

ALUMINATO DE CÁLCIO CONDUTOR TRATADO EM ATMOSFERA CONTROLADA CRIADA PELA PIRÓLISE DA CASCA DE ARROZ

FAILI CINTIA TOMSEN VEIGA^{1,2}; FLÁVIO JOSÉ TOMSEN VEIGA³; SUELEN ALMEIDA⁴; MÁRIO LÚCIO MOREIRA⁵; VÂNIA CALDAS DE SOUSA⁴; SERGIO DA SILVA CAVA⁵

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Departamento de Materiais, Porto Alegre, RS, Brasil – faili.cintia@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas, CDTec, Pelotas, RS, Brasil – faili.cintia@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas, CDTec, Pelotas, RS, Brasil – fflavio.v@hotmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas, CDTec, Pelotas, RS, Brasil – suelen.rs@hotmail.com

⁵Universidade Federal de Pelotas, CDTec, Pelotas, RS, Brasil – mlucio3001@gmail.com

⁶Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Departamento de Materiais, Porto Alegre, RS, Brasil – vania.sousa@ufrgs.br

⁷Universidade Federal de Pelotas, CDTec, Pelotas, RS, Brasil – sergiocava@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

O aluminato de cálcio ($C_{12}A_7$) de nome mineral mayenita, é de estequiometria $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ com densidade é de $2,85g/cm^3$, e massa molar de $1.386,66 g/mol$, apresenta célula unitária cúbica com parâmetros de rede $a = 11.989 \text{ \AA}$, $V = 1.7233 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$ e grupo espacial I-43d (220) (BARTL; SHELLER,1970). Através de tratamentos térmicos com atmosferas controladas para apresentar propriedades ópticas e elétricas interessantes para todas as áreas da ciência e engenharia de materiais. (TODA et al., 2011).

A síntese e obtenção de pós de mayenita homogêneos, sem a presença de fases secundárias para estas novas aplicações é de grande interesse e novas rotas de síntese deste material vêm sendo utilizadas nos últimos anos (MATSUDA et al.,1996 ; CHETAN. et al., 2010). Desse modo, possibilitando uma aplicação com propriedades elétricas interessantes para serem utilizadas em células combustíveis de baixa temperatura.

No presente trabalho estuda-se o comportamento do $C_{12}A_7$ obtido pelo método dos precursores poliméricos a $1200^\circ C/2h$, após foi conformado em pastilha e sintetizado no forno de micro-ondas a $1100^\circ C/2h$, em seguida foi realizado um tratamento térmico em atmosfera redutora no processo de pirólise de casca de arroz.

2. METODOLOGIA

O pó utilizado neste trabalho foi obtido pelo método dos precursores poliméricos, ácido cítrico (AC), etileno glicol (EG), sais de nitrato de alumínio nonahidratado e nitrato de cálcio tetrahidratado foram utilizados como reagentes de partida. Ácido cítrico foi adicionado a solução contendo os cátions em uma razão molar de ácido cítrico/ metal (AC/M)= 3/1, com a finalidade de formar um quelato dos cátions metálicos. Em seguida, adicionou-se etileno glicol (EG) na razão molar EG/AC = 6/4. A solução obtida foi continuamente aquecida até $85^\circ C$, mantida nessa temperatura até um gel viscoso ser obtido, produzindo uma resina clara e transparente. A resina foi pré-calcinada em forno elétrico do tipo mufla em ar a $400^\circ C$ por 3h, utilizando uma razão de aquecimento de $5^\circ C/min$, produzindo um

xerogel. Este foi moído em almofariz de ágata e calcinado a 1.200°C/2h para se obter um pó branco da fase $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$.

O pó resultante do processo de síntese, foi conformado com auxílio de uma matriz com diâmetro de 10mm e espessura de 2mm, foi utilizado uma prensa semiautomática uniaxial na pressão de 4 ton. As amostras conformadas foram sinterizadas no forno micro-ondas na temperatura de 1100°C/2 h e com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. As pastilhas já sinterizadas no microondas de C_{12}A_7 foram submetidas a um tratamento térmico em atmosfera controlada durante o processo de pirólise de casca de arroz.

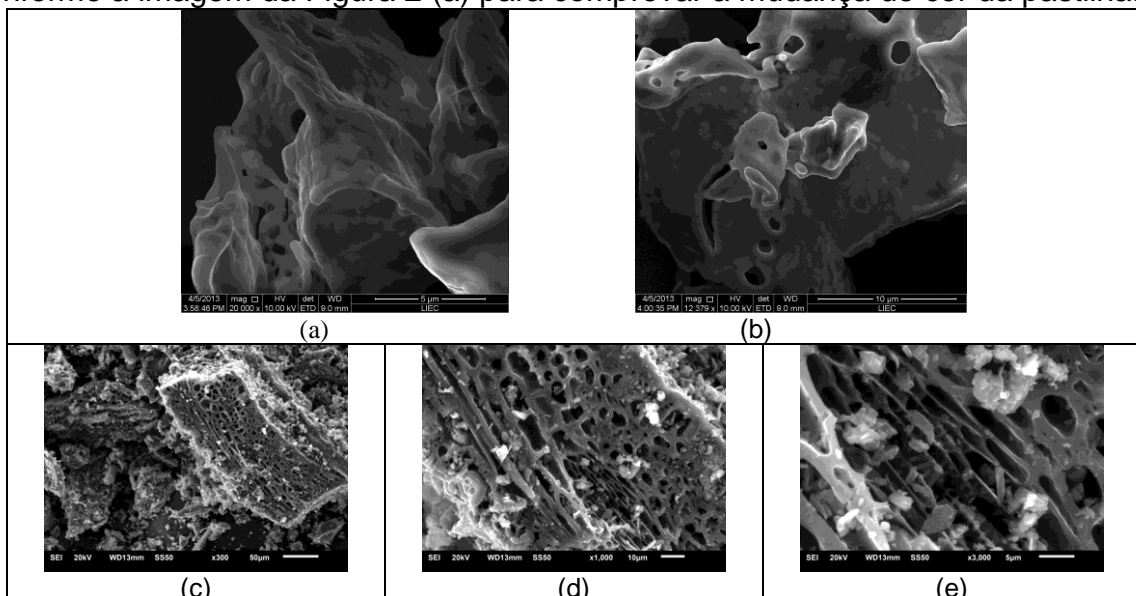
As pastilhas são colocadas dentro da região do reator de quartzo, que é criado uma atmosfera redutora, usando o gás N_2 e é criada uma atmosfera parcialmente de H_2 a partir da oxidação da celulose contida na casca de arroz. Para tanto, este processo é fixado os parâmetros da pirólise da casca de arroz, em uma temperatura de 700°C, por 10min, e rampa de aquecimento foi fixado em 60°C/min com fluxo de N_2 e com a massa de casca de arroz.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise de microscopia eletrônica de varredura Figura 1 (a) e (b) dos pós de C_{12}A_7 calcinados nas temperaturas de 1200°C permitiu observar a formação de partículas nanométricas aglomeradas, obtendo-se aglomerados de aproximadamente 10 μm .

As amostras da Figura 1 (c), (d) e (f) mostram as micrografias da casca de arroz após a queima na temperatura de 700°C, sendo apresentado a mesma amostra com ampliação diferente, assim permitindo analisar mais detalhadamente a estrutura da casca de arroz, a análise de microscopia eletrônica de varredura permitiu observar a morfologia da casca de arroz, observa-se fibras muito finas em forma do esqueleto da casca de arroz porosa. Na Figura 1 (g), (h) e (g) mostra as micrografias da pastilha de C_{12}A_7 fraturada após o tratamento em atmosfera controlada pelo processo da pirólise da casca de arroz.

Pode-se observar nitidamente que antes do tratamento a pastilha tinha uma cor de branca e após o tratamento tornou-se a ter a cor preta e em partes de cor acinzentado. Por MEV não se pode observar a cor, o que viste foi análise visual, conforme a imagem da Figura 2 (a) para comprovar a mudança de cor da pastilha.



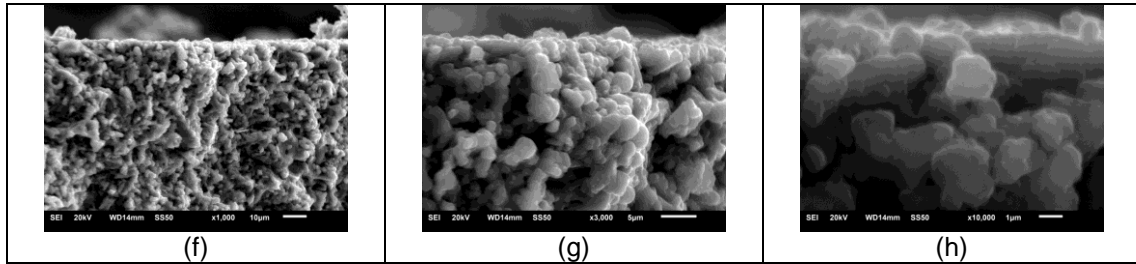


Figura 1 – (a) Micrografia eletrônica de varredura das amostras de $C_{12}A_7$ a temperatura de $1200^{\circ}C$ da amostra com ampliação de 20.000X; (b) Micrografia eletrônica de varredura das amostras de $C_{12}A_7$ a temperatura de $1200^{\circ}C$ da amostra com ampliação de 10.000X; (c) Microscopia eletrônica de varredura das amostras de casca de arroz após a queima de $700^{\circ}C$ com ampliação de 300X; (d) Microscopia eletrônica de varredura das amostras de casca de arroz após a queima de $700^{\circ}C$ com ampliação de 1.000X; (e) Microscopia eletrônica de varredura das amostras de casca de arroz após a queima de $700^{\circ}C$ com ampliação de 3.000X; (f) Microscopia eletrônica de varredura das amostras da pastilha de $C_{12}A_7$ fraturada tratada com atmosfera controlada em $700^{\circ}C$ com ampliação de 1.000X; (g) Microscopia eletrônica de varredura das amostras da pastilha de $C_{12}A_7$ fraturada tratada com atmosfera controlada em $700^{\circ}C$ com ampliação de 3.000X; (h) Microscopia eletrônica de varredura das amostras da pastilha de $C_{12}A_7$ fraturada tratada com atmosfera controlada em $700^{\circ}C$ com ampliação de 10.000X.

A cor observada no MEV é diferente devido a peso atômico diferente indicando que tem fases distintas e elementos distintos, a amostra foi fratura para fazer a análise e observou-se que a nova cor era predominante e completa pelo interior da pastilha. As imagens de microscopia eletrônica de varredura permitiu observar a morfologia dos grãos da pastilha, além disso, parecem esféricos, com grãos muito pequenos em torno de $1\mu m$. Na imagem 2(b) pode-se observar o contorno de grão e a superfície da amostra, ainda apresenta os pescoços de forma a notar a coalescência dos grãos na amostra indicando a sinterização. Observa-se a formação de agregados distribuídos e a presença de elevada porosidade.

Na Figura 2 (c), (d) pode-se analisar o MEV junto com EDX com a amostra fraturada dos pontos identificados na imagem, assim permitindo verificar a existência do elemento carbono na estrutura do $C_{12}A_7$.

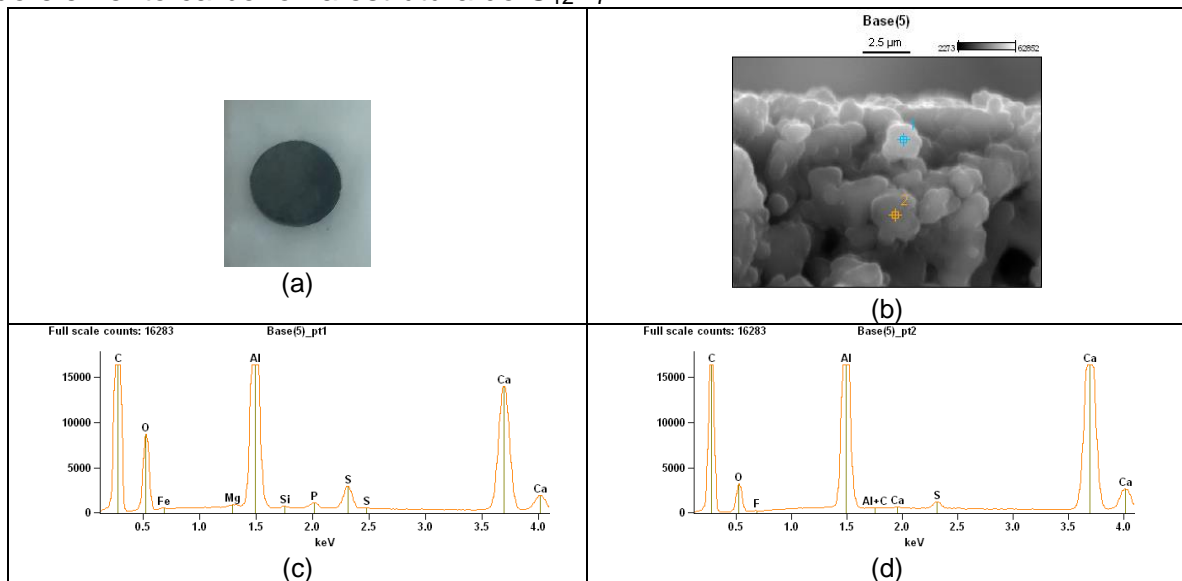


Figura 2 – (a) Fotografia da pastilha; (b) Microscopia eletrônica de varredura das amostras da pastilha de $C_{12}A_7$ fraturada tratada com atmosfera controlada em $700^{\circ}C$ com ampliação de 10.000X; (c) Ponto 2 da amostra; (d) Ponto 2 da amostra.

Com a análise de espectroscopia de impedância, realizou-se um estudo com da condutividade em relação da temperatura, desse modo, pode-se analisar que a

Figura 3 apresenta o gráfico de Arrhenius, visto que é possível observar um comportamento tipo Arrhenius termicamente ativado $s = s_0 \exp(-E_a/kT)$, onde E_a é a energia de ativação para a condução, s_0 , o fator pré-exponencial, T a temperatura absoluta e k a constante de Boltzmann.

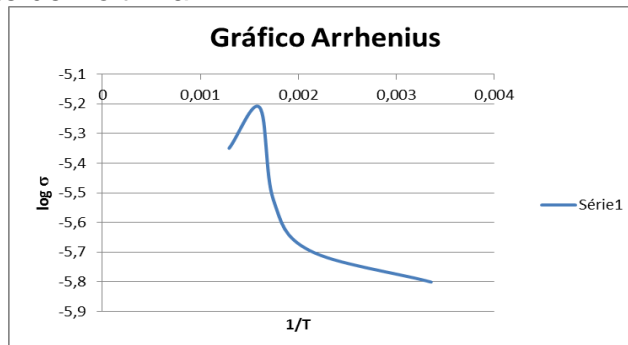


Figura 3 – Gráfica de Arrhenius da amostra da pastilha de $C_{12}A_7$ tratada com atmosfera controlada em 700°C .

Nessa análise observa-se que em temperatura ambiente apresenta um comportamento de semicondutor e esse comportamento de semicondutor apresenta até a temperatura de 300°C e já em 400°C começa a retornar a fase inicial da amostra de ser isolante, logo em 500°C o $C_{12}A_7$ volta a ser isolante, como inicialmente. A Energia de ativação calculada foi de 0,0215, pode-se notar que é muito baixa e se caracteriza o comportamento de um metal, caracterizado por ter Carbono na sua estrutura.

4. CONCLUSÕES

A síntese via precursores poliméricos foi usada para obtenção de pós $C_{12}A_7$ com o intuito de se obter pós nanoparticulados. A conformação em pastilha e sinterizado em forno micro-ondas com objetivo de se obter grãos com empacotamentos, logo com o tratamento em atmosfera redutora tem por objetivo de analisar e testar as propriedades do aluminato de cálcio, assim permitindo um estudo das propriedades elétricas, e estas são interessantes para serem utilizadas em células combustíveis de baixa temperatura.

Neste trabalho foi confirmado que o tratamento térmico em atmosfera redutora possibilitou a substituição dos íons de oxigênio por Carbono mudando totalmente o comportamento elétrico, tal como foi observado pelos resultados de impedância visto que somente quando tratada em atmosfera redutora, pois estes íons de oxigênio podem ser substituídos por elétrons, neste caso foi substituído por carbono na sua estrutura.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARTL, H.; SHELLER, T. Zur Struktur des $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$. *Neues Jahrb Mineral Monatsh*, v. 35, p. 546-551, 1970.
- CHETAN. et al. Intense White Luminescence from Combustion Synthesized $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$: $\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$ Single Phase Phosphor. *J. Fluoresc.*, v. 20, p. 953-959, 2010.
- MATSUDA, M.; INDA, Y.; HISAMATSU, W.; YAMASHITA, K.; UMEGAKI, T. Conduction properties of oxide ion conductor $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ prepared with solution-synthesized powders. *Journal of Materials Science Letters*, v.15, p. 933-934, 1996.
- TODA, Y.; KUBOTA, Y.; HIRANO, M.; HIRAYAMA, H.; HOSONO, H. Surface of Room-Temperature-Stable Electride $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(\text{e}^-)_4$: Preparation and Its Characterization by Atomic-Resolution Scanning Tunneling Microscopy. *Research on Chemical Intermediates*, v.5, n.3, p.1907-1914, 2011.