelos dados de maior porosidade e maior presença de fases secundárias obtidos em amostras QUI no presente trabalho. Estes componentes microestruturais atuam na redução do livre caminho médio de fônons [46,53,111].

Figura 59. Condutividades térmicas em função da temperatura para amostras RES800 e QUI800

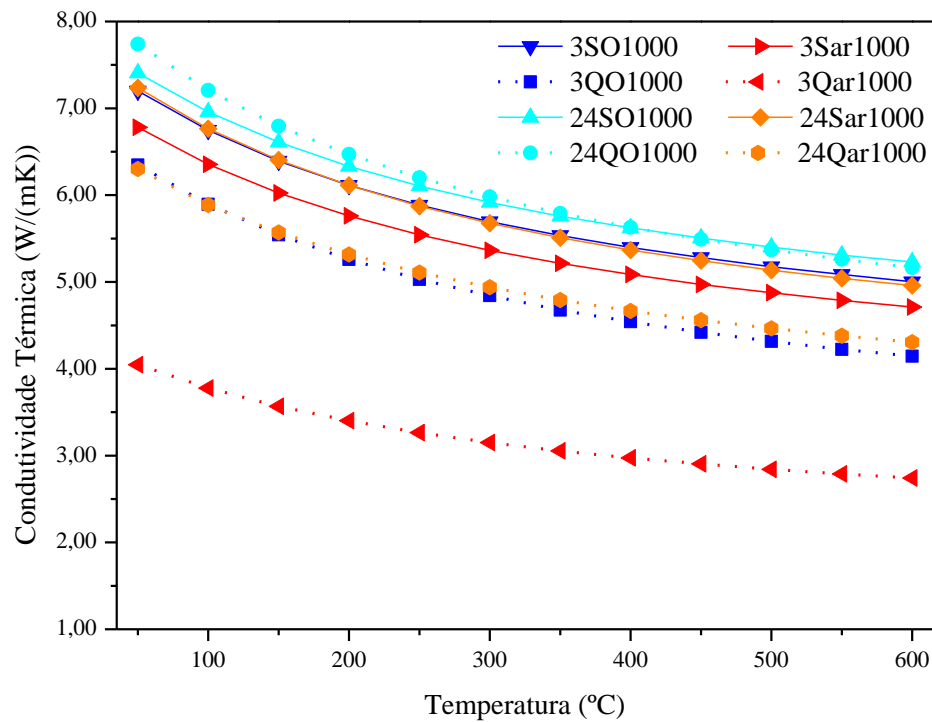


Fonte: Autor

Ao avaliar a condutividade térmica das amostras sinterizadas em 1000 °C em função da temperatura (Figura 60), observa-se o mesmo comportamento avaliado para as amostras calcinadas em 800 °C, uma vez que nessa temperatura, a síntese química também resultou em maiores concentrações de fases secundárias e maior porosidade. Kanas et al. [111] também observaram grande influência da condutividade térmica do CMO conforme o aumento da fração mássica da fase secundária, tendo a condutividade térmica reduzida, mesmo com o aumento do tamanho de grão devido ao aumento da concentração de marokita na amostra.

Também é possível observar, para ambas as temperaturas de calcinação, uma maior condutividade térmica para as amostras QO em relação às outras QUI, se aproximando da faixa de condutividade térmica das amostras RES, uma vez que as cerâmicas sinterizadas em atmosfera oxidante devem apresentar um menor número de vacâncias de  $O^{2-}$ , e defeitos pontuais podem ser centros espalhadores de fônons [46].

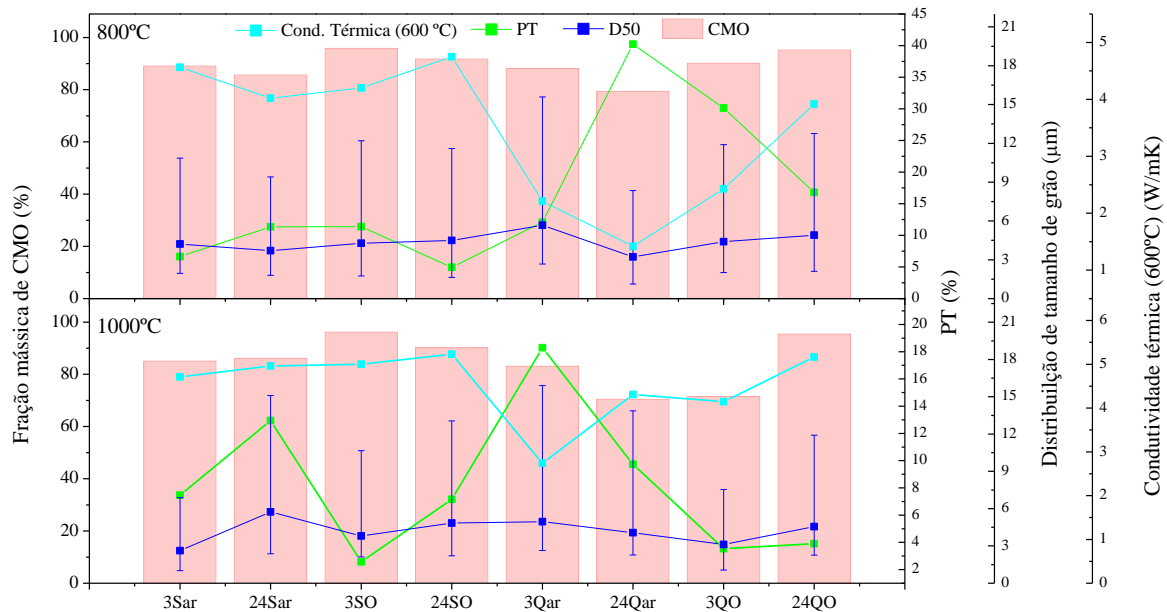
Figura 60. Gráfico de condutividades térmicas pela temperatura para amostras RES1000 e QUI1000.



Fonte: Autor

Assim como feito para a análise de condutividade elétrica, a Figura 61 apresenta um gráfico comparativo entre a porosidade total, distribuição de tamanhos de grãos (em que a linha central representa o D50 e o limite inferior e superior, o D10 e D90, respectivamente), fração mássica de CMO e condutividade térmica medida a 600 °C. De maneira semelhante, é possível observar uma relação inversa entre porosidade total e a condutividade térmica, devido ao efeito de espalhamento de fônons [46]. O comportamento da condutividade térmicas não apresentou dependência clara como a variação do tamanho de grão. Por outro lado, a fração mássica de CMO apresentou um ligeira tendência em afetar a condutividade térmica.

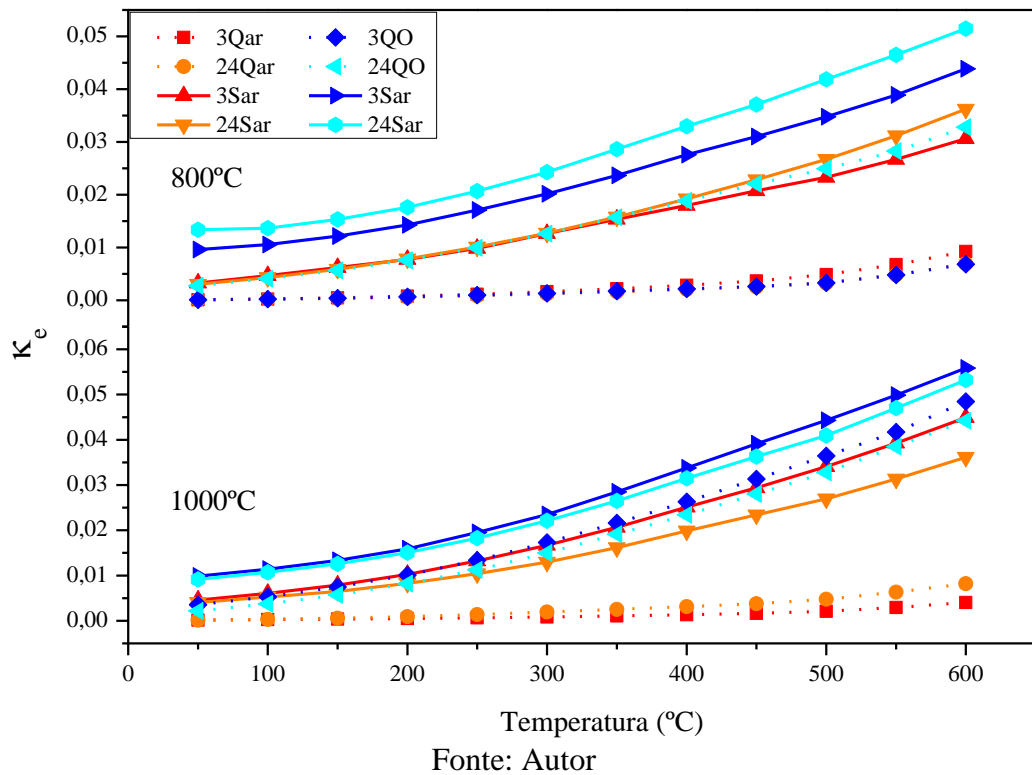
Figura 61. Gráfico comparativo entre porosidade total, distribuição média de tamanho de grãos, fração mássica de CMO e condutividade térmica



Fonte: Autor

A partir da Figura 62 é possível observar a evolução da contribuinte eletrônica ( $\kappa_e$ ) conforme o aumento a temperatura para as amostras calcinadas em 800 ou em 1000 °C, respectivamente. O maior valor da contribuinte eletrônica foi encontrado para a amostra 3SO1000 em 600 °C (0,056 W/mK), que corresponde a 1,17% da condutividade térmica total, evidenciando a predominância da contribuinte de rede. A contribuinte eletrônica apresentou crescimento conforme o aumento de temperatura, ainda que a condutividade térmica total decaia, o que é característico de materiais cerâmicos semicondutores, devido ao aumento do número de portadores de carga conforme o aumento de temperatura [46].

Figura 62. Contribuinte eletrônico na condutividade térmica das amostras de CMO sinterizadas, RES800, RES1000, QUI800 e QUI1000



#### 4.9 Figura de Mérito e correlações entre propriedades

A Figura 63 apresenta um gráfico do p-valor obtido através da regressão múltipla linear e exponencial das variáveis dependentes (condutividade elétrica, condutividade térmica e coeficiente Seebeck) em função das variáveis independentes (tamanho de grão, porosidade aparente, % de CMO, ortorrombicidade, atmosfera utilizada, tempo de calcinação e rota de síntese).

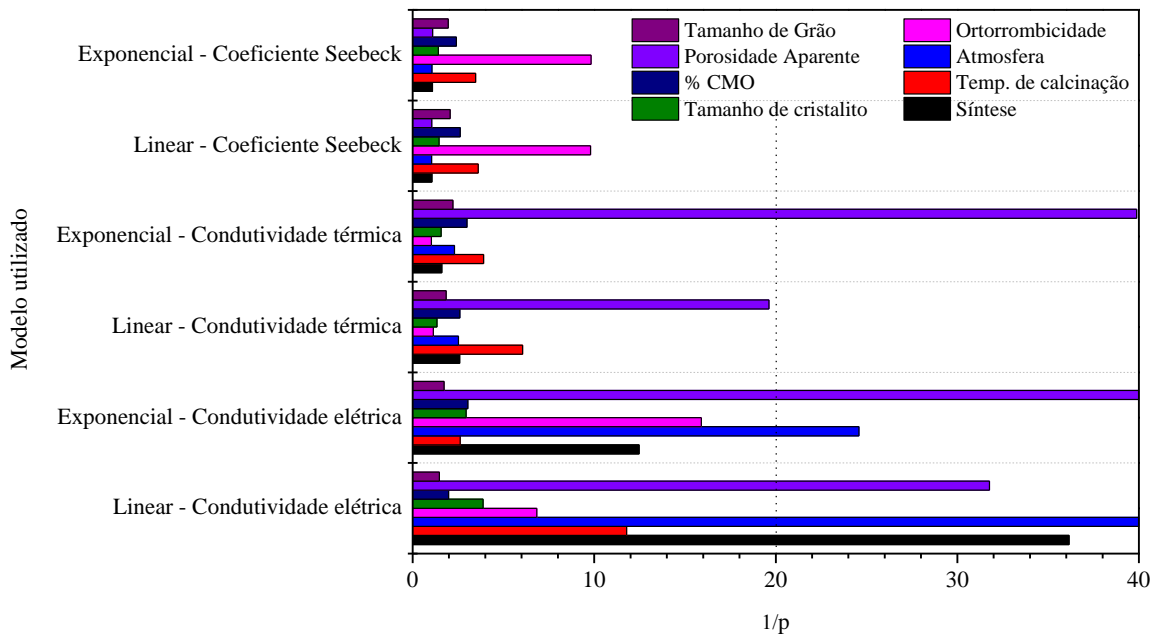
O p-valor é uma medida estatística que quantifica a evidência contra a hipótese nula, ajudando a determinar se os resultados observados podem ser atribuídos ao acaso ou se são estatisticamente significativos. Um p valor baixo, abaixo de 0,05, indica que os dados observados são improváveis sob a hipótese nula. Nesse caso, há apenas 5% de chance de obter os resultados observados se a hipótese nula for verdadeira. Por outro lado, um p valor alto, sugere que os dados observados são consistentes com a hipótese nula, indicando que não há evidências suficientes para rejeitá-la. Isso não prova que a hipótese nula é verdadeira, apenas que não há evidências suficientes contra ela [112,113].

Dessa forma, ao observar a Figura 63, nota-se que para a condutividade elétrica o modelo linear da rota de síntese e ambos os modelos linear e exponencial de porosidade aparente e da

atmosfera utilizada, são significativos, de forma que quanto maior a porosidade aparente, menor a condutividade elétrica. Para a condutividade térmica, somente o modelo exponencial da porosidade aparente é significativo, com a redução da condutividade térmica conforme o aumento da porosidade aparente, e para o coeficiente Seebeck, nenhum modelo foi significativo para as variáveis estudadas.

Isso não significa necessariamente que os parâmetros observados não têm nenhuma influência nas propriedades termoelétricas, mas que, com a amostragem disponível, somente as variáveis porosidade aparente, rota de síntese e atmosfera utilizada tem mais de 95% de chance de terem influenciado a condutividade elétrica, e que somente a porosidade aparente tem mais de 95% de chance de ter sido influente na condutividade térmica.

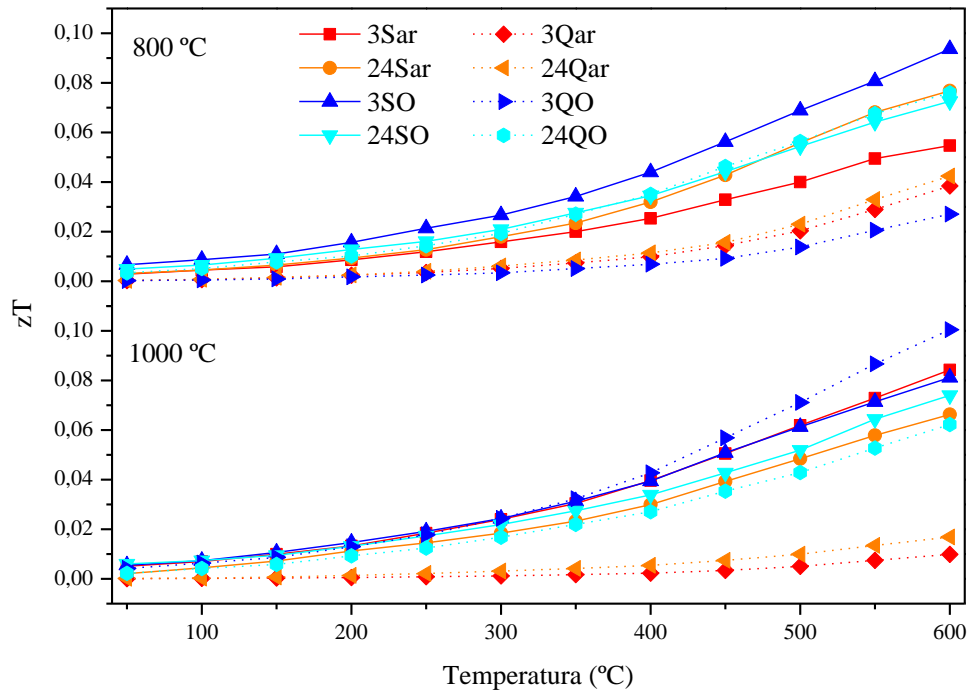
Figura 63. Regressão múltipla exponencial e linear das propriedades termoelétricas em função das variáveis do CMO.



Fonte: Autor

A Figura 64 apresenta o  $zT$  em função da temperatura para todas as amostras estudadas. Todas as amostras apresentam  $zT$  crescente com o aumento da temperatura, comportamento principalmente atribuído ao aumento da condutividade elétrica conforme o aumento da temperatura. Observa-se uma relação direta entre os maiores valores de  $zT$  com os maiores valores de condutividade elétrica. As relações entre as propriedades e o  $zT$  em 600 °C, temperatura comum em sistemas térmicos serão apresentadas a seguir.

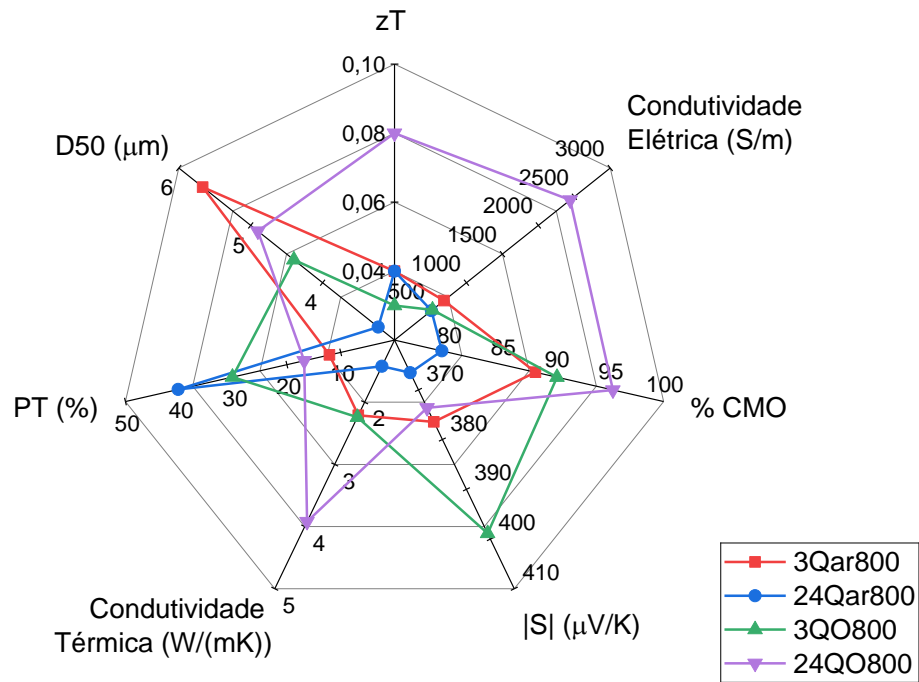
Figura 64. Curvas de zT em função da temperatura.



Fonte: Autor

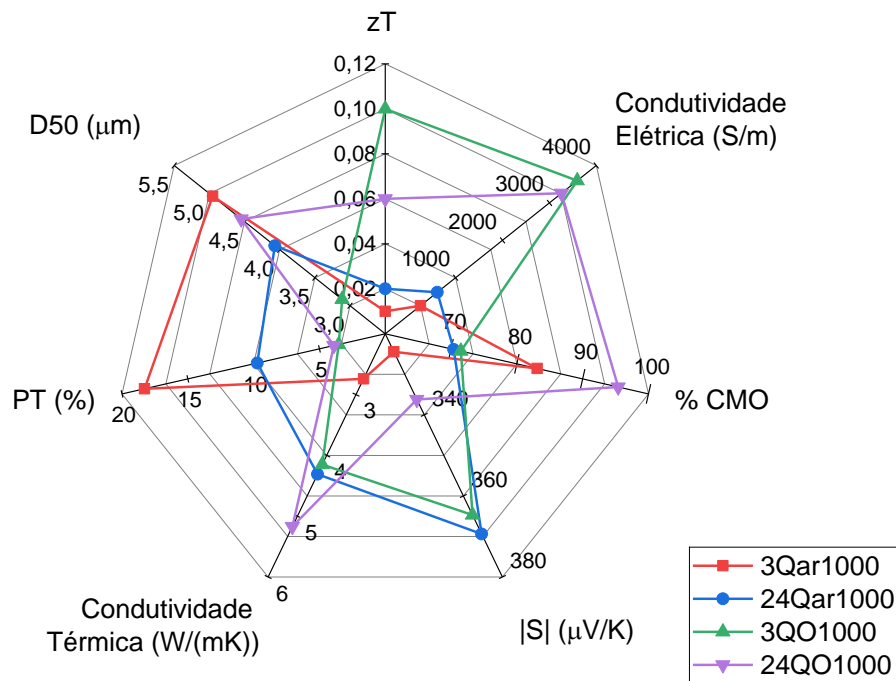
A Figura 65, Figura 66, Figura 67 e Figura 68 apresentam em gráficos de radar as propriedades termoelétricas de das amostras Q800, Q1000, S800 e S1000 respectivamente, junto às figuras de mérito calculadas para cada amostra.

Figura 65. Gráfico de radar das propriedades termoelétricas das amostras QUI calcinadas a 800 °C.



Fonte: Autor

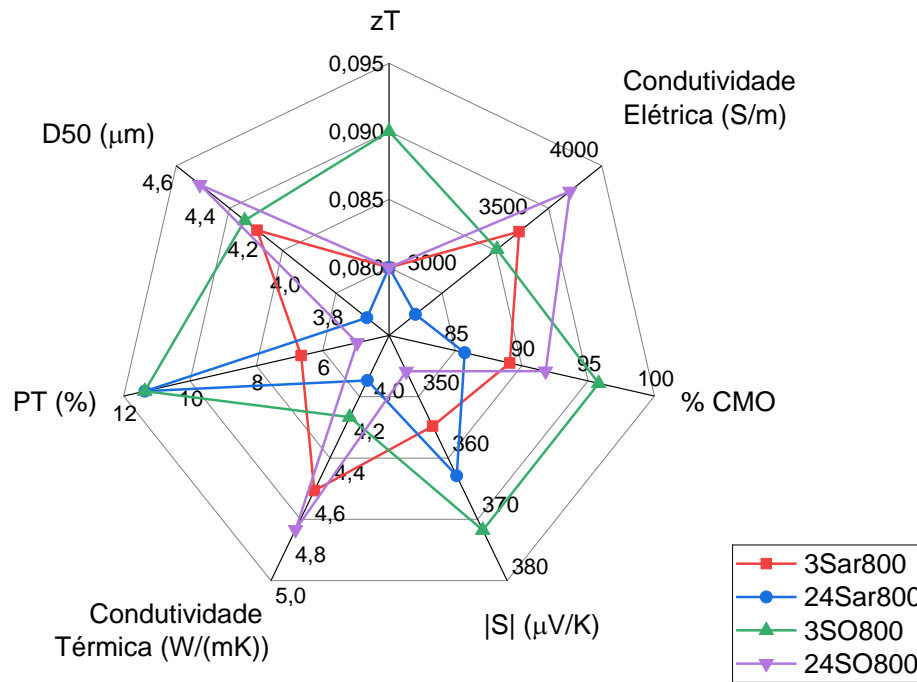
Figura 66. Gráfico de radar das propriedades termoelétricas das amostras QUI calcinadas a 1000 °C.



Fonte: Autor.

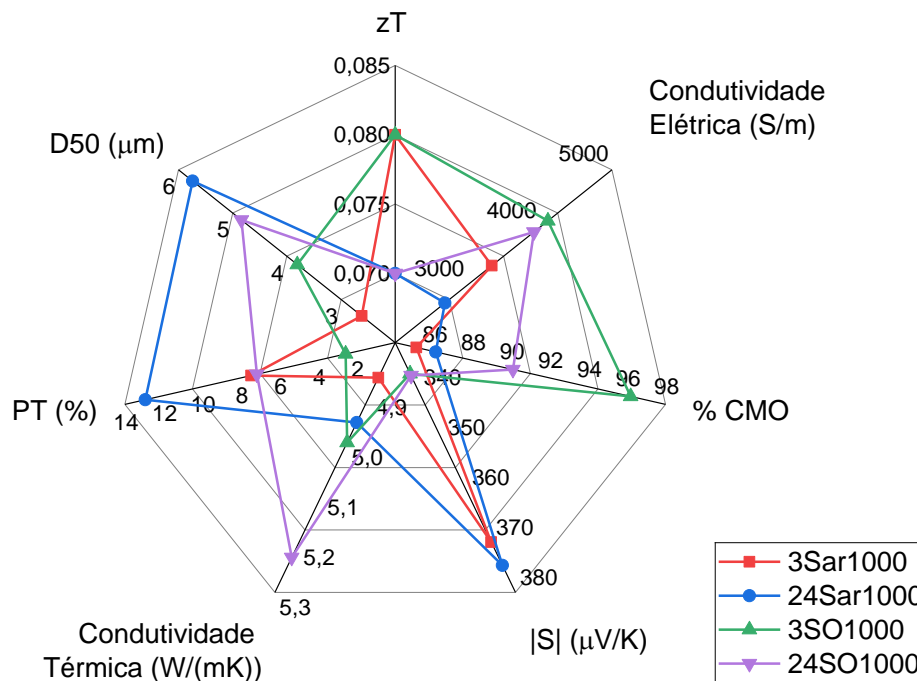


Figura 67. Gráfico de radar das propriedades termoelétricas das amostras RES calcinadas a 800 °C.



Fonte: Autor.

Figura 68. Gráfico de radar das propriedades termoelétricas das amostras RES calcinadas a 1000 °C.



Fonte: Autor.

É possível observar que o maior zT foi obtido com a amostra 3QO1000, com zT = 0,10, devido sua alta condutividade elétrica (3595 S/m) e baixa condutividade térmica (4,15 W/mK),

atrelado a um pequeno tamanho de grão ( $D_{50} = 3,113 \mu\text{m}$ ) e uma menor fração de CMO, e consequentemente, maior fração de marokita. A amostra 24QO1000, por outro lado, devido ao maior tempo de calcinação do pó, apresentou grãos maiores ( $D_{50} = 4,546 \mu\text{m}$ ), resultando em uma condutividade térmica mais alta ( $5,17 \text{ W/mK}$ ), e ainda que apresentando condutividade elétrica próxima da 3QO1000 ( $3267 \text{ S/m}$ ), um menor  $zT$ , com  $zT = 0,06$ .

A mesma situação ocorre para as amostras RES calcinadas e sinterizadas em oxigênio. A amostra 3SO800 obteve maior  $zT$  que a amostra 24SO800, com valores de  $0,09$  frente à  $0,08$ , ainda que tenha obtido uma menor condutividade elétrica, com  $3261 \text{ S/m}$  frente à  $3775 \text{ S/m}$ , por conta da condutividade térmica menor, apresentando  $4,2 \text{ W/mK}$ , enquanto a 24SO800 apresentou  $4,75 \text{ W/mK}$ . Nesse caso, a amostra 3SO800 também apresentou tamanho de grão um pouco menor ( $D_{50} = 4,278 \mu\text{m}$ ) em relação à 24SO800 ( $4,489 \mu\text{m}$ ), mantendo porosidades aparentes semelhantes ( $\sim 12\%$ ). Um detalhe importante nesse caso, uma vez que é possível descartar a influência da porosidade aparente, é possível avaliar que o efeito do tamanho de grão foi mais relevante na condutividade térmica que o efeito da fração de marokita, uma vez que a amostra 3SO800, de menor condutividade térmica, apresentou  $95,8\%$  de CMO, frente à  $91,8\%$  da 24SO800.

É possível avaliar o efeito da porosidade aparente na condutividade elétrica a partir das amostras 3QO800 e 24QO800, uma vez que a amostra 3QO800 apresentou porosidade aparente muito alta ( $30,48\%$ ) em relação à 24QO800 ( $16,5\%$ ) e por consequência, condutividade elétrica muito baixa, de  $508 \text{ S/m}$  frente à  $2442 \text{ S/m}$ . Também pode ser observado devido à PA, uma menor condutividade térmica na 3QO800 ( $2,43 \text{ W/mK}$ ) em relação à 24QO800 ( $3,92 \text{ W/mK}$ ), apesar de nesse caso, também haver a influência do tamanho de grão, que foi menor pra amostra calcinada por 3 horas ( $D_{50} = 4,398 \mu\text{m}$ ) em relação à calcinada por 24 horas ( $D_{50} = 4,900 \mu\text{m}$ ).

É difícil analisar as variáveis de maneira isolada, uma vez que, as propriedades termoelétricas dependem de uma série de fatores de forma conjunta. Apesar disso, com os resultados obtidos nesse trabalho é possível avaliar que, para obter uma maior Figura de Mérito, deve-se buscar uma baixa porosidade aparente, uma vez que, o efeito dessa propriedade foi mais influente na condutividade elétrica que na condutividade térmica, e menores tamanhos de grão, de maneira a reduzir a condutividade térmica.

## 5. CONCLUSÕES

O estudo investigou a produção de cerâmicas de  $\text{CaMnO}_3$  (CMO) utilizando diferentes rotas de síntese (reação de estado sólido - RES e método Pechini modificado - QUI) e atmosferas de calcinação e sinterização (ar atmosférico, oxigênio e hidrogênio).

A partir desse estudo, concluiu-se que a calcinação  $800\text{ }^\circ\text{C}$  resultou em uma alta quantidade de fases secundárias ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_6$  e  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ ) para ambas as rotas de síntese, indicando que essa temperatura pode ser insuficiente para a formação completa de CMO.

A calcinação a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  favoreceu a formação de CMO, especialmente para os pós RES, que apresentaram frações mássicas de CMO entre 78% e 100%, enquanto para os pós QUI, a fração de CMO variou entre 60% e 70%. Essa diferença de frações mássicas de CMO obtidas nas distintas rotas de síntese e temperaturas de calcinação afetaram a microestrutura do material após sinterizado, uma vez que a posterior formação de CMO durante a sinterização interferiu no processo de crescimento de grãos.

Ainda para os pós calcinados, a ortorrombicidade dos pós RES foi menor em comparação com os pós QUI, indicando menor distorção estrutural. No que diz respeito aos pós QUI, o valor médio de ortorrombicidade para aqueles submetidos à calcinação a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  em hidrogênio ( $0,366 \pm 0,000\%$ ) foi mais alto do que para aqueles calcinados ao ar ( $0,229 \pm 0,025\%$ ) e oxigênio ( $0,219 \pm 0,048\%$ ), indicando que a atmosfera de hidrogênio pode aumentar a concentração de vacâncias de oxigênio no material, aumentando a distorção da estrutura e, conseqüentemente, os valores de ortorrombicidade, facilitando a redução de  $\text{Mn}^{4+}$  para  $\text{Mn}^{3+}$ . Apesar disso, a ortorrombicidade das pastilhas sinterizadas não variou em função da atmosfera ou rota de síntese.

Ao avaliar o efeito das atmosferas, observou-se que a atmosfera de hidrogênio reduziu a temperatura de cristalização do CMO e impediu o crescimento de partículas durante a calcinação, resultando em menores tamanhos de partícula, além de gerar a completa redução do CMO na etapa de sinterização, formando a solução sólida  $(\text{MnO})_{0.441}(\text{CaO})_{0.559}$ . No extremo oposto, a atmosfera de oxigênio favoreceu a formação de CMO, com frações mássicas de CMO variando de 70,4% a 95,8% após a sinterização.

A fase formada após a sinterização em hidrogênio se mostrou muito resistiva, enquanto a sinterização em oxigênio foi responsável pelas obtenções das maiores condutividades elétricas, chegando a  $4117\text{ S/m}$ , e maiores  $zT$  entre as amostras (aproximadamente 0,08). Ao comparar o efeito das diferentes rotas de síntese nas propriedades termoelétricas, observa-se

baixíssima condutividade elétrica para as amostras produzidas por síntese química em relação às produzidas por reação de estado sólido. Ambas as condutividades elétricas e térmicas foram muito afetadas pela porosidade da amostra, de forma que aquelas com menores porosidades também apresentaram os maiores valores de condutividade elétrica e maiores valores de condutividade térmica.

O coeficiente Seebeck, por outro lado, não sofreu variação significativa com a alteração da atmosfera de calcinação e sinterização, porém, dentre as rotas de síntese, a rota química resultou nos maiores módulos de coeficiente Seebeck. Essas avaliações indicam que a escolha da rota de síntese e da atmosfera de calcinação e sinterização tem um impacto significativo nas propriedades finais das cerâmicas de  $\text{CaMnO}_3$ , sendo a utilização de atmosfera de oxigênio e a rota reação de estado sólido as condições mais favoráveis para a formação de CMO com menor quantidade de fases secundárias, maior condutividade elétrica e maior  $zT$ .

O maior valor de  $zT$  obtido foi referente a amostra 3QO1000, com  $zT = 0,10$ , devido sua alta condutividade elétrica (3595 S/m) e baixa condutividade térmica (4,15 W/mK), atrelada a um pequeno tamanho de grão ( $D_{50} = 3,113 \mu\text{m}$ ) e uma menor fração de CMO, e consequentemente, maior fração de marokita. Por outro lado, as demais amostras produzidas por rota química apresentaram valores de  $zT$  mais baixos devido à baixa condutividade elétrica. Dessa forma, todas as amostras produzidas por reação de estado sólido apresentaram  $zT$ 's maiores que as demais produzidas por rota química, na faixa de aproximadamente 0,07 a 0,09, frente a faixa de 0,01 a 0,07 para a rota química.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, podem ser realizados os seguintes procedimentos:

- Realização de tratamentos térmicos com atmosferas para as amostras produzidas no presente trabalho.
- Avaliar a concentração de vacâncias de oxigênio e cátions  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  para as amostras produzidas por diferentes atmosferas a partir da Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).
- Realizar análises por espectroscopia de impedância das cerâmicas  $CaMnO_3$  em atmosfera para avaliar possível variação nas propriedades termoelétricas que permitam a utilização desse material como sensor de gases ou umidade.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] World Energy Outlook 2022 – Analysis - IEA, (n.d.). <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2022> (accessed November 5, 2023).
- [2] P.A. Owusu, S. Asumadu-Sarkodie, A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation, *Cogent Eng* 3 (2016) 1167990. <https://doi.org/10.1080/23311916.2016.1167990>.
- [3] R. Quadrelli, S. Peterson, The energy-climate challenge: Recent trends in CO<sub>2</sub> emissions from fuel combustion, *Energy Policy* 35 (2007) 5938–5952. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2007.07.001>.
- [4] M. Hamid Elsheikh, D.A. Shnawah, M.F.M. Sabri, S.B.M. Said, M. Haji Hassan, M.B. Ali Bashir, M. Mohamad, A review on thermoelectric renewable energy: Principle parameters that affect their performance, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 30 (2014) 337–355. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.10.027>.
- [5] Fitriani, R. Ovik, B.D. Long, M.C. Barma, M. Riaz, M.F.M. Sabri, S.M. Said, R. Saidur, A review on nanostructures of high-temperature thermoelectric materials for waste heat recovery, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 64 (2016) 635–659. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.06.035>.
- [6] D. Enescu, Thermoelectric Energy Harvesting: Basic Principles and Applications, in: *Green Energy Advances*, IntechOpen, 2019. <https://doi.org/10.5772/intechopen.83495>.
- [7] M. Schrade, R. Kabir, S. Li, T. Norby, T.G. Finstad, High temperature transport properties of thermoelectric CaMnO<sub>3-δ</sub> - Indication of strongly interacting small polarons, *J Appl Phys* 115 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4868321>.
- [8] M. Molinari, D.A. Tompsett, S.C. Parker, F. Azough, R. Freer, Structural, electronic and thermoelectric behaviour of CaMnO<sub>3</sub> and CaMnO<sub>(3-δ)</sub>, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 14109–14117. <https://doi.org/10.1039/C4TA01514B>.
- [9] M. Tadić, D. Marković, M. Panjan, V. Spasojević, Solution combustion synthesis method and magnetic properties of synthesized polycrystalline calcium manganite CaMnO<sub>3-δ</sub> powder, *Ceram Int* 42 (2016) 19365–19371. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.109>.
- [10] M.L. Balogun, W.U. Khan, M.N. Shaikh, S. Adamu, A.S. Arjah, S.A. Al-Bogami, S. Al-Ghamdi, M.M. Hossain, Redox MoO<sub>3</sub>/CaMnO<sub>3</sub> catalysts for chemical-looping oxidative

- dehydrogenation of propane: A greener approach of propylene production, *Appl Catal A Gen* 655 (2023) 119087. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119087>.
- [11] A. Nag, V. Shubha, Oxide Thermoelectric Materials: A Structure–Property Relationship, *J Electron Mater* 43 (2014) 962–977. <https://doi.org/10.1007/s11664-014-3024-6>.
- [12] Y. Sun, X. Xu, Y. Zhang, Variable-range hopping of small polarons in mixed-valence manganites, *Journal of Physics: Condensed Matter* 12 (2000) 10475–10480. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/50/309>.
- [13] I. Gil de Muro, M. Insausti, L. Lezama, T. Rojo, Morphological and magnetic study of  $\text{CaMnO}_{3-x}$  oxides obtained from different routes, *J Solid State Chem* 178 (2005) 928–936. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.06.052>.
- [14] N.M. Mazur, Microstructural design of  $\text{CaMnO}_3$  and its thermoelectric properties., Norwegian University of Science and Technology, 2015.
- [15] T.J. Seebeck, Ueber die magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur differenz, 1826. <https://doi.org/10.1002/andp.18260820302>.
- [16] J.C.A. Peltier, Nouvelles expériences sur la caloricit  des courants  lectriques, *Annales de Chimie et de Physique* (1834).
- [17] E. Altenkirch,  ber den nutzeffekt der thermos ule, *Physikalische Zeitschrift* (1909).
- [18] A. Ioffe, Power Application Principles of Semiconductor Thermopiles, *USSR Acad. Sci* (1950).
- [19] M.V. Vedernikov, E.K. Iordanishvili, A.F. Ioffe and origin of modern semiconductor thermoelectric energy conversion, in: Seventeenth International Conference on Thermoelectrics. Proceedings ICT98 (Cat. No.98TH8365), IEEE, 1998: pp. 37–42. <https://doi.org/10.1109/ICT.1998.740313>.
- [20] Y. Zhang, W. Wang, F. Zhang, K. Dai, C. Li, Y. Fan, G. Chen, Q. Zheng, Soft Organic Thermoelectric Materials: Principles, Current State of the Art and Applications, *Small* 18 (2022) 2104922. <https://doi.org/10.1002/sml.202104922>.
- [21] J. Wang, L. Liu, F. Wu, Z. Liu, Z. Fan, L. Chen, Y. Chen, Recent Developments of n-Type Organic Thermoelectric Materials: Influence of Structure Modification on Molecule Arrangement and Solution Processing, *ChemSusChem* 15 (2022). <https://doi.org/10.1002/cssc.202102420>.

- [22] Y. Wang, Z. Zhou, J. Zhou, L. Shao, Y. Wang, Y. Deng, High-performance Stretchable Organic Thermoelectric Generator via Rational Thermal Interface Design for Wearable Electronics, *Adv Energy Mater* 12 (2022). <https://doi.org/10.1002/aenm.202102835>.
- [23] F. Huang, L. Shen, S. Zhou, S. Wang, S. Wang, G. Deng, S. Zhou, Flexible broadband photodetector based on laser-induced graphene/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> composite, *Opt Mater (Amst)* 128 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112364>.
- [24] Q. Wang, Y. Tang, Z. Horita, S. Iikubo, Structural and thermoelectric properties of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>SnI<sub>3</sub> perovskites processed by applying high pressure with shear strain, *Mater Res Lett* 10 (2022) 521–529. <https://doi.org/10.1080/21663831.2022.2057821>.
- [25] U. Hira, S.S. Ali, S. Latif, N. Pryds, F. Sher, Improved High-Temperature Thermoelectric Properties of Dual-Doped Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, *ACS Omega* 7 (2022) 6579–6590. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05721>.
- [26] A.A. Mubarak, S. Tariq, B.O. Alsobhi, F. Hamioud, A.O. Alrashdi, Elucidating the effect of V<sub>x</sub> doped LaFe<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> for advanced optical, spintronic, and thermoelectric devices, *Int J Quantum Chem* 122 (2022). <https://doi.org/10.1002/qua.26850>.
- [27] Q.-Q. Fu, H. Gu, J.-J. Xing, Z. Cao, J. Wang, Controlling the A-site deficiency and oxygen vacancies by donor-doping in pre-reductive-sintered thermoelectric SrTiO<sub>3</sub> ceramics, *Acta Mater* 229 (2022) 117785. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.117785>.
- [28] H. Wang, W. Su, J. Liu, C. Wang, Recent development of n-type perovskite thermoelectrics, *Journal of Materiomics* 2 (2016) 225–236. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2016.06.005>.
- [29] M. Ohtaki, H. Koga, T. Tokunaga, K. Eguchi, H. Arai, Electrical Transport Properties and High-Temperature Thermoelectric Performance of (Ca<sub>0.9</sub>M<sub>0.1</sub>)MnO<sub>3</sub> (M = Y, La, Ce, Sm, In, Sn, Sb, Pb, Bi), *J Solid State Chem* 120 (1995) 105–111. <https://doi.org/10.1006/jssc.1995.1384>.
- [30] J.-F. Li, W.-S. Liu, L.-D. Zhao, M. Zhou, High-performance nanostructured thermoelectric materials, *NPG Asia Mater* 2 (2010) 152–158. <https://doi.org/10.1038/asiamat.2010.138>.
- [31] M.-K. Kim, M.-S. Kim, S. Lee, C. Kim, Y.-J. Kim, Wearable thermoelectric generator for harvesting human body heat energy, *Smart Mater Struct* 23 (2014) 105002. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/23/10/105002>.



- [32] T. Wu, P. Gao, Development of perovskite-type materials for thermoelectric application, *Materials* 11 (2018). <https://doi.org/10.3390/ma11060999>.
- [33] G.J. SNYDER, E.S. TOBERER, Complex thermoelectric materials, in: *Materials for Sustainable Energy*, Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK, 2010: pp. 101–110. [https://doi.org/10.1142/9789814317665\\_0016](https://doi.org/10.1142/9789814317665_0016).
- [34] G.J. Snyder, A.H. Snyder, Figure of merit ZT of a thermoelectric device defined from materials properties, *Energy Environ Sci* 10 (2017) 2280–2283. <https://doi.org/10.1039/C7EE02007D>.
- [35] H.J. Goldsmid, Improving the thermoelectric figure of merit, *Sci Technol Adv Mater* 22 (2021) 280–284. <https://doi.org/10.1080/14686996.2021.1903816>.
- [36] S. Jimenez, J.G. Perez, T.M. Tritt, S. Zhu, J.L. Sosa-Sanchez, J. Martinez-Juarez, O. López, Synthesis and thermoelectric performance of a p-type  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  material developed via mechanical alloying, *Energy Convers Manag* 87 (2014) 868–873. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.07.083>.
- [37] P.-Z. Jia, Z.-X. Xie, Y.-X. Deng, Y. Zhang, L.-M. Tang, W.-X. Zhou, K.-Q. Chen, High thermoelectric performance induced by strong anharmonic effects in monolayer  $(\text{PbX})_2$  ( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ), *Appl Phys Lett* 121 (2022). <https://doi.org/10.1063/5.0097064>.
- [38] J. Li, X. Zhang, S. Lin, Z. Chen, Y. Pei, Realizing the High Thermoelectric Performance of GeTe by Sb-Doping and Se-Alloying, *Chemistry of Materials* 29 (2017) 605–611. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04066>.
- [39] S. Huang, S. Ning, R. Xiong, First-Principles Study of Silicon–Tin Alloys as a High-Temperature Thermoelectric Material, *Materials* 15 (2022) 4107. <https://doi.org/10.3390/ma15124107>.
- [40] J. Briffa, E. Sinagra, R. Blundell, Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans, *Heliyon* 6 (2020) e04691. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691>.
- [41] A.W. Van Herwaarden, P.M. Sarro, Thermal sensors based on the seebeck effect, *Sensors and Actuators* 10 (1986) 321–346. [https://doi.org/10.1016/0250-6874\(86\)80053-1](https://doi.org/10.1016/0250-6874(86)80053-1).
- [42] K. Uchida, S. Takahashi, K. Harii, J. Ieda, W. Koshibae, K. Ando, S. Maekawa, E. Saitoh, Observation of the spin Seebeck effect, *Nature* 455 (2008) 778–781. <https://doi.org/10.1038/nature07321>.

- [43] F.J. Donahoe, Thermoelectric materials and devices, *J Franklin Inst* 271 (1961) 230–231. [https://doi.org/10.1016/0016-0032\(61\)90158-2](https://doi.org/10.1016/0016-0032(61)90158-2).
- [44] M. Hamid Elsheikh, D.A. Shnawah, M.F.M. Sabri, S.B.M. Said, M. Haji Hassan, M.B. Ali Bashir, M. Mohamad, A review on thermoelectric renewable energy: Principle parameters that affect their performance, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 30 (2014) 337–355. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.10.027>.
- [45] T.M. Tritt, M.A. Subramanian, Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View, *MRS Bull* 31 (2006) 188–198. <https://doi.org/10.1557/mrs2006.44>.
- [46] C. Carter, M. Norton, *Ceramic Materials*, n.d.
- [47] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, *Livro - Kingery - Introduction to Ceramics*, 2nd ed., n.d.
- [48] H.-S. Kim, Z.M. Gibbs, Y. Tang, H. Wang, G.J. Snyder, Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement, *APL Mater* 3 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4908244>.
- [49] C.M. Kim, D.H. Kim, H.Y. Hong, K. Park, Thermoelectric properties of La<sup>3+</sup> and Ce<sup>3+</sup> co-doped CaMnO<sub>3</sub> prepared by tape casting, *J Eur Ceram Soc* 40 (2020) 735–741. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.08.021>.
- [50] A. Azulay, Y. Amouyal, Tailoring electronic and thermal transport properties of CaO(CaMnO<sub>3</sub>)<sub>m</sub>-based (m=1 and m=∞) composites for thermoelectric power generation, *Acta Mater* 164 (2019) 481–492. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.10.052>.
- [51] G.A. Slack, Nonmetallic crystals with high thermal conductivity, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 34 (1973) 321–335. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(73\)90092-9](https://doi.org/10.1016/0022-3697(73)90092-9).
- [52] Donald A. Neamen, *Semiconductor physics and devices: basic principles*, 4th ed., McGraw-Hill, 2012.
- [53] D.G.R. William D. Callister, *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução*, 9th ed., 2016.
- [54] L. Bocher, *Synthesis, structure, microstructure, and thermoelectric properties of perovskite-type manganate phases*, Universitat Augsburg, 2009.

- [55] A. Mishra, S. Bhattacharjee, Effect of A- or B-site doping of perovskite calcium manganite on structure, resistivity, and thermoelectric properties, *Journal of the American Ceramic Society* 100 (2017) 4945–4953. <https://doi.org/10.1111/jace.15015>.
- [56] S.O.A. Torres, J.P.M.M. Rosa, D. Thomazini, M. V. Gelfuso, Thermoelectric properties of CaMnO<sub>3</sub> ceramics produced by using powder synthesized by modified Pechini method, *Processing and Application of Ceramics* 16 (2022) 115–127. <https://doi.org/10.2298/PAC2202115T>.
- [57] J. Manners, *Quantum Physics*, CRC Press, 2018. <https://doi.org/10.1201/9781315274621>.
- [58] J.M.D. Coey, M. Viret, L. Ranno, K. Ounadjela, Electron Localization in Mixed-Valence Manganites, *Phys Rev Lett* 75 (1995) 3910–3913. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.3910>.
- [59] V. Berbenni, C. Milanese, G. Bruni, P. Cofrancesco, A. Marini, Solid state synthesis of CaMnO<sub>3</sub> from CaCO<sub>3</sub>-MnCO<sub>3</sub> mixtures by mechanical energy, *Zeitschrift Fur Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences* 61 (2006) 281–286. <https://doi.org/10.1515/znb-2006-0307>.
- [60] R. Löhnert, M. Stelter, J. Töpfer, Evaluation of soft chemistry methods to synthesize Gd-doped CaMnO<sub>3-δ</sub> with improved thermoelectric properties, *Materials Science and Engineering: B* 223 (2017) 185–193. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.06.014>.
- [61] A. Žužić, A. Ressler, J. Macan, Evaluation of carbonate precursors in manganite coprecipitation synthesis by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, *Solid State Commun* 341 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114594>.
- [62] S.B. Mary, M. Francis, V.G. Sathe, V. Ganesan, A.L. Rajesh, Enhanced thermoelectric property of nanostructured CaMnO<sub>3</sub> by sol-gel hydrothermal method, *Physica B Condens Matter* 575 (2019) 411707. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411707>.
- [63] K.R. Nandan, L.S. Lobo, G. Murugesan, N. Maruthi, A. Ruban Kumar, Dielectric relaxation in CaMnO<sub>3</sub> ceramics synthesized by sol-gel method, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 33 (2022) 8355–8360. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06185-x>.
- [64] E.I. Goldyreva, I.A. Leonidov, M. V. Patrakeev, V.L. Kozhevnikov, Temperature activated electron transport in CaMnO<sub>3</sub>, *Solid State Ion* 262 (2014) 678–681. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.12.022>.

- [65] D.S. Alfaruq, E.H. Otal, M.H. Aguirre, S. Populoh, A. Weidenkaff, Thermoelectric properties of  $\text{CaMnO}_3$  films obtained by soft chemistry synthesis, *J Mater Res* 27 (2012) 985–990. <https://doi.org/10.1557/jmr.2012.63>.
- [66] J. Macan, F. Brleković, S. Kralj, A. Supina, D. Gracin, A. Šantić, A. Gajović, Soft chemistry synthesis of  $\text{CaMnO}_3$  powders and films, *Ceram Int* 46 (2020) 18200–18207. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.142>.
- [67] M.E. Melo Jorge, A. Correia dos Santos, M.R. Nunes, Effects of synthesis method on stoichiometry, structure and electrical conductivity of  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ , *International Journal of Inorganic Materials* 3 (2001) 915–921. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(01\)00088-5](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(01)00088-5).
- [68] S.A. Heuer, R. Schierholz, E. V. Alekseev, L. Peters, D.N. Mueller, T. Duchoň, V. Vibhu, H. Tempel, L.G.J. de Haart, H. Kungl, R.-A. Eichel, Oxygen Nonstoichiometry and Valence State of Manganese in  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ , *ACS Omega* 6 (2021) 9638–9652. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00208>.
- [69] S. de O.A. Torres, Propriedades termoelétricas de cerâmicas à base de  $\text{CaMnO}_3$  dopadas produzidas por rota química, 2022.
- [70] S. Bresch, B. Mieller, R. Moos, T. Rabe, Lowering the sintering temperature of calcium manganate for thermoelectric applications, *AIP Adv* 12 (2022). <https://doi.org/10.1063/5.0098015>.
- [71] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nat Methods* 9 (2012) 671–675. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>.
- [72] L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi, Rietveld refinement guidelines, *J Appl Crystallogr* 32 (1999) 36–50. <https://doi.org/10.1107/S0021889898009856>.
- [73] J.Y. Yang, W.S. Li, H. Li, Y. Sun, R.F. Dou, C.M. Xiong, L. He, J.C. Nie, Grain size dependence of electrical and optical properties in Nb-doped anatase  $\text{TiO}_2$ , *Appl Phys Lett* 95 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3266867>.
- [74] R. Kabir, T. Zhang, D. Wang, R. Donelson, R. Tian, T.T. Tan, S. Li, Improvement in the thermoelectric properties of  $\text{CaMnO}_3$  perovskites by W doping, *J Mater Sci* 49 (2014) 7522–7528. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8459-x>.

- [75] J. Pike, J. Hanson, L. Zhang, S.-W. Chan, Synthesis and Redox Behavior of Nanocrystalline Hausmannite ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), *Chemistry of Materials* 19 (2007) 5609–5616. <https://doi.org/10.1021/cm071704b>.
- [76] B. Gillot, M. El Guendouzi, M. Laarj, Particle size effects on the oxidation–reduction behavior of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  hausmannite, *Mater Chem Phys* 70 (2001) 54–60. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00473-9](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00473-9).
- [77] K. Noritake, W. Sakamoto, I. Yuitoo, T. Takeuchi, K. Hayashi, T. Yogo, Fabrication of lead-free piezoelectric  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -added  $(\text{Ba,Ca})(\text{Ti,Sn})\text{O}_3$  ceramics under controlled low oxygen partial pressure and their properties, *Jpn J Appl Phys* 57 (2018) 021501. <https://doi.org/10.7567/JJAP.57.021501>.
- [78] K.S.P. Karunadasa, C.H. Manoratne, H.M.T.G.A. Pitawala, R.M.G. Rajapakse, Thermal decomposition of calcium carbonate (calcite polymorph) as examined by in-situ high-temperature X-ray powder diffraction, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 134 (2019) 21–28. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.05.023>.
- [79] F. Çelik, N.D. Coşkun, V. Uz, H.S. Aydoğu, İ. Işık, R. Bayat, F. Sen, Acetate based  $\text{CaMnO}_3$  thermoelectric material synthesis: effects on efficiency, phase formation, and microstructural change, *International Journal of Environmental Science and Technology* 20 (2023) 13083–13090. <https://doi.org/10.1007/s13762-023-05080-8>.
- [80] M.-A. Popescu, R. Isopescu, C. Matei, G. Fagarasan, V. Plesu, Thermal decomposition of calcium carbonate polymorphs precipitated in the presence of ammonia and alkylamines, *Advanced Powder Technology* 25 (2014) 500–507. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2013.08.003>.
- [81] M.M. Barbooti, D.A. Al-Sammerrai, Thermal decomposition of citric acid, *Thermochim Acta* 98 (1986) 119–126. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(86\)87081-2](https://doi.org/10.1016/0040-6031(86)87081-2).
- [82] G.D. Robertson, D.M. Mason, W.H. Corcoran, The Kinetics of the Thermal Decomposition of Nitric Acid in the Liquid Phase, *J Phys Chem* 59 (1955) 683–690. <https://doi.org/10.1021/j150530a004>.
- [83] L.J. Vera Stimpson, J.A. McNulty, F.D. Morrison, A. Mahajan, E.E. McCabe, A.S. Gibbs, G.B.G. Stenning, M. Jura, D.C. Arnold, A comprehensive variable temperature study of the layered oxide,  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ , *J Alloys Compd* 843 (2020) 155633. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155633>.

- [84] S. Redolfi, K. Reichmann, Influence of crystallization temperature and atmosphere on the phase composition, microstructure and electrical properties of Ni–Mn–O thin films, *Open Ceramics* 6 (2021) 100–124. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100124>.
- [85] S. Bošković, J. Dukić, B. Matović, Lj. Živković, M. Vlajić, V. Krstić, Nanopowders properties and sintering of CaMnO<sub>3</sub> solid solutions, *J Alloys Compd* 463 (2008) 282–287. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.08.083>.
- [86] J.P.M.M. Rosa, S.O.A. Torres, D. Thomazini, M.V. Gelfuso, Microwave sintering of CaMnO<sub>3</sub> thermoelectric perovskites synthesized by modified Pechini method, *Materials Science and Engineering: B* 299 (2024) 116956. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116956>.
- [87] P. Zhang, Calorimetric studies on the thermodynamic properties of M<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>8</sub> materials, University of California, 2021.
- [88] A. H. Jay, K. W. Andrews, Note on oxide systems pertaining to steel making slags, *The Journal of the Iron and Steel Institute* 152 (1945).
- [89] E. Alonso, C. Hutter, M. Romero, A. Steinfeld, J. Gonzalez-Aguilar, Kinetics of Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–MnO Redox Reactions Performed under Concentrated Thermal Radiative Flux, *Energy & Fuels* 27 (2013) 4884–4890. <https://doi.org/10.1021/ef400892j>.
- [90] H.S. Horowitz, J.M. Longo, Phase relations in the Ca Mn O system, *Mater Res Bull* 13 (1978) 1359–1369. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(78\)90127-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(78)90127-7).
- [91] I. Matos, S. Sérgio, M.E. Lopes, M.R. Nunes, M.E.M. Jorge, Effect of the sintering temperature on the properties of nanocrystalline Ca<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (0≤x≤0.4) powders, *J Alloys Compd* 509 (2011) 9617–9626. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.07.032>.
- [92] M. Bushell, S. Beauchemin, F. Kunc, D. Gardner, J. Ovens, F. Toll, D. Kennedy, K. Nguyen, D. Vladisavljevic, P.E. Rasmussen, L.J. Johnston, Characterization of Commercial Metal Oxide Nanomaterials: Crystalline Phase, Particle Size and Specific Surface Area, *Nanomaterials* 10 (2020) 1812. <https://doi.org/10.3390/nano10091812>.
- [93] Y. Surace, M. Simões, J. Eilertsen, L. Karvonen, S. Pokrant, A. Weidenkaff, Functionalization of Ca<sub>2</sub>MnO<sub>4-δ</sub> by controlled calcium extraction: Activation for electrochemical Li intercalation, *Solid State Ion* 266 (2014) 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.08.005>.

- [94] A. Udomporn, S. Ananta, Effect of calcination condition on phase formation and particle size of lead titanate powders synthesized by the solid-state reaction, *Mater Lett* 58 (2004) 1154–1159. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2003.08.028>.
- [95] J.P. Heremans, V. Jovovic, E.S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, G.J. Snyder, Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States, *Science* (1979) 321 (2008) 554–557. <https://doi.org/10.1126/science.1159725>.
- [96] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M.S. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren, High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys, *Science* (1979) 320 (2008) 634–638. <https://doi.org/10.1126/science.1156446>.
- [97] M. Qin, Y. Tian, H. Hao, G. Li, Y. Zhou, Y. Wu, P. Bai, The Effect of Sintering Temperature on Phase Evolution and Sintering Mechanism of Ceramic Proppants with CaCO<sub>3</sub> Addition, *Materials Research* 23 (2020). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2019-0602>.
- [98] J. Yang, Y. Fan, H. Tan, W. Liu, Y. Kuang, X. Yang, M. Cao, J. Li, Impact of Sintering Temperature Variation on Porous Structure of Mo<sub>2</sub>TiAlC<sub>2</sub> Ceramics, *Materials* 16 (2023) 5682. <https://doi.org/10.3390/ma16165682>.
- [99] I. Parchovianská, M. Parchovianský, A. Nowicka, A. Prnová, P. Švančárek, A. Pakseresht, Effect of sintering temperature on phase evolution, microstructure, and mechanical properties of La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/40 wt.% YSZ composite ceramics, *Journal of Materials Research and Technology* 24 (2023) 4573–4586. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.04.054>.
- [100] A. Cañadilla, J.P. Sanhueza, C. Montalba, E.M. Ruiz-Navas, Effect of Sintering Temperature on Phase Formation and Mechanical Properties of Al–Cu–Li Alloy Prepared from Secondary Aluminum Powders, *Metals (Basel)* 14 (2023) 12. <https://doi.org/10.3390/met14010012>.
- [101] A. Bhaskar, C.-J. Liu, J.J. Yuan, Thermoelectric and Magnetic Properties of Ca<sub>0.98</sub>RE<sub>0.02</sub>MnO<sub>3-δ</sub> (RE = Sm, Gd, and Dy), *J Electron Mater* 41 (2012) 2338–2344. <https://doi.org/10.1007/s11664-012-2159-6>.

- [102] Y. Wang, Y. Sui, J. Cheng, X. Wang, Z. Lu, W. Su, High Temperature Metal–Insulator Transition Induced by Rare-Earth Doping in Perovskite  $\text{CaMnO}_3$ , *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 12509–12516. <https://doi.org/10.1021/jp809049s>.
- [103] I.A. Kühne, K. Esien, L.C. Gavin, H. Müller-Bunz, S. Felton, G.G. Morgan, Modulation of  $\text{Mn}^{3+}$  Spin State by Guest Molecule Inclusion, *Molecules* 25 (2020) 5603. <https://doi.org/10.3390/molecules25235603>.
- [104] M.M. Harris, I.A. Kühne, C.T. Kelly, V.B. Jakobsen, R. Jordan, L. O’Brien, H. Müller-Bunz, S. Felton, G.G. Morgan, Compressed and Expanded Lattices - Barriers to Spin-State Switching in  $\text{Mn}^{3+}$  Complexes, *Cryst Growth Des* 23 (2023) 3996–4012. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c01284>.
- [105] R.B. Johannesen, An Introduction to Transition-Metal Chemistry. Ligand-Field Theory., *J Am Chem Soc* 83 (1961) 3354–3354. <https://doi.org/10.1021/ja01476a056>.
- [106] R. Zhang, K. Koumoto, Grain-Size-Dependent Thermoelectric Properties of  $\text{SrTiO}_3$  3D Superlattice Ceramics, *J Electron Mater* 42 (2013) 1568–1572. <https://doi.org/10.1007/s11664-012-2324-y>.
- [107] N. Wongdamnern, A. Ngamjarujana, R. Yimnirun, Comparative Study in  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  and  $\text{CaMnO}_3$  Perovskite Structure-Based Thermoelectric Oxide, *Integrated Ferroelectrics* 223 (2022) 81–93. <https://doi.org/10.1080/10584587.2021.1964288>.
- [108] S. de O.A. Torres, D. Thomazini, G.P. Balthazar, M. V. Gelfuso, Microstructural Influence on Thermoelectric Properties of  $\text{CaMnO}_3$  Ceramics, *Materials Research* 23 (2020). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2020-0169>.
- [109] E.I. Goldyreva, I.A. Leonidov, M. V. Patrakeev, V.L. Kozhevnikov, Electron transport in  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  at elevated temperatures: a mobility analysis, *Journal of Solid State Electrochemistry* 17 (2013) 1449–1454. <https://doi.org/10.1007/s10008-013-2013-7>.
- [110] J.W. Park, D.H. Kwak, S.H. Yoon, S.C. Choi, Thermoelectric properties of Bi, Nb co-substituted  $\text{CaMnO}_3$  at high temperature, *J Alloys Compd* 487 (2009) 550–555. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.08.012>.
- [111] N. Kanas, B.A.D. Williamson, F. Steinbach, R. Hinterding, M.-A. Einarsrud, S.M. Selbach, A. Feldhoff, K. Wiik, Tuning the Thermoelectric Performance of  $\text{CaMnO}_3$  - Based Ceramics by Controlled Exsolution and Microstructuring, *ACS Appl Energy Mater* 5 (2022) 12396–12407. <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c02012>.
- [112] Pedro.B.W. Morettin, *Estatística básica*, 9th ed., 2017.



[113] Ronald.M.M.Y.K. Walpole, Probabilidade e Estatística - para engenharia e ciências, 8th ed., Always Learning, 2015.

## APÊNDICE

Figura A. Quantificação de fases do CMO calcinado a 800 °C incluindo amostras calcinadas por 6 e 12 horas.

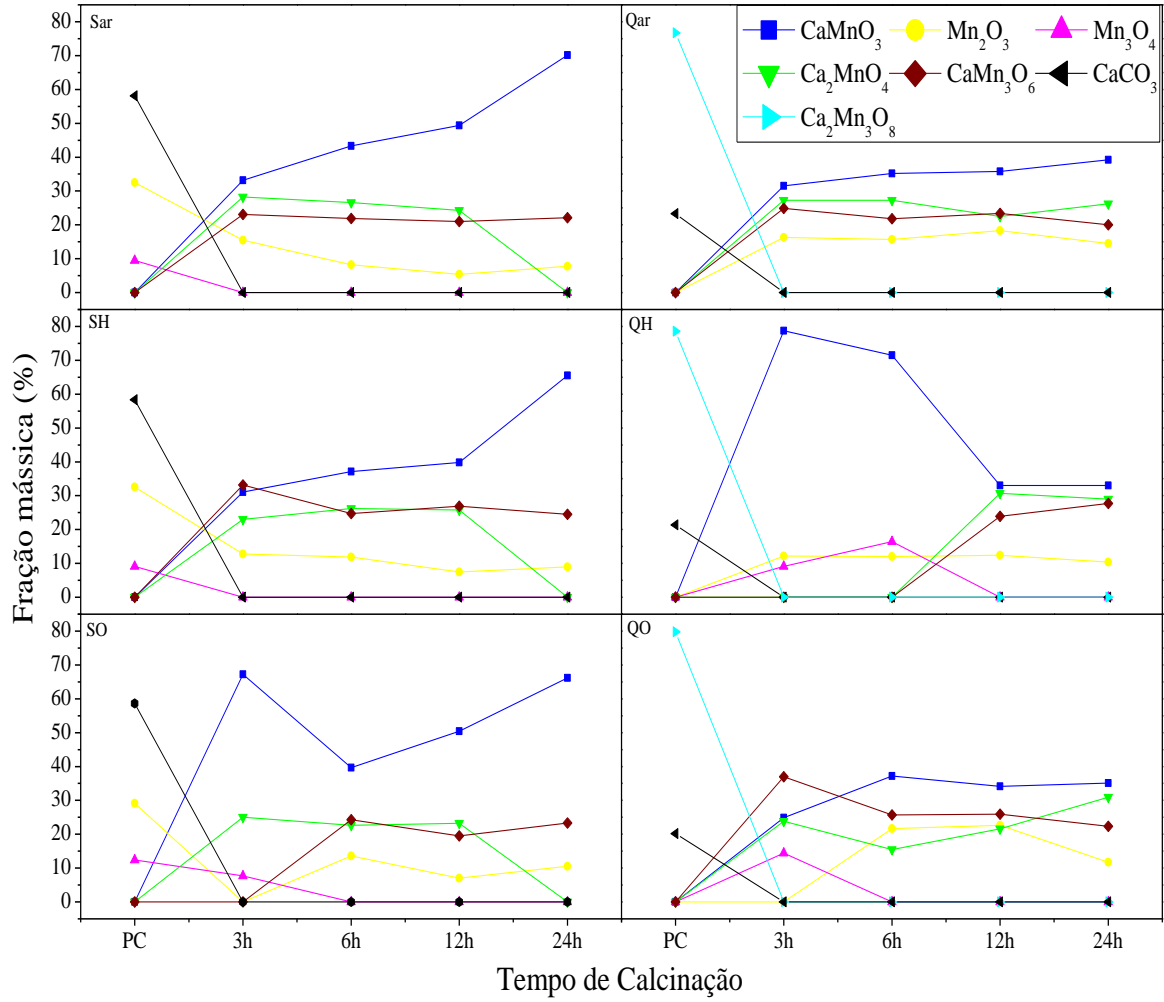


Figura B. EDS da amostra 24Qar800 identificando a morfologia do  $\text{CaMn}_3\text{O}_6$

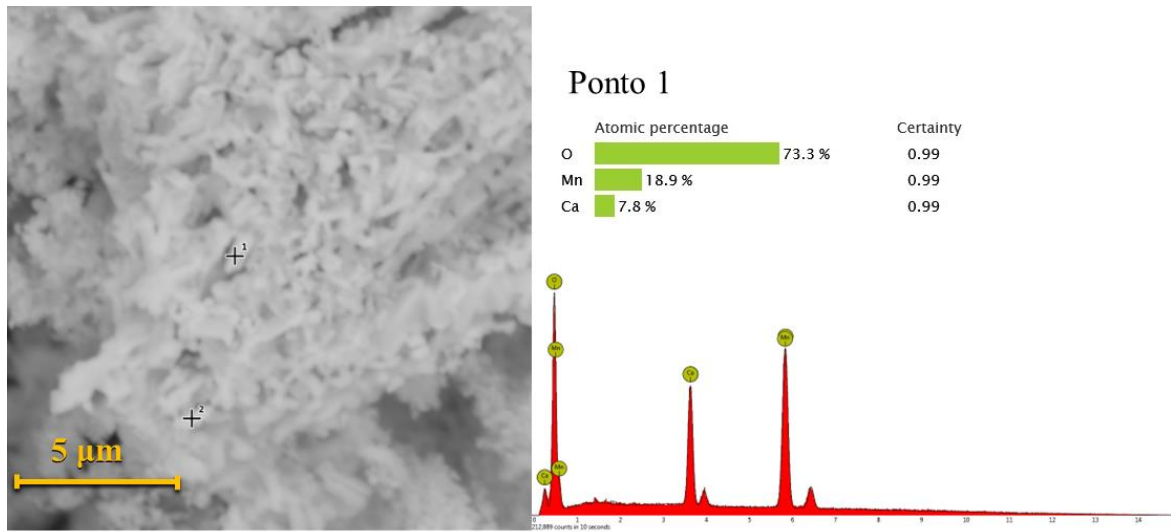


Figura C. EDS da amostra 3Sar1000 identificando a morfologia do  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$

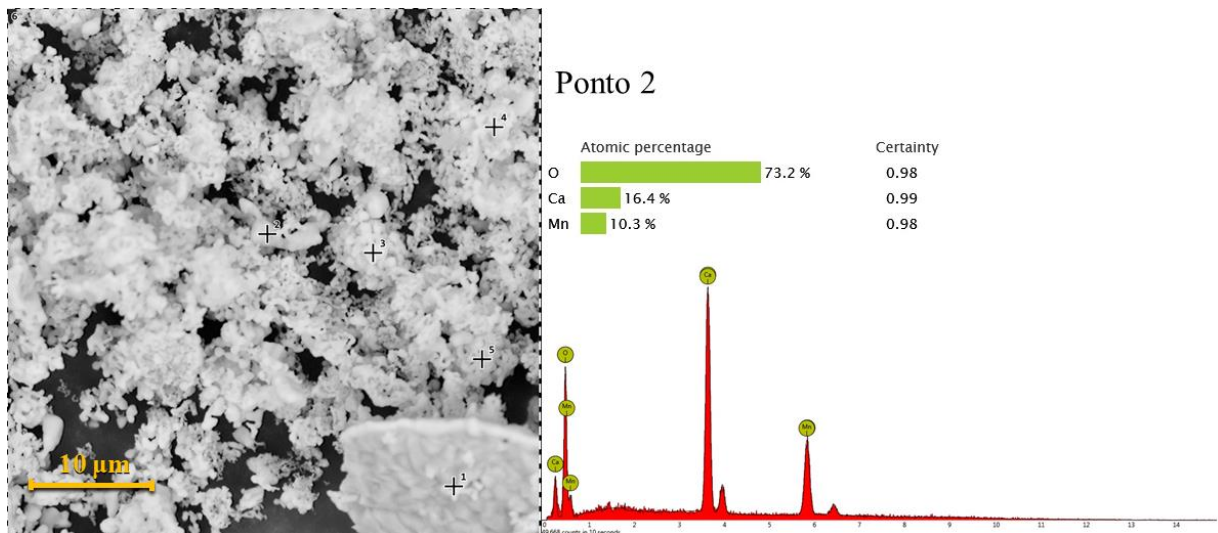


Figura D. Distribuição granulométrica dos pós calcinados 3Sar1000

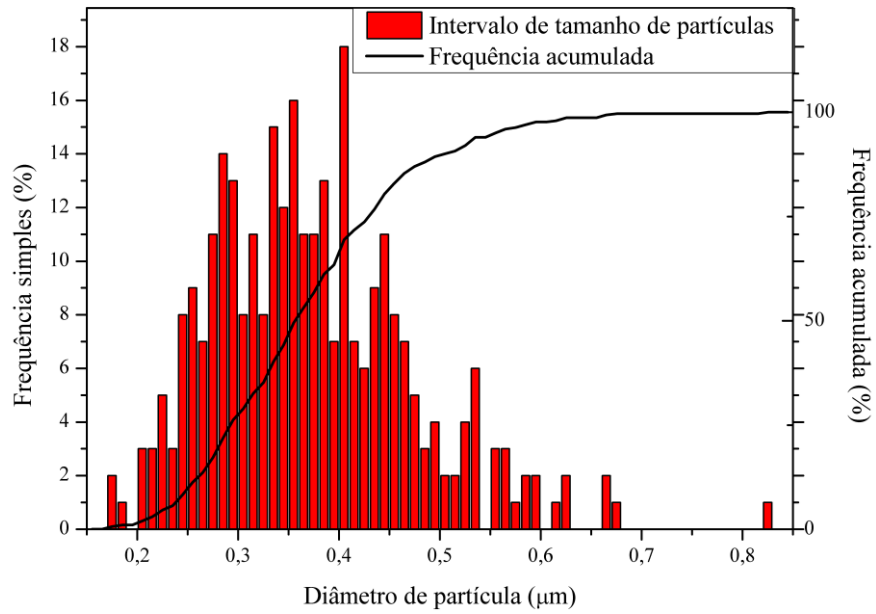


Figura E. Distribuição granulométrica dos pós calcinados 24Sar1000

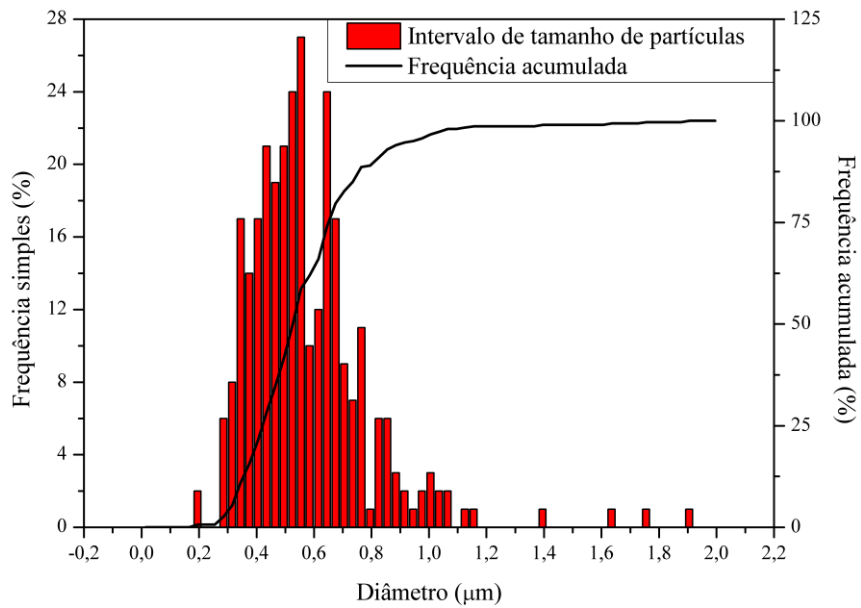


Figura F. Distribuição granulométrica dos pós calcinados 3SO1000

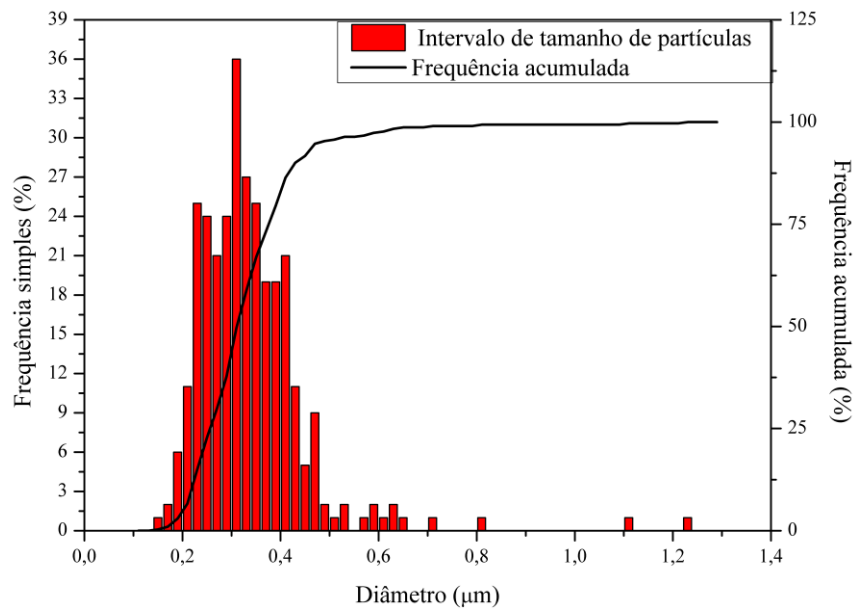


Figura G. Distribuição granulométrica dos pós calcinados 24SO1000

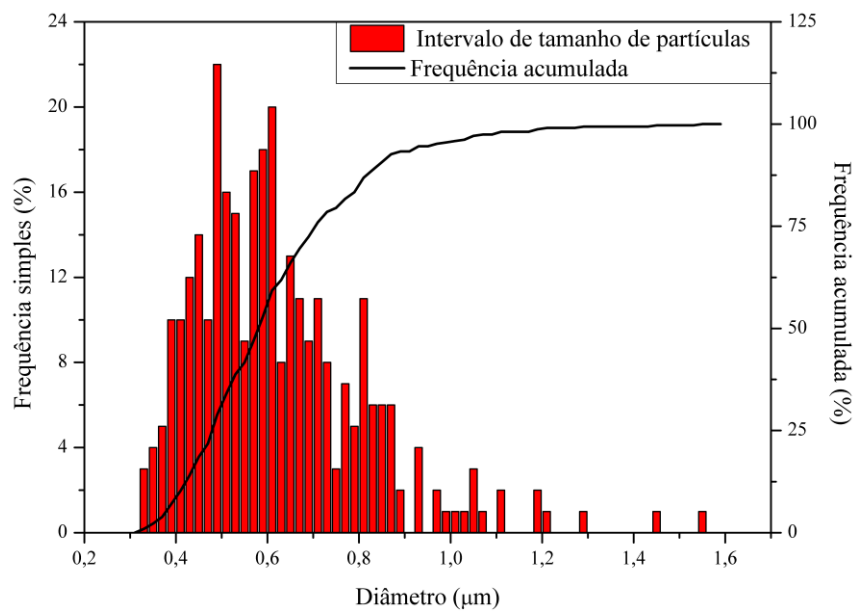


Figura H. Distribuição granulométrica dos pós calcinados 3SH1000

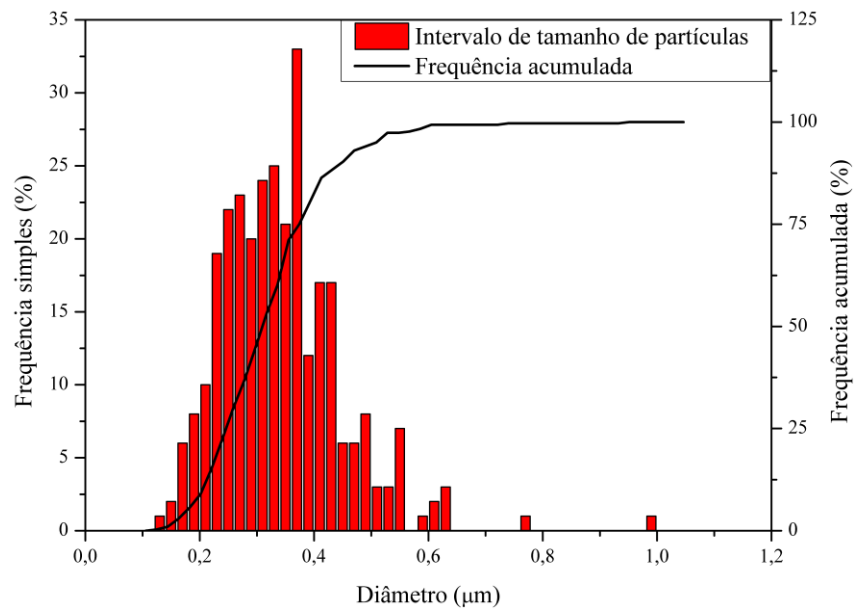


Figura I. Distribuição granulométrica dos pós calcinados 24SH1000

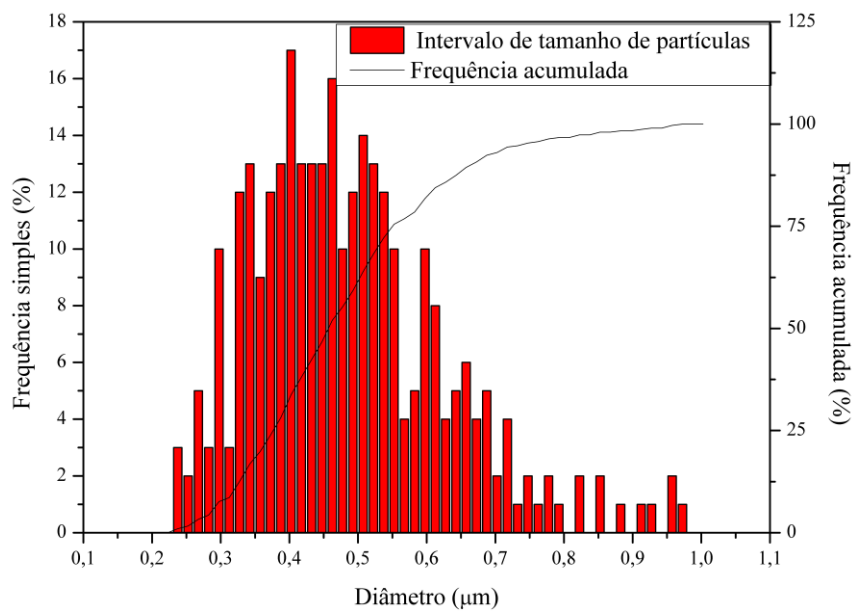


Figura J. Distribuição granulométrica dos pós calcinados 3Qar1000

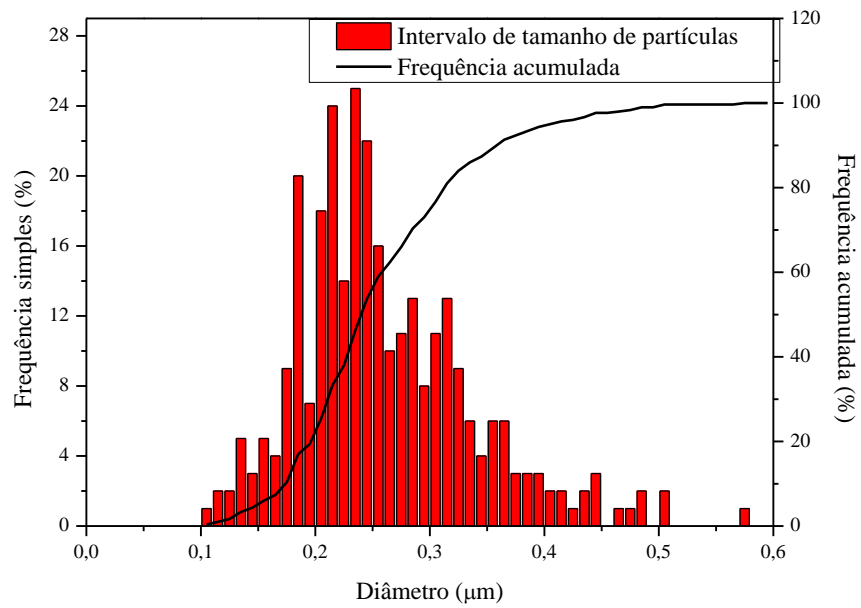


Figura K. Distribuição granulométrica dos pós calcinados 24Qar1000

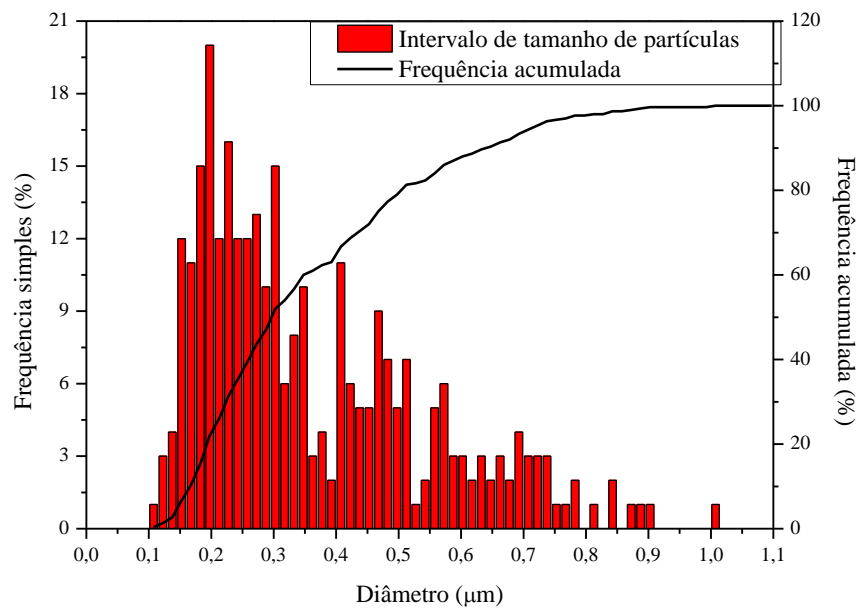


Figura L. Distribuição granulométrica dos pós calcinados 3QO1000

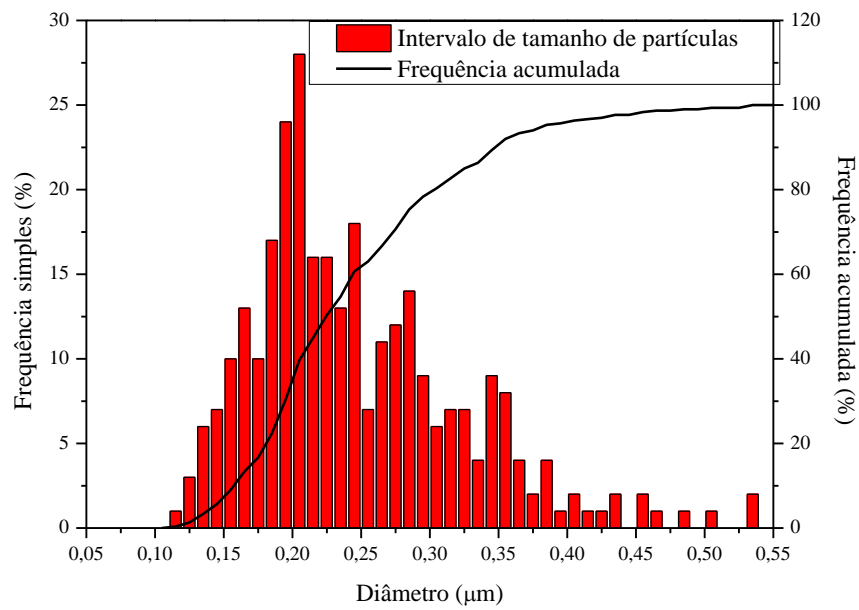


Figura M. Distribuição granulométrica dos pós calcinados 24QO1000

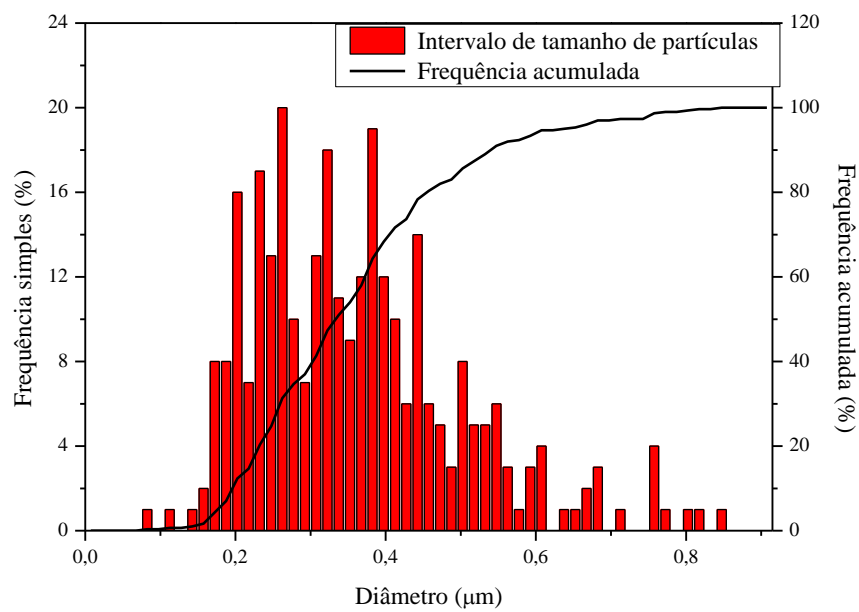




Figura N. Distribuição granulométrica dos pós calcinados 3QH1000

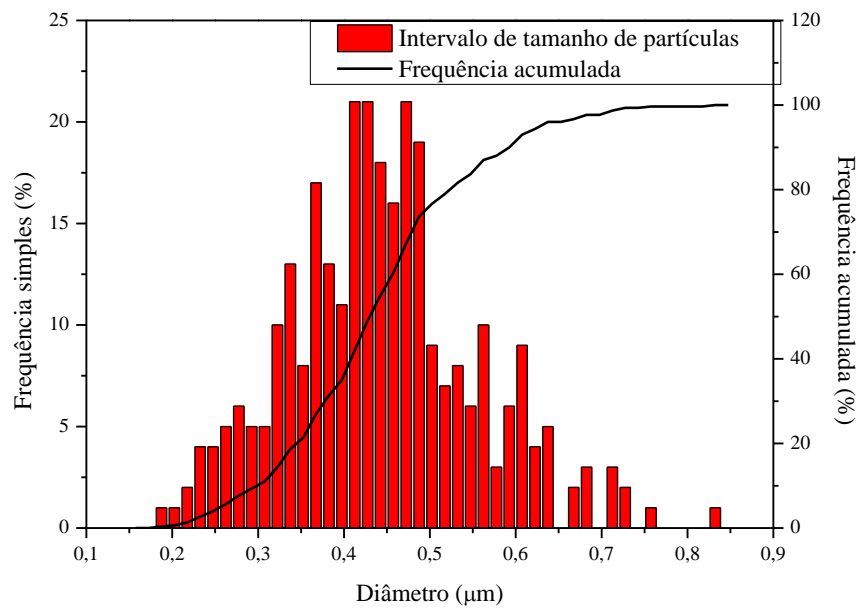


Figura O. Distribuição granulométrica dos pós calcinados 24QH1000

