INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

PROCESSAMENTO COLOIDAL DE CROMITO DE LANTÂNIO

LUIZ FERNANDO GRESPAN SETZ

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientadora:
Dra. Sonia R. Homem de Mello Castanho

SÃO PAULO
2009

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu pai, à minha mãe, às minhas irmãs, Clarissa e Vanessa, à minha avó Guilherma e às minhas tias Edméa e Erlene e a meu tio Carlos. Pela importância que eles tem em minha vida, significam tudo para mim.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), onde realizei este estudo.

Agradeço a minha amiga e orientadora, Dra Sonia Regina Homem de Mello Castanho, pela amizade e a oportunidade de crescimento pessoal e profissional durante este trabalho.

Agradeço ao *Instituto de Cerâmica y Vidrio* (ICV) da Espanha, onde realizei o estágio de doutorado no exterior.

Agradeço ao amigo, prof. Dr Rodrigo Moreno Botella, pelas orientações e ensinamentos que permitiram o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço a Dra. María Teresa Colomer (a Maite), pela ajuda e discussões durante todo o desenvolvimento desta tese.

Agradeço a minha querida amiga, Dra. María Isabel Santacruz (a Maribelita), pela grande ajuda em toda a parte experimental deste trabalho, realizada no ICV.

Agradeço ao MCT/Finep/CNPq, processo 142855/2005-7, pela bolsa de doutorado no Brasil concedida.

Agradeço a CAPES, processo 4710-06-1, pela bolsa de estágio de doutorado no exterior concedida.

Agradeço ao CICYT (Espanha), projeto MAT2006-01038, pelo aporte financeiro que permitiu a execução de diversas análises deste trabalho no ICV.

Agradeço a prof^a. Dra Suzana Lannes pelas críticas e sugestões durante o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao amigo Dr. Antonio Carlos da Silva pela amizade o apoio em todo o tempo que estivemos realizando nossos estágios de doutorado no exterior, em Madri.

Agradeço aos meus amigos, MSc. Rubens Chiba, MSc. Reinaldo Vargas, Silas Cardoso dos Santos, Douglas Will Leite, Marco Andreoli e Dr. Thomaz Augusto Guisard Restivo pela amizade e grande ajuda em todo o desenvolvimento do trabalho.

Agradeço a todos os doutores, funcionários e colegas do IPEN que direta ou indiretamente e, com desprendimento, cooperaram de alguma forma para a realização deste trabalho.

E finalmente, agradeço a todos os doutores, funcionários e colegas do *Instituto de Cerâmica y Vidrio*, da Espanha que de alguma maneira também cooperaram na realização deste trabalho.

PROCESSAMENTO COLOIDAL DE CROMITO DE LANTÂNIO

Luiz Fernando Grespan Setz

RESUMO

O cromito de lantânio (LaCrO_3) é atualmente o material mais indicado e estudado para utilização como interconector em células a combustível de óxido sólido (*HTSOFC*). Devido às várias configurações possíveis para este tipo de célula e a complexidade de formas, a utilização de técnicas de conformação envolvendo suspensões cerâmicas concentradas torna-se adequada, pois, se bem controladas, auxiliam na obtenção de peças homogêneas, reprodutivas e de geometrias complexas. Deste modo, os estudos envolvendo o comportamento superficial, as condições de estabilidade das suspensões e o comportamento frente às condições de conformação, ou seja, quanto ao escoamento, fornecem importantes subsídios para controle dos processos na fabricação dos interconectores, onde as configurações mais aplicadas apresentam sulcos e canais para a passagem dos gases. Desta forma realizou-se estudos sobre o comportamento superficial, de estabilidade e reológico de suspensões preparadas com água e etanol, a partir do LaCrO_3 dopado com estrôncio e cobalto ($\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Cr}_{0,92}\text{Co}_{0,08}\text{O}_3$), sintetizados no IPEN/SP, pela rota de síntese por combustão. A influência dos parâmetros: pH (água), concentração de dispersante, tempos e condições de homogeneização, concentração de sólidos, distintas relações ligante:plastificante, na estabilidade e no comportamento ao fluxo das suspensões cerâmicas preparadas, foram avaliadas. As peças de $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Cr}_{0,92}\text{Co}_{0,08}\text{O}_3$, obtidas por colagem em moldes porosos a partir de suspensões aquosas utilizando-se pH alcalino e polieletrólito aniônico e, as fitas obtidas utilizando-se etanol como meio dispersor após sinterização a $1600^\circ\text{C}/4$ horas apresentaram densidade teórica $> 94\%$, adequadas para utilização como interconector em *HTSOFC*.

LANTHANUM CHROMITE COLLOIDAL PROCESSING

Luiz Fernando Grespan Setz

ABSTRACT

Lanthanum chromite (LaCrO_3) is currently the most studied material for applications such as solid oxide fuel cell interconnector (HTSOFC). The complexity of microstructures and geometries of HTSOFC devices, require a precise control of processing parameters to get the desired combination of properties and this, the use of techniques involving concentrated ceramic slips conformation are appropriate, therefore, is well controlled, assist in obtaining homogeneous parts, reproductive and complex geometries. Thus, studies involving the surface chemistry, the stability conditions and slips flow behaviour in the forming conditions, provide important elements for processes control in the interconnectors manufacture, where more applied settings have slots and channels for the gases passage. Thus, surface chemistry, stability and rheological behaviour of strontium and cobalt doped LaCrO_3 ($\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Cr}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_3$) slips prepared with ethanol and water, were studied. The doped lanthanum chromite was produced by combustion synthesis in the IPEN/SP labs. The influence of parameters: pH (water), dispersant concentration, homogenization times and conditions, solid concentration, different ratios binder:plasticizer in the stability and the flow behavior of ceramic suspensions prepared were evaluated. The $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Cr}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_3$ products obtained by casting aqueous slips in a plaster mould, using alkaline pH and anionic polyelectrolyte and tapes obtained by using ethanol as a dispersant medium, after sintering at $1600^\circ\text{C}/4\text{hours}$ presented theoretical density $> 94\%$, suitable for use as HTSOFC interconnector.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
3 REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1 Células a combustível	4
3.1.1 Células a combustível de eletrólito de óxido sólido – <i>HTSOFC</i>	4
3.1.2 Interconectores	7
3.2 Cromito de lantânio	7
3.2.1 Estrutura cristalina	8
3.2.2 Condutividade eletrônica	9
3.2.3 Expansão térmica e resistência mecânica	13
3.2.4 Sinterização	15
3.2.5 Aplicações	17
3.3 Síntese do cromito de lantânio	20
3.3.1 Reação de combustão	20
3.4 Processamento cerâmico coloidal	21
3.5 Estabilidade coloidal	22
3.5.1 Estabilização eletrostática – potencial Zeta	23
3.5.2 Estabilização estérica	27
3.5.3 Estabilização via mecanismo de depleção	28
3.5.4 Estabilização eletroestérica	29
3.6 Reologia	30
3.6.1 Tipos de fluidos	30
3.6.1.1 Fluidos newtonianos	30
3.6.1.2 Fluidos não-newtonianos	31
3.6.1.3 Fluidificante (pseudoplástico)	32
3.6.1.4 Espessante (dilatante)	33
3.6.1.5 Plásticos de Bingham	34
3.6.1.6 Modelos reológicos	34
3.6.2 Viscoelasticidade	35

3.6.3 Efeito do tempo no comportamento de fluxo	36
3.6.3.1 Tixotropia.....	37
3.6.3.2 Anti-tixotropia	39
3.6.4 Conformação a partir de suspensões coloidais	40
3.6.4.1 Colagem em moldes porosos (<i>slip casting</i>)	41
3.6.4.2 Conformação em fita (<i>tape casting</i>)	42
4 MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1 Materiais de partida.....	45
4.2 Síntese por reação de combustão.....	45
4.3 Moagem.....	47
4.4 Comportamento coloidal.....	48
4.4.1 Estabilidade coloidal em meio aquoso.....	48
4.4.2 Estabilidade coloidal em etanol	49
4.4.3 Estudo do comportamento de dissolução do cromito de lantânio em meio aquoso	49
4.5 Comportamento reológico	50
4.5.1 Suspensões para colagem em moldes porosos (<i>slip casting</i>).....	50
4.5.1.1 Preparo das suspensões em meio aquoso	50
4.5.1.2 Preparo das suspensões em etanol.....	51
4.5.2 Suspensão para colagem de fitas (<i>tape casting</i>).....	51
4.5.2.1 Preparo das suspensões.....	51
4.6 Conformação	52
4.6.1 Prensagem.....	52
4.6.2 Colagem em molde de gesso	53
4.6.3 Colagem das fitas	53
4.6.3.1 Equipamento utilizado para colagem das fitas.....	53
4.7 Técnicas de caracterização.....	55
4.7.1 Tamanho médio e distribuição de tamanhos de partículas	55
4.7.2 Área de superfície específica e fator de aglomeração dos pós	55
4.7.3 Espectrometria por difração de raios X.....	56
4.7.4 Determinação das densidades	56
4.7.5 Análise diferencial para determinação de carbono e nitrogênio	57
4.7.6 Análise térmica diferencial, termogravimétrica (ATD/ATG) e dilatometria.....	57
4.7.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	58

4.7.8 Determinação do potencial Zeta	58
4.7.9 Determinação das espécies solubilizadas	58
4.7.10 Reometria	58
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1 Reação de combustão.....	61
5.2 Condicionamento do pós – redução do estado de agregação	63
5.3 Química de superfície e estabilidade	68
5.3.1 Estabilidade das suspensões – potencial ZETA.....	68
5.3.2 Estabilidade das suspensões sem reajuste de pH	69
5.3.3 Estabilização das suspensões com reajuste contínuo de pH.....	71
5.3.4 Estabilização das suspensões com polieletrólito.....	74
5.4 Colagem em molde poroso (<i>slip casting</i>)	78
5.4.1 Influência do método de homogeneização no comportamento do fluxo das suspensões.....	85
5.4.1.1 Ultrassom	85
5.4.1.2 Moinho de alta energia (<i>SPEX</i>).....	87
5.4.1.3 Moinho de bolas	88
5.4.2 Influência da concentração de sólidos no comportamento de fluxo das suspensões.....	93
5.4.3 Influência das condições de processamento nas densidades a verde das peças conformadas em moldes de gesso	95
5.5 Colagem de fitas (<i>tape casting</i>).....	96
5.5.1 Conformação em meio aquoso.....	96
5.5.2 Conformação em etanol.....	96
5.5.2.1 Efeito do ligante e do plastificante no comportamento de fluxo das suspensões	101
5.5.2.2 Efeito das variáveis de colagem.....	103
5.6 Análise da decomposição em função da temperatura	108
5.6.1 Pós sintetizados.....	108
5.6.2 Fitas conformadas	109
5.7 Comportamento térmico de dilatométrica e sinterização	110
5.7.1 Estudo da influencia da atmosfera de sinterização	110
5.7.1.1 Dilatometria em atmosfera inerte	110
5.7.1.2 Dilatometria em atmosfera de ar	113

5.7.2 Sinterização das peças conformadas em moldes de gesso.....	117
5.7.3 Sinterização das fitas conformadas	118
5.7.4 Determinação do coeficiente de expansão térmica	119
6 CONCLUSÕES	121
7 SUGESTÕES PARA ATIVIDADES FUTURAS	123
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	124

1 INTRODUÇÃO

A geração de energia elétrica por meio de fontes alternativas, que tenham maior eficiência, menor impacto ambiental e que utilizem ciclos de vida sustentável tem recebido especial atenção nos últimos anos. Por outro lado, o crescente e acelerado desenvolvimento tem promovido emissões atmosféricas cada vez mais comprometedoras, em termos de mudanças climáticas. Estas ocorrências (ou fatos) vão diretamente ao encontro do protocolo de Kyoto, firmado em 1997, que tem como objetivo a meta de redução de 5,2% das emissões de gases de efeito estufa sobre os níveis de 1990, para o período de 2008-2012.

Dentre as várias fontes alternativas para geração de energia elétrica de forma sustentável, as células a combustível (CaC), especificamente as do tipo eletrólito de óxido sólido (*High Temperature Solid Oxide Fuel Cell – HTSOFC*), destacam-se como uma das mais promissoras para aplicações estacionárias e móveis.

O cromito de lantânio (LaCrO_3) apresenta como principal atrativo a sua condutividade elétrica ($>1 \text{ S.cm}^{-1}$) que o torna até o momento, insubstituível para a função de interconector nas *HTSOFC*, que quando comparadas com as demais fontes alternativas, são a de maior desempenho de potencia na geração de energia elétrica.

Por esta razão, a busca de conhecimento deste material, resulta sempre em ações inovadoras sob o aspecto técnico científico e contribui para a consolidação da tecnologia de geração sustentável de energia limpa, possibilitando também a abertura de horizontes tecnológicos de uso do cromito de lantânio além de interconectores para as *HTSOFC*.

Analisando o cenário científico expressado nos trabalhos publicados sobre o cromito de lantânio, observa-se que pouco se conhece sobre o comportamento químico e eletroquímico deste material, quando em suspensões. Assim sendo, muitas questões sobre seu comportamento durante o processamento coloidal ainda estão sem respostas.

O foco deste trabalho é apresentar um estudo do comportamento coloidal do cromito de lantânio visando a sua conformação para a obtenção de placas interconectoras para *HTSOFC*.

Inovador nesta proposta é definir as condições para o processamento coloidal visando a conformação de fitas e peças coladas tendo como base o estudo do comportamento eletroquímico de partículas de cromito de lantânio dopado com estrôncio e cobalto, sintetizadas por reação de combustão, utilizando como veículo a água e o etanol.

2 OBJETIVOS

Constitui objetivo deste trabalho, definir as condições para o processamento coloidal visando a conformação de fitas e peças coladas em moldes porosos tendo como base, o estudo do comportamento eletroquímico de partículas de cromito de lantânio dopado com estrôncio e cobalto, sintetizadas por reação de combustão, utilizando como veículo a água e o etanol. As metas para se alcançar estes objetivos são:

- Estudar o comportamento químico de superfície do cromito de lantânio dopado com estrôncio e cobalto ($\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Cr}_{0,92}\text{Co}_{0,08}\text{O}_3$), em função da força iônica do meio (pH) e dos potenciais modificadores de superfície.
- Definir as condições de preparação de suspensões estáveis adequadas para os processos de conformação por colagem em moldes porosos e por colagem de fitas.
- Definir as condições de processamento para se obter peças conformadas por colagem em moldes porosos e em fita com boa densidade, atendendo as especificações para uso como conectores elétricos/separadores físicos, para uso em células a combustível de óxido sólido.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Células a combustível

As células a combustível (CaC) são dispositivos que convertem energia química diretamente em energia elétrica por mecanismo de reação eletroquímica. Embora tenham o mesmo princípio de funcionamento das pilhas comuns, ou seja, a energia gerada pela reação química é transformada diretamente em energia elétrica, as células a combustível diferem destas últimas pelo fato do eletrólito ser alimentado continuamente por um combustível (hidrogênio) e um oxidante, podendo ser a energia produzida da ordem de um megawatt (MW) [1, 2].

Os principais componentes das CaC são: eletrólito, cátodo, ânodo e interconector ou placa bipolar.

Existem vários tipos de CaC, diferenciadas pelo tipo de eletrólito empregado e pelas temperaturas de operação [3]. Os principais tipos de células, suas características, vantagens e aplicações, são apresentados na tabela (TAB.) 3.1.

3.1.1 Células a combustível de eletrólito de óxido sólido – *HTSOFC*

Comparando-se os tipos de CaC apresentados na TAB. 3.1, observa-se que a vantagem das *HTSOFCs* na produção de energia elétrica em relação aos demais tipos de células a combustível está em sua alta eficiência teórica, podendo alcançar valores de 50 a 60%. O elevado rendimento deste tipo de célula é atribuído à elevada temperatura de operação que possibilita uma maior cinética das reações e assim um maior aproveitamento energético dos combustíveis utilizados. Estima-se que o rendimento possa chegar a valores da ordem de 80%, a partir do momento que o calor gerado seja conduzido, por exemplo, para aquecimento de caldeiras e ou movimentação de turbinas, processo este chamado de cogeração de energia. A elevada eficiência teórica desta célula se reflete diretamente na emissão de CO₂ liberado por kWh que, é cerca de 50% menor do que a quantidade de CO₂ liberado por outras fontes

TABELA 3.1 - Tipos de células a combustível e suas principais características [1-3, 19].

Tipo	Eletrólito	Espécie Transportada	Temperatura de Operação (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações	Eficiência (%)
Membrana (PEMFC)	Polímero condutor de prótons (Nafion®)	H ⁺	80-90	- Alta densidade de potência, - Operação flexível e, - Mobilidade	- Custo da membrana e, - Contaminação do catalisador com CO	- Veículos, - Espaçonaves e, - Unidades estacionárias	45 – 50
Membrana (DMFC)	Polímero condutor de prótons (Nafion®)	H ⁺	80-90	- Oxidação direta do álcool (metanol)	- Permeabilidade da membrana e, - Baixos valores de corrente (i) e de potência específica	- Veículos automotores, - Espaçonaves e, - Unidades estacionárias	40
Ácido fosfórico (PAFC)	Ácido Fosfórico 90-100% (H ₃ PO ₄)	H ₃ O ⁺	160-200	- Maior desenvolvimento tecnológico.	- Vida útil limitada pela corrosão, - Controle da porosidade do eletrodo e, - Sensibilidade a CO (>2%)	- Unidades estacionárias (100kW a alguns MW), - Cogeração eletricidade/calor	40 – 50
Alcalina (AFC)	KOH concentrado	OH ⁻	60-90	- Alta eficiência (83%)	- Sensível a CO ₂ , - Gases ultra puros, sem reforma do combustível e, - Remoção da água	- Espaçonaves, - Aplicações militares	> 80
Carbonatos fundidos (MCFC)	Misturas de Carbonatos fundidos (CO ₃ ²⁻)	CO ₃ ²⁻	650-700	- Tolerância a CO/CO ₂ , - Eletrodos a base de Ni, - Reforma interna e, - Alta eficiência teórica	- Corrosão do cátodo, - Necessidade da reciclagem de CO ₂ e, - Interface trifásica de difícil controle	- Unidades estacionárias (100 kW a 1 MW), - Cogeração de eletricidade/calor	> 60
Cerâmica (HTSOFC)	Zircônia estabilizada (ZrO ₂ /Y ₂ O ₃)	O ⁻²	800-1000	- Alta eficiência (cinética favorável), - Reforma do combustível pode ser feita na célula	- Problemas de materiais e, - Expansão térmica	- Unidades estacionárias (10kW a 1 MW), - Cogeração de eletricidade/calor.	> 60
Cerâmica (ITSOFC)	Céria-Gadolinia (Ce _{1-x} Gd _x O _{1,95})	O ⁻²	600-800	- Alta eficiência (cinética favorável)	- Problemas de materiais, - Expansão térmica e, - Necessidade de pré reforma	- Unidades estacionárias (10kW a 1 MW), - Cogeração de eletricidade/calor	> 60

geradoras baseadas na combustão [4]. Outra importante característica das *HTSOFCs* é a possibilidade de realizar a reforma do combustível internamente, não limitando assim a espécie de combustível utilizada.

As células para geração de energia são constituídas por vários *stacks* (conjuntos de unidades geradoras) que, dependendo da geometria, podem ser agrupados ou empilhados.

Os materiais que constituem o núcleo das células unitárias devem atender as estreitas especificações no que se refere o seu desempenho em uso visando maior rendimento elétrico, compatibilidade térmica entre os mesmos e integridade e estabilidade química durante o período de operação das células [5].

Os componentes das *HTSOFCs* geralmente são fabricados utilizando-se os seguintes materiais:

- O eletrólito é feito de zircônia estabilizada com 8% em mol de ítria (8YSZ ou simplesmente YSZ), pois apresenta uma boa condutividade dos íons oxigênio e estabilidade em atmosferas redutoras e oxidantes;
- O ânodo que é um compósito constituído basicamente de zircônia-ítria/níquel. Porém estudos recentes apontam para utilização de outros compósitos tais como cobalto/zircônia, rutênio/zircônia e misturas cerâmicas de ítria-zircônia-titânia. [6-12];
- O material para o cátodo mais estudado para se utilizar em *HTSOFCs* é o manganito de lantânio (LaMnO_3), geralmente dopado com estrôncio;
- O interconector que tem sido mais estudado é o LaCrO_3 dopado com metais alcalinos terrosos e alguns metais de transição.

As *HTSOFCs* podem apresentar-se sob diversas configurações: plana, cilíndrica ou tubular e monolítica [13]. Nos últimos anos, as células planas ganharam um novo impulso devido a geometria desenvolvida pela Sulzer-Hexis, constituída por placas cilíndricas dispostas em camadas [14]. O modelo de uma célula plana, apresentando os canais/sulcos para passagem dos gases é apresentado na figura (FIG.) 3.1.

As *HTSOFCs* somente começaram a despertar interesse como fonte na produção de energia elétrica, após a crise energética da década de 70. Interesse este reforçado mais recentemente, na década de 90, em consequência da instabilidade político/econômica nas regiões produtoras de petróleo, e pela busca por fontes alternativas para a produção de energia limpa (protocolo de

Kyoto/1992). Assim, as *HTSOFCs* despontam como fortes candidatas à geração de energia elétrica de alta potência de uma maneira eficiente e econômica.

FIGURA 3.1 - Estrutura de uma unidade de célula a combustível, tipo *HTSOFC*, plana [1].

3.1.2 Interconectores

O interconector nas *HTSOFCs* é utilizado para promover a conexão elétrica entre o ânodo de uma célula unitária e o cátodo da célula adjacente, e atuar como uma barreira física para os gases envolvidos, evitando desta forma, a mistura do combustível (hidrogênio) do ânodo, com o ar (oxigênio) do cátodo. O material deve ser o mais denso possível, evitando a passagem dos gases reagentes. Nas células a combustível de geometria plana, o interconector também pode atuar como suporte para dar estabilidade mecânica ao *stack* (conjunto de unidades geradoras) [15-17].

Os cromitos de terras raras, em particular os de estrutura ABO_3 , como o $LaCrO_3$ e o $YCrO_3$, quando dopados na posição A com Ca, Sr e Mg, cumprem a maioria dos requisitos para uso como interconector, ou seja, estabilidade em ambientes redutores e oxidantes, condutividade elétrica adequada, baixa condutividade iônica e coeficiente de expansão térmica (CET), próximo aos dos outros componentes da *HTSOFC* [18].

3.2 Cromito de lantânio

O cromito de lantânio ($LaCrO_3$) é um material cerâmico sintético bastante refratário (temperatura de fusão $\cong 2500^\circ\text{C}$), que apresenta como

principais características, boa condutividade elétrica em altas temperaturas ($>800^{\circ}\text{C}$), estabilidade química e física em atmosferas oxidantes e redutoras e, significativa atividade catalítica quando na forma de pós. As características intrínsecas e propriedades do cromito de lantânio estão detalhadas a seguir.

3.2.1 Estrutura cristalina

O LaCrO_3 apresenta uma estrutura cristalina do tipo perovskita, sendo considerada como pseudo-perovskita ou perovskita distorcida, por não ser perfeitamente cúbica como normalmente ocorre nas perovskitas.

Formando-se a partir de 650°C , o LaCrO_3 apresenta célula unitária do tipo ortorrômbica (Pnma), ocorrendo uma transformação alotrópica para a estrutura romboédrica (R-3c) durante o aquecimento no intervalo de temperatura entre 240 e 280°C , tendo como consequência redução no volume do retículo, principalmente devido a redução de tamanho no octaedro CrO_6 . [20, 21]. Trabalhos existentes [22, 23] sugerem que esta estrutura permanece estável até a temperatura aproximada de 1800°C , onde ocorre a transformação da estrutura romboédrica para a cúbica (Pm-3m) [5, 24].

Como as estruturas perovskitas permitem uma gama considerável de possíveis substituições de seus cátions, para o LaCrO_3 há vários estudos com os mais diversos elementos adicionados em sua estrutura. Entre eles destacam-se alguns: o Sr, o Ca e também o Ba, devido aos seus raios iônicos e características de carga, substituem com certa facilidade o La. Por outro lado, Mg, Co, Zn, Ni, Fe, Al e Ti são os mais estudados para substituírem o Cr na estrutura.

De acordo com as concentrações utilizadas, estas substituições irão alterar a estrutura deste material influenciando as suas características, tais como: as temperaturas de transformações de fase, a condutividade e expansão térmicas e, também, a condutividade elétrica. Armstrong et al. [25] observaram que a substituição do La por Sr na concentração de 5% (mol) reduz a temperatura de transformação ortorrômbica-romboédrica de 260°C para 57°C e quando a concentração chega a 15% (mol) esta temperatura é inferior a 25°C . Esta redução na temperatura de transformação de fase, entretanto, não é tão acentuada quando o material dopado com Sr deixa de ser estequiométrico. Mathews et al., [26] determinaram para uma concentração de Sr de 5% (mol) que a transformação ortorrômbica-romboédrica ocorre entre 230 e 270°C e, este

intervalo decresce até 100-130°C quando a concentração é de 10% (mol) a partir do qual novos incrementos na concentração de Sr não modificam esta condição.

A substituição do La por Nd eleva a temperatura de transformação de fase. Adições de 5% (mol) de Nd elevam esta temperatura de transformação para o intervalo entre 350-400°C. O aumento da concentração de Nd adicionado para 25% mol, resultou em um aumento de temperatura de transição para valores da ordem de 750°C [26]. Por outro lado, substituições de Cr por Ni elevam a temperatura de transformação até 350°C quando a concentração de Ni atinge 20% (mol). A partir deste ponto então a temperatura de transformação de fase volta novamente a baixar gradualmente até 89°C, quando a concentração de Ni chega a 60% (mol) [22].

Na presença simultânea de Ca e Ti no LaCrO_3 , dependendo da relação de cátions existentes, pode existir uma solução sólida, de estrutura ortorrômbica, na forma $\text{La}_{(1-x'-y)}\text{Ca}_{(x'-y)}\text{Cr}^{\text{IV}}_x\text{Cr}^{\text{III}}_{(1-x'-y)}\text{Ti}_y\text{O}_3$ ($0 \leq x' < 0,6-0,7$; $x \leq y = 0$) [27].

A adição de Sr^{+2} , substituindo La^{+3} na estrutura do cromito de lantânio, por possuir maior raio iônico ($\text{Sr}^{+2}=0,144\text{nm}$, $\text{La}^{+3}=0,136\text{nm}$) tem a tendência natural de ocasionar uma distorção no retículo cristalino, aumentando desta forma o volume da célula unitária. Entretanto, isso não é observado. A compensação de carga na estrutura do LaCrO_3 , pela adição do Sr, ocorre pela oxidação do $\text{Cr}^{+3}(0,055\text{nm})$ a Cr^{+6} , que possui raio iônico inferior ($\text{Cr}^{+6}=0,044\text{nm}$), que acarreta a redução do volume final da célula unitária [28]. O mesmo comportamento é observado quando se adiciona Ca [29].

Atualmente, a adição de dopantes vem sendo revisada uma vez que eles podem interferir, significativamente, na estabilidade e no desempenho do cromito de lantânio em condições equivalentes às de operação das células a combustível [30, 31].

3.2.2 Condutividade eletrônica

Uma das características mais importantes do LaCrO_3 é sua condutividade elétrica do tipo-p em condições oxidantes e relativa estabilidade em condições redutoras [32, 33]. A condutividade decresce com a redução na pressão parcial de oxigênio e o LaCrO_3 torna-se deficiente em oxigênio ($\text{LaCrO}_{3-\delta}$). Desta forma, vazios eletrônicos são consumidos através da formação de vacâncias de oxigênio. A condutividade do LaCrO_3 puro (1 S.cm^{-1}) é o mínimo

suficiente para utilização como interconectores [34]. Entretanto, para incrementar esta propriedade, faz-se necessário adicionar dopantes [19]. Estes dopantes são geralmente elementos alcalinos terrosos, os quais atuam como receptores eletrônicos nas posições dos íons trivalentes lantânio e cromo, e assim aumentam a condução tipo-p por mecanismos de polarização. Os elementos comumente utilizados para este fim são o estrôncio e o cálcio, que quando adicionados ocupam a posição do lantânio e magnésio que, devido a seu raio iônico, substitui na estrutura o cromo [35]. Porém, a condutividade esperada do LaCrO_3 quando dopado com Mg, é inferior às condutividades obtidas quando dopado com elementos alcalinos terrosos [36].

A condutividade elétrica do cromito de lantânio dopado com Sr ou Ca apresenta valores próximos, sendo levemente aumentada na presença de Ca quando suas concentrações são elevadas [18]. Uma explicação para a maior condutividade nas composições contendo Ca é o seu raio iônico ($\text{Ca}^{2+} = 0,134 \text{ nm}$) mais próximo ao raio do íon substituído, La^{3+} ($0,136 \text{ nm}$) do que o Sr^{2+} ($0,144 \text{ nm}$). Uma menor distorção no retículo cristalino pode resultar em alta mobilidade, e assim elevar a condutividade para uma mesma concentração de defeitos [16].

A condutividade eletrônica no LaCrO_3 puro ocorre por mecanismos de polarização via transporte de vacâncias eletrônicas, existentes na banda de valência do orbital 3d dos íons cromo. A equação 3.1 descreve a reação de condutividade.

Onde V_{La}''' e V_{Cr}''' referem-se às vacâncias de La e Cr respectivamente, $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ é a posição do oxigênio e h° é o vazão eletrônico.

Sob condições oxidantes, a substituição do La ou do Cr na estrutura do LaCrO_3 por íons de menor valência, resulta em uma compensação de carga pela transição dos íons Cr^{3+} para Cr^{4+} [5, 18]. A condição de neutralidade pode ser descrita da seguinte forma (equação 3.2):

$$[M'_{\text{La}}] \text{ ou } [N'_{\text{Cr}}] = [Cr_{\text{Cr}}^{\circ}] \quad (3.2)$$

Onde M refere-se a Sr ou Ca, N representa Mg, Fe, Ni, Cu ou Co, []

indica concentração e Cr_{Cr}° é Cr^{4+} , pela notação Kroger-Vink. O transporte eletrônico no $LaCrO_3$ dopado é controlado por uma baixa polarização em função da carga carregada localizada nas posições Cr. Nestas situações, as notações h° e Cr_{Cr}° tem o mesmo significado.

A pressão parcial de oxigênio exerce forte influência na condutividade eletrônica. Em baixos níveis de atividade de oxigênio o mecanismo dominante é a compensação iônica através da formação de vacâncias de oxigênio.

Em regimes de baixa atividade de oxigênio, o equilíbrio entre defeitos de espécies e a atmosfera é expresso pela equação 3.3.

Onde Cr_{Cr}^X representa a posição Cr e $V_O^{\circ\circ}$ é a vacância oxigênio. Para manter a neutralidade do cristal, a equação (3.4) considerada é:

$$[M'_{La}] \text{ ou } [N_{Cr}] = 2[V_O^{\circ\circ}] + [Cr_{Cr}^{\circ}] \quad (3.4)$$

Isto significa que, sob condições redutoras, a posição do oxigênio transforma-se em vacância de oxigênio com dupla carga, consumindo dois vazios eletrônicos simultaneamente. Ou seja, o desequilíbrio de carga causado pela introdução de dopantes aliovalentes (íons com valência diferentes aos íons da matriz - La^{3+} e Cr^{3+}) é compensado pela formação de vacâncias de oxigênio em condições redutoras.

Para $LaCrO_3$ dopado com Sr, por exemplo, a estrutura deve ser expressa com $La_{1-x}Sr_xCrO_{3-\delta}$ devido a presença de vacâncias de oxigênio e dessa maneira, deve ser representada conforme a equação 3.5:

$$[Sr'_{La}] = 2[V_O^{\circ\circ}] + [Cr_{Cr}^{\circ}] \quad (3.5)$$

Sob atmosfera oxidante (oxigênio ou ar), no cátodo, onde a pressão parcial de oxigênio é relativamente maior ($10^{-0,7}$ a 10^{-4} atm), a condutividade é aumentada pela indução da transição Cr^{3+} para Cr^{4+} , via mecanismo de compensação eletrônica. Por outro lado, em atmosferas redutoras, como dos combustíveis do lado do ânodo, onde a pressão parcial de oxigênio é menor (10^{-8}

a 10^{-18} atm), a condutividade é inferior devido ao aparecimento de vacâncias de oxigênio via mecanismo iônico de compensação. Devido a forte dependência da pressão parcial de oxigênio na condutividade elétrica do LaCrO_3 dopado, seus valores em atmosferas redutoras como em hidrogênio são significativamente menores que em atmosfera de ar ou oxidante.

Apesar da diferença nos valores de condutividade elétrica, nas duas atmosferas ao qual o interconector fica submetido durante a operação das *HTSOFCs*, quando dopado, o LaCrO_3 , torna-se adequado para utilização em temperaturas acima de 800°C . Entretanto, abaixo desta temperatura, a condutividade do LaCrO_3 para utilização como interconectores não é satisfatória [13].

Adições de Sr, entretanto, devem ser limitadas a valores até 30% em mol, que, por possuir baixa solubilidade na estrutura do LaCrO_3 , tende à formação de fases secundárias que reduzem a condutividade elétrica. Contudo, durante a operação apresenta-se mais estável do que composições contendo Ca, que é um aditivo com função similar [37-40].

A mistura de 5%, em massa, de $\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}$ à composição $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{CrO}_{3-\delta}$, eleva a condutividade eletrônica do material de 17,77 a $687,81 \text{ S cm}^{-1}$ a 800°C . Porém, suas adições elevam os valores do CET em relação aos demais componentes das *HTSOFC*.

Alguns valores de condutividade elétrica, com as respectivas temperaturas de medida, para diversas composições de cromito de lantânio, são apresentados na TAB. 3.2. Como se observa nesta tabela, a condutividade elétrica do cromito de lantânio é marcadamente influenciada pelo tipo e concentração de dopantes utilizados. Quando se adiciona somente Sr, o valor de condutividade é superior aos valores com adições de Ca e Mg. Adições de mais de um elemento promovem ainda maiores valores, em relação às composições contendo somente um elemento. Entretanto, em todas as condições de dopagem, a condutividade elétrica é significativamente maior do que para o LaCrO_3 puro. Os valores apresentados, variam de 0,34 a 63 S cm^{-1} no intervalo de temperatura de 700 a 1000°C e, no caso das *HTSOFCs*, os maiores valores de condutividade são os mais adequados.

TABELA 3.2 - Condutividade elétrica para algumas composições de LaCrO_3 [16]

Composição	Condutividade (S cm^{-1})	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
LaCrO_3	0,34 – 1	700 - 1000
$\text{LaCr}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$	3	1000
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CrO}_3$	14	1000
$\text{La}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}\text{CrO}_3$	2,3	700
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Cr}_{0,95}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	58	700
$\text{La}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}\text{Cr}_{0,95}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	63	700

3.2.3 Expansão térmica e resistência mecânica

Em geral, o componente utilizado como valor de referência para as *HTSOFC* é a 8YSZ (eletrólito) que possui coeficiente de expansão térmica em torno de $10,5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ [5, 16].

Sob o ponto de vista de comportamento térmico, adições somente de Co ao LaCrO_3 , ainda que atinja altos valores de densidade utilizando menores tempos e temperaturas de sinterização, promovem um grande aumento nos valores do coeficiente de expansão térmica (CET). Zhu & Deevi [16] observaram que o aumento da concentração de Co no LaCrO_3 , está diretamente relacionado com o aumento do valor do CET. Estes valores são apresentados na TAB. 3.3, a seguir.

TABELA 3.3 - Variação do CET em função de Y para $\text{LaCr}_{1-Y}\text{Co}_Y\text{O}_3$ (25-1100 $^{\circ}\text{C}$) [41].

Composição (Y)	CET ($\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)
0	9,5
0,10	13,1
0,20	13,6
0,30	15,9
0,50	21,8
0,70	22,3
0,90	22,8
1,00	23,2

Adições de Ca reduzem os valores de CET e quando, combinadas com Co, conduzem a valores adequados para uso como interconectores, pois aumentam a condutividade elétrica [41] e melhoram a sinterabilidade [42].

Do mesmo modo que ocorre com a condutividade elétrica, o uso de dopantes tais como Ca, Sr e Mg também influenciam nos valores de CET.

Quando comparados com os valores medidos para o LaCrO_3 puro, por exemplo, para uma mesma concentração de aditivos, o aumento observado no valor do CET para o Sr é superior aos cátions Ca e Mg. Por outro lado, a adição de Mg pouco modifica este valor [43, 44].

Basicamente, a única carga mecânica na qual o LaCrO_3 fica submetido em operação é o peso da estrutura, que depende da geometria da célula considerada. Quando dopado com Mg, apresenta resistência mecânica em alta temperatura superior ($\cong 140\text{MPa}$ a 1000°C) aos valores encontrados quando dopado com Ca e Sr ($\cong 60\text{MPa}$ e $\cong 30\text{MPa}$ a 1000°C , respectivamente). A maior resistência mecânica apresentada pelo cromito dopado com estrôncio se deve principalmente à estabilidade da estrutura romboédrica em alta temperatura. O desempenho destes materiais sob cargas pode melhorar pelo uso de placas finas e densas [18].

O módulo de elasticidade no LaCrO_3 dopado varia conforme a composição e o estado de oxidação [45]. Para o cromito de lantânio dopado com estrôncio e magnésio o módulo de elasticidade é menor nas composições submetidas a oxidação (255 e 611 GPa, respectivamente) do que nas amostras submetidas a redução (361 e 791 GPa, respectivamente). Para composições de cromito de lantânio dopado com cálcio o módulo elástico na amostra oxidada (667 GPa) é levemente maior do que na amostra reduzida (632 GPa), sendo que esta diferença entre ambas as atmosferas, é reduzida na medida em que a concentração de Ca aumenta. As mudanças no módulo de elasticidade são atribuídas às mudanças nas distâncias interatômicas entre os íons cromo e oxigênio. Com o decréscimo desta distância o módulo de elasticidade é aumentado [46].

A resistência a flexão do cromito de lantânio dopado com cálcio, decresce com a temperatura, mesmo em baixas temperaturas, enquanto o cromito de lantânio com adição de estrôncio não mostra nenhuma variação na resistência numa ampla faixa de temperatura. A resistência é reduzida quando o cromito é tratado em baixas pressões de oxigênio, em consequência das mudanças estruturais nos retículos que acompanham a transição Cr^{4+} para Cr^{3+} e formação de vacâncias. Em cromitos de lantânio reduzidos, a fratura se propaga preferencialmente através dos grãos [47].

Composições $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ apresentam módulo de Weibull a

1000 °C, de 9,7 mostrando boa confiabilidade nos resultados. [48].

3.2.4 Sinterização

O cromito de lantânio (LaCrO_3) apresenta baixa densidade quando sinterizado ao ar ou atmosfera oxidante. A baixa densificação do LaCrO_3 puro em atmosfera de ar é uma de suas características mais preocupantes para aplicá-lo como interconector nas *HTSOFC*.

Atribui-se esta baixa densificação, ao mecanismo predominante na sinterização que é o de evaporação-condensação, onde as espécies de cromo voláteis saem dos grãos na forma de $\text{CrO}_3(\text{g})$ e depositam-se nos pontos de contato entre partículas (pescoços), formando uma fina camada de $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ durante o primeiro estágio da sinterização, que inibe o transporte de massa via estado sólido, acarretando baixa remoção de poros ou densificação [49-52] e assim, a sinterização é paralisada neste estágio [5, 53, 54].

Para inibir a volatilização do cromo e promover a sinterização/densificação do cromito de lantânio é necessário reduzir a pressão parcial de oxigênio do meio e devido a sua baixa difusividade, aumentar a temperatura de sinterização para valores superiores a 1600 °C. [55].

O processo de sinterização também pode ser promovido diminuindo as concentrações de cromo, ou seja, utilizando-se composições não estequiométricas [54, 56]. Este comportamento causado pela deficiência do Cr deve-se possivelmente à formação de vacâncias de cromo que favorecem o processo de difusão por fase sólida com conseqüente densificação. Nos últimos anos, inúmeros estudos têm sido realizados visando o aumento da sinterabilidade do LaCrO_3 em temperaturas abaixo de 1600°C, em atmosfera oxidante. Entre as opções estudadas destacam-se: utilização de pós altamente reativos, variações na estequiometria do material [49, 57], uso de dopantes [49, 57-60], aditivos de sinterização, e otimização das técnicas de processamento [17, 49, 59, 61].

O Co é um dos aditivos mais comumente utilizado para auxiliar na densificação do LaCrO_3 pois é um elemento totalmente miscível na estrutura do cromito de lantânio e forma o cobaltito de lantânio (LaCoO_3) que, embora apresente uma estrutura cristalina similar ao cromito de lantânio, possui ponto de fusão relativamente inferior (1400 °C) LaCrO_3 (2450 °C) [42]. Este fato faz com que o Co seja um efetivo promotor da sinterização do cromito de lantânio. Entretanto

grandes quantidades de cobalto podem comprometer o desempenho elétrico característico do cromito de lantânio. Por este motivo, o uso deste aditivo deve ser cuidadosamente quantificado. Composições $\text{LaCr}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_3$ apresentam elevados valores de densidade quando sinterizadas a 1500°C em ar [62].

A presença simultânea de Ca e Co, favorece a densificação do LaCrO_3 em temperaturas inferiores a 1500°C . O sistema contendo os dois dopantes, quando na proporção molar de $2(\text{CaO}):3(\text{CoO})$, produz um eutético em aproximadamente a 1400°C , promovendo a sinterização pela formação de fase líquida transiente, que contribui para a formação de uma microestrutura final homogênea [42].

Tanto o Ca como o Sr na estrutura do LaCrO_3 favorecem a densificação devido a formação, de forma geral, de uma fase líquida transiente durante a sinterização, que se funde em temperaturas próximas de 1050°C [63-65] e ao final do processo não deixa fases secundárias [66]. O estágio inicial desta forma de sinterização ocorre entre os dez primeiros minutos após a formação do líquido e, por capilaridade, promove o molhamento das partículas com rápida densificação [65]. Sammes et al. [65] em seu trabalho mostram que para uma mesma concentração de dopantes (Ca e Sr) adicionados ao LaCrO_3 , é possível se obter resultados de densidade iguais, mas em temperaturas bem distintas. Enquanto que, para a composição contendo Ca, a temperatura de sinterização utilizada foi de 1400°C , a composição contendo Sr precisou de 1700°C . O mecanismo que explica esta diferença nos valores nas temperaturas de sinterização, porém, não é plenamente compreendido [65].

Adições do óxido $\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}$ à composição $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{CrO}_{3-\delta}$, por meio de mistura mecânica em proporções de até 10% em massa de $\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}$, permitem obter valores de densidade relativa após sinterização a 1400°C por 4 horas de $\cong 98\%$.

A baixa temperatura de sinterização do LaCrO_3 dopado com Ca pode ser também explicada pela formação de $\text{Ca}_m(\text{CrO}_4)_n$, que funde incongruentemente e reage com $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cr}_{1-y}\text{O}_3$ o qual aumenta o transporte de massa resultando em rápida densificação. Cálculos químicos termodinâmicos revelam que a fase líquida oxicromato de cálcio e a fase $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cr}_{1-y}\text{O}_3$ podem coexistir a 1300°C se a concentração de $\text{Ca}_{(x)}$ for maior que 50% mol [57].

Em composições $(\text{La}_{1-x}\text{AE}_x)_{1+y}\text{CrO}_3$, onde AE pode ser Sr ou Ca, o

excesso de Sr tem um efeito na sinterização muito inferior em relação a um excesso de Ca [63]. Nas composições contendo 30% mol de Sr, quando há um acréscimo no valor de Y na composição $(La_{1-x}Sr_x)_YCrO_3$ ou seja, $Y > 1,0$ o processo de sinterização inicia-se por volta de 1050°C atribuído à formação de $SrCrO_4$, apesar de seu ponto de fusão, quando puro, ser de 1253°C. Esta redução na temperatura em mais de 100°C, deve-se a dissolução do La na fase $SrCrO_4$ e possivelmente pela interação com outras fases formadas, como a fase $Sr_{2,67}(CrO_4)_2$. Comportamento idêntico é observado no $LaCrO_3$ dopado com Ca não estequiométrico. Uma segunda etapa na sinterização é atribuída a fusão da fase $Sr_{2,67}(CrO_4)_2$ em torno de 1400°C, formada pela reação de decomposição entre o $SrCrO_4$ e o La_2CrO_6 e, apesar desta fase $(Sr_{2,67}(CrO_4)_2)$ apresentar ponto de fusão em 1450°C, a redução a 1400°C é creditada a uma possível interação com outros compostos, como o La_2O_3 , que reduz a temperatura em 50°C. Quando $Y < 1,0$ a sinterização ocorre somente pela fusão da fase $SrCrO_4$ em torno de 1250°C [56]. A fase $Sr_{2,67}(CrO_4)_2$ não é detectada na difração de raios X [67, 68].

Para aumentar o grau de sinterização do $LaCrO_3$ dopado com Sr, Tai e Lessing [31] sugerem altas temperaturas e altas velocidades de aquecimento.

O principal problema com a fase líquida transiente é que, em processos de co-sinterização do $LaCrO_3$ com outros componentes da *HTSOFC*, a fase líquida poderá se difundir para estes componentes causando mudanças em suas propriedades [31].

Adições simultâneas de Sr e Co no cromito de lantânio proporcionam valores de densidade final acima de 90%, desejáveis quando se visa a sua aplicação como interconectores [59, 69].

3.2.5 Aplicações

Devido às suas características, o cromito de lantânio torna-se adequado para aplicações como interconector em células a combustível de óxido sólido (*HTSOFC*) [1, 15, 18, 70, 71], geradores magneto hidrodinâmicos (*MHD*) [72-74], catalisadores para queima de combustíveis [75-77], sensores de NO_x em alta temperatura [78] e resistências para fornos [79, 80]. Ainda na geração de energia, pode ser utilizado como ânodo para células de óxido sólido de temperatura intermediária (*ITSOFC*) [8-10, 81-83].

Os geradores magneto hidrodinâmicos (*MHD*) são dispositivos capazes

de converter energia térmica ou energia cinética diretamente em eletricidade. São vantajosos em relação aos geradores elétricos tradicionais por não apresentarem partes móveis, pois, para gerar a eletricidade, utiliza a movimentação de um plasma em seu interior. Para que se forme o plasma são necessárias temperaturas superiores a 2000°C e, nestas condições, muitos átomos de gás, que se deslocam a grandes velocidades chocam-se entre si com energia suficiente para liberar elétrons e assim deixá-los ionizados. O uso do cromito de lantânio como revestimento interno dos componentes usados para o plasma nos geradores *MHD* se deve ao fato do LaCrO_3 além de suportar as elevadas temperaturas de operação, necessárias para formar e manter o plasma, também coleta e conduz a eletricidade gerada pela movimentação do plasma no sistema.

Nos fornos de temperatura elevada, pode-se utilizar resistências de LaCrO_3 pois este apresenta elevado ponto de fusão ($\cong 2500^\circ\text{C}$), possui resistência química a gases com diferentes pressões parciais de oxigênio e alta condutividade elétrica em meio oxidante, sendo possível atingir temperaturas de operação da ordem de 1800°C.

Estuda-se o uso de LaCrO_3 em sensores de NO_x pois, sendo um condutor eletrônico em temperaturas da ordem de 600-700°C, é capaz de detectar diferenças de NO_x no ambiente. Pode substituir integralmente a platina, que é normalmente utilizada, ou então estar associado a ela ou a dispositivos que a contêm, apresentando um custo relativamente menor [78, 84].

Quando o LaCrO_3 é utilizado em catalisadores de fuligens de combustíveis, especifica-se para a redução das emissões particuladas que ocorrem na queima do diesel, uma vez que os motores a diesel operam na faixa de 150 a 400°C, ou seja, abaixo da temperatura necessária à conversão da fuligem produzida que é em torno de 600°C. As características do cromito de lantânio que atende a esta aplicação são: alta área de superfície específica e alta atividade catalítica.

A possibilidade de se utilizar LaCrO_3 como ânodo em células do tipo *ITSOFC*, despertou interesse após a sua eficiência catalítica ser comprovada para o gás metano, que é potencialmente um dos combustíveis mais promissores para uso nas células a combustível [81]. A utilização do LaCrO_3 como ânodo nas *ITSOFC* alimentadas com metano, atende aos requisitos de estabilidade na temperatura de operação ($\cong 750^\circ\text{C}$). Entretanto, neste caso, necessita da adição,

por exemplo, de rutênio, para promover a reforma do metano, aumento na resistência à deposição de carbono e também reduzindo a sua densificação, favorecendo a formação de poros necessários à passagem do combustível.

Nas *HTSOFCs*, quando utilizado como ânodo, o LaCrO_3 , atende aos requisitos de estabilidade nas condições de operação, uma boa capacidade catalítica para os combustíveis, em particular o metano, maior tolerância à contaminação superficial por carbono, quando comparado com o *cermet* Ni-YSZ (níquel-zircônia estabilizada com ítria) que é o ânodo normalmente estudado.

Nas *HTSOFCs* o interconector é utilizado para promover a conexão elétrica entre o ânodo de uma célula unitária e o cátodo da célula adjacente e, atuar como uma barreira física para os gases envolvidos, evitando desta forma, a mistura do combustível (hidrogênio) do ânodo, com o ar (oxigênio) do cátodo, devendo, portanto, ser denso. Em células a combustível (CaC) de geometria plana, o interconector também pode atuar como suporte para dar estabilidade mecânica ao *stack* [5, 15, 16].

O LaCrO_3 é atualmente o material existente mais indicado como interconector nas *HTSOFCs* e quando dopado, cumpre a maioria de seus requisitos, que são: ter estabilidade em ambientes redutores (ânodo) e oxidantes (cátodo), suportando pressões parciais de oxigênio de 10^{-18} a $10^{-0.7}$ atm [1, 85-87], possuir condutividade elétrica de no mínimo 1 S cm^{-1} [5] e ter valor de coeficiente de expansão térmica (CET) bastante próximo aos dos outros componentes da *HTSOFC* ($9,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) na temperatura de operação ($>800^\circ\text{C}$) [1, 5, 18, 85, 87-89].

A função dos dopantes (Sr e Co) adotados neste trabalho tem o seguinte objetivo: o Sr é adicionado para melhorar as propriedades elétricas e o Co para melhorar o comportamento de sinterização favorecendo a densificação, além disso, sabe-se que a adição de Co é o modo mais efetivo de se aumentar o coeficiente de expansão térmica [5, 16, 48, 58, 90].

Com base no que foi dito e nos estudos prévios [59, 91], a melhor composição/dopagem para ser estudada neste trabalho é: $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Cr}_{0,92}\text{Co}_{0,08}\text{O}_3$.

3.3 Síntese do cromito de lantânio

O cromito de lantânio pode ser obtido por muitas rotas de síntese. Entre elas: mistura de óxidos, ou síntese em estado sólido [53, 57, 65, 92], sol-gel [93, 94], coprecipitação [95], *spray* pirólise [96], método hidrotermal [97-99], Pechini [57] e síntese por reação de combustão [47, 58, 59, 67, 91, 100-105].

3.3.1 Reação de combustão

Entre as diversas rotas de síntese para a obtenção do LaCrO_3 , a reação de combustão mostra-se uma opção interessante por resultar em pós com boa homogeneidade química e tamanho de partículas de ordem nanométrica, em um tempo curto de reação [106]. Parte de uma mistura de reagentes oxidantes (nitratos, sulfatos, carbonatos, entre outros) e um combustível orgânico (uréia, carboidrazina, hidrazina maleica, e outros), que age como reagente redutor [106, 107]. A solução com a mistura é aquecida até a ebulição seguida de auto-ignição, ocorrendo uma reação rápida e auto-sustentável [108].

Na produção de óxidos metálicos pelo processo de calcinação simples, onde os nitratos metálicos são decompostos à forma de óxidos, é necessário o fornecimento constante de calor externo. As reações de combustão, por outro lado, entram normalmente em ignição, em temperaturas muito inferiores às temperaturas de formação das fases. A energia liberada durante a reação exotérmica entre os nitratos e o combustível durante a reação de combustão, pode aquecer, rápida e intensamente, o sistema, mantendo-o suficientemente aquecido por um período longo, mesmo na ausência de uma fonte externa de calor para garantir a formação da fase desejada [109, 110]. Durante a síntese atingem-se altas temperaturas, da ordem de 1000°C e que garantem a cristalização e formação dos materiais cerâmicos em curto período de tempo [110], sendo por isso, vantajosa quando comparada com a técnica de calcinação simples.

A relação molar de uréia (n): nitrato de lantânio, necessária para a síntese por combustão, é calculada baseada no método simplificado de cálculo, derivado de conceitos termodinâmicos usado no campo de explosivos e propelentes, proposto por Jain et al., [111]. Considera-se no cálculo, que o total de valências positivas das espécies redutoras deve ser igual ao total de valências negativas das espécies oxidantes: $[\sum \text{coeficiente dos elementos oxidantes (O)}]/n(-$

1) Σ coeficiente do elemento redutor ($F=1$) o que, corresponde à máxima energia necessária à reação [110].

As valências consideradas são aquelas apresentadas pelos elementos nos produtos usuais da reação de combustão, que são: o CO_2 , H_2O e N_2 . Nestes cálculos, tanto o carbono como o hidrogênio, são considerados como elementos redutores, apresentando valências +4 e +1 respectivamente. O oxigênio é considerado um elemento oxidante com a valência -2, e o nitrogênio, é considerado como tendo valência zero.

A extrapolação deste conceito para os óxidos significa que, metais como o La e o Cr (ou outros), podem também ser considerados como elementos redutores, utilizando-se as valências correspondentes às coordenações nos compostos desejados, ou seja, +3 para ambos, considerando a estrutura cromito de lantânio (LaCrO_3). Quando a mistura é estequiométrica, existe uma relação entre a força oxidante e redutora total e o calor da reação, calculados a partir dos calores de formação dos reagentes e dos produtos de reação [107, 112]. E sendo assim, neste trabalho será usada esta técnica de síntese.

3.4 Processamento cerâmico coloidal

O processamento cerâmico define o conjunto de operações pelos quais, a partir de um ou mais pós de partida, se obtêm peças com forma e estrutura desejadas. Em todas estas etapas que possam existir no processamento coloidal, seja síntese, condicionamento, calcinação, conformação, secagem e sinterização, há a possibilidade de inserção de heterogeneidades no material que, por sua vez, podem ser somadas as de cada uma das outras etapas até evoluírem para os defeitos e heterogeneidades microestruturais nos produtos finais, os quais podem inviabilizar sua aplicação [113]. E assim, todas as etapas devem ser criteriosamente controladas. Neste sentido, a reologia constitui uma das ferramentas fundamentais na definição das condições de processamento a partir de suspensões, relacionadas aos processos de secagem, transporte, conformação, revestimentos de superfícies (esmaltes), etc., minimizando as heterogeneidades inerentes ao processamento cerâmico. [113-115].

Os atuais métodos de produção de corpos cerâmicos a verde com formas complexas, em escala industrial, incluem prensagem a seco com possível usinagem, colagem em moldes porosos (*slip casting*), colagem de fitas (*tape*

casting), colagem sob pressão e moldagem por injeção [51, 116]. Todos estes métodos de conformação, exceto a prensagem, partem de uma suspensão onde as partículas cerâmicas são misturadas a um líquido (meio dispersor), com um adequado dispersante e possivelmente aditivos (ligantes, plastificantes, agentes antiespumantes, entre outros).

3.5 Estabilidade coloidal

Definidos como sendo sistemas de um ou vários componentes cujas dimensões se encontram no intervalo de 1 a 1000 nm, os colóides abrangem grande parte dos materiais estudados atualmente visando a obtenção de nanoestruturas. As dispersões coloidais são misturas constituídas por duas ou mais fases nas quais os colóides estão distribuídos uniformemente no meio dispersor. O conceito de processamento coloidal envolve a manipulação e controle das forças entre partículas nas suspensões de pós, a fim de se eliminar heterogeneidades e otimizar as propriedades das suspensões [113, 115].

Quando se dispersa um pó em um líquido, inicialmente este tende a molhar a superfície do pó podendo surgir, posteriormente, outras forças de interação. As mais representativas são as forças superficiais e as forças gravitacionais e inerciais [117-119].

São forças superficiais as forças de van der Waals, de repulsão eletrostática, impedimento estérico ou as forças brownianas. Estas interações só irão predominar sobre as partículas se as mesmas apresentarem tamanho relativamente pequeno, como nos colóides. Caso contrário, as forças inerciais e as gravitacionais predominariam no sistema. Deste modo, para partículas maiores, a tendência a sedimentação é superior à possível repulsão eletrostática ou estérica. As forças superficiais desempenham um papel fundamental no comportamento reológico das suspensões [116, 120, 121].

As forças eletrostáticas resultam da presença de carga elétrica nas partículas enquanto as outras duas resultam de interações moleculares. Estes fenômenos superficiais determinam o estado de agregação das partículas em suspensão e constituem um dos principais fatores no comportamento reológico das suspensões [115, 116].

Os mecanismos básicos pelos quais as suspensões podem ser estabilizadas são: eletrostático, estérico, por depleção e eletroestérico, sendo

que, os três últimos mecanismos ocorrem com a presença de polímeros no meio [122-127].

3.5.1 Estabilização eletrostática – potencial Zeta

O processo de estabilização eletrostática tem por objetivo aumentar as forças repulsivas entre as partículas para evitar a aglomeração e baseia-se no desenvolvimento de cargas superficiais.

Quando um sistema particulado é disperso em um meio polar, geralmente água, ocorre o desenvolvimento de uma dupla camada ao redor de cada partícula.

A superfície das partículas sólidas tem grande número de ligações atômicas insaturadas e conseqüentemente os átomos com ligações insaturadas podem criar ligações com espécies presentes na suspensão. Estas espécies podem ser íons hidroxônio (H_3O^+), íons hidroxila (OH^-) ou qualquer outro íon presente no meio. No caso de íons hidroxônio ocorre hidratação e no caso de íons hidroxila ocorre hidroxilação. O que determina qual processo irá ocorrer é a força iônica do meio, expressa pelo valor de pH.

Estes processos geram potencial elétrico na superfície que decai exponencialmente à medida que se afasta da superfície da partícula. Este potencial atrai uma grande quantidade de íons de carga contrária chamados de contra-íons. Devido ao tamanho dos contra-íons, apenas um número limitado deles pode ser adsorvido na superfície das partículas sólidas. Desta maneira, os íons adsorvidos ao invés de causarem a neutralização, geram a diminuição do valor de potencial elétrico existente.

Os contra-íons adsorvidos criam uma camada fixa na superfície das partículas chamada de camada de Stern. Para neutralizar totalmente a carga superficial, mais contra-íons são atraídos formando assim, uma camada difusa, fracamente ligada. A concentração de contra-íons depende da carga e do tamanho (raio iônico) que apresentam e diminui quando se afasta da superfície da partícula.

A região de camada de íons e de contra-íons (camada de Stern e camada difusa) é chamada de dupla camada elétrica. Entre as partículas com dupla camada elétrica atuam forças eletrostáticas repulsivas que são responsáveis pela obtenção de suspensões dispersas. É desejável a obtenção de

duplas camadas elétricas de maior espessura para evitar a aproximação de partículas que possam causar a predominância de forças atrativas de van der Waals e conseqüentemente a aglomeração. O aumento da valência e da concentração de contra-íons (ou seja, o aumento da força iônica) causa a redução da espessura da dupla camada elétrica [116, 119, 122, 128-130]. O esquema da dupla camada elétrica é apresentado na FIG. 3.2.

FIGURA 3.2 - Esquema da dupla camada elétrica [131].

A aplicação de um campo elétrico, por meio de dois eletrodos, a uma suspensão de partículas com carga de determinado sinal, provoca o seu movimento em direção ao eletrodo com carga de sinal contrário e recebe o nome de eletroforese. Na eletroforese, a partícula individual e os íons que lhe estão mais fortemente associados (camada de Stern) movem-se como uma unidade.

O potencial elétrico na fronteira desta unidade onde o deslizamento entre fases se processa recebe o nome de potencial Zeta (ζ). Na situação onde ocorre um equilíbrio de cargas, ou seja, quando as atividades dos íons negativos e positivos se igualam, tanto a carga média da superfície como o potencial superficial são nulos e, portanto, não ocorre a atuação da dupla camada tendo como conseqüência a coagulação. Este ponto é denominado como ponto de carga zero (PCZ). Deve-se desta forma se afastar ao máximo desta condição quando da preparação de suspensões estáveis [116, 117, 122, 132].

Quando se aplica um campo elétrico a uma solução de eletrólito com partículas carregadas suspensas, as partículas são atraídas em direção ao eletrodo de carga oposta. A viscosidade do meio tende a opor-se ao movimento e, quando se atinge uma situação de equilíbrio, as partículas movem-se com velocidade constante. A velocidade depende da intensidade do campo elétrico (E) da permissividade elétrica (ϵ), da viscosidade do meio (η) e do potencial zeta (ζ). A velocidade das partículas por unidade de campo elétrico recebe o nome de mobilidade eletroforética (μ_E). A mobilidade eletroforética está relacionada com o potencial ζ através da equação de Henry (equação 3.6).

$$\mu_E = \frac{\epsilon \zeta f(k\alpha)}{6\pi\eta} \quad (3.6)$$

Onde α é o raio da partícula e $f(k\alpha)$ é uma série de potências em $k\alpha$.

A determinação do potencial ζ é normalmente realizada em meio aquoso de permissividade elétrica elevada e concentrações de eletrólito moderadas ou elevadas. Nestas condições, $f(k\alpha) = 1,5$; e é válida a aproximação de Smoluchowski (equação 3.7).

$$\mu_E = \frac{\epsilon \zeta f(k\alpha)}{4\pi\eta} \quad (3.7)$$

Pelo qual a determinação da mobilidade eletroforética permite o simples cálculo do potencial Zeta. Para partículas muito pequenas suspensas em meio orgânico de permissividade elétrica baixa, $f(k\alpha) = 1,0$ simplificando o cálculo do potencial ζ a partir da equação 3.6 (aproximação de Huckle). A FIG. 3.3 mostra as duas aproximações para converter a mobilidade eletroforética em potencial Zeta.

Suspensões estáveis geralmente apresentam valores de potenciais ζ elevados. A diminuição dos valores do potencial Zeta aumenta a tendência das partículas para formarem aglomerados ou flocos. A facilidade de floculação é máxima no ponto isoelétrico (PIE), definido como o valor de pH para qual a velocidade eletroforética e o potencial ζ se anulam [130].

FIGURA 3.3 - Aproximação para a conversão da mobilidade eletroforética em potencial ζ [133].

Poucos são os trabalhos existentes na literatura que abordam o comportamento coloidal e as transformações interfaciais existentes do cromito de lantânio quando em meio aquoso. Neste sentido, Stakkestad et al. [134] estudaram o comportamento superficial, potencial Zeta, de pós de cromito de lantânio dopados com diferentes cátions. Os potenciais ζ determinados neste estudo mostraram isoeletricidade em distintos valores de pH (3,7 a 7,6). Entretanto, os valores máximos de mobilidade não variaram em função das espécies presentes nas suspensões, atingindo valores máximos em pH 3. Por outro lado, a redução de mobilidade eletroforética para valores inferiores a pH 3 foi justificada neste artigo pela dissolução do cromo superficial com o aumento da força iônica [135].

Kaji e Sakamoto [136] estudaram o comportamento coloidal de suspensões aquosas de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$, identificando o PIE a pH 5,6, semelhante ao do cromito de lantânio dopado com cálcio [134]. Os valores máximos de potencial ζ (ou seja, máxima estabilidade), foram encontrados em pH 3.

A presença de inúmeros cátions nestes óxidos mistos faz com que a dispersão em água seja dificultada devido a solubilidade e ao complexo comportamento superficial. Este é o caso dos pós de titanato de bário (BaTiO_3) e de zirconato de bário (BaZrO_3), os quais possuem uma estrutura ABO_3 , similar a do cromito de lantânio. Quando imersos em água em condições ácidas de pH a dissolução da superfície formando íons Ba^{+2} ocorre e a superfície da partícula

torna-se rica em TiO_2 (ou ZrO_2). Neste caso, Boschini et al. [137] e Blanco Lopes et al. [138] recomendam trabalhar utilizando-se valores de pH elevados para reduzir a dissolução a Ba^{+2} . A presença, em excesso, dos íons Ba^{+2} na suspensão promove um significativo aumento na viscosidade do sistema acarretando em defeitos nos produtos conformados a verde e conseqüentemente sinterizados [139].

Compostos de óxido de cromo, como o cromito de lantânio, geralmente possuem alguma solubilidade em meio aquoso onde os valores de pH, determinam as espécies formadas [140]. O Cr(VI) foi relatado como sendo predominante, na forma H_2CrO_4 a pH 1,0; como HCrO_4^{-1} em pH 1,0 - 6,0 e, como sendo CrO_4^{-2} em pH >7,0 [141]. A mínima solubilidade ocorre no ponto de carga zero (pH 4 – 6,7) [142]. Considerando os poucos trabalhos existentes na literatura, muito estudo ainda é necessário para um perfeito controle do comportamento superficial e assim conseguir as melhores condições de dispersão para estes materiais.

3.5.2 Estabilização estérica

A estabilização estérica se baseia na adsorção de polímeros, sem carga, na superfície das partículas [123-125, 143]. Entretanto, a adsorção ocorre quando há alguma afinidade entre a estrutura do polímero e a superfície da partícula, por atração de forças de van der Waals ou ligações de hidrogênio. A estabilização ocorre porque as cadeias poliméricas, adsorvidas à superfície, impedem que as partículas se aproximem entre si por meio de uma barreira física (impedimento estérico), barrando o efeito de atração das partículas por forças de van der Waals.

A estabilização estérica para suspensões cerâmicas, possui algumas vantagens em relação a estabilização eletrostática [122]:

- 1) O mecanismo estérico é efetivo tanto em meio aquoso como em meios não aquosos, enquanto que o eletrostático é válido principalmente em água. Ademais, as suspensões estabilizadas estericamente em água são praticamente insensíveis a presença de eletrólitos, dado que a extensão das cadeias apenas varia com a concentração do eletrólito;

- 2) O mecanismo estérico é efetivo para concentrações em volume de partículas altas ou baixas, enquanto que o eletrostático deixa de ser efetivo a

altas concentrações, devido aos problemas derivados de sobreposição das duplas camadas;

3) As suspensões com estabilização estérica podem ser floculadas de forma reversível, enquanto que nas suspensões dispersadas eletrostaticamente a coagulação costuma ser irreversível;

4) As dispersões estabilizadas estericamente exibem, de forma geral, um bom comportamento frente ao congelamento [122].

Diversas teorias para explicar a estabilização estérica foram desenvolvidas. Napper [144] as classifica em dois grupos: 1) as teorias *pseudo-ab initio* que predizem a interação estérica calculando a conformação de moléculas de polímeros e as funções de distribuição de densidade de segmentos resultantes, e 2) as teorias pragmáticas, onde as funções de distribuição de densidade de segmentos são determinadas experimentalmente.

Nenhuma destas teorias, entretanto, é completamente satisfatória para explicar a estabilização estérica porque a conformação de um polímero depende de numerosos fatores, muitos dos quais não se podem prever quantitativamente. Entre eles, se pode incluir a quantidade de polímero que cobre a superfície da partícula ou o estado de integração do polímero-superfície, ou seja, se o polímero está somente adsorvido (processo reversível) ou entrelaçado na superfície. Como consequência também deve ser considerada a configuração dos polímeros adsorvidos e o caráter dos monômeros que o constituem, a espessura da camada adsorvida em relação ao peso molecular, etc.

Em uma suspensão, as características de adsorção do polímero são fortemente afetadas pelas propriedades superficiais das partículas e do próprio meio dispersor. Ademais, uma teoria quantitativa para a estabilização estérica requereria uma teoria termodinâmica quantitativa de dissoluções de polímeros, pois as existentes atualmente são somente qualitativas [122].

Quando um polímero se aproxima de uma superfície pode adotar diversas conformações, que dependem das interações entre os segmentos do polímero no líquido.

3.5.3 Estabilização via mecanismo de depleção.

Neste mecanismo de estabilização, diferentemente do que ocorre na estabilização estérica, as macromoléculas permanecem livres em dissolução no

meio dispersor e não são adsorvidas a nenhuma superfície. Dependendo das condições, ao invés de estabilização, pode ocorrer floculação (floculação por depleção) [145].

A depleção conduz a um gradiente negativo de concentração de polímero próximo à superfície das partículas. A concentração do polímero aumenta progressivamente até a sua concentração em dissolução a partir de certa distância, que se denomina, espessura da camada de depleção.

As primeiras teorias de depleção foram atribuídas a Asakura e Oosawa [146], que propuseram que a medida que as partículas se aproximavam o polímero livre provocava a floculação, de forma que as cadeias dos polímeros livres eram excluídas da região interparticular, que chegava a fazer-se menor que a cadeia polimérica. Em tais condições, para que o polímero possa entrar na região de separação entre as partículas é necessário força-lo até que ocorra uma elevada compressão ou distorção. Mas este fato é termodinamicamente desfavorável, pois supõe que ocorre uma redução na entropia configuracional. Assim, a região interparticular está ocupada exclusivamente pelas moléculas do meio líquido, criando um microdepósito de dissolvente. Ademais, em um bom solvente, se pode produzir também um fenômeno de exclusão de moléculas de líquido, o que permite uma maior aproximação entre partículas que conduz a uma redução de energia livre.

O modelo de floculação por depleção não considera a variação de energia livre que deveria se produzir quando as partículas se aproximam às distâncias em que se forma o microdepósito dissolvente. As regiões de exclusão se formam através de uma separação entre polímero e solvente, e que não é favorável termodinamicamente. Isto significa que se necessita aplicar um trabalho adicional para que as partículas se aproximem, o que sugere que existe um potencial de repulsão que se opõe a aproximação. Se a repulsão é suficientemente grande, se produz a estabilização. Este tipo de interação é comparável as forças estruturais que se desenvolvem em suspensões estabilizadas eletrostaticamente [122].

3.5.4 Estabilização eletroestérica

A estabilização eletroestérica é semelhante a estérica, porém, são utilizados polímeros iônicos, chamados de polieletrólitos. Estas macromoléculas

têm suas extremidades iônicas, atraídas à superfície da partícula provocando o efeito eletrostático, e a longa cauda polimérica promove o efeito de impedimento estérico.

3.6 Reologia

Em 1929, Eugene C. Bingham e John R. Crawford buscando uma palavra que cobrisse os temas elasticidade, viscosidade e plasticidade, selecionaram a palavra reologia com base nas raízes gregas *rheo* (fluir) e *logos* (ciência), que afigurou-se adequada à "ciência da deformação e fluxo (escoamento) da matéria" [147] e é citada até os dias atuais [122, 148-151].

A definição de reologia aceita pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) é: o estudo da deformação e do fluxo da matéria pela influência de uma força mecânica. Refere-se, especialmente, ao comportamento do material que não pode ser descrito pelos modelos lineares simples da hidrodinâmica e elasticidade. Alguns destes desvios são devidos à presença de partículas coloidais ou da influência das superfícies.

Na análise do comportamento reológico, os parâmetros importantes que interferem nos vários processos posteriores de conformação são: estabilidade das suspensões, viscosidade e propriedades relacionadas com cisalhamento, velocidade e tensão de cisalhamento, concentração de sólidos presentes e meios utilizados (polares ou apolares). A variação destes fatores se faz necessário na medida em que as condições exigidas para cada técnica de conformação também variam.

3.6.1 Tipos de fluidos

De forma geral, o comportamento reológico das suspensões pode ser classificado em cinco modelos: newtoniano, fluidificante (pseudoplástico), espessante (dilatante), plástico e plástico de Bingham. A descrição destes fluidos é apresentada na seqüência.

3.6.1.1 Fluidos newtonianos

Newton desenvolveu suas leis para corpos rígidos em "*Philosophiae Naturalis Principia Mathematica*" em 1687, introduzindo uma dedução onde descreveu o comportamento de um líquido. Segundo Newton, a resistência ao

deslizamento das partes de um líquido era proporcional à velocidade com que elas se separam, ou seja, ao duplicar a tensão aplicada a um líquido, se duplica o gradiente de velocidade com a distância [122].

Fluidos newtonianos são os que se comportam de acordo com a Lei de Newton e a constante de proporcionalidade é definida como viscosidade do fluido, definidos matematicamente pela equação 3.8.

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (3.8)$$

Onde σ é a tensão de cisalhamento, η é a viscosidade e $\dot{\gamma}$ é a velocidade de cisalhamento.

O comportamento newtoniano apresenta as seguintes características [51, 122, 151]:

- O único componente do esforço é o cisalhamento, sendo nulas as diferenças de esforços normais,
- A viscosidade não varia com a velocidade de cisalhamento,
- A viscosidade é constante durante o tempo de cisalhamento, o esforço cai instantaneamente a zero quando o cisalhamento é interrompido,
- As viscosidades medidas em diferentes condições de deformação são proporcionais. Assim, por exemplo, a viscosidade medida em fluxo extensional é sempre três vezes a medida em condições de fluxo por cisalhamento.

Uma substância que se desvie de qualquer uma dessas características é chamada de não-newtoniana. Um exemplo de fluido newtoniano é a água.

3.6.1.2 Fluidos não-newtonianos

Muitos fluidos encontrados na prática apresentam comportamento não-newtoniano, ou seja, desviam do comportamento linear que caracteriza os fluidos newtonianos. Para estes fluidos a viscosidade é dependente da velocidade de cisalhamento, e denomina-se viscosidade dinâmica. No caso mais geral, a viscosidade diminui na medida em que a velocidade de cisalhamento aumenta. Este comportamento é conhecido como fluidificação por cisalhamento (redução da resistência ao fluxo com o aumento da velocidade), e o fluido, como fluido pseudoplástico. Quando existe um ponto de início de escoamento definido (ponto de fluidez, ponto de fluxo ou limite de escoamento) é chamado de fluido plástico.

No comportamento inverso, quando a viscosidade aumenta com a velocidade de cisalhamento, o fluido apresenta um comportamento de espessamento. Este comportamento é também denominado dilatância. O fluido conhecido por plástico de Bingham consiste em um fluido com comportamento semelhante ao fluido newtoniano com a diferença de que necessita de uma tensão inicial (ponto de fluidez) para começar a fluir. As FIG. 3.4 e FIG. 3.5 apresentam as formas das curvas de fluxo e das viscosidades, respectivamente, para os diferentes tipos de fluidos [51, 52, 122].

FIGURA 3.4 - Curva de fluxo dos diferentes tipos de comportamento reológico [122].

3.6.1.3 Fluidificante (pseudoplástico)

Este comportamento, ou seja, a redução da viscosidade em função do aumento da velocidade de cisalhamento é muito comum em diversos tipos de produtos, desde produtos alimentícios até produtos farmacêuticos, passando pelos materiais cerâmicos. Nas suspensões cerâmicas é um comportamento desejado nas mais diversas etapas do processamento. Isto, devido ao fato de que quando em repouso a viscosidade é alta e, portanto, dificulta a tendência das partículas de sedimentar. Até que, nas condições de escoamento, como por exemplo, no bombeamento e transferência por dutos, a viscosidade diminui e o fluxo é facilitado [51, 52, 122, 152].

FIGURA 3.5 - Curva de viscosidade dos diferentes tipos de comportamento reológico [122].

A fluidificação pode ocorrer por três fatores [122]:

- Existência de partículas assimétricas no sistema líquido que, estando em repouso orientadas de forma aleatória, assume uma orientação preferencial na direção do escoamento.
- Sistemas líquidos constituídos de moléculas grandes e flexíveis que passam de uma configuração aleatoriamente enrolada ao repouso, para uma orientação na direção do escoamento, assumindo uma forma quase linear (polímeros).
- Existência de moléculas que em repouso se encontram altamente solvatadas e tem as camadas de solvatação destruídas pela ação do cisalhamento.

3.6.1.4 Espessante (dilatante)

Em alguns casos a deformação de um material pode provocar mudanças microestruturais tais que a resistência ao fluxo aumente com o aumento da velocidade de cisalhamento. Ainda que não seja muito freqüente, ocorre em suspensões coloidais e em particular em suspensões concentradas. O exemplo mais representativo é o das suspensões utilizadas na cerâmica tradicional (barbotinas), com partículas em forma de plaquetas. Em materiais

argilosos, a forma plana das partículas está associada com a estrutura molecular das camadas, na qual, em função do pH, existe uma diferença de cargas eletrostáticas entre as cargas das plaquetas na superfície plana (positivas) e as bordas (negativas), o que gera uma interação eletrostática forte, que é a resposta da formação de agregados em forma de “castelo de cartas” [122]. Quando no estado de repouso, tendem a se orientar de tal forma que seus lados maiores se acomodam horizontalmente e que, durante o cisalhamento, adquirem uma configuração desordenada, efeito que não ocorre quando as partículas são arredondadas.

O comportamento espessante também pode ser provocado pelo tamanho das partículas. Em formulações industriais, nas quais se empregam granulometrias grosseiras, a preparação de suspensões concentradas não é simples e às vezes, existe a necessidade de moagem de alta energia [153].

3.6.1.5 Plásticos de Bingham

Fluidos ou plásticos de Bingham são fluidos que, semelhantemente aos fluidos newtonianos, exibem uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a velocidade de deformação, mas com necessidade da aplicação de uma determinada tensão inicial (ponto de fluidez) para começarem a fluir.

3.6.1.6 Modelos reológicos

A grande maioria das suspensões de interesse comercial não se comporta exatamente como os modelos de fluidos descritos [122]. Devido a grande diversidade de materiais e aditivos empregados, para as mais diversificadas técnicas de conformação, observa-se muitas vezes uma combinação de um ou mais tipos de comportamento reológico, em distintas condições de tensão e velocidade de cisalhamento. Para atender a estas solicitações surgiram então, ao longo dos anos, diversos modelos matemáticos tentando explicar o comportamento destas curvas por meio de ajustes. Alguns modelos são exibidos na TAB. 3.4. O modelo reológico mais simples é o modelo descrito por Newton e, a partir dele, desenvolveram-se outros modelos mais complexos, com inserção de novos parâmetros, como por exemplo, o ponto de fluidez (σ_0).

TABELA 3.4 - Modelos reológicos mais freqüentes [122].

Modelo	Equação
Newton	$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma}$
Bingham	$\sigma = \sigma_0 + \eta \cdot \dot{\gamma}$
Ostwald-de Waele	$\sigma = K(\dot{\gamma})^n$
Herschel-Bulkley	$\sigma = \sigma_0 + K_1(\dot{\gamma})^n$
Casson	$\sigma^{1/2} = (\sigma_0)^{1/2} + K_1(\dot{\gamma})^{1/2}$
Casson modificado (lin.)	$\sigma^{1/2} = (\sigma_0)^{1/2} + K_1(\dot{\gamma})^{n_1}$
Ellis	$\dot{\gamma} = K_1\sigma + K_2(\sigma)^{n_1}$
Herschel-Bulkley modificado	$\sigma^{n_1} = (\sigma_0)^{n_1} + K_1(\dot{\gamma})^{n_2}$
Series de potencia	$\sigma = K_1\sigma + K_2\sigma^3 + K_3\sigma^5 \dots$
Cross	$\frac{\eta_0 - \eta}{\eta - \eta_\infty} = (K\dot{\gamma})^m$
Carreau	$\frac{\eta_0 - \eta}{\eta - \eta_\infty} = \frac{1}{(1 + (K_1\dot{\gamma})^2)^{m_{1/2}}}$

K_1, K_2, K_3, n_1, n_2 são constantes arbitrárias e índices de potência, respectivamente, determinados mediante dados experimentais

O modelo de Cross que será utilizado neste estudo pode prever convenientemente a forma geral das curvas de fluxo, diferenciando as regiões de baixa e alta velocidade de cisalhamento, introduzindo 4 parâmetros de ajuste. Neste modelo se introduzem os valores de viscosidade limite extrapolados a velocidade zero (η_0) e à velocidade infinita (η_∞), assim como os parâmetros K (com dimensões de tempo) e m (adimensional), fornecendo informações importantes e precisas do comportamento nas condições de altas e muito baixas velocidades de cisalhamento, próximas as condições de repouso [122].

3.6.2 Viscoelasticidade

Fluidos viscoelásticos apresentam um comportamento intermediário entre dois comportamentos: o comportamento Hookeano (elástico ideal) e o comportamento Newtoniano (fluido ideal). Os materiais com estes

comportamentos mostram uma forte dependência do tempo na resposta elástica, podendo mostrar um comportamento elástico ou viscoso dependendo do número de Deborah. Esta resposta dependente do tempo é a viscoelasticidade. O número de Deborah (D_e) é a relação entre o tempo característico de uma substância (t) e o tempo característico do processo de deformação (T) (equação 3.9) [122].

$$D_e = \frac{t}{T} \quad (3.9)$$

Em todos os líquidos estruturais (polímeros, suspensões, emulsões, etc.) existe uma microestrutura determinada, correspondente ao estado natural em repouso que representa o estado de mínima energia. Quando a amostra se deforma as forças de interação começam a operar de forma a restabelecer o estado de equilíbrio. Desde o momento em que se altera o estado de repouso se produz um armazenamento de energia, que posteriormente se manifesta como energia elástica. Esta energia é a origem da elasticidade em líquidos estruturais [122].

O comportamento viscoelástico é encontrado em muitos objetos e atividades do cotidiano como: a mastigação de chicletes, na aplicação de tintas e vernizes e na mistura de ingredientes alimentícios. Este comportamento é bastante comum em polímeros e deve ser levado em consideração nos diversos processos de conformação empregados como, por exemplo, na injeção e extrusão. Porém, pode ser encontrado em outros materiais, como por exemplo, quando se deformam as partículas de uma emulsão durante cisalhamento ou quando se modificam as condições de equilíbrio em uma suspensão concentrada [122].

3.6.3 Efeito do tempo no comportamento de fluxo

A variação da viscosidade de um fluido qualquer com o tempo, quando deformado a velocidade constante (havendo fluxo) é outro comportamento reológico que não corresponde à lei de Newton.

Os fluidos dependentes do tempo são considerados inelásticos e são representados por uma função de viscosidade que depende do tempo. Em princípio, se assume que a resposta de uma substância a um esforço é

instantânea e que, a dependência do tempo é consequência de mudanças na própria estrutura do material. Isto pode levar a confusão com efeitos medidos em uma substância viscoelástica. As medidas viscoelásticas permitem correlacionar a reologia de uma suspensão com os potenciais de interação desenvolvidos entre partículas dispersas. Sem dúvida, este tipo de interação se extrai de medidas efetuadas na zona viscoelástica linear, onde os parâmetros não mudam ao aumentar a amplitude do esforço, o que de forma geral, exige ensaios prolongados de até várias horas. A deformação gerada pela aplicação de um pequeno esforço oscilatório conduz a uma pequena alteração da estrutura em escala molecular. Os ensaios realizados para avaliar a dependência do tempo são breves e a resposta é imediata e, está associada a mudanças na estrutura de ordem micro e macroestrutural [154]. Deve-se ter em conta, ademais, que muitos materiais podem ser dependentes do tempo e viscoelásticos simultaneamente [122]. Há dois tipos básicos de fluidos que apresentam este comportamento: os tixotrópicos e os anti-tixotrópicos.

3.6.3.1 Tixotropia

A tixotropia é um dos fenômenos reológicos documentados mais antigos da ciência dos colóides e sua definição, entretanto, permanece gerando alguma confusão. As mudanças na microestrutura provocadas pela tixotropia são muitas vezes complexas e ainda mal compreendidas. Como consequência, um modelo reológico geral, capaz de descrever plenamente as diferentes características da tixotropia, ainda não foi desenvolvido [155]. No entanto, este fenômeno é muito comum em sistemas naturais e industriais. Efeitos reológicos com o tempo podem ser encontrados em muitas atividades industriais, incluindo o processamento de minerais, metais, produtos alimentícios, produtos farmacêuticos e materiais cerâmicos.

O fenômeno no qual a viscosidade diminui ao ser aplicada uma tensão de cisalhamento e há uma recuperação gradual da estrutura ao se eliminar o esforço, recebe o nome de tixotropia e é muitas vezes relacionada com o comportamento fluidificante. Na tixotropia, uma vez formada uma nova estrutura tridimensional, geralmente em alto cisalhamento, o efeito de um cisalhamento prolongado é o de romper a estrutura formada e permitir que as partículas se reorientem adotando uma configuração mais estável, tendendo normalmente a

um novo ordenamento em camadas. O fenômeno tixotrópico muitas vezes é descrito em termos do fenômeno de transição sol-gel [156].

O comportamento tixotrópico é característico de suspensões de materiais argilosos, podendo, porém, ocorrer em outros casos. Em cerâmicas técnicas é freqüente quando se adicionam aditivos espessantes ou aglomerantes (poliméricos) como os utilizados na conformação de fitas. Este fato pode ocorrer inclusive quando se utilizam baixas concentrações de polímeros, porque as suspensões dispersas com polímeros ou polieletrólitos apresentam uma tendência a tixotropia maior do que quando se aplicam defloculantes inorgânicos ou eletrólitos simples [122]. A vantagem de se obter suspensões tixotrópicas irá depender das propriedades desejadas ao fim do processo. Em escala industrial, em suspensões de argila, por exemplo, é conveniente a existência de certa tixotropia. Suspensões armazenadas, em repouso ou mantidas em baixa velocidade de cisalhamento (agitação), devem ser viscosas, de forma a reduzir a sedimentação e preservando sua estrutura. Por outro lado, ao passar a suspensão por dutos, durante transporte ou bombeamento, com alto cisalhamento, a estrutura se rompe e a viscosidade diminui o que simplifica a transferência e preenchimento homogêneo dos moldes [122].

A determinação de propriedades de fluxo dependentes do tempo não é simples, pois, a priori, não se conhece os intervalos de tempo requeridos de formação e destruição das estruturas. O grau de tixotropia determinado experimentalmente está condicionado em grande parte aos ciclos de medida executados, incluindo os valores de velocidade de cisalhamento alcançados e os tempos de medida. Ao mudar os parâmetros de medida podem ser obtidos ciclos de histerese diferentes. E assim, o histórico de cisalhamento ao qual a amostra foi submetida passa a ser também um fator importante [154-156].

A tixotropia, após determinação das curvas de fluxo, é definida como sendo a área existente entre as curvas de subida e descida do reograma. Pode ser expressa de acordo com a equação 3.10.

$$A = \sigma \cdot \dot{\gamma} \quad (3.10)$$

Apresentada em unidades de $[\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}]$, ou seja, possui dimensões de energia por volume de amostra cisalhada, o qual corresponde a energia requerida para romper a estrutura tixotrópica [122].

3.6.3.2 Anti-tixotropia

A anti-tixotropia é chamada muitas vezes de reopexia e caracteriza-se pelo aumento da viscosidade com o tempo quando se aplica um cisalhamento constante.

Na pratica não é um comportamento muito comum, excetuando-se processos onde ao se manter um cisalhamento constante se vê o desenvolvimento de uma estrutura, como ocorrem nos processos de gelificação. Este fenômeno tem origem em propriedades inerentes ao sistema, por exemplo, a cinética de gelificação, a modificação redox de espécies em superfície, a formação de pontes de hidrogênio ou uniões eletrostáticas, entre outros. O fator de forma das partículas (plaquetas, bastões, etc), pode também promover este comportamento [122]. A FIG. 3.6 apresenta os tipos de fluidos dependentes do tempo.

FIGURA 3.6 - Fluidos dependentes do tempo [122].

3.6.4 Conformação a partir de suspensões coloidais

Muitos processos utilizam as suspensões para conformar peças cerâmicas. Entre estes pode se citar a colagem em molde poroso, colagem em fita, colagem sob pressão, conformação por extrusão, injeção, calandragem, entre outros. Cada uma destas técnicas de conformação sofre influências distintas de fatores que envolvem tanto as características dos materiais (tamanho de partículas, estado de agregação e densidade) como dos parâmetros específicos de cada método - estabilidade e reologia das suspensões, temperatura de processo, aspectos cinéticos de formação e secagem, dimensões e forma geométrica da peça a ser conformada. A velocidade de cisalhamento típica em diversas etapas do processamento cerâmico é apresentada na TAB. 3.5.

Diversos trabalhos sobre processamento e reologia do cromito de lantânio, envolvendo a deposição de filmes finos em componentes das *HTSOFC* e deposição/recobrimento de ligas metálicas, têm sido reportados. Porém, estes trabalhos apresentam estudos utilizando-se somente meios não aquosos [16, 31, 151, 157-159] ou processos de deposição por plasma [160, 161].

TABELA 3.5 - Velocidades de cisalhamento típicas de diferentes processos de conformação cerâmica [122].

Processo	Velocidade de cisalhamento típica (s^{-1})
Atomização, impressão, pintura	$10^3 - 10^4$
Moldagem por injeção	$10^2 - 10^4$
Extrusão	$10^2 - 10^3$
Mistura, agitação e bombeamento	$10^1 - 10^3$
Colagem em fita, imersão	$10^1 - 10^2$
Moldagem por injeção a baixa pressão	$10^1 - 10^2$
Colagem (filtração)	$< 10^1$

Neste trabalho, será estudado o processamento do cromito de lantânio dopado com estrôncio e cobalto utilizando-se água e etanol como meios dispersores nos processos de conformação em moldes porosos e colagem de fitas cerâmicas.

3.6.4.1 Colagem em moldes porosos (*slip casting*)

A técnica de colagem consiste em verter uma suspensão ou barbotina de um material cerâmico em moldes secos porosos, geralmente de gesso, os quais absorvem água por capilaridade, formando a peça até que uma camada do material torne-se rígida o suficiente para suportar o próprio peso. É uma técnica de procedimento relativamente simples, e por isso, muitas vezes vantajosa economicamente. Uma importante vantagem desta técnica é a possibilidade de se conformar peças com geometrias complexas, como são, por exemplo, as peças sanitárias, pias, bidês e vasos.

As propriedades desejáveis para as suspensões de colagem são: (I) viscosidade suficientemente baixa para poder ser vertida em um molde; (II) baixa velocidade de sedimentação quando em repouso; (III) condição para drenagem uniforme (no molde do gesso); (IV) produzir peças com alta resistência mecânica na forma úmida e seca após o processo; (V) estabilidade das propriedades quando armazenada; (VI) separação rápida do molde (não deve aderir ao molde); (VII) Baixa retração de secagem após colagem e (VIII) livre de ar preso (bolhas) [51, 52]. O processo de colagem em moldes porosos é ilustrado na FIG. 3.7.

FIGURA 3.7 - Conformação por colagem em molde poroso (molde bipartido).

Suspensões para colagem em moldes de gesso são tipicamente formuladas para serem fluidificantes e possuírem viscosidade aparente (dinâmica) de 2000 mPa.s a uma velocidade de cisalhamento de 10 s^{-1} . Esta viscosidade é conveniente para mistura, bombeamento e preenchimento adequado dos moldes porosos [51].

Sammes e Hatchwell [162], estudaram o processo de colagem envolvendo a composição $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CrO}_3$ em uma grande variedade de solventes, todos não aquosos. Após conformação e sinterização em $1600^\circ\text{C}/5\text{hs}$ o produto com melhor característica, apresentou densidade teórica $>96\%$. Entretanto, neste

trabalho não são apresentadas micrografias ou outros resultados quanto à integridade do produto obtido.

3.6.4.2 Conformação em fita (*tape casting*)

A técnica de conformação de fitas cerâmicas é um processo de baixo custo para produção de materiais laminados, no qual um adequado controle da espessura e um bom acabamento superficial são desejados. Basicamente esta técnica consiste na preparação de uma suspensão estável, contendo uma mistura de pós defloculados com concentração de sólidos relativamente elevada em um meio dispersante que pode ser polar ou apolar. Na fabricação das fitas, é necessário também que haja uma adequada resistência e flexibilidade do corpo conformado, que é conseguida por meio da adição de ligantes e plastificantes [163, 164]. Uma vez que a suspensão esteja preparada, ela é aplicada em uma superfície através de uma lâmina, durante a passagem sobre o substrato. A fita aplicada é submetida à secagem até que o solvente seja completamente evaporado. Finalmente, a fita é tratada e sinterizada até que a forma do produto final seja obtida. A conformação de fitas é utilizada em larga escala na fabricação de substratos cerâmicos e estruturas multicamadas de diversos materiais, para várias aplicações [51, 52, 122, 165]. Muitas vezes o equipamento utilizado para conformação das fitas cerâmicas (lâminas) é chamado de *doctor blade* [165]. O esquema do processo de colagem de fitas é ilustrado na FIG. 3.8.

FIGURA 3.8 - Processo de colagem de fitas [166].

A técnica *tape casting* ou conformação de fitas é bastante indicada à produção de produtos cerâmicos que necessitem de grandes áreas, pequena espessura e sejam planas. Destaca-se entre os demais métodos de conformação por permitir a confecção de placas cerâmicas com espessuras variando entre 25 a 1200 microns, dimensões estas, bem interessantes para os componentes das HTSOFC [167, 168].

Na técnica de conformação de fitas, a concentração de sólidos necessária deve ser a maior possível, sem comprometer as características de suspensão, pois as adições de plastificantes e aglomerantes promovem um significativo incremento na viscosidade do sistema. Os ligantes são adicionados à suspensão para que sejam obtidas fitas cerâmicas com resistência mecânica a verde suficiente para serem manuseadas e armazenadas. Os plastificantes dissolvem os ligantes, melhorando sua distribuição na suspensão e proporcionam flexibilidade aos filmes conformados a verde [166]. De maneira geral, considera-se que para meios aquosos, a concentração de sólidos deva estar em torno de 70% em massa, de forma a minimizar os problemas relacionados à secagem do filme conformado [165]. Em meios não aquosos, esta concentração pode ser diminuída, uma vez que a volatilidade dos meios dispersantes é maior, reduzindo os problemas relacionados à secagem, como a retração, promovendo assim, produtos ausentes de defeitos [165, 167].

O uso de aditivos adequados no processamento de fitas do cromito de lantânio é importante para se conseguir boa homogeneidade da suspensão, facilidade de conformação/deposição, resistência mecânica a verde e uniformidade da superfície, proporcionando desta forma o cromito de lantânio conformado com alta densidade final e estabilidade dimensional durante a sinterização. Os estudos sobre o sistema cromito de lantânio-aditivos-conformação por *tape casting*, reportados na literatura, são recentes. Entre estes se destacam o trabalho de Tai e Lessing [31] que estudaram o $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CrO}_3$, utilizando uma série de dispersantes aplicados em distintos meios orgânicos e, após otimização do processo, obtiveram fitas sinterizadas com densidades finais relativas elevadas, e o trabalho de Murphy et al. [157] que, mesmo fazendo um criterioso estudo de conformação por *tape casting* envolvendo distintas condições de preparação de suspensões em meios orgânicos, não conseguiram obter peças finais livres de defeitos.

Estes estudos indicam que é possível o emprego desta técnica de conformação para o LaCrO_3 . Porém, ainda são necessários ajustes para que se possam obter produtos finais adequados. Entretanto, nestes estudos, foram utilizadas principalmente composições de solventes orgânicos, muitas vezes voláteis e com alguma toxicidade e, assim, o estudo de meios mais econômicos, menos tóxicos e perigosos, torna-se interessante e justifica este trabalho.

Perante a revisão de literatura apresentada, este trabalho pretende estudar o comportamento químico de superfície de pós de cromito de lantânio dopado com estrôncio e cobalto ($\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Cr}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_3$) obtidos pela rota de síntese por combustão, e definir as condições de preparação de suspensões adequadas, aquosas e em etanol, visando a conformação de fitas e peças coladas em moldes porosos. A escolha da composição estudada baseou-se em trabalho prévios [59, 91] onde as propriedades após sinterização, como as densidades, mostraram-se adequadas para utilização como interconector em *HTSOFC*.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais de partida

Os reagentes utilizados neste estudo foram: - Nitrato de cromo (III) nonahidratado P.A. ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), Marca Aldrich (EUA) (99% de pureza); - Nitrato de estrôncio P.A. ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$), marca Casa Americana (Brasil) (99% de pureza); - Nitrato de cobalto (II) hexahidratado P.A. ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), marca Vetec (Brasil) (98% de pureza); - Uréia P.A. ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), marca Nuclear (Brasil); - Óxido de lantânio P.A. (La_2O_3), marca Nuclear (Brasil) (99,9% de pureza) e - Ácido nítrico P.A. (HNO_3), marca Quimis (Brasil).

O procedimento experimental e as técnicas de análise empregados neste trabalho são apresentados esquematicamente, na forma de fluxograma, na FIG. 4.1. A descrição detalhada de todas as etapas do processo é apresentada, na sequência.

4.2 Síntese por reação de combustão

Para a obtenção dos pós de LaCrO_3 utilizou-se a rota de síntese por reação de combustão, empregando-se como elementos oxidantes os nitratos dos respectivos metais e como combustível, uréia. O nitrato de lantânio foi obtido por reação de nitração, misturando-se La_2O_3 a uma solução 4M de HNO_3 sob agitação até completa solubilização. Os demais nitratos e a uréia foram utilizados diretamente, na forma como adquiridos.

A relação molar de uréia (n): nitratos, necessária para a síntese por combustão da composição estudada neste trabalho ($\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Cr}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_3$), assumindo que os produtos da reação de combustão são produtos usuais (CO_2 , H_2O e N_2) [109] e utilizando-se diretamente os critérios da química de explosivos e propelentes, com os precursores metálicos na relação molar 0,8:0,2:0,92:0,08, para determinar a quantidade de uréia necessária para balancear o total de

A escolha desta composição foi baseada em trabalhos anteriores realizados [58, 59, 91], onde se verificou que esta composição apresentou melhores resultados nas sinterizações (densidade relativa final) associadas ao comportamento de expansão térmica quando comparado com os demais componentes da *HTSOFC*.

Os reagentes foram misturados mecanicamente com um agitador magnético promovendo a homogeneização dos nitratos em meio aquoso, com simultânea adição de uréia. Todas as reações de síntese foram realizadas em cuba pirex, envolta em manta aquecedora com controle de temperatura. As misturas foram aquecidas lentamente, controladas pelo termostato da manta, acompanhadas de evaporação até o início da reação, que é autopropagante. Na condição otimizada obteve-se 20 g de produto por batelada, até se obter um total de aproximadamente 2,5 kg de $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Cr}_{0,92}\text{Co}_{0,08}\text{O}_3$, para ser utilizado neste estudo. Na TAB. 4.1 são apresentadas as proporções e quantidades necessárias para produção do cromito de lantânio dopado com Sr e Co, por reação de combustão.

TABELA 4.1 - Reagentes e proporções para a síntese de $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Cr}_{0,92}\text{Co}_{0,08}\text{O}_3$, por reação de combustão (base de cálculo 10 g de produto).

Reagente	Proporção molar	Massa utilizada (g)
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0,92	16,06
$\text{La}(\text{NO}_3)_3^*$	0,80	11,33
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0,20	1,85
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,08	1,02
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	4,77	11,99

* sintetizado

4.3 Moagem

Os pós como obtidos (forma de esponja) possuem morfologia irregular e tamanhos micrométricos de partículas, provavelmente devido à sinterização prematura relacionada com a alta temperatura de reação. Desta forma, faz-se necessário uma desagregação e redução no tamanho das partículas para facilitar as etapas posteriores de processamento. Os pós sintetizados foram desagregados em moinho atritor, em meio de etanol absoluto P.A. (Casa

Americana, Brasil) utilizando elementos de moagem (bolas) de nitreto de silício, com 3 mm de diâmetro. A variação da redução do tamanho de partículas devido a operação de moagem foi acompanhada com análises da distribuição do tamanho de partículas a partir de amostras retiradas a cada hora de ensaio, até o período total de cinco horas. A cada moagem uma carga de 30 g de material foi adicionada ao moinho. Os pós foram secos em estufa a 60°C por 24 horas.

4.4 Comportamento coloidal

Tendo como objetivo conformar peças/placas de cromito de lantânio por colagem em molde poroso e por conformação em fitas, o conhecimento do comportamento coloidal envolvendo a estabilidade, a química de superfície e a reologia das suspensões, fornecem importantes subsídios para que estas rotas de processamento possam ser reprodutivas com as peças obtidas íntegras e homogêneas.

4.4.1 Estabilidade coloidal em meio aquoso

A estabilidade dos pós moídos, por duas horas, foi estudada por meio da variação da mobilidade eletroforética em função do pH do meio. As amostras foram preparadas com uma concentração de sólidos de 0,065 g L⁻¹ em água deionizada produzida por um purificador de água Milli-Q Plus (Millipore - EUA). A força iônica foi mantida constante a 10⁻³ M. Distintos eletrólitos foram utilizados para se estudar a atuação dos mesmos como eletrólitos indiferentes. Os eletrólitos utilizados foram KCl, KNO₃, NaCl, NaNO₃ (P.A; Casa Americana, Brasil). O ajuste de pH foi realizado adicionando-se as quantidades adequadas dos ácidos e bases correspondentes. Antes de cada medida as suspensões foram homogeneizadas utilizando-se uma sonda ultrassom (dr. Hielscher 400US, Alemanha) por 1 minuto. O polieletrólito poliacrilato de amônio (PAA) (Duramax D-3005, Rohm and Haas Company, EUA) foi usado como dispersante/defloculante, pois proporciona eficiente estabilização de suspensões cerâmicas em meio aquoso a moderados valores de pH [169-172]. O comportamento das suspensões estabilizadas com o polieletrólito foi estudado determinando-se a variação do potencial Zeta (ζ) em função do tempo e carga iônica do meio. A estabilidade com o tempo foi acompanhada durante um período de 7 dias para suspensões com e sem polieletrólito, em função da variação do potencial ζ .

De forma geral, as suspensões diluídas foram preparadas por mistura mecânica com agitador magnético por 15 minutos. Uma série de testes foi realizada para estudar o efeito do tempo da sonda de ultrassom na estabilidade das suspensões. O acompanhamento foi realizado determinando-se o potencial ζ para suspensões recém preparadas (média de 30 minutos após preparação) e “envelhecidas” (tempos acima de 24 horas) preparadas com PAA.

4.4.2 Estabilidade coloidal em etanol

Para o estudo da estabilidade em etanol, preparou-se as suspensões com uma concentração de sólidos de $0,065 \text{ g L}^{-1}$ em álcool etílico (etanol) absoluto (P.A, Panreac, Espanha). As suspensões foram homogeneizadas com uma sonda ultra-som (dr. Hielscher 400US, Alemanha) por 1 minuto, de forma a romper possíveis aglomerados. A estabilidade das suspensões em etanol foi avaliada por meio do potencial Zeta, adicionando-se o dispersante *Hypermer KD6* (Uniquema, R.U.), selecionado por proporcionar eficiente dispersão em suspensões cerâmicas preparadas em meio de etanol [173, 174], em concentrações de até 1,5% em massa em relação à quantidade de pó de cromito de lantânio.

4.4.3 Estudo do comportamento de dissolução do cromito de lantânio em meio aquoso

O cromito de lantânio apresenta estrutura ABO_3 , similar a óxidos mistos tais como o BaTiO_3 e o BaZrO_3 . Quando estes óxidos são imersos em água em condições ácidas de pH, ocorre a dissolução da superfície podendo levar a significativas mudanças nas propriedades superficiais [137, 138, 175-177]. E desta maneira, este comportamento também é esperado que possa ocorrer com o LaCrO_3 .

O estudo do comportamento de dissolução de cromito de lantânio dopado com estrôncio e cobalto foi conduzido a partir de suspensões preparadas utilizando-se água deionizada e concentração de 1% em massa de cromito de lantânio dopado. As variações no valor de pH do meio e comportamento de estabilidade foram acompanhadas realizando-se medidas de pH durante uma semana. Dois grupos de experimentos foram realizados: 1) utilizando suspensões no qual o pH foi ajustado somente no início do estudo, acompanhado a sua

variação com o tempo de ensaio e, 2) ajustando-se continuamente o pH (diariamente) a valores fixos entre 1 e 12 com HCl e KOH. Depois do período de sete dias, as suspensões foram centrifugadas sendo as fases líquidas analisadas a fim de se determinar a concentração das espécies solúveis.

4.5 Comportamento reológico

Estudou-se o comportamento de suspensões concentradas de cromito de lantânio dopado, preparadas nos meios dispersores aquosos e de etanol, frente às condições de fluxo necessárias para se conformar adequadamente peças pelas técnicas de colagem de moldes porosos e colagem de fitas.

4.5.1 Suspensões para colagem em moldes porosos (*slip casting*)

As suspensões utilizadas em todos os processos de conformação partem de uma suspensão adequadamente defloculada, com alta concentração de sólidos, adequadas para a colagem em moldes porosos e, portanto, o conhecimento das condições de preparo destas suspensões é o primeiro passo para se obter produtos finais livres de defeitos.

4.5.1.1 Preparo das suspensões em meio aquoso

As suspensões de pós de LaCrO_3 , foram preparadas em água deionizada com concentração de sólidos a partir de $\cong 10\%$ volume ($\cong 42\%$ em massa). Para a estabilização das suspensões estudou-se a influência da adição de poliacrilato de amônio (PAA) (Duramax D-3005, Rohm and Haas Company, EUA) que atua como dispersante/defloculante, em concentrações de até $\cong 4,0\%$. A alcalinidade do meio foi obtida pela adição de hidróxido de tetrametilamônio (HTMA) (Sigma-Aldrich, EUA), estudando-se sua influência no meio em concentrações de até $\cong 2,0\%$. O HTMA é apresentado em meio aquoso com concentração de 25% em massa. O aumento na quantidade de sólidos nas suspensões, baseado nos parâmetros obtidos, até $\cong 20\%$ em volume ($\cong 62\%$ em massa), também foi estudado. Todas as adições do PAA e do HTMA, foram em relação a massa de pó de cromito de lantânio dopado. A escolha do dispersante (PAA) e da base (HTMA) utilizados neste estudo baseou-se em trabalhos existentes em processamento de materiais cerâmicos [169, 171].

4.5.1.1.1 Homogeneização das suspensões em meio aquoso

Para reduzir os aglomerados presentes no meio e melhorar a homogeneidade do sistema, as suspensões preparadas foram submetidas ao ultrassom em tempos de até 4 minutos (Dr. Hielscher 400US, Alemanha), à moagem em moinho de alta energia (Mixer Mill SPEX 8000M (29 Hz), EUA) por tempo de até 10 minutos, pois este equipamento promove grande aquecimento do meio, podendo levá-lo à evaporação e alteração das propriedades das suspensões e, moinho de bolas, por tempos de até 24 horas, utilizando esferas de alumina como meio de moagem.

4.5.1.2 Preparo das suspensões em etanol

As suspensões de pós de LaCrO_3 dopado com Sr e Co, foram preparadas em etanol absoluto em concentração de sólidos a partir de 40% em massa ($\cong 7,5\%$ em volume) (P.A; Panreac, Espanha) e foram homogeneizadas em moinho de bolas por 24 horas, utilizando esferas de alumina como elementos de moagem. A estabilização das suspensões foi promovida utilizando-se como dispersante/defloculante o *Hypermer* KD6 (Uniquema, R.U.), adicionado em relação à quantidade de pó de cromito de lantânio dopado. O aumento na concentração de sólidos nas suspensões, até a concentração de $\cong 60\%$ em massa ($\cong 15,5\%$ em volume), também foi estudado.

4.5.2 Suspensão para colagem de fitas (*tape casting*)

As suspensões, para conformação de fitas cerâmicas, adequadamente defloculadas são acrescidas de aglomerantes e plastificantes para que, adquiram resistência mecânica e flexibilidade após secagem e possam ser manuseadas. Desta forma, o conhecimento das concentrações e proporções entre os polímeros utilizados torna-se importante para se obter fitas integras.

4.5.2.1 Preparo das suspensões

As suspensões de pós de LaCrO_3 dopado com estrôncio e cobalto, foram preparadas em etanol absoluto com concentração de sólidos de 55% em massa ($\cong 13\%$ vol.), estabilizadas com 1,0% em massa de *Hypermer* KD6 e

homogeneizadas por 24 horas em moinho de bolas. Após o período de homogeneização, adicionou-se uma mistura (1:1) dos plastificantes polietilenoglicol 400 (PEG - Panreac, Espanha) e Benzil-butil-ftalato (BBP – Merck-Schuchardt, Alemanha) e do aglomerante Polivinil butiral-co-vinil álcool-co-vinil acetato (PVB-PVA-PVAc – Sigma-Aldrich, EUA). A mistura entre plastificantes (P) e aglomerantes (A) adicionada ao sistema é denominada de sistema ligante (SL).

A preparação das suspensões foi realizada levando-se em consideração os importantes efeitos da ordem de adição do SL, conforme proposto por Cannon et al. [178], seguindo um processo de mistura em duas etapas. Em uma primeira etapa, o pó, o meio dispersor e o defloculante foram misturados e, na segunda etapa adicionou-se o SL [179].

A influência da concentração total de plastificantes e aglomerantes (A+P), no comportamento reológico das suspensões, com variação das adições de 10 a 15% em massa, mantendo-se a relação A/P constante em 1,0 foi estudada. Estudou-se também a influência de diferentes relações entre aglomerantes e plastificantes (A/P), variadas entre 0,5 e 2,0 para um mesmo conteúdo de SL. Todas as adições do SL foram em relação à massa de suspensão produzida.

As adições da mistura BBP e PEG foram baseadas em trabalhos existentes, pois ambos plastificantes proporcionam excelente desempenho na colagem de fitas quando utilizados juntos, na proporção de 1:1 [179].

O comportamento destas suspensões, além das análises reológicas, após diferentes condições de conformação das fitas, como a presença de defeitos superficiais, também foi avaliado.

4.6 Conformação

4.6.1 Prensagem

As amostras para os ensaios de dilatométrica foram conformadas na forma de pastilhas cilíndricas com 8 mm de diâmetro e 3,4 mm de espessura, prensadas uniaxialmente em prensa hidráulica com carga de 90 MPa utilizando-se matriz metálica.

4.6.2 Colagem em molde de gesso

A conformação por colagem em molde poroso foi estudada a partir das suspensões preparadas em distintas condições em água e etanol, utilizando moldes de gesso com cavidades de diâmetro de 2 cm. Os moldes utilizados foram preparados de acordo com os parâmetros definidos em trabalho publicado [180].

4.6.3 Colagem das fitas

As suspensões preparadas com distintas relações e concentrações de SL foram conformadas na forma de fitas considerando-se as seguintes variáveis de processo:

- espessura do filme a ser conformado variando-se a distância entre lâmina e substrato no intervalo entre 200 e 1000 μm e,
- velocidade de arraste do carro contendo a suspensão de 2,5 a 5,0 cm s^{-1} , que equivale neste caso, a uma variação de frequência entre 15 a 30 Hz.

As fitas conformadas possuíam comprimento superior a 40 cm e 10 cm de largura, determinada pelo tamanho do reservatório do carro utilizado e foram caracterizadas em termos de espessura e densidade.

4.6.3.1 Equipamento utilizado para colagem das fitas

Para conformação das fitas cerâmicas utilizou-se um dispositivo de concepção de laboratório de carro móvel, construído no Instituto de Cerâmica e Vidro (ICV/CSIC, Espanha), que permite a obtenção de fitas de até 1 m de comprimento.

O equipamento é constituído principalmente, por dois módulos:

1) Recipiente deslizante (carro), onde a suspensão é colocada, fabricado em aço inoxidável com um sistema de lâmina, com altura ajustável mediante micrômetros (FIG. 4.2).

2) Sistema propulsor do recipiente, composto de um rotor com velocidade controlada por ajuste de frequência e uma placa de arraste fixa sobre um eixo de transmissão horizontal.

Estes componentes são montados sobre mesa de granito que tem por finalidade prevenir vibrações externas que possam promover defeitos nas fitas produzidas. O sistema encontra-se dentro de uma campânula/capela para

proteger as fitas produzidas de correntes de ar externa durante o processo de secagem (FIG. 4.3).

FIGURA 4.2 - Recipiente deslizante (carro) utilizado na conformação das fitas cerâmicas.

Para a conformação dos filmes utilizou-se como substrato um filme de poliéster, tipo *Mylar* (DuPont Teijin Films, EUA), aplicando-se previamente uma fina camada de lubrificante (graxa de silicone), para facilitar a remoção da fita a ser conformada.

FIGURA 4.3 - Equipamento para conformação de fitas cerâmicas (*tape casting*).

4.7 Técnicas de caracterização

4.7.1 Tamanho médio e distribuição de tamanhos de partículas

O tamanho médio das partículas, sintetizadas por reação de combustão, desagregadas e moídas após tempos de até 5 horas, foi determinado pela técnica de Dispersão Dinâmica de Luz (DDL) (90 Plus Particle Size Analyzer - Brookhaven Instruments Corporation, EUA) utilizando etanol absoluto como meio dispersante. As distribuições de tamanhos de partículas foram determinadas em um analisador de difração de laser (Mastersizer S, Malvern, R.U.).

4.7.2 Área de superfície específica e fator de aglomeração dos pós

Os valores de área de superfície específica (BET - Brunauer, Emmett e Teller [181]) foram obtidos no equipamento da marca Micromeritics, modelo ASAP 2000 (EUA), utilizando para as medidas o gás N₂ como absorvato. Todas as medidas foram realizadas em cinco ciclos. O valor do tamanho médio das partículas foi determinado através das medidas de BET pela equação de Johnson (equação 4.3), que admite morfologia esférica para as partículas [182].

$$d_{BET} = \frac{6}{S_w \cdot \rho} \quad (4.3)$$

Onde: d_{BET} é o diâmetro médio do pó (μm), S_w é a área de superfície específica do pó ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) e ρ é a densidade da amostra (g cm^{-3}).

A tendência natural de pós ou partículas finas é aglomerar-se, durante o processamento, ou agregar-se, durante os processos de síntese. Neste sentido, o fator de aglomeração (Fag), ou número de aglomeração (Fn) é um bom indicativo do estado de aglomeração e permite a comparação entre os pós submetidos a diferentes tratamentos. As equações para o cálculo do Fag e do Fn são apresentadas nas equações 4.4 e 4.5, respectivamente [183].

$$Fag = \frac{d_{v50}}{d_{BET}} \quad (4.4)$$

$$Fn = \frac{V_s}{V_{BET}} \quad (4.5)$$

Onde: d_{v50} é o diâmetro a distribuição 50% (μm), d_{BET} é o diâmetro médio calculado a partir do valor de área de superfície específica, V_s é o volume de pó não aglomerado de determinado tamanho, excluindo o volume dos poros (estimados a partir da dessorção de nitrogênio) e V_{BET} é o volume da esfera do d_{v50} .

4.7.3 Espectrometria por difração de raios X

As fases presentes após o processo de síntese por combustão foram determinadas por difração de raios X usando os difratômetros de potência Rigaku - RINT2000 e Rigaku - DMAX (Japão), operando a 50 kV e 30 mA, usando ânodos rotatórios, com lâmpadas com emissões de Cu K_α e Cr K_α , nos intervalos angulares de 15 a 120° e 20 a 140°, respectivamente, com passo de varredura ($\Delta 2\theta$) de 0,020°. O tempo de varredura foi de 5 s/ passo. A caracterização estrutural da amostra dopada sintetizada foi feita utilizando-se o método de Rietveld dos padrões de difração de raios X das amostras dos pós. A identificação das fases cristalinas existentes nas amostras estudadas foi realizada utilizando-se o banco de dados PDF-2 2000 e, para refinamento de estrutura, o programa GSAS (*General Structure Analysis System*). Os resíduos do refinamento apresentaram valores tipicamente aceitos como *goodness of fit*, abaixo de 1,7, ou seja, há confiabilidade nos resultados. A densidade do $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Cr}_{0,92}\text{Co}_{0,08}\text{O}_3$, determinada pelo método de Rietveld, foi de 6,50 g cm⁻³.

4.7.4 Determinação das densidades

A densidade dos pós sintetizados ($\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Cr}_{0,92}\text{Co}_{0,08}\text{O}_3$) foi determinada por meio de picnometria de gás hélio (multipycnometer Quantachrome instruments, EUA), em cinco ciclos, foi de 5,55 g cm⁻³.

As densidades à verde das peças conformadas por colagem em molde de gesso, na forma de discos, foram determinadas pelo princípio de Arquimedes utilizando-se mercúrio como meio, após período de secagem de 48 horas em temperatura ambiente.

As fitas coladas tiveram suas densidades relativas a verde determinadas de forma geométrica. Extraíram-se quadrados, com 20 mm de lado, das fitas conformadas, os quais tiveram suas massas e suas espessuras medidas, estas por meio de micrometro.

Todas as densidades relativas foram calculadas a partir do valor de densidade determinada pelo método de Rietveld.

4.7.5 Análise diferencial para determinação de carbono e nitrogênio

As quantidades de nitrogênio e carbono contidos nos pós de cromito de lantânio sintetizados por reação de combustão foram determinadas utilizando-se os analisadores diferenciais de N_2/O_2 LECO TC-436 e LECO CS-200, respectivamente (LECO Corporation, EUA).

4.7.6 Análise térmica diferencial, termogravimétrica (ATD/ATG) e dilatometria

A análise térmica diferencial e termogravimétrica simultânea (ATD/TG) dos pós como obtidos foi realizada em ar em um termo analisador NETZSCH STA-409 (Alemanha), com termopar tipo S, platina/ródio (Pt/Rh), utilizando alumina como material de referência, na temperatura de 20-1500°C com velocidade de aquecimento e resfriamento de 10°C min⁻¹.

A análise termogravimétrica (ATG) de amostras das fitas conformadas foi feita em ar em um termo analisador SETARAM Labsys (França), com termopar de Pt/Rh, utilizando alumina como material de referência, na temperatura de 20-700°C com velocidade de aquecimento de 10°C min⁻¹, a fim de se determinar as condições para eliminação dos aditivos orgânicos (sistema ligante, principalmente) em posterior sinterização.

As análises dilatométricas foram realizadas em dilatômetro (NETZSCH 407/E, Alemanha), com termopar de Pt/Rh e velocidade de aquecimento de 10°C min⁻¹ até 1600°C, as amostras foram mantidas nesta temperatura por período de 2 horas sendo então resfriadas a 10°C min⁻¹ até temperatura ambiente. As análises foram realizadas ao ar e sob atmosfera de gás argônio. A vazão de argônio durante a análise foi de 1,0 cm³ min⁻¹. O coeficiente de dilatação térmica foi calculado a partir da variação dimensional em função da temperatura a uma velocidade de aquecimento constante. Os parâmetros usados nos ensaios de dilatometria foram utilizados na sinterização dos produtos conformados.

4.7.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das esponjas obtidas por reação de combustão, das partículas desagregadas e dos pós nos diversos tempos de moagem, foi observada em microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (MEV-EC) (Hitachi S-4700 type I, Japão).

As superfícies polidas da secção transversal das amostras resultantes dos ensaios de dilatométrica, ao ar e em atmosfera de argônio, e as superfícies das fitas conformadas, secas ao ar e em contato com o substrato, a verde e de fratura, após sinterização, foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. Todas as micrografias foram obtidas em um MEV Philips, modelo XL30 (Holanda) e as fases presentes nas superfícies foram identificadas por espectrometria de energia (raios X) dispersiva (EDS-EDAX, EUA).

4.7.8 Determinação do potencial Zeta

A estabilidade dos pós em meio aquoso foi determinada a partir das medidas de mobilidade eletroforética no intervalo de pH entre 2 a 12, realizadas em um analisador de espalhamento de fase de luz (ZetaPALS, Brookhaven Instruments Corporation, EUA) e também pela técnica de velocimetria Doppler de laser (Zetasizer Nano-ZS, Malvern Instruments, R.U.). A determinação da estabilidade em meio de etanol puro e com adições do dispersante *Hypermer KD6* (Uniquema, R.U.) foi realizada por velocimetria Doppler de laser.

4.7.9 Determinação das espécies solubilizadas

Após o período de sete dias, as suspensões preparadas nos dois grupos de experimentos realizados (seção 4.5.3.) foram centrifugadas sendo as fases líquidas analisadas por ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry*, Iris Advantage, Thermo Jarrel-Ash, EUA) a fim de se determinar a concentração das espécies solúveis.

4.7.10 Reometria

Os comportamentos reológicos das suspensões preparadas foram determinados nos reômetros rotativos HAAKE RS50 e RS600 (Thermo Scientific, Alemanha) capazes de operar nos modos de velocidade controlada (*Control Rate* - CR) e tensão (esforço) controlada (*Control Stress* - CS). O sensor utilizado

consiste de um rotor tipo duplo cone e uma placa estacionária (DC60/1^o), correspondendo a um sistema de medição do tipo Searle. O esquema do sensor duplo cone, utilizado neste trabalho, é apresentado na FIG. 4.4. O sensor é protegido ainda com uma tampa-placa para minimizar a possível evaporação da amostra analisada. Este sensor abrange uma grande variação na taxa de cisalhamento, entre 0,006 a 9000 s⁻¹ e também nos valores de viscosidade possíveis, de 1 a 50000 mPa.s. Estes valores são bastante adequados para medições de suspensões cerâmicas, como as empregadas neste estudo. As suspensões foram caracterizadas determinando-se as curvas de fluxo no modo de velocidade controlada (CR), utilizando-se as seguintes condições: velocidade de cisalhamento de 0 a 1000 s⁻¹ em 5 minutos, manutenção a 1000 s⁻¹ por 2 minutos e retornando a 0 em 5 min, mantendo-se a temperatura constante de 25°C. As medidas no modo de tensão controlada (CS) foram realizadas considerando os resultados obtidos no modo CR. Operando no modo CR, é possível obter valores de velocidade de cisalhamento com a precisão de 3 ordens de magnitude (normalmente de 1 – 10³ s⁻¹) enquanto, quando se opera no modo CS, se obtém normalmente dados experimentais em um intervalo compreendido de 10⁻³ até 10³ s⁻¹, ou seja, de até 6 ordens de magnitude. E assim, é possível obter informações do comportamento reológico das suspensões tanto em regiões de baixo quanto de alto cisalhamento [122].

Todos os parâmetros reológicos, como os valores de tixotropia e os ajustes dos modelos matemáticos adequados, foram extraídos a partir das curvas de fluxo obtidas no modo CR para todas as suspensões produzidas, utilizando-se o *software* HAAKE RheoWin 3.61.0004.

FIGURA 4.4 - Sensor duplo cone.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Reação de combustão

O cromito de lantânio após a síntese apresenta aspecto esponjoso, com grande quantidade de poros, provenientes da liberação dos gases na reação. O aspecto da superfície das esponjas é mostrado na FIG. 5.1, com dois aumentos distintos, onde se verifica além dos poros (FIG. 5.1.a), que a esponja é constituída de agregados de partículas nanométricas (FIG. 5.1.b).

FIGURA 5.1 - Aspecto da esponja de cromito de lantânio: porosidade (a) e, partículas agregadas (b).

O difratograma relativo ao pó de cromito de lantânio dopado ($\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Cr}_{0,92}\text{Co}_{0,08}\text{O}_3$) sintetizado por reação de combustão, de acordo com as condições apresentadas na TABELA 4.1 é mostrado na FIG. 5.2. Os picos indexados são relativos ao cromito de lantânio, de estrutura cristalina ortorrômbica (PDF 71-1231). No mesmo difratograma, observa-se ainda, picos menos intensos que se referem às fases cromato de lantânio (LaCrO_4) (PDF 49-1710) e cromato de estrôncio (SrCrO_4) (PDF 35-743). O predomínio da fase LaCrO_3 , conforme observado, indica que a temperatura atingida durante a síntese, foi próxima a alcançada na obtenção de outras estruturas perovskitas a base de lantânio pela síntese de combustão a partir de nitratos metálicos e uréia ($\cong 857^\circ\text{C}$) [184].

Os parâmetros de rede, indexados a partir do difratograma (FIG. 5.2) e determinados pelo método de Rietveld, para o cromito de lantânio dopado com Sr e Co foram: $a=5,4733 (\pm 0,0002) \text{ \AA}$, $b=5,5115 (\pm 0,0002) \text{ \AA}$, $c=7,7599 (\pm 0,0002) \text{ \AA}$ e o volume da célula unitária $234,09 (\pm 0,01) \text{ \AA}^3$. A partir destes valores a estrutura da célula unitária ortorrômbica (Pnma) do pó de cromito de lantânio dopado com estrôncio e cobalto como obtido foi construída e é revelada na FIG. 5.3.

FIGURA 5.2 - Difratograma de Raios X do pó de LaCrO_3 dopado, como obtido.

FIGURA 5.3 - Célula unitária ortorrômbica do cromito de lantânio dopado com Sr e Co, derivados do refinamento pelo método de Rietveld.

5.2 Condicionamento do pós – redução do estado de agregação

Devido à presença de agregados, característicos de pós sintetizados por reação por combustão, se faz necessário condicionar este material tornando-o adequado para a posterior etapa de conformação ou preparação das suspensões estáveis. A desagregação dos pós por moagem realizada em diversos tempos resultou em pós com as áreas de superfície específica mostradas na FIG. 5.4. Os valores encontrados são praticamente constantes (entre 9,3 e 10,6 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) com o tempo de moagem e somente após um período de 5 horas de moagem observa-se um aumento na área de superfície específica (12,8 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$). Entretanto, após o período de 5 horas de moagem, observou-se um excessivo desgaste dos elementos de moagem.

FIGURA 5.4 - Variação da área de superfície específica com o tempo de moagem.

A morfologia dos pós como sintetizados e desagregados em grau de ágata e dos pós moídos por 2 e 4 horas podem ser observadas nas micrografias (MEV-EC) da FIG. 5.5. Pode-se observar nesta figura que as amostras dos pós desagregados apresentam morfologia semelhante mesmo com tempos maiores de moagem, sendo constituídas de agregados de partículas nanométricas. Este fato revela que os pós após serem desagregados ou moídos por 4 horas continuam apresentando praticamente a mesma morfologia.

FIGURA 5.5 - Micrografias eletrônicas de varreduras por emissão de campo (MEV-EC) para pós de cromito de lantânio dopado desagregado (a), moído por 2 h (b) e 4 horas (c).

As distribuições granulométricas dos pós sem moagem e moídos, são apresentados na FIG. 5.6. A amostra sem moagem (FIG. 5.6.a) apresentou uma distribuição granulométrica com predomínio de partículas com diâmetros até 100 μm , e uma pequena fração de partículas (agregados) grosseiras em torno deste valor. O diâmetro médio para essa condição (D_{50}) é de 10,0 μm . Após 2 horas de moagem, a curva de distribuição granulométrica apresentou maior uniformidade com uma pequena fração dos agregados com tamanhos variando de 30 a 100 μm , o diâmetro médio (D_{50}), é de 2,1 μm (FIG. 5.6.b). A amostra moída por 4 horas apresentou melhor uniformidade do que as anteriores. A curva de distribuição granulométrica, para esta amostra se mostra estreita, com um único pico e um diâmetro médio (D_{50}) de 1,6 μm (FIG. 5.6.c), ou seja, após 4h de moagem, já não se apresentam os grandes agregados (100 μm) e o tamanho médio de partículas é reduzido em 24%. Esta redução na largura de distribuição do tamanho de partículas com o tempo de moagem indica um aumento na uniformidade das partículas. Ainda que estas medidas tenham sido realizadas logo após a operação de moagem, sem nenhum tratamento de secagem, todos

os valores de tamanhos de partículas apresentaram-se com tamanhos em intervalos micrométricos, indicando ainda a presença de aglomerados mesmo que em menor tamanho. Ou seja, ainda permanecem aglomerados de menor dimensão constituídos, entretanto, de partículas nanométricas, conforme foi observado nas micrografias da FIG. 5.5.

O diâmetro médio determinado pela técnica de Dispersão Dinâmica de Luz (DDL) também comprovaram uma redução do tamanho médio das partículas com o aumento do tempo de moagem (FIG. 5.7). Antes da moagem, o tamanho médio das partículas foi de 270 nm. Após 1 hora de moagem foi reduzido para 150 nm. Quando o tempo de moagem aumenta, o tamanho das partículas diminui ligeiramente até o tempo de 4 horas, a partir do qual o diâmetro tende a aumentar novamente, indicando uma clara tendência ao processo de reaglomeração. A diferença entre os diâmetros calculados a partir de BET e os valores medidos por DDL é também comparado nesta figura. Os tamanhos médios das partículas obtidos utilizando-se as determinações por BET (equação 4.1) apresentam valores relativamente constantes para todas as condições de moagem, quando comparados com as medidas observadas no experimento DDL. Este fato indica que os valores medidos por dispersão de luz também se referem aos aglomerados uma vez que a técnica de BET ainda que, para os cálculos, aproxime a morfologia das partículas para esferas perfeitas, ao realizar medidas utilizando-se monocamada de gás sobre a superfície do material, faz com que o preenchimento dos espaços interpartículas por este gás, aumente a precisão dos cálculos.

A diferença entre os valores de tamanho das partículas observados nas micrografias obtidas por MEV-EC e pelas técnicas BET e DDL também se deve à aglomeração dos pós. Como as determinações por DDL são realizadas a partir do pó em uma suspensão preparada para as medidas, a aglomeração do pó é reduzida durante o processo de dispersão.

FIGURA 5.6 - Distribuição dos tamanhos de partículas para o cromito de lantânio dopado sem moagem (a), moídos por 2 h (b) e 4 horas (c).

FIGURA 5.7 - Tamanhos de partículas obtido por DDL e calculados (BET) para diversos tempos de moagem.

O fator de aglomeração (F_{ag}), indicativo do estado de aglomeração do pó (equação 4.4), para condição ensaiada, e a variação do diâmetro médio em função do tempo de moagem, são apresentados na FIG. 5.8. Observa-se que o F_{ag} diminui conforme aumenta o tempo de moagem até o período de 4 horas e tende a aumentar novamente para tempos superiores. O F_{ag} é praticamente constante para 2 e 4 horas de moagem, indicando assim que longos períodos de tempo para as operações de moagem, deixam de ser eficientes para a redução de tamanho de partículas. Portanto, neste estudo, o tempo de moagem que melhor contribui para a fratura dos agregados de cromito de lantânio dopado, obtido por reação de combustão é de 2 horas.

FIGURA 5.8 -Tamanho de particular calculado e fator de aglomeração (Fag) para vários tempos de moagem.

5.3 Química de superfície e estabilidade

5.3.1 Estabilidade das suspensões – potencial ZETA

A estabilidade das suspensões aquosas do cromito de lantânio dopado com estrôncio e cobalto em função do pH foi estudada por determinações do potencial Zeta (ζ) das suspensões utilizando-se as medidas da mobilidade eletrofrética (equação 3.6). A FIG. 5.9 mostra a curva de potencial Zeta em função da variação de pH nas suspensões recém preparadas.

Os testes iniciais utilizando-se os distintos eletrólitos KCl, NaCl, KNO₃ e NaNO₃, (10^{-3} M) não apresentaram variações significativas entre os resultados obtidos, revelando que para o cromito de lantânio, todos os eletrólitos ensaiados não apresentaram o comportamento de adsorção específica. Para todos os eletrólitos, o ponto isoelétrico ocorre em pH de 8, valor este superior aos valores relatados 5,6-7,6 em outros trabalhos existentes [134] para pós de LaCrO₃ dopado. Observa-se que os máximos valores de potencial ζ são alcançados em pH 3, com valores variando de 40 a 50 mV. Na região de pH básico, os valores do potencial Zeta são sempre menores que os observados na região ácida, com valores absolutos máximos de 20-25 mV. Os baixos valores de potencial ζ em pH básico estão de acordo com o comportamento do La_{0,6}Sr_{0,4}CoO₃ relatados por Kaji e Sakamoto [136].

FIGURA 5.9 - Variação do potencial ζ com o pH para suspensões de pós de cromito de lantânio dopado com estrôncio e cobalto em diversos tipos de eletrólitos com concentração de 10^{-3} M.

5.3.2 Estabilidade das suspensões sem reajuste de pH

As suspensões como preparadas, não são estáveis com o tempo onde o pH tende a se deslocar na direção do ponto isoelétrico.

A FIG. 5.10 mostra a livre evolução do pH com o tempo para suspensões preparadas com valores iniciais de pH variando entre 1,8 a 12. Observa-se que em condições extremas de pH as suspensões se mantêm estáveis e apresentam baixa estabilidade próximo ao ponto isoelétrico tendendo a se flocular. Este comportamento é esperado para os óxidos mistos, como é o cromito de lantânio, por exemplo, devido às reações ácido-base que ocorrem na superfície das partículas onde pequenas variações na concentração de ácido ou base pode resultar em uma acentuada variação no pH. As maiores variações ocorrem para um pH de partida próximo a 10,5 que se desloca a 7,6, enquanto que para valores em torno de 4 o pH tende a deslocar-se a valores em torno a 5,2. Este comportamento sugere que as suspensões ácidas de cromito de lantânio são mais estáveis do que as alcalinas, confirmando as curvas de potencial Zeta mostradas na FIG. 5.9.

FIGURA 5.10 - Evolução do pH com tempo para suspensões de cromito de lantânio preparadas com diferentes pH iniciais. O pH final é indicado na coluna a direita.

Para verificar a estabilidade química em função da variação de pH do meio com o tempo, as suspensões foram “envelhecidas” por 1 semana e, posteriormente centrifugadas. As análises químicas (ICP) das espécies químicas presentes no sobrenadante das amostras centrifugadas são apresentadas na FIG. 5.11. Todas as espécies presentes no cromito de lantânio foram dissolvidas no intervalo correspondente a pH ácido. A menor solubilidade ocorre para valores de pH final entre 7 e 8, próximo ao ponto isoelétrico, o qual corresponde ao pH inicial >10 , pois, como é de se esperar, em torno do ponto isoelétrico praticamente não existe interação entre as partículas e o meio. De acordo com essas curvas, a maior solubilidade é atingida em pH 3, onde a concentração de Sr e La é elevada, em oposição ao máximo valor de potencial ζ determinado a este pH, e a relativa boa estabilidade deste pH com o tempo.

Uma das possibilidades que justifica este comportamento é que a estabilidade de suspensões contendo concentrações significativas de cátions multivalentes facilita a formação de complexos que não são liberados no meio dispersor. No entanto, como o pH inicial não se mantém constante, não é possível saber quando os cátions são liberados para o meio. Desta maneira, o controle da solubilidade e da estabilidade deve ser feito para evitar variações de pH. Este

fenômeno também foi observado em outras perovskitas como, por exemplo, o titanato de bário [104].

A concentração de cobalto encontrada foi menor em relação as demais espécies e constante para todo o intervalo de pH estudado. O lantânio é fortemente dissolvido em pH 2 mas, com o aumento da força iônica do meio, a sua dissolução é reduzida atingindo valores mínimos e constantes para valores de pH entre 7 e 12. Tanto o Sr como o Cr apresentam comportamentos similares de dissolução sendo que a concentração de Sr é maior para todo o intervalo de pH estudado.

É interessante observar neste estudo, que o cromito de lantânio apresenta-se instável, vindo a “sofrer” dissolução com o tempo, em todo o intervalo de pH estudado. Este comportamento é bastante comprometedor quando se espera preparar e armazenar as suspensões estáveis de cromito de lantânio para posterior processo de conformação sem recorrer a outros mecanismos de estabilização da suspensão.

FIGURA 5.11 - Concentração das espécies dissolvidas para suspensões de cromito de lantânio dopado com estrôncio e cobalto sem o reajuste de pH.

5.3.3 Estabilização das suspensões com reajuste contínuo de pH

Uma vez que o pH das suspensões varia com o tempo e há solubilização do cromito de lantânio no meio dispersor, estudou-se então, a

estabilidade e a solubilidade do LaCrO_3 mantendo-se constantes os valores de pH iniciais com continuo reajuste.

O comportamento de dissolução de cromito de lantânio em cada condição de pH, ou seja força iônica constante, foi monitorado avaliando-se o potencial ζ durante o “envelhecimento”. Os resultados, ilustrados na FIG. 5.12, mostram que as suspensões ácidas mantêm o potencial Zeta constante durante todo o tempo de ensaio. Suspensões básicas cujos valores de pH são 8 e 10 apresentaram-se muito instáveis pois estão próximas ao ponto de isoeletricidade que, evidentemente, corresponde a uma região de acentuada instabilidade sob o ponto de vista de suspensão.

Com o aumento da alcalinidade, pH 12, o potencial ζ diminuiu de valores de -30 a -10 mV e se manteve durante o tempo analisado. O equilíbrio alcançado nas condições de alcalinidade pode ser atribuído, segundo Kotás & Stasicka [141], à formação de complexos de cromo, dissolvidos no meio, que reduzem a mobilidade das partículas justificando, desta forma, os baixos valores de potencial Zeta observados na região alcalina. Os valores de potencial ζ a pH 1,5 são superiores aos valores a pH 4 ou pH 6, confirmando comportamento observado na FIG. 5.9 e assim, pode-se concluir também que a maior solubilidade ocorre em menores valores de pH.

Após o período de uma semana, as suspensões com pH mantidos constantes, foram centrifugadas e os sobrenadantes foram analisados por ICP. Neste caso, o pH foi mantido constante e a relação entre pH e solubilidade pode ser obtida. Os resultados são mostrados na FIG. 5.13. A maior solubilidade foi observada em condições muito ácidas diminuindo com o aumento do pH. Na faixa de pH alcalino, somente o Cr pode ser detectado, na forma de CrO_4^{2-} [141]. Em pH ácido a ordem de concentração de elementos determinados nos sobrenadantes analisados após a centrifugação foi $[\text{La}] > [\text{Sr}] > [\text{Cr}] > [\text{Co}]$, correspondendo às concentrações 860, 526, 349 e 29 mg L^{-1} , respectivamente. É interessante observar que o Co foi encontrado em concentrações cerca de 10 vezes menores que o cromo. Este fato foi observado somente após tempos a partir de várias horas até 1 dia. De acordo com este resultado, o processamento do cromito de lantânio dopado com estrôncio e cobalto, deve ser feito sob condições de pH básico, pois em pH ácido ocorre ataque da superfície do LaCrO_3 liberando concentrações consideráveis dos cátions das diferentes espécies no

meio. Considerando a baixa estabilidade das partículas em suspensão em pH básico, mesmo para suspensões “frescas” (recém preparadas) (FIG. 5.9), procurou-se utilizar um polieletrólito aniônico para auxiliar na promoção da estabilidade da suspensão quando em pH ligeiramente básico.

FIGURA 5.12 - Evolução do potencial ζ com o tempo para suspensões de cromito de lantânio dopada com estrôncio e cobalto com contínuo reajuste de pH.

FIGURA 5.13 - Concentração de espécies dissolvidas para suspensões de cromito de lantânio dopado com estrôncio e cobalto, com reajuste periódico do pH, ao fim de uma semana.

Comparando-se os resultados de dissolução das suspensões com pH ajustado apenas no início e de forma contínua com o tempo observa-se um

melhor comportamento na segunda condição (ajuste contínuo) onde, na medida que se aumenta o pH do meio, a dissolução dos íons presentes é reduzida a praticamente zero. Entretanto, a dissolução do cromo continua ocorrendo.

5.3.4 Estabilização das suspensões com polieletrólito

Devido aos baixos valores de potencial Zeta obtidos na região alcalina, e a solubilidade do cromito de lantânio em meio ácido, estudou-se a adição do polieletrólito, poliacrilato de amônia (PAA), nas suspensões de cromito de lantânio, pois os polieletrólitos aniônicos, deslocam o ponto isoelétrico em sentido ao pH ácido quando adsorvidos na superfície das partículas, melhorando significativamente a estabilidade na região alcalina [116, 122].

A FIG. 5.14 mostra a variação do potencial ζ determinado para suspensões aquosas preparadas com 0; 0,5 e 1,0% em massa de poliacrilato de amônia (PAA) em função do pH do meio. Observa-se que a presença do PAA na suspensão faz com que o ponto isoelétrico do cromito de lantânio em suspensão aquosa se desloque de pH 8 para pH 6. Também não se observou diferença de comportamento como resultado das variações nas concentrações de PAA adicionadas. Resultados semelhantes foram obtidos para o LaCrO_3 dopado com Ca, cujo ponto isoelétrico foi deslocado de 5,6 para 3,3 pela adição de um éster polimérico como dispersante [185].

Os valores do potencial Zeta na região ácida mantiveram-se semelhantes aos obtidos sem adição de PAA. No entanto, na região alcalina, observa-se uma significativa alteração no comportamento das suspensões. A presença do PAA nas suspensões, ocasiona acentuado aumento nos valores de potencial ζ para todos os valores de $\text{pH} > 8$, atingindo valores de potencial Zeta superiores a 40mV que é uma condição bastante favorável para estabilidade das suspensões quando se visa o posterior processo de conformação a partir de suspensões coloidais. A estabilidade das suspensões dispersas com PAA com o tempo foi avaliada para as suspensões preparadas a um $\text{pH}=10$, pois a partir deste pH, não se observam diferenças significativas nos valores de potencial Zeta. A variação do potencial ζ com o tempo é apresentada na FIG. 5.15 e para efeito de comparação também se apresenta o comportamento de estabilidade com o tempo para a suspensão sem adição de PAA. Observa-se a acentuada instabilidade da suspensão de cromito de lantânio sem o polieletrólito, que

contrasta com o bom comportamento sob o ponto de vista de estabilidade, da suspensão estabilizada com o auxílio do polieletrólito aniônico (PAA). A instabilidade inicial observada é, possivelmente, devido à necessidade de um período de tempo para que a suspensão atinja seu estado de equilíbrio. Lembrando que neste caso, as suspensões foram preparadas por simples agitação magnética durante 15 min e, provavelmente, é necessário um maior tempo para que o equilíbrio ocorra. Com o objetivo de se verificar a possibilidade de se acelerar o equilíbrio da suspensão para a estabilidade, preparou-se suspensões com 1% (em massa) de PAA a pH 10, utilizando uma sonda de ultrassom (US) e diferentes tempos de mistura.

FIGURA 5.14 - Variação do potencial ζ com o pH para suspensões de pós de cromito de lantânio dopado com estrôncio e cobalto com 0,5 e 1,0% de poliácido de amônia (PAA) e sem PAA.

A influência do tempo de permanência de dispersão por US sobre o potencial ζ das suspensões é mostrado na FIG. 5.16. As medidas foram realizadas em suspensões recém preparadas (frescas) e após um dia de preparo. Analizando-se o comportamento desta curva tem-se que: 1) a estabilidade das suspensões “frescas” aumenta com o tempo de mistura por US até 3 min. e, em seguida, se mantém inalterada para maiores tempos de preparo e, 2) todas as suspensões deixadas sob agitação por um dia depois da preparação exibem um potencial Zeta semelhante que é de cerca de -40 mV, pelo menos o dobro das suspensões “frescas”, mesmo sem aplicação de US. Com este experimento demonstrou-se que é possível obter equilíbrio na superfície do cromito de lantânio

quando em solução aquosa utilizando-se um polieletrólito, PAA (1% em massa) e que a condição de equilíbrio para o desenvolvimento da estabilidade é fortemente dependente do tempo. A partir desses resultados suspensões estáveis foram obtidas com 1% de PAA (em massa) e pH 10.

FIGURA 5.15 - Variação do potencial ζ em função do tempo após o preparo para suspensões preparadas em pH 10 sem PAA e com 1% (em massa) de PAA.

Devido a tendência à dissolução apresentada pelo cromito de lantânio, novamente se fez o acompanhamento das espécies químicas presentes no sobrenadante das suspensões preparadas, nas condições otimizadas e centrifugadas de acordo com o procedimento apresentado no item 4.4.3. Os resultados das análises químicas realizadas (ICP) são apresentados na FIG. 5.17. Não foram detectadas, pelo método de análise utilizada, a presença nem de La e nem de Co em solução no intervalo de pH considerado básico. O Cr e o Sr foram detectados em todas as suspensões mantidas a valores de pH maior que 7 (alcalino), ainda que as suspensões preparadas com PAA tenham apresentado menores concentrações de espécies dissolvidas quando comparadas com as suspensões sem PAA. Estes resultados podem ser influenciados pela mudança espontânea de pH durante os tempos ensaiados.

FIGURA 5.16 - Influência do tempo de mistura por ultra-som (US) no potencial ζ de suspensões recém preparadas e após um dia de preparo a pH 10 com 1% (em massa) de PAA.

FIGURA 5.17 - Concentração de espécies dissolvidas para suspensões de cromito de lantânio dopado com e sem adição de PAA, sem reajuste do pH.

De acordo com as análises químicas apresentadas na FIG. 5.18, quando o pH é reajustado durante o ensaio, a ausência de espécies de Sr e o aumento na concentração das espécies de Cr podem influenciar o processo de adsorção e interação do PAA na superfície do cromito e vice-versa. Este trabalho não inclui este estudo que, entretanto, pode ser interessante para futuras pesquisas.

FIGURA 5.18 - Concentração de espécies dissolvidas para suspensões de cromito de lantânio dopado com e sem adição de PAA, com reajuste contínuo do pH.

Considerando que, sob condições ácidas, há vários íons envolvidos, as melhores condições de processamento de cromito de lantânio dopado com estrôncio e cobalto em meio aquoso são então: pH básico na presença de um polieletrólito adsorvido (PAA). O polieletrólito aumenta fortemente o potencial Zeta (isto é, a estabilidade), enquanto que o pH alcalino garante que a solubilidade seja reduzida. Estes são, portanto, os parâmetros que devem ser considerados para a preparação de suspensões concentradas possibilitando a conformação de componentes densos ou laminados.

Considerando-se estas condições o próximo passo de estudo é a produção de suspensões concentradas adequadas para conformação pelas técnicas de colagem em moldes porosos e de fitas.

5.4 Colagem em molde poroso (*slip casting*)

Utilizando-se suspensões aquosas preparadas com 10% em volume ($\cong 42\%$ em massa) de sólidos e 1% de PAA (de acordo com os resultados da FIG. 5.14), analisou-se o comportamento da viscosidade dinâmica em função de pH do meio, comparando-se velocidades de cisalhamento de 100, 500 e 1000 s⁻¹. Na FIG. 5.19, observam-se comportamentos similares quanto a viscosidade em função da variação de pH do meio para as três velocidades. Os valores de

viscosidade inicialmente a pH 7,2 diminuem com o aumento da concentração de HTMA adicionado. Ou seja, com o aumento da alcalinidade do meio, a viscosidade tende a diminuir, atingindo um valor mínimo a pH 9,5 ($\approx 1,0\%$ em massa de HTMA), como observado na curva de estabilidade das suspensões (FIG. 5.14), onde, para valores elevados de pH ($\text{pH} > 9$), a curva de potencial Zeta com PAA, permanece com valor praticamente constante. Deste modo, o pH 9, ou a adição de apenas 1% em massa de HTMA, é suficiente para se alcançar os menores valores de viscosidade para o sistema em estudo.

Analisando-se o comportamento de fluxo (modo CR) para todo o intervalo de variação de velocidade para as mesmas suspensões, observa-se na FIG. 5.20 que a adição de 0,5% de HTMA é menos efetiva para a redução da viscosidade para todo o intervalo de velocidade de cisalhamento estudado (0 - 1000 s^{-1}). Por outro lado, à medida que se aumenta a concentração de hidróxido (a basicidade do meio), a tensão necessária para maiores velocidades de fluxo é reduzida em todo o intervalo analisado, passando por valores mínimos quando se utiliza 1,0% de HTMA, voltando a aumentar a resposta à solicitação de cisalhamento com o aumento de sua concentração.

FIGURA 5.19 - Variação da viscosidade da suspensão em função do pH, ajustados com HTMA.

As informações presentes nas curvas de fluxo obtidas nos modos CR (FIG. 5.20.a) e CS (FIG. 5.20.b), para as suspensões ajustadas com HTMA, permitem extrair os dados apresentados na TAB 5.1. Analisando o

comportamento de fluidez das suspensões, verificou-se que as curvas de fluxo seguem o comportamento reológico de acordo com o modelo proposto por Cross (TAB. 3.4), que introduz os valores de viscosidade limite extrapolados a velocidade zero (η_0) e a velocidade infinita (η_∞) e podem prever convenientemente o comportamento de fluxo de suspensões nas regiões de baixa e alta velocidade de cisalhamento [122]. Todos os pontos de fluidez foram obtidos através das medidas no modo CS considerando a curva deformação x tensão de cisalhamento (esforço) apresentado na FIG. 5.20.b. Observam-se, nas diversas curvas desta figura, duas regiões com diferentes inclinações que correspondem, de acordo com Moreno [122], a deformação elástica (inclinação inferior) da suspensão, e a região do fluxo viscoso (inclinação superior). A intersecção destas duas retas corresponde ao ponto de fluidez [186]. É importante lembrar que estes valores são altamente dependentes das condições de medida e somente podem ser considerados e comparados se determinados nas mesmas condições [187].

Observa-se que, de acordo com os parâmetros calculados através do modelo de Cross, a viscosidade limite (η_∞) atinge seu menor valor na concentração de 1,0% de HTMA, a partir do qual este valor volta a aumentar. Nas curvas de fluxo (FIG. 5.20.a) não são observadas diferenças entre as curvas de subida (aumento na velocidade de cisalhamento) e descida (redução na velocidade de cisalhamento), ou seja, há uma baixa tixotropia nas suspensões com adições de HTMA. Por outro lado, os valores de tixotropia apresentados na TAB. 5.1 mostram o contrário. Os valores calculados através do *software* do reômetro (HAAKE RheoWin 3.61.0004) consideram as diferenças entre toda a variação de velocidade deste estudo ($0 - 1000 \text{ s}^{-1}$) e portanto, uma pequena variação entre as curvas de 1 unidade, por exemplo, em uma extensão de 0 a 1000 s^{-1} , dá uma diferença desta ordem de grandeza e assim, estes valores calculados são relativos e somente nos dão uma idéia do comportamento das suspensões analisadas. Os valores da viscosidade limite e da tixotropia determinados mostram um menor valor quando a concentração é de 1,0% de HTMA e, portanto esta concentração, para este estudo, apresentou-se a mais adequada.

As viscosidades dinâmicas na velocidade de cisalhamento de 10 s^{-1} são consideradas, pois geralmente, no processo de colagem em moldes de gesso esta velocidade é a máxima alcançada, e os valores são elevados por estarem

mais próximas da condição de repouso [122]. As viscosidades nas velocidades 0 s^{-1} e limite (∞), determinadas pelo modelo de Cross, mostram um comportamento fluidificante em todas as suspensões analisadas. As diferenças entre os valores de ambas devem-se que à velocidade zero as suspensões estão na condição de repouso, enquanto a viscosidade limite é extrapolada a uma velocidade infinita.

FIGURA 5.20 - Curvas de fluxo obtidas nos modos CR (a) e CS (b), para as suspensões ajustadas com diversas concentrações de HTMA.

Utilizando-se, a partir destes resultados, a concentração de 1% em massa de HTMA, mantendo-se a concentração de sólidos em 10% em volume, preparou-se suspensões aquosas para o estudo da influência da concentração de poliacrilato de amônio (PAA) no comportamento de fluxo de suspensões de cromito de lantânio dopado.

TABELA 5.1 - Propriedades reológicas de suspensões preparadas com 1%, em massa de poliacrilato de amônio (PAA) e diferentes conteúdos de HTMA

HTMA (%)	Parâmetros do modelo		Ponto de fluidez (curvas log-log) (Pa)	Tixotropia (Pa s ⁻¹)	Viscosidade a 10 s ⁻¹ (mPa.s)
	Cross				
	Viscosidade a 0 s ⁻¹ (mPa.s)	Viscosidade limite (mPa.s)			
0,0	8757,0	7,73	5,39	336,7	424,7
0,5	5375,0	5,60	0,38	114,2	237,6
1,0	544,3	4,95	0,46	82,6	107,3
1,5	124,2	5,70	Indeterminado	101,5	105,0
2,0	210,2	5,66	0,29	96,1	117,5

A FIG. 5.21 apresenta os resultados de viscosidade dinâmica, obtidos para as suspensões em três velocidades de cisalhamento, 100, 500 e 1000 s⁻¹. Observa-se que, para todas as velocidades ensaiadas, ocorre um decréscimo nos valores iniciais de viscosidade com o aumento da concentração de PAA até a concentração de 2%. Para maiores concentrações de PAA adicionado, os valores de viscosidade tendem a permanecer constantes, ou seja, maiores concentrações do polieletrólito não interferem no comportamento de viscosidade da suspensão. Este fato é fortemente indicativo que nas condições de superfície deste material e utilizando-se a concentração de sólidos em suspensão de 10%vol, o valor de 2% de PAA adicionado é o suficiente para que ocorra um recobrimento das partículas pelo polieletrólito e que concentrações superiores não contribuem para o aumento de sua eficiência. Ainda na FIG. 5.21, é notável que na taxa de cisalhamento de 100 s⁻¹ a viscosidade do sistema é maior em relação às outras taxas de cisalhamento estudadas. A diferença nestes valores pode ser explicada pelo fato de que, nesta condição de movimento, a suspensão está próxima de sua condição de repouso, apresentando uma estrutura com maior resistência ao fluxo e, como consequência, maior viscosidade indicando desta forma um comportamento fluidificante.

FIGURA 5.21 - Variação da viscosidade em função da concentração de PAA em distintas velocidades de cisalhamento.

A FIG. 5.22 apresenta as curvas de fluxo, ou seja, a variação da tensão em função da velocidade de cisalhamento para as suspensões preparadas com 10% em volume de cromito de lantânio dopado e 1% em massa de HTMA, contendo diversas concentrações do dispersante PAA. Observa-se que na medida em que a concentração de PAA aumenta, ocorre uma redução gradual na resistência ao fluxo até a concentração de 2% em massa, a partir da qual as suspensões apresentam comportamento similar, confirmando o comportamento observado na FIG. 5.21. Ainda na FIG. 5.22, também se observa que o aumento na concentração de PAA promove uma maior uniformidade das suspensões frente ao fluxo. As curvas obtidas para as suspensões sem e com 0,5% de PAA, apresentam histerese (tixotropia) entre as curvas de subida e descida, indicando que há diferença nestas condições e, portanto, instabilidade frente ao fluxo. A tixotropia não ocorreu quando se utilizou concentrações superiores a 1% de PAA. Os menores valores de tensão em função da velocidade de cisalhamento foram obtidos com adições de 2% em massa de PAA.

A TAB. 5.2 mostra os principais parâmetros extraídos da análise das curvas de fluxo da FIG. 5.22.a. Novamente, todas as curvas analisadas ajustaram-se muito bem ao modelo reológico de Cross. A determinação do ponto de fluidez, utilizando a representação logarítmica da tensão de cisalhamento por deformação (FIG. 5.22.b) não foi possível em algumas concentrações estudadas.

A viscosidade à velocidade 0 s^{-1} , extraída do modelo de Cross, é reduzida até a concentração de 2,0%, a partir da qual permanece praticamente inalterada. Observa-se nesta tabela que alguns valores de tixotropia são negativos, isto se deve ao limite de erro do equipamento (5%), e não ao fenômeno de anti-tixotropia, no qual valores negativos geralmente são observados [122].

FIGURA 5.22 - Curvas de fluxo obtidas no modo CR (a) e CS (b) para as suspensões ajustadas com diversas concentrações de PAA.

Inicialmente a condição de 1% de PAA foi considerada melhor pois foi baseada na determinação dos valores de potencial Zeta (FIG. 5.14), porém, as medidas foram feitas em suspensões com baixíssima concentração de sólidos, diferentemente deste estudo que envolve suspensões concentradas. A melhor concentração do dispersante PAA, para produção de suspensões aquosas

concentradas de cromito de lantânio dopado com estrôncio e cobalto em água é 2,0% em massa.

TABELA 5.2 - Propriedades reológicas de suspensões preparadas com 1% em massa de HTMA e diferentes conteúdos de PAA.

PAA (%)	Parâmetros do modelo		Ponto de fluidez (curvas log-log) (Pa)	Tixotropia (Pa s ⁻¹)	Viscosidade a 10 s ⁻¹ (mPa.s)
	Viscosidade a 0 s ⁻¹ (mPa.s)	Viscosidade limite (mPa.s)			
0,0	3024,0	6,44	Indeterminado	-334,6	54440,0
0,5	8834,0	5,51	Indeterminado	-67,6	35304,0
1,0	354,5	5,48	0,46	82,6	126,2
1,5	420,1	5,94	0,11	117,9	133,2
2,0	128,9	5,69	Indeterminado	144,8	79,9
2,5	131,3	6,14	Indeterminado	152,0	76,0
3,0	180,8	6,33	0,39	200,2	103,7
3,5	149,1	6,42	0,12	284,2	104,7

5.4.1 Influência do método de homogeneização no comportamento do fluxo das suspensões

Determinadas as condições de pH do meio, obtido com 1% de HTMA, e da concentração do dispersante PAA (2%), estudou-se então a condição para se reduzir o tamanho médio das partículas em suspensão (2,5 µm) e assim, melhorar sua homogeneidade. Para este estudo, utilizou-se ultrassom e dois tipos de moinho, o de alta energia (*SPEX*) e o moinho de bolas.

5.4.1.1 Ultrassom

Utilizou-se o ultrassom (US) visando melhorar o processo de desaglomeração das partículas. A influência do tempo de uso do US no comportamento de fluxo da suspensão foi observada utilizando-se suspensões preparadas com 10%vol de sólidos, 1,0% HTMA e 2,0% PAA. As curvas de fluxo resultantes são apresentadas na FIG. 5.23. Observa-se que, à medida que se aumenta o tempo de ultra-som aplicado à suspensão, a diferença entre a curva de subida e de descida também aumenta, caracterizando um aumento na instabilidade da suspensão que pode ser atribuído a um aumento no nível de energia absorvida pelo sistema que, durante a redução na velocidade de cisalhamento, leva um tempo maior para dissipar esta energia e se reacomodar.

Paralelamente, a redução no tamanho dos aglomerados do sistema não teve significativa redução ($2,0\ \mu\text{m}$) após 4 minutos de US.

A completa análise reológica das suspensões submetidas ao ultrassom é apresentada na TAB.5.3. Seguindo os mesmos perfis das curvas anteriores, estas também se ajustaram muito bem ao modelo matemático de Cross. Conforme identificado em simples observação das curvas de fluxo (modo CR) as suspensões sob efeito do US tem um significativo aumento nos valores de tixotropia, acompanhado neste caso, do aumento da viscosidade do sistema. Infere-se que, portanto, em suspensões aquosas de cromito de lantânio, a utilização do ultrassom não é adequada.

FIGURA 5.23 - Curvas de fluxo para suspensões submetidas a diferentes tempos de ultrassom, obtidas no modo CR.

TABELA 5.3 - Propriedades reológicas de suspensões preparadas com 1% e 2%, em massa, de HTMA e de PAA respectivamente, submetidas a diversos tempos de ultrassom.

Tempo de ultrassom (min.)	Parâmetros do modelo Cross		Ponto de fluidez (curvas log-log) (Pa)	Tixotropia (Pa s^{-1})	Viscosidade a $10\ \text{s}^{-1}$ (mPa.s)
	Viscosidade a $0\ \text{s}^{-1}$ (mPa.s)	Viscosidade limite (mPa.s)			
0	8408,0	6,15	Indeterminado	144,8	79,9
1	10410,0	6,79	2,96	1366,0	342,5
2	3531,0	6,96	2,33	1495,0	587,1
4	3619,0	7,20	3,22	1359,0	339,1

Considerando então estes resultados, buscou-se alternativas para se reduzir o tamanho dos aglomerados nas suspensões e, pela possibilidade de conseguir um tempo de processamento curto, optou-se por submeter as suspensões a dispersão mecânica por moagem de alta energia (*SPEX*).

5.4.1.2 Moinho de alta energia (*SPEX*)

Os tempos de moagem adotados, utilizando-se o moinho de alta energia foram, em princípio, 5 e 10 minutos. As curvas de fluxo, no modo CR, são apresentadas na FIG. 5.24. Observa-se que após cinco minutos neste processo de moagem há um aumento na resistência do sistema em relação à curva sem moagem. Após 10 minutos o comportamento é similar ao da suspensão sem moagem. Estes resultados mostram que o uso do moinho de alta energia nas condições de tempo estudadas, não acarretou em melhorias, o que já seria suficiente para descartá-lo neste estudo. Porém, a desconsideração deste equipamento deveu-se a contaminação das suspensões pelos elementos de moagem utilizados. Cinco minutos apenas, neste tipo de moinho, adicionaram às suspensões estudadas o equivalente a 1%, em massa, de alumina.

FIGURA 5.24 - Curvas de fluxo para suspensões submetidas ao moinho de alta energia, obtidas no modo CR.

Conforme observado em todas as curvas analisadas até este momento, as suspensões submetidas a moagem de alta energia também ajustaram-se ao modelo de Cross. O tamanho dos aglomerados nesta moagem

também não foi significativamente reduzido, permanecendo praticamente constante ($\cong 2 \mu\text{m}$). De forma geral, os resultados para as condições estudadas não variaram muito e, portanto, reologicamente esta moagem não é atrativa para o processo.

5.4.1.3 Moinho de bolas

Visando melhorar a eficiência de desaglomeração e homogeneização nas suspensões, foi utilizado o moinho de bolas. A influência do tempo de homogeneização, em moinho de bolas, foi estudada em suspensões preparadas utilizando-se 1% e 2% em massa de HTMA e de PAA, respectivamente.

As curvas de fluxo determinadas para as suspensões preparadas utilizando-se o moinho de bolas são apresentadas na FIG. 5.25. Observa-se na FIG. 5.25 que praticamente não houve alterações significativas no comportamento de fluxo mesmo após 6 horas de moagem. Entretanto observa-se que ocorre um aumento nos valores de tensão de cisalhamento após 24h de moagem.

Seguindo o mesmo comportamento das suspensões estudadas até este momento, ou seja, suspensões fluidificantes, foi possível ajustar todas as curvas de acordo com o modelo matemático de Cross.

FIGURA 5.25 - Curvas de fluxo para suspensões submetidas a diversos tempos em moinho de bolas, obtidas no modo CR.

Na TAB. 5.4 são apresentadas as análises reológicas das suspensões para todos os tempos de homogeneização. As viscosidades dinâmicas das

suspensões, na velocidade de 10 s^{-1} , aumentam com tempo de moagem. Por outro lado, os valores determinados de tixotropia indicam o aumento na homogeneidade dos sistemas, pois diminuem até período de 24 horas de moagem. Os valores de ponto de fluidez, determinados no modo CS, foi possível apenas com 24 horas de moagem. A viscosidade limite, após 24 horas de homogeneização, mostrou um menor valor e, neste estudo, este tempo mostrou-se a melhor condição.

TABELA 5.4 – Propriedades reológicas das suspensões preparadas e homogeneizadas em moinho de bolas (1% HTMA e 2% PAA, em massa)

Tempo de moagem (min.)	Parâmetros do modelo Cross		Ponto de fluidez (curvas log-log) (Pa)	Tixotropia (Pa s^{-1})	Viscosidade a 10 s^{-1} (mPa.s)
	Viscosidade a 0 s^{-1} (mPa.s)	Viscosidade limite (mPa.s)			
0	300,7	5,86	Indeterminado	118,2	75,7
10	208,5	6,20	Indeterminado	129,3	85,8
30	525,3	5,82	Indeterminado	31,4	125,6
60	574,8	5,71	Indeterminado	33,2	135,0
360	665,8	5,31	Indeterminado	79,8	156,1
1440	10870,0	4,28	1,17	4,2	451,2

O tamanho das partículas das suspensões foi acompanhado com tempo de homogeneização em moinho de bolas, na FIG. 5.26 é apresentado este comportamento. Observa-se que a redução no tamanho das partículas em suspensão em função do tempo de moagem, é acompanhada de um aumento na viscosidade dinâmica, medida a velocidade de 10 s^{-1} . Este comportamento indica um aumento na área de superfície do pó por diminuição do tamanho das partículas e que, portanto, a concentração de dispersante utilizada (2%) não é suficiente para recobrir totalmente a superfície das partículas em suspensão.

Sendo 24 horas o melhor tempo para homogeneização das suspensões e por, nesta condição, ter ocorrido um aumento no valor da viscosidade dinâmica, fez-se o estudo do reajuste na concentração de dispersante (PAA).

FIGURA 5.26 - Evolução da viscosidade e do tamanho de partículas da suspensão com o tempo de moagem, para uma velocidade de cisalhamento de 10 s^{-1} .

5.4.1.3.1 Influência do reajuste de PAA no comportamento do fluxo das suspensões

A FIG. 5.27 mostra as curvas de fluxo obtidas no modo CR, onde um incremento de 1% de PAA, totalizando um total de 3% em massa, leva a um valor mínimo na resistência ao fluxo. Maiores incrementos na concentração de PAA, não acarretam em redução da resistência ao fluxo, indicando que as partículas estão plenamente recobertas já nesta condição. As suspensões reajustadas puderam ser ajustadas pelo modelo de Cross mantendo o mesmo comportamento observado em todas as suspensões até este momento.

A TAB. 5.5 exhibe a análise reológica das suspensões reajustadas com PAA. Confirmando os resultados apresentados na FIG. 5.27, observa-se uma redução nos valores das viscosidades dinâmicas à velocidade de 10 s^{-1} e limite e, portanto, menor resistência a fluxo quando se utiliza 3% de PAA, acima do qual, não se observa variação significativa nas análises.

FIGURA 5.27 - Curvas de fluxo para suspensões reajustadas com PAA, após 24 horas em moinho de bolas, obtidas no modo CR.

TABELA 5.5 - Propriedades reológicas de suspensões preparadas com 1%, em massa, de HTMA com reajuste do PAA.

PAA (%)	Parâmetros do modelo		Ponto de fluidez (curvas log-log) (Pa)	Tixotropia (Pa s ⁻¹)	Viscosidade a 10 s ⁻¹ (mPa.s)
	Cross				
	Viscosidade a 0 s ⁻¹ (mPa.s)	Viscosidade limite (mPa.s)			
0,0	3024,0	6,44	Indeterminado	-334,6	54440,0
2,0	10870,0	4,28	1,17	4,2	451,2
3,0	3156,0	4,82	0,17	326,2	253,0
4,0	3416,0	5,03	0,20	242,4	283,2

Após 24 horas de homogeneização a concentração do dispersante PAA para se produzir suspensões aquosas adequadas é de 3% em massa.

5.4.1.3.2 Influência do reajuste de HTMA no comportamento do fluxo das suspensões

Na FIG. 5.28, são apresentadas as curvas de fluxo das suspensões preparadas a partir de adições de 1,0, 1,25 e 1,5% em massa de HTMA às suspensões de cromito de lantânio dopado com estrôncio e cobalto. Observam-se nesta curvas que não ocorrem alterações significativas quando se varia a concentração de HTMA.

FIGURA 5.28 - Curvas de fluxo para suspensões reajustadas com HTMA, após 24 horas em moinho de bolas, obtidas no modo CR.

As características reológicas determinadas a partir das curvas de fluxo (FIG. 5.28) são apresentadas na TAB. 5.6. A similaridade entre estes resultados confirmam que não há diferenças significativas nos comportamentos com aumento na concentração do HTMA. Estes resultados também confirmam o comportamento previsto na FIG. 5.14, onde valores de pH superiores a 9,0 não promovem aumentos na estabilidades das suspensões de cromito de lantânio, uma vez que após 24 horas de moagem, o pH permaneceu praticamente inalterado ($\text{pH} \cong 9,0$).

TABELA 5.6 - Propriedades reológicas de suspensões contendo 3% em massa de PAA reajustadas com HTMA.

HTMA (%)	Parâmetros do modelo Cross		Ponto de fluidez (curvas log-log) (Pa)	Tixotropia (Pa s^{-1})	Viscosidade a 10 s^{-1} (mPa.s)
	Viscosidade a 0 s^{-1} (mPa.s)	Viscosidade limite (mPa.s)			
1,00	2556,0	4,16	0,13	109,8	253,0
1,25	2415,0	4,29	0,17	101,8	310,4
1,50	3388,0	4,33	0,23	137,4	237,6

5.4.2 Influência da concentração de sólidos no comportamento de fluxo das suspensões

Definidas as condições de preparo das suspensões aquosas de cromito de lantânio dopado com Sr e Co, ou seja, 24 horas de homogeneização em moinho de bolas, com 3% em massa de dispersante (PAA) e 1% em massa de HTMA ($\text{pH} \cong 9,0$), para se conseguir o menor valor de viscosidade, estudou-se o efeito do aumento da concentração de sólidos nas suspensões, pois, no processo de colagem em moldes porosos, é desejada alta concentração de sólidos e o aumento da quantidade de material na suspensão incrementa significativamente a viscosidade do sistema. As curvas de fluxo para as várias concentrações de sólidos, medidas no modo CR são apresentadas na FIG. 5.29.

FIGURA 5.29 - Curvas de fluxo para suspensões homogeneizadas por 24 horas com 3% de PAA e 1% de HTMA em massa com diversas concentrações de sólidos (% em vol), no modo CR.

A medida que se aumenta a concentração de sólidos, são observados um incremento na resistência ao fluxo, como esperado, e também uma diferença entre as curvas de subida e descida. Todas as curvas apresentaram comportamento fluidificante e puderam ser ajustadas ao modelo de Cross. A análise reológica detalhada das curvas de fluxo (FIG. 5.29) é apresentada na TAB. 5.7.

Conforme se observa na TAB. 5.7, os parâmetros reológicos determinados evoluem progressivamente com a concentração de sólidos, como

esperado. Os valores de tixotropia negativos são atribuídos ao limite de erro do equipamento (5%), e apresentam elevados valores, pois as medidas foram obtidas considerando-se toda a extensão estudada (0 a 1000 s⁻¹), porém, os valores apresentaram uma evolução linear.

TABELA 5.7 - Propriedades reológicas de suspensões com diversas concentrações de sólidos, homogeneizadas por 24 horas com 3% de PAA e 1% de HTMA, em massa.

Conc. sólidos (% vol.)	Conc. sólidos (% massa)	Parâmetros do modelo Cross		Ponto de fluidez (curvas log-log) (Pa)	Tixotropia (Pa s ⁻¹)	Viscosidade a 10 s ⁻¹ (mPa.s)
		Viscosidade a 0 s ⁻¹ (mPa.s)	Viscosidade limite (mPa.s)			
8,0	36,1	5008,0	4,99	Indeterminado	-47,7	99,9
10,0	41,9	22600,0	6,92	0,53	-154,5	258,5
13,5	50,4	225400,0	11,93	6,08	-821,3	892,6
15,0	53,4	77450,0	14,86	7,16	-1145,0	1527,0
17,5	58,0	9237,0	22,74	Indeterminado	-2642,0	9269,0

A FIG. 5.30 apresenta a curva de viscosidade limite em função da fração de volume de sólidos, obtidas através do modelo de Cross para suspensões nas condições otimizadas, extraídas das curvas de fluxo medidas no modo CR (FIG. 5.29). Nesta figura observa-se um aumento na viscosidade dinâmica com o aumento na concentração de sólidos, até uma concentração máxima de aproximadamente 22% em volume. Este fato indica que para o LaCrO₃ dopado com Sr e Co, preparado nesta condição, o aumento na concentração de sólidos, até a condição de suspensão, chegou a um valor máximo. Para este material e nestas condições, portanto, a partir da concentração de $\approx 17\%$ vol. a suspensão possui aspecto de uma pasta, com uma viscosidade de ≈ 9000 mPa.s, muito superior ao valor de viscosidade desejado (2000 mPa.s) para conformação em moldes porosos, sendo inadequada para colagem em gesso e conformação de fitas.

A limitação no aumento da concentração de sólidos nas suspensões aquosas de cromito de lantânio dopado com estrôncio e cobalto é atribuída à sua solubilidade em água.

FIGURA 5.30 – Viscosidade limite em função da fração de volume de sólidos em água, obtidas através do modelo de Cross.

5.4.3 Influência das condições de processamento nas densidades a verde das peças conformadas em moldes de gesso

A TAB. 5.8 mostra os valores das densidades a verde, determinadas em mercúrio, de peças conformadas em molde de gesso a partir das suspensões resultantes do estudo realizado.

As densidades relativas a verde das peças coladas, somente com ajuste de PAA encontram-se baixas. Entretanto, são coerentes com a evolução do sistema, onde a medida que a viscosidade vai sendo reduzida, a densidade relativa aumenta.

Como consequência da melhoria na homogeneidade e estabilidade das suspensões preparadas com 1% de HTMA e 2% de PAA, em massa, promovida pela moagem, houve um aumento nos valores de densidade a verde das peças coladas em moldes de gesso. Estes resultados mostram desta forma, a importância desta etapa no processamento do cromito de lantânio.

As densidades a verde das peças coladas em moldes de gesso também evoluem, conforme se aumenta a concentração de sólidos. Entretanto, devido a baixa concentração de sólidos alcançada no meio aquoso com o cromito de lantânio dopado com estrôncio e cobalto, nas condições definidas neste estudo, os valores de densidade relativa a verde também se encontram baixos.

TABELA 5.8 – Densidades a verde de peças conformadas em moldes de gesso.

Condições	Densidade a verde (%)
10%vol. + 1% HTMA (% massa):	
Concentração de PAA (% massa)	
0,0	22,4 ± 0,2
0,5	23,0 ± 0,2
1,0	23,4 ± 0,2
1,5	23,4 ± 0,2
2,0	22,4 ± 0,2
2,5	Não conformada
3,0	Não conformada
3,5	Não conformada
10%vol. + 2% PAA + 1% HTMA:	
Tempo de moagem em moinho de bolas (min)	
0	23,4 ± 0,2
10	23,6 ± 0,2
30	24,1 ± 0,2
60	24,1 ± 0,2
360	26,6 ± 0,2
1440	30,3 ± 0,2
24h moinho de bolas + 1%HTMA + 3% PAA (% massa):	
Concentração de sólidos (% vol - % massa)	
8,0 - 36,1	33,6 ± 0,2
10,0 - 41,9	34,2 ± 0,2
13,5 - 50,4	30,6 ± 0,2
15,0 - 53,4	36,9 ± 0,2
17,5 - 58,0	36,2 ± 0,2

5.5 Colagem de fitas (*tape casting*)

Na técnica de conformação de filmes, a concentração de sólidos necessária deve ser a maior possível, sem comprometer as características de suspensão, pois as adições de plastificantes e aglomerantes promovem um significativo incremento na viscosidade do sistema.

5.5.1 Conformação em meio aquoso

Devido a baixa concentração de sólidos alcançada em meio aquoso, optou-se por substituir o meio dispersor por etanol, na conformação de fitas.

5.5.2 Conformação em etanol

A estabilidade do cromito de lantânio quando em meio etílico foi estudada determinando-se o potencial Zeta em várias concentrações de

dispersante. Os resultados, apresentados na FIG. 5.31, mostram o aumento no valor do potencial ζ com o aumento da concentração de dispersante até 1,0% em massa (em relação a concentração de sólidos), tendendo a um valor constante para maiores adições, não se alterando para maiores concentrações. Os baixos potenciais de estabilidade observados são atribuídos à baixa permissividade elétrica do etanol. Ressaltando, entretanto, que estes valores não devem ser considerados da mesma maneira que resultados obtidos em meio aquoso [31, 188-190].

FIGURA 5.31 - Estabilidade do cromito de lantânio dopado em etanol em diversas concentrações de dispersante (*Hypermer* KD6).

Conforme demonstrado, a melhor condição de estabilidade foi alcançada com a concentração de 1,0% de dispersante. Preparou-se por isso, suspensões nesta condição de estabilidade de forma a se determinar a máxima concentração de sólidos em etanol.

A FIG. 5.32 mostra as curvas de fluxo (tensão de cisalhamento em função da velocidade de cisalhamento) para as suspensões preparadas com diversas concentrações de sólidos. É observado que o aumentando da concentração de sólidos aumenta a resistência ao fluxo. De forma geral, todas as curvas mostraram comportamento fluidificante, com significativa estabilidade. O melhor modelo de ajuste de todas as curvas preparadas em etanol, a exemplo do que ocorreu nas suspensões preparadas em água, foi o modelo matemático de Cross.

A TAB. 5.9, apresenta os pontos de fluidez para as suspensões preparadas com 1,0% de defloculante (*Hypermer* KD6), avaliados após plotagem das curvas, e calculados de acordo com o método duplo logaritmo, obtido das medidas reológicas feitas em modo CS. A representação desta análise é melhor detalhada para a suspensão com concentração de 55% em massa, de sólidos na FIG. 5.33. Neste caso, o ponto de fluidez (σ_0) encontrado foi de 2,0 Pa.

FIGURA 5.32 - Curvas de fluxo para suspensões em etanol, com diversas concentrações de sólidos (% em massa), no modo CR.

As viscosidades dinâmicas com a velocidade de cisalhamento de 10 s^{-1} e as viscosidades limites, resultante do melhor ajuste das curvas (modelo de Cross) também são apresentadas na TAB. 5.9. Em adição, as tixotropias, calculadas pela área existente entre as curvas de subida e descida, são também apresentadas. Os pontos de fluidez, para todas as condições foram baixos, que é uma condição desejável para muitos métodos de processamento coloidal. Os valores de viscosidades nas velocidades 0, 10 s^{-1} e limite, aumentaram com o aumento da concentração de sólidos assim como os valores de tixotropia, conforme esperado.

A existência de ponto de fluidez em suspensões a serem utilizadas em colagem de fitas (*tape casting*) é útil, pois evita que as suspensões fluam por debaixo da lâmina antes do início da operação do equipamento em substrato adequado [165]. Entretanto, como dito anteriormente, estes valores não são reais

e são altamente dependentes das condições de medida e somente podem ser comparados se determinados nas mesmas condições [187].

TABELA 5.9 - Propriedades reológicas de suspensões de cromito de lantânio dopado preparadas em etanol, com diversas concentrações de sólidos.

Conc. sólidos (% vol.)	Conc. sólidos (% massa)	Parâmetros do modelo Cross		Ponto de fluidez (curvas log-log) (Pa)	Tixotropia (Pa s^{-1})	Viscosidade a 10 s^{-1} (mPa.s)
		Viscosidade a 0 s^{-1} (mPa.s)	Viscosidade limite (mPa.s)			
7,5	40,0	32,8	4,68	Indeterminado	135,7	35,3
10,8	50,0	1839,0	5,03	1,00	347,7	356,3
12,9	55,0	6348,0	7,31	2,00	665,1	685,0
13,9	57,0	16130,0	8,35	1,80	372,3	1327,0

FIGURA 5.33 - Ponto de fluidez da suspensão com 55% de concentração de sólidos, determinados pelas medidas feitas em modo CS.

As curvas de viscosidade para todas as suspensões são apresentadas na FIG. 5.34, onde se observa o aumento na resistência ao fluxo promovido pela maior quantidade de partículas no sistema. Este comportamento é similar ao observado em suspensões de alumina com diferentes conteúdos de sólidos [191].

A concentração máxima de sólidos, determinada tendo como base os valores de viscosidade limite, obtidos através do modelo de Cross, é apresentada na FIG. 5.35. A partir da concentração de 13,9 %vol. (57 % em massa) de sólidos, a suspensão apresentou um aspecto bastante viscoso, inadequado para o processo de colagem de fitas, uma vez que há um significativo aumento nos

valores de viscosidade do sistema quando a ele são adicionados os plastificantes e os aglomerantes [164, 165]. Desta forma, para o estudo de colagem das fitas, escolheu-se a suspensão com 55% de concentração de sólidos, em massa.

FIGURA 5.34 - Curvas de viscosidade para suspensões com diversas concentrações de sólidos.

FIGURA 5.35 - Viscosidade limite em função da fração de volume de sólidos em etanol, obtidas através do modelo de Cross.

5.5.2.1 Efeito do ligante e do plastificante no comportamento de fluxo das suspensões

Considerando as condições descritas acima, o efeito do sistema ligante (SL), no comportamento reológico, foi estudado. Variou-se a concentração total A+P sendo (A, aglomerantes e P, plastificantes) entre 10 e 15% em massa, em relação a quantidade de suspensão produzida, mantendo-se a relação A/P, constante, em 1:1. A FIG. 5.36 mostra as curvas de fluxo medidas a partir das suspensões preparadas em etanol, com 1% de dispersante e diferentes concentrações do SL. Observa-se que ocorre um aumento na viscosidade com o aumento de A+P, adicionado e, acompanhando o mesmo comportamento, também ocorre um aumento nos pontos de fluidez. Estas curvas ajustaram-se adequadamente ao modelo de plástico de Bingham.

FIGURA 5.36 - Efeito do conteúdo de sistema ligante (SL) no comportamento reológico - curvas de fluxo no modo CR.

Quando o sistema ligante é adicionado, à concentração relativa A/P proporciona efeitos significativos nas características das fitas conformadas, em verde, uma vez que os plastificantes conferem às mesmas flexibilidade, diminuindo a temperatura de transição, T_g , do aglomerante, pela redução das forças de Van der Waals entre suas moléculas [179]. Desta forma, para um conteúdo otimizado de 15% (A+P), diferentes relações entre aglomerantes e plastificantes foram estudadas.

A FIG. 5.37 mostra as curvas de fluxo das suspensões contendo relações A/P entre 0,5 e 2,0 medidas em modo CR. Observa-se que a viscosidade aumenta com o incremento da relação A/P , conforme esperado. Em altas relações A/P a viscosidade é muito alta promovendo uma forte aglomeração a qual dificulta a conformação das fitas e, desta maneira, adições do SL com altas relações A/P devem ser evitadas [179]. O comportamento frente ao fluxo é sempre linear com significativo ponto de fluidez e, como dito antes, pode ser ajustado pelo modelo plástico de Bingham. Entretanto, os pontos de fluidez, necessitaram serem melhores determinados e desta forma, as medidas feitas no modo CS foram utilizadas. A análise completa das suspensões em função das diversas condições do SL é apresentada na TAB. 5.10.

FIGURA 5.37 - Curvas de fluxo em função da variação entre aglomerante/plastificante (A/P), modo de ensaio CR.

Na TAB. 5.10, observa-se que na medida em que a concentração do SL aumenta, mantendo-se constante a relação $A/P=1$, há um aumento no valor do ponto de fluidez quando determinado no modo CS, ao contrário do valor obtido pelo ajuste das curvas pelo modelo de Bingham, onde, possivelmente pela inclinação da curva de fluxo obtida no modo CR, verifica-se um comportamento inverso, ou seja, para uma maior concentração do SL, menor foi o ponto de fluidez. Os valores de tixotropia determinados apresentam-se elevados, diferentemente do que se observou nas curvas de fluxo (FIG. 5.37), porém este

comportamento já foi esclarecido em análises anteriores. Aumentos na concentração do SL contribuíram para o aumento da estabilidade do sistema.

Na mesma tabela, para diferentes relações A/P, mantida a concentração do SL = 15%, em relação a massa de suspensão produzida, observa-se que os pontos de fluidez determinados nos modos CS e pelo ajuste da curva pelo modelo de Bingham, aumentam com o aumento da relação A/P. O aumento na viscosidade do sistema acompanha da mesma maneira o aumento na relação A/P.

TABELA 5.10 - Principais características reológicas das suspensões com diferentes conteúdos de sistema ligante e diferentes relações aglomerante/plastificante.

Relação aglomerante/plastificante constante=1				
Conteúdo SL (%)	Parâmetros de Bingham		Ponto de fluidez (curvas log-log) (Pa)	Tixotropia (Pa s^{-1})
	Ponto de fluidez (Pa)	Viscosidade limite (mPa.s)		
10	21,21	357,0	2,03	3223,0
15	16,71	1045,0	2,62	1090,0
Conteúdo do sistema ligante constante=15%, em massa				
Relação A/P	Parâmetros de Bingham		Ponto de fluidez (curvas log-log) (Pa)	Tixotropia (Pa s^{-1})
	Ponto de fluidez (Pa)	Viscosidade limite (mPa.s)		
0,5	14,62	254,0	1,28	3130,0
1	16,71	1045,0	2,62	1090,0
2	30,13	3411,0	3,37	4406,0

5.5.2.2 Efeito das variáveis de colagem

A velocidade de colagem em fita é um importante parâmetro de processo por afetar diretamente a espessura do produto conformado. A velocidade foi variada de 2,5 e 5 cm s^{-1} , utilizado-se a altura entre a lâmina e o substrato (*gap*) de 0,2 a 1,0 mm. Todas as suspensões produzidas foram conformadas sob as diversas condições deste estudo.

As condições reológicas operacionais para conformação das fitas para todas as suspensões produzidas, considerando as aberturas de 200 a 1000 μm , as velocidades de colagem de 2,5 e 5 cm s^{-1} , e o aspecto das fitas conformadas e secas ao ar, são apresentadas na TAB. 5.11. A sequência apresentada nesta tabela é cronológica, de acordo com os resultados obtidos.

O fluxo das suspensões varia de acordo com as condições de colagem quando estas passam sob as lâminas. Desta forma, tanto a espessura como a

TABELA 5.11 - Características das diferentes condições reológicas operacionais.

Conteúdo do SL (%)	Relação A/P	Altura lamina (μm)	Velocidade de colagem (cm s^{-1})	Velocidade de cisalhamento (s^{-1})	Viscosidade na velocidade de cisalhamento (mPa.s)	Espessura da fita a verde (μm)	Obs.
10	1	200	2,5	125	545	100	Forte adesão ao substrato
10	1	200	5	250	470	80	Forte adesão ao substrato
10	1	400	2,5	63	676	130	Forte adesão ao substrato
10	1	400	5	125	545	120	Forte adesão ao substrato
10	1	600	2,5	42	787	240	Adesão ao substrato
10	1	800	2,5	31	979	250	Trinca superficial
10	1	1000	2,5	25	1074	330	Trinca superficial
10	1	1000	5	50	734	320	Trinca superficial
15	0,5	600	2,5	42	485	240	Adesão ao substrato e trinca superficial
15	0,5	800	2,5	31	613	240	Trinca superficial
15	1	600	2,5	42	1425	160	Adesão ao substrato e trinca superficial
15	1	800	2,5	31	1516	230	-
15	2	800	2,5	31	4467	230	-

densidade a verde podem ser alteradas devido a movimentação das suspensões em função da variação das velocidades de cisalhamento. Este fato irá influenciar diretamente o comportamento de fluxo da suspensão e, portanto, o empacotamento das partículas. A velocidade de colagem afetou a espessura das fitas conformadas, a verde. Neste estudo, a espessura diminui com o aumento da velocidade de colagem. Maiores velocidades de colagem produziram menores espessuras, sendo provavelmente devido a menor viscosidade das suspensões passando através das lâminas nestas condições onde há uma alta velocidade de cisalhamento. As velocidades de cisalhamento (apresentadas na TAB. 5.11 foram calculadas considerando-se as velocidades de deslocamento do carrinho (v_0) (2,5 e 5,0 cm s⁻¹) e as aberturas da lâmina (d) em cada condição, de acordo com a equação 5.1. Os valores das viscosidades correspondentes em cada situação foram extraídos das curvas de fluxo (FIG. 5.36 e FIG. 5.37) nas respectivas velocidades de cisalhamento calculadas.

$$\dot{\gamma} = \frac{v_0}{d} \quad (5.1)$$

Mantendo-se constantes a velocidade de colagem (2,5 cm s⁻¹) e o conteúdo do SL (10%), estudou-se a influência da altura da lâmina no comportamento de conformação por colagem em fita visando a obtenção de fitas íntegras. Variou-se a altura da lâmina entre 200 e 1000 µm. A espessura do filme conformado, após a secagem, obviamente aumentou com o aumento do *gap*.

O calculo da relação entre a espessura resultante e a abertura fixada, apresentou para todas as condições de abertura analisadas um valor constante e igual a 0,37± 0,06. Isto significa que a espessura se mantém proporcional à altura imposta da lâmina, ou seja, independentemente da altura da lâmina fixada, a espessura da fita conformada e seca, sempre será 37% da altura. Entretanto, as fitas com espessura mais fina mostraram grande tendência de aderir ao substrato enquanto maiores aberturas tendem a promover trincas. A presença das trincas superficiais é atribuída a baixa concentração de sólidos, pois a rápida volatilização do solvente utilizado não permite um adequado empacotamento das partículas gerando defeitos que no processo de secagem são propagados.

Na TAB. 5.11 se vê ainda que a espessura da fita a verde praticamente não varia com o aumento da relação A/P. As fitas conformadas com concentração do SL de 15% em massa, nas relações (A/P) de 1,0 e 2,0 não apresentaram defeitos na superfície. O aspecto das fitas conformadas é apresentado na FIG. 5.38, onde a largura para todas as fitas foi de 10 cm.

Baseado nos resultados obtidos neste estudo para o processo de colagem, a melhor condição para se obter fitas com largura de 10 cm foi com a altura de lâmina em 800 μm , a uma velocidade de deslocamento do carro de 2,5 cm s^{-1} , concentração de 15% do SL, em massa, na proporção A/P de 1 ou 2.

Desta maneira, as fitas conformadas nestas condições foram consideradas na continuidade do estudo.

FIGURA 5.38 - Filme de LaCrO_3 colado em substrato pela técnica de *tape casting*.

Os valores das densidades dos melhores produtos foram determinados de maneira geométrica, a partir de quadrados com 2,0 cm de lado extraídos das fitas secas.

As densidades das fitas a verde conformadas a partir de suspensões contendo 15% de SL, com relações A/P de 1,0 e 2,0 foram 2,0 e 2,1 g cm⁻³ respectivamente.

A FIG. 5.39 mostra as micrografias da superfície superior de amostras secas ao ar obtidas a partir das melhores fitas conformadas. Observa-se nestas figuras, uma distribuição de partículas (aglomerados) homogênea e uniforme ao longo da superfície. As micrografias correspondentes à superfície inferior, ou seja, das superfícies em contato com o substrato, são mostradas na FIG. 5.40. Há algumas diferenças significativas entre estas micrografias e as correspondentes superfícies superiores das fitas. As regiões mais escuras que podem ser observadas nas superfícies inferiores das duas fitas são atribuídas ao processo de secagem. O processo de secagem é constituído de duas etapas [192-194]. A primeira é controlada pela migração capilar do solvente, e a segunda é controlada pela difusão através da parte solidificada da fita com o decréscimo da velocidade de secagem. No caso de meios orgânicos, inúmeros autores [192-195] mostraram que o primeiro estágio é muito curto. Neste estágio, as partículas se aproximam umas das outras, a viscosidade da fase líquida é suficientemente baixa para permitir o rearranjo das partículas, impedindo que tensões internas e retrações ocorram perpendicularmente ao plano de colagem e, portanto distribuindo a eliminação do solvente. Entretanto, como a evaporação continua, a fase líquida torna-se rica em sistema ligante, aumentando a viscosidade e mudando o fluxo entre partícula-partícula poro modificando a velocidade de evaporação. Assim, o menisco líquido/vapor penetra na fita porque a superfície superior da fita a verde está solidificada e o processo de secagem desloca o estágio de difusão do solvente. O qual é menor do que velocidade na primeira etapa aumentando o tempo total de secagem.

Durante a segunda etapa de secagem, tensões internas podem ocorrer as quais podem levar a formação de trincas nas fitas a verde. As tensões geradas são devidas a dois fenômenos opostos: um é a tendência de aumentar o nível de tensão devido a retração volumétrica e o outro a tendência de reduzir o nível de tensão devido a relaxação da fase polimérica, A presença dessas tensões deve-se a força de aderência entre a fita conformada e o substrato e a retração que só pode ocorrer perpendicularmente, ao longo de toda a espessura da fita [179].

FIGURA 5.39 - Superfície superior das fitas secas (SL de 15%), e relação A/P = 2,0 (a) e igual 1,0 (b) (micrografia, MEV).

FIGURA 5.40 - Superfície inferior das fitas secas (SL de 15%), e relação A/P = 2,0 (a) e igual 1,0 (b) (micrografia, MEV).

5.6 Análise da decomposição em função da temperatura

A eliminação dos aditivos orgânicos inerentes ao processamento coloidal das suspensões é importante para evitar que se formem defeitos pela eliminação rápida dos mesmos durante os tratamentos térmicos de sinterização.

5.6.1 Pós sintetizados

Em uma primeira etapa estudou-se o comportamento do cromito de lantânio dopado com estrôncio e cobalto com o aumento da temperatura. A FIG. 5.41 apresenta os resultados das análises térmicas (ATD/TG) realizadas a partir de amostras de cromito de lantânio sintetizado neste estudo. Observa-se uma perda de massa total de aproximadamente 4,5%. As perdas ocorridas nesta análise foram associadas à decomposição de uréia residual e possivelmente à água adsorvida quimicamente, até $\cong 280^{\circ}\text{C}$, à liberação de gases NO_x e a oxidação dos produtos orgânicos residuais, entre 400 e 500°C , a uma possível decomposição da fase LaCrO_4 em 700°C , uma provável perda de massa

relacionado à eliminação de oxigênio, e à oxidação e volatilização de elementos presentes no LaCrO_3 e nas fases secundárias identificadas, nas temperaturas acima de 1000°C . Todas as perdas de massa foram associadas a fenômenos físico-químicos, identificadas com os respectivos picos, os quais foram detalhadamente explicados em trabalho previamente publicado [196].

FIGURA 5.41 - Análise ATD/TG em pó de LaCrO_3 dopado com Sr e Co, como obtido.

De forma a completar a análise térmica, o conteúdo de nitrogênio e carbono foram determinados em amostras do pó sintetizado, e apresentaram 0,8% e 0,3% em massa, respectivamente. Por estes resultados conclui-se que a síntese de reação por combustão, utilizada neste estudo, foi eficiente na produção do cromito de lantânio dopado com estrôncio e cobalto.

5.6.2 Fitas conformadas

A temperatura para eliminar os aditivos orgânicos adicionados no processo de conformação das fitas (SL), foi determinada para todas as composições estudadas.

A FIG.5.42 apresenta a relação entre a perda de massa em função da temperatura, determinada por ATG. Observa-se que a perda de massa inicia com o aumento da temperatura e que a partir de 200°C ocorre de forma mais significativa estabilizando em torno da temperatura de 400°C . Todas as amostras

foram submetidas ao tratamento térmico na temperatura de 450°C antes do início da sinterização.

FIGURA 5.42 - Análise termogravimétrica das fitas conformadas, nas diversas condições do sistema ligante estudadas.

5.7 Comportamento térmico de dilatometria e sinterização

As peças de cromito de lantânio dopado com estrôncio e cobalto conformadas neste estudo foram submetidas às análises dilatométrica e sinterização para se obter os produtos finais.

5.7.1 Estudo da influencia da atmosfera de sinterização

As atmosferas de sinterização podem promover mudanças na composição do material (oxidação e volatilização) e também alterar os mecanismos de sinterização e densificação. Sua compreensão permite aperfeiçoar os processos envolvidos para se obter produtos íntegros, livres de defeitos.

5.7.1.1 Dilatometria em atmosfera inerte

A curva dilatométrica, obtida utilizando atmosfera inerte de argônio, é apresentada na FIG. 5.43 onde se observa que o início da retração ocorre em torno da temperatura de $\cong 1250^{\circ}\text{C}$. A partir desta temperatura se inicia o processo de retração do material, atingindo a máxima velocidade no ponto de mínimo $d(dL/L_0)/dT$, na temperatura de $\cong 1350^{\circ}\text{C}$. A curva que corresponde à derivada da

retração relativa com a temperatura é sensível a qualquer alteração física envolvendo os mecanismos de sinterização, bem como às possíveis mudanças estruturais durante o processo de sinterização/densificação. Desta forma, o fato de se observar apenas um pico durante esta análise, em torno de 1350°C, indica que a sinterização do cromito de lantânio dopado em atmosfera de argônio ocorre com predominância de um único mecanismo de sinterização, possivelmente de difusão em estado sólido e refere-se somente ao seu processo de retração. Até a temperatura de 1600°C, máxima utilizada neste ensaio, o cromito de lantânio dopado com estrôncio e cobalto continua a sua retração. A amostra de cromito de lantânio dopado foi mantida na temperatura máxima de 1600°C durante 2 horas tendo se verificado que após este tempo, os valores de retração não se alteraram (FIG. 5.44). Utilizando as condições deste ensaio, ou seja, temperatura de 1600°C por um período de 2 horas, a densidade relativa final foi de 95,5%, portanto adequado para utilização como interconector em *HTSOFC*.

FIGURA 5.43 - Análise dilatométrica do cromito de lantânio dopado em atmosfera de argônio.

A FIG. 5.45 mostra o digratograma obtido a partir de amostra sujeita ao ensaio de dilatometria (sinterizada). Observa-se, conforme esperado, o predomínio da fase, LaCrO_3 , e portanto a reação é completa, identificada como possuindo estrutura romboédrica (PDF 25-1060).

FIGURA 5.44 - Análise dilatométrica do cromito de lantânio dopado em atmosfera de argônio, durante patamar de sinterização.

A análise microestrutural da amostra após sinterização, polimento e ataque térmico em atmosfera de argônio, é apresentada na FIG. 5.46. Observa-se somente a presença de uma fase, LaCrO_3 , sem distinção entre os grãos, ou seja, sem a presença de contornos de grãos, mas com alguma porosidade, remanescente, compatível com a densidade relativa determinada ($\cong 95\%$).

FIGURA 5.45 - Difratoograma de Raios X após dilatometria em atmosfera de argônio a 1600°C por 2 h.

FIGURA 5.46 - Micrografia (MEV) de uma amostra de cromito de lantânio dopado com estrôncio e cobalto sinterizado em atmosfera de argônio a 1600°C/2 h (superfície polida e termicamente atacada).

5.7.1.2 Dilatometria em atmosfera de ar

A FIG. 5.47 ilustra os resultados obtidos no ensaio de dilatometria em atmosfera de ar. Observa-se que o início da retração ocorre em torno da temperatura de $\cong 800^{\circ}\text{C}$ atingindo a máxima velocidade no ponto de mínimo $d(dL/L_0)/dT$, na temperatura de $\cong 1000^{\circ}\text{C}$ e é atribuída ao início da fusão da fase SrCrO_4 , que favorece o processo de sinterização via líquido transiente. O segundo estágio da sinterização inicia-se em 1050°C e alcança a máxima velocidade (ponto de mínimo $d(dL/L_0)/dT$) em $\cong 1250^{\circ}\text{C}$ sendo associada com a incorporação da fase líquida SrCrO_4 pela fusão incongruente com o Cr_2O_3 , descrito nos diagramas de equilíbrio $\text{SrO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ [197]. O terceiro estágio de sinterização acompanha um pico com ponto máximo de velocidade em aproximadamente 1380°C e está associado a transição cristalográfica do cromito de lantânio de ortorrômbica à romboédrica, a qual promove uma redução nos parâmetros estruturais. O quarto estágio está associado somente com o processo de retração e de densificação. Até a temperatura de 1600°C , o cromito de lantânio continua a sua retração e após ser mantida a temperatura máxima de 1600°C durante 2 horas, os valores de retração não se alteraram (FIG. 5.48). A amostra após ensaio ou sinterização no próprio dilatômetro ao ar apresentou densidade relativa teórica de 97,4%, também adequada para utilização como interconector em *HTSOFC*.

A identificação da ocorrência dos quatro picos observados na FIG. 5.47, é revelada pelo difratograma da FIG. 5.49. As amostras foram tratadas nas temperaturas de 1040, 1290, 1420 e 1600°C mantendo-se as mesmas condições

dos ensaios de dilatométrie, favorecendo os mecanismos de formação/modificação estrutural. A taxa de aquecimento utilizada em todos os tratamentos foi de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sem patamar e com igual taxa de resfriamento.

FIGURA 5.47 - Análise dilatométrica feita ao ar.

FIGURA 5.48 - Análise dilatométrica feita ao ar, durante patamar de sinterização.

A 1040°C foi identificado, além dos picos referente a fase LaCrO_3 ortorrômbica (PDF 71-1231) a fase cromato de estrôncio, SrCrO_4 , (PDF 35-743). Em 1290°C é observado somente picos referentes a fase cromito de lantânio ortorrômbica (PDF 71-1231) indicando que após o pico a $\approx 1250^{\circ}\text{C}$, a fase SrCrO_4 realmente passou ao estado líquido e foi incorporada na estrutura matriz (fase líquida transiente). Na temperatura de 1420°C , são observados somente picos da

fase LaCrO_3 , indexadas como romboédrica (PDF 25-1060), mostrando que nesta temperatura, há uma mudança na estrutura cristalina do cromito de lantânio dopado com estrôncio e cobalto. O último pico está associado com o processo de retração e de densificação pois não são observados picos diferentes dos indicados a 1420°C .

Após 2 horas de patamar a 1600°C não foram observadas alterações. Entretanto, há em praticamente todos os difratogramas, um pico de baixa intensidade ($\approx 36^\circ$), indexado como sendo a fase CoCr_2O_4 (PDF 80-1668) do sistema cúbico. Esta fase, que praticamente não se alterou nas diversas temperaturas, foi identificada como um espinélio refratário [198] estável, não se alterando mesmo após tratamento térmico de sinterização. A indexação detalhada desta fase a partir de uma amostra tratada a 1600°C é mostrada na FIG. 5.50.

FIGURA 5.49 - Difratogramas de Raios X após tratamento térmico ao ar a diversas temperaturas.

A micrografia da pastilha sinterizada, polida e atacada termicamente, é apresentada na FIGURA 5.51. A presença de duas fases bem definidas identificadas por análises de EDS é observada (FIG. 5.52). Foram identificados grãos da fase matriz (LaCrO_3) que, diferentemente da amostra sinterizada com atmosfera de argônio, apresenta nítidos contornos de grão, e uma segunda fase, de formato acicular, que corresponde a fase SrCrO_4 . A presença desta fase secundária foi atribuída à reprecipitação do estrôncio após o tratamento térmico (1500°C) para ataque da superfície e revelação dos grãos. Isto mostra que, em

elevadas temperaturas, após ciclos térmicos, há certa instabilidade do material. Visto que foi verificada nas amostras apenas tratadas termicamente a 1600°C, através das análises de DRX, a ausência da fase cromato de estrôncio (FIG. 5.50). Ainda nesta micrografia, pode-se observar alguma porosidade, indicativa de densidade obtida após a sinterização ($\cong 97\%$).

FIGURA 5.50 - Difratoograma de Raios X após tratamento térmico a 1600°C ao ar.

FIGURA 5.51 - Micrografia (MEV) de uma amostra de cromito de lantânio dopado com estrôncio e cobalto sinterizado ao ar a 1600°C/2 h (superfície polida e termicamente atacada).

A análise quantitativa obtida por EDS é apresentada na FIG. 5.52 e na TAB. 5.12. Observa-se nesta tabela que, para ambas as fases presentes, não são consideradas as porcentagens referentes a massa do elemento O. A análise referente a fase matriz (grão), confirma ser a composição (LaSrCrO_3). A semelhança que há entre os raios atômicos do Cr e do Co faz com que, no EDS, somente seja observado o cromo. A fase de forma acicular pode ser atribuída a

composição SrCrO_4 , devido a proporção mássica existente entre o Sr e o Cr. Entretanto, devido ao tamanho do feixe incidente do equipamento, parte da fase matriz é analisada conjuntamente e, assim, aparece nos resultados o elemento La.

FIGURA 5.52 - Análise EDS da amostra sinterizada, polida e tratada termicamente ao ar: (a) matriz, LaCrO_3 e (b) agulha, SrCrO_4 .

TABELA 5.12 – Análise quantitativa, obtidas por EDS, das fases observadas na FIG. 5.49.

Fase observada	Elemento	% (em massa)
Matriz (grão)	La	62,52
	Sr	11,17
	Cr (Co)	26,31
Agulha	La	61,05
	Sr	25,17
	Cr (Co)	13,78

5.7.2 Sinterização das peças conformadas em moldes de gesso

As densidades relativas das peças conformadas em moldes de gesso, com diferentes conteúdos de sólido, sinterizadas a $1600^\circ\text{C}/4\text{h}$ são apresentadas na TAB. 5.13. Observa-se que todas as peças coladas apresentam-se bastante densas, com valores acima de 98%.

Desta maneira, o processo de conformação em moldes porosos (*slip casting*) proporciona, após a sinterização, peças adequadas para utilização do cromito de lantânio dopado com estrôncio e cobalto como interconector. O parâmetro densidade é importante nos interconectores das *HTSOFCs* uma vez

que estes componentes necessitam ser densos para evitar a mistura dos gases reagentes, o hidrogênio e o oxigênio, durante a operação da célula a combustível.

TABELA 5.13 - Densidade relativa das peças conformadas em moldes de gesso, sinterizadas ao ar a 1600°C por 4h.

Concentração de sólidos (% massa)	Concentração de sólidos (% vol.)	Densidade relativa (% D _t)
36,1	8,0	98,8 ± 0,3
41,9	10,0	98,5 ± 0,3
50,4	13,5	98,8 ± 0,3
53,4	15,0	98,9 ± 0,3
58,0	17,5	98,5 ± 0,3

5.7.3 Sinterização das fitas conformadas

As fitas de cromito de lantânio dopado com estrôncio e cobalto coladas que não apresentaram defeitos e que puderam ser cortadas mantendo-se íntegras - conformadas com altura da lâmina em 800 µm, com velocidade de deslocamento do carro de 2,5 cm s⁻¹, concentração do SL de 15% em massa, com proporção A/P de 1 e 2 - foram sinterizadas a 1600°C/4h.

As superfícies de fratura para ambas as amostras são apresentadas na FIG. 5.53. As microestruturas mostram uma distribuição de grãos homogênea com aspecto de fratura intergranular e alguma porosidade, refletindo a densidade relativa de 94% para ambas as amostras. Estes valores estão dentro das especificações para as placas interconectoras do cromito de lantânio dopado com estrôncio e cobalto em *HTSOFC* [5, 199, 200].

FIGURA 5.53 – Superfícies de fratura das fitas sinterizadas, preparadas com 15% do SL: (a) relação A/P=2,0 e, (b) relação A/P=1,0.

5.7.4 Determinação do coeficiente de expansão térmica

Com base nas análises dilatométricas, foi possível se obter os coeficientes de expansão térmica (CET) para o cromito de lantânio dopado com estrôncio e cobalto, sinterizado. As análises foram realizadas ao ar e em atmosfera inerte de argônio até a temperatura de 1600°C, e são apresentadas na FIG. 5.54. Trata-se das curvas de resfriamento das análises dilatométricas apresentadas nas FIG. 5.43 e FIG. 5.47. Observa-se neste gráfico que o comportamento do LaCrO_3 em ar é diferente do obtido em atmosfera inerte (argônio). O intervalo de temperatura considerado para o cálculo do CET (TAB. 5.14) foi de 250 a 1000°C, que é a temperatura geralmente considerada para operação da *HTSOFC*. Quando em atmosfera de argônio o cromito de lantânio apresentou um valor de coeficiente de dilatação inferior ao registrado quando o ar foi utilizado. A diferença nos valores do CET, entre as distintas atmosferas, está diretamente relacionada com a perda de oxigênio da estrutura perovskita, em atmosfera oxidante. Para que ocorra a compensação de cargas do material, mantendo a eletroneutralidade, há redução do Cr^{4+} a Cr^{3+} , que acarreta em uma diminuição no retículo cristalino da perovskita [201].

FIGURA 5.54 – Análise dilatométrica no intervalo entre 250 e 1600 °C.

Os valores de CET são superiores aos de referência nas *HTSOFC*, que é de $10,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, da zircônia estabilizada com 8% de ítria (8YSZ). Uma das soluções para minimizar esta diferença é a produção de estruturas multicamadas

com composições intermediárias ou até mesmo produzir peças com gradiente de composição.

TABELA 5.14 - Valores do coeficiente de expansão térmica (CET), no intervalo de temperatura entre 250 e 1000°C, em ar.

Atmosfera	Valores de CET (*10 ⁻⁶ °C ⁻¹)
	250 - 1000 °C
Ar	14,8
Argônio	12,6

6 CONCLUSÕES

É possível utilizar procedimentos de processamento coloidal para o cromito de lantânio dopado com Sr e Co ($\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{Cr}_{0,92}\text{Co}_{0,08}\text{O}_3$), sintetizado por reação de combustão, para obtenção de peças por colagem em moldes porosos ou fitas finas, considerando alguns comportamentos observados neste estudo, apresentados a seguir.

Suspensões aquosas de cromito de lantânio são estáveis em condições de $\text{pH} < 7$, sendo a maior estabilidade em $\text{pH} = 3$ (potencial $\zeta \cong 45 \text{ mV}$). Em meio alcalino ($\text{pH} > 7$) a estabilidade do LaCrO_3 dopado é conseguido com o uso de polieletrólito aniônico, neste caso o poliácrlato de amônio (PAA), que modifica a superfície das partículas elevando o potencial de carga de interação com o meio a valores da ordem de 50 mV em condições de $\text{pH} > 9$.

O cromito de lantânio é atacado superficialmente em meio aquoso, para todo o intervalo de pH estudado (2-12). Este ataque é menor quando em meio alcalino onde a presença do cromo em suspensão é predominante. Este comportamento, até o momento, não foi registrado na literatura consultada.

Nas condições ótimas de preparo de suspensões aquosas, ou seja: 24 h em moinho de bolas, 1% de hidróxido de tetra metil amônio, 3% PAA com máxima concentração de sólidos de 15% em volume (53,4% em massa) foi possível obter suspensões que apresentaram o comportamento fluidificante proposto por Cross, com viscosidade de 1527 mPa.s na velocidade de 10 s^{-1} , aptas para colagem em moldes porosos. Obtiveram-se densidades a verde de 36,9% e após sinterização a $1600^\circ\text{C}/4 \text{ h}$ de 98,9% D_t . Este valor de densidade está de acordo com as especificações para uso como interconectores para as células a combustível de óxido sólido, de alta temperatura (*HTSOFC*)

Suspensões de cromito de lantânio em meio de etanol apresentaram-se mais estáveis quando comparadas com as preparadas em meio aquoso. As condições de estabilidade foram obtidas com concentração de 1% de *Hypermer KD6*, em massa, que proporciona um potencial Zeta constante de 10 mV.

As condições otimizadas de preparação das suspensões (1% de dispersante, concentração de sólidos de 55% em massa (12,9% em volume), tempo de homogeneização/moagem de 24 h) promoveram valores de viscosidade de 685 mPa.s comportando-se de acordo com o modelo de Cross.

A suspensão com composição ideal do sistema ligante (15% em massa com a relação aglomerante/plastificante nas proporções de 1 e 2) apresentaram comportamento descrito por Bingham, com pontos de fluidez de 2,6 e 3,4 Pa, respectivamente, e permitiram a obtenção de fitas finas (230 μm), com densidades a verde, respectivas, de 30 e 32%, quando coladas com uma velocidade de 2,5 cm s^{-1} e altura da lamina de 800 μm . As fitas sinterizadas a 1600°C/4h apresentaram densidades de 94%, valor adequado para uso em *HTSOFC*

Este trabalho contribui para uma melhor compreensão do comportamento do cromito de lantânio, material sintético de grande potencial como ponte da transmissão de energia elétrica um material metálico e um material cerâmico.

7 SUGESTÕES PARA ATIVIDADES FUTURAS

Produzir novas composições de cromito de lantânio, a fim de se ajustar parâmetros como condutividade elétrica e expansão térmica, viabilizando o emprego como interconectores.

Utilizando-se dos parâmetros reológicos obtidos neste trabalho, estudar as interações das suspensões de cromito de lantânio na deposição sobre os outros componentes das *HTSOFC*.

Viabilizar a produção de peças de cromito de lantânio com gradiente funcional, a fim de se minimizar problemas de interfaces com os outros componentes das *HTSOFC*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] APPLEBY, A. J.; FOULKES, F. R. **Fuel Cell Handbook**. Krieger Pub Co, 1992.
- [2] INC., E. G. T. S. **Fuel Cells: A Handbook**. 7 ed. Morgantown: Business/Technology Books, 2004.
- [3] WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Quim. Nova**, v. 23, p. 538-546, 2000.
- [4] HROVAT, M.; BERNIK, S.; HOLC, J.; KUSCER, D.; KOLAR, D. Preliminary data on solid solubility between LaCrO_3 and LaFeO_3 or LaMnO_3 . **J. Mater. Sci. Lett.**, v. 16, p. 143-146, 1997.
- [5] MINH, N. Q. Ceramic fuel cells. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 7, 6, p. 563-588, 1993.
- [6] PUDMICH, G.; BOUKAMP, B. A.; GONZALEZ-CUENCA, M.; JUNGEN, W.; ZIPPRICH, W.; TIETZ, F. Chromite/titanate based perovskites for application as anodes in solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, v. 135, p. 433-438, 2000.
- [7] SAUVET, A.; GUINET, J.; FOULETIER, J. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_3$ (LSCRu) as a new anode material for SOFC using natural gas. **Ionics**, v. 5, p. 150-155, 1999.
- [8] SAUVET, A.; FOULETIER, J.; GAILLARD, F.; PRIMET, M. Surface Properties and physicochemical characterizations of a new type of anode material, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$, for a solid oxide fuel cell under methane at intermediate temperature. **J. Catal.**, v. 209, p. 25-34, 2002.
- [9] SFEIR, J.; BUFFAT, P. A.; MÖCKLI, P.; XANTHOPOULOS, N.; VASQUEZ, R.; JOERG MATHIEU, H.; VAN HERLE, J.; RAVINDRANATHAN THAMPI, K. Lanthanum Chromite Based Catalysts for Oxidation of Methane Directly on SOFC Anodes. **J. Catal.**, v. 202, p. 229-244, 2001.
- [10] VERNOUX, P. Lanthanum chromite as an anode material for solid oxide fuel cells. **Ionics**, v. 3, p. 270-276, 1997.
- [11] VERNOUX, P.; DJURADO, E.; GUILLODO, M. Catalytic and electrochemical properties of doped lanthanum chromites as new anode materials for solid oxide fuel cells. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 84, p. 2289-2295, 2001.
- [12] SFEIR, J. LaCrO_3 -based anodes: stability considerations. **J. Power Sources**, v. 118, p. 276-285, 2003.
- [13] MINH, N. Q.; TAKAHASHI, T. **Science and Technology of Ceramic Fuel Cells**. Amsterdam, Netherlands: Elsevier Science & Technology, 1995.
- [14] FREI, J.; KROSCWITZ, R.; VOISARD, C. Application of ferritic steels as SOFC interconnects under real conditions. SOLID OXIDE FUEL CELLS IX (SOFC IX) - INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY. **Proceedings...** Quebec: Electrochemical Society, 2005.
- [15] BADWAL, S. P. S. Stability of solid oxide fuel cell components **Solid State Ionics**, v. 143, p. 39-46, 2001.

- [16] ZHU, W. Z.; DEEVI, S. C. Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells. **Mater. Sci. Eng. A**, v. 348, p. 227-243, 2003.
- [17] MINH, N. Q. Solid oxide fuel cell technology - features and applications. **Solid State Ionics**, v.174, p. 271-277, 2004.
- [18] FERGUS, J. W. Lanthanum chromite-based materials for solid oxide fuel cell interconnects. **Solid State Ionics**, v. 171, p. 1-15, 2004.
- [19] VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A. **Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications**. John Wiley & Sons, LTD, 2003.
- [20] GOBICHON, A. E.; AUFRÉDIE, J. P.; LOUËR, D. A temperature-dependent powder diffraction study of chromium lanthanum nitrate, $\text{LaCr}(\text{NO}_3)_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. **Powder Diffr.**, v. 15, p. 23-25, 2000
- [21] HASHIMOTO, T.; MATSUSHITA, N.; MURAKAMI, Y.; KOJIMA, N.; YOSHIDA, K.; TAGAWA, H.; DOKIYA, M.; KIKEGAWA, T. Pressure-induced structural phase transition of LaCrO_3 . **Solid State Commun.**, v.108, p. 691-694, 1998.
- [22] HÖFER, H. E.; KOCK, W. F. Crystal chemistry and thermal behavior in the $\text{La}(\text{Cr}, \text{Ni})\text{O}_3$ perovskite system. **J. Electrochem. Soc.**, v. 140, p. 2889-2894, 1993.
- [23] GELLER, S.; RACCAH, P. M. Phase transitions in perovskitelike compounds of the rare earths. **Phys. Rev.**, **B**, v. 2, p. 1167-1172, 1970.
- [24] OIKAWA, K.; KAMIYAMA, T.; HASHIMOTO, T.; SHIMOJYO, Y.; MORII, Y. Structural Phase Transition of orthorhombic LaCrO_3 studied by neutron powder diffraction. **J. Solid State Chem.**, v. 154, p. 524-529, 2000.
- [25] ARMSTRONG, T. R.; HARDY, J. S.; SIMNER, S. P.; STEVENSON, J. W. Optimizing lanthanum chromite interconnects for solid oxide fuel cells. In: SIXTH INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF SOLID OXIDE FUEL CELLS: (SOFC VI). **Proceedings...** Japan: The Electrochemical Society, 1999.
- [26] MATHEWS, M. D.; AMBEKAR, B. R.; TYAGI, A. K. Dilatometric and high temperature X-ray diffractometric studies of $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ ($\text{M}=\text{Sr}^{2+}$, Nd^{3+} , $x=0.0$, 0.05 , 0.10 , 0.20 and 0.25) compounds. **Thermochim. Acta**, v. 390, p. 61-66, 2002.
- [27] VASHOOK, V.; ZOSEL, J.; PREIS, W.; SITTE, W.; GUTH, U. A-deficient chromites-titanates with the perovskite-type structure: synthesis and electrical conductivity. **Solid State Ionics**, v.175, p. 441-444, 2004.
- [28] LIU, X.; SU, W.; LU, Z.; LIU, J.; PEI, L.; LIU, W.; HE, L. Mixed valence state and electrical conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$. **J. Alloys Compd.**, v. 305, p. 21-23, 2000.
- [29] LIU, X.; SU, W.; LU, Z. Study on valence state and electrical conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 62, p. 1919-1921, 2001.
- [30] CHICK, L. A.; LIU, J.; STEVENSON, J. W.; ARMSTRONG, T. R.; MCCREADY, D. E.; MAUPIN, G. D.; COFFEY, G. W.; COYLE, C. A. Phase transitions and transient liquid-phase sintering in calcium-substituted lanthanum chromite. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 80, p. 2109-2120, 1997.

- [31] TAI, L.; LESSING, P. L. A. Tape casting and sintering of strontium-doped lanthanum chromite for a planar solid oxide fuel cell bipolar plate. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 74, p. 155-160, 1991.
- [32] AKASHI, T.; MARUYAMA, T.; GOTO, T. Transport of lanthanum ion and hole in LaCrO_3 determined by electrical conductivity measurements. **Solid State Ionics**, v. 164, p.177-183, 2003.
- [33] NAKAMURA, T.; PETZOW, G.; GAUCKLER, L. J. Stability of the perovskite phase LaBO_3 (B = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) in reducing atmosphere I. Experimental results. **Mater. Res. Bull.**, v. 14, p. 649-659, 1979.
- [34] MINH, N. Q.; HORNE, C. R.; LIU, F. S.; MOFFATT, M.; STASZAK, R. R.; STILLWAGON, T. L.; VAN ACKEREN, J. J. Fabrication and characterintion of monolithic solid oxide fuel cells. In: 25TH ENERGY CONVERSION ENGINEERING CONFERENCE. IECEC-90. **Proceedings...** New York: American Institute of Chemical Engineers, 1990.
- [35] FLANDERMEYER, B. F.; NASRALLAH, M. M.; SPARLIN, D. M.; ANDERSON, H. U. High temperature stability of magnesium-doped lanthanum chromite. **High Temp. Sci.**, v. 20, p. 259-269, 1985.
- [36] YASUDA, I.; HISHINUMA, M. Electrical conductivity and chemical diffusion coefficient of Sr-doped lanthanum chromites. **Solid State Ionics**, v. 80, p. 141-150, 1995.
- [37] IANCULESCU, A.; BRAILEANU, A.; PASUK, I.; ZAHARESCU, M. Phase formation study of alkaline earth-doped lanthanum chromites. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 66, p. 501-507, 2001.
- [38] ONUMA, S.; MIYOSHI, S.; YASHIRO, K.; KAIMAI, A.; KAWAMURA, K.; NIGARA, Y.; KAWADA, T.; MIZUSAKI, J.; SAKAI, N.; YOKOKAWA, H. Phase stability of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ in oxidizing atmosphere. **J. Solid State Chem.**, v. 170, p. 68-74, 2003.
- [39] PECK, D. H.; MILLER, M.; HILPERT, K. Phase diagram study in the $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ system in air and under low oxygen pressure. **Solid State Ionics**, v. 123, p. 47-57, 1999.
- [40] PECK, D. H.; MILLER, M.; HILPERT, K. Phase diagram studies in the $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ system in air and under low oxygen pressure. **Solid State Ionics**, v. 123, p. 59-65, 1999.
- [41] KOC, R.; ANDERSON, H. U. Effect of cation substitution on the thermal expansion coefficient of LaCrO_3 . **J. Mater. Sci. Lett.**, v. 11, p.1191-1192, 1992.
- [42] MORELLI, M. R.; DERBY, B.; BROOK, R. J. Sinterização por fase líquida de LaCrO_3 . **Cerâmica**, v. 277, p. 603-606, 1996.
- [43] DING, X.; LIU, Y.; GAO, L.; GUO, L. Effects of cation substitution on thermal expansion and electrical properties of lanthanum chromites. **J. Alloys Compd.**, v. 425, p. 18-32, 2006.
- [44] MORI, M.; YAMAMOTO, T.; ITOH, H.; WATANABE, T. Compatibility of alkaline earth metal (Mg, Ca, Sr)-doped lanthanum chromites as separators in planar-type high-temperature solid oxide fuel cells. **J. Mater. Sci.**, v. 32, p. 2423-2431, 1997.

- [45] OSTROVOI, D. Y.; GOGOTSI, G. A.; SUVOROV, S. A.; SHEVCHIK, A. P. Strain and fracture of a ceramic based on lanthanum chromite. **Refract. Ind. Ceram.**, v. 43, p. 237-246, 2002.
- [46] MONTROSS, C. S. Elastic modulus versus bond length in lanthanum chromite ceramics. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 18, p. 353-358, 1998.
- [47] PAULIK, S. W.; BASKARAN, S.; ARMSTRONG, T. R. Mechanical properties of calcium- and strontium-substituted lanthanum chromite. **J. Mater. Sci.**, v. 33, p. 2397-2404, 1998.
- [48] SAMMES, N. M.; RATNARAJ, R. High temperature mechanical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ for SOFC interconnect. **J. Mater. Sci.**, v. 30, p. 4523-4526, 1995.
- [49] BATES, J. L.; CHICK, L. A.; WEBER, W. J. Synthesis, air sintering and properties of lanthanum and yttrium chromites and manganites. **Solid State Ionics**, v. 52, p. 235-242, 1992.
- [50] KANG, S. L. **Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure**. Oxford, UK: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.
- [51] REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1995.
- [52] RICHERSON, D. W. **Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design**. 2.ed. Marcel Dekker, 1992.
- [53] HAYASHI, S.; FUKAYA, K.; SAITO, H. Sintering of lanthanum chromite doped with zinc or copper. **J. Mater. Sci. Lett.**, v. 7, p. 457-458, 1988.
- [54] YOKOKAWA, H.; SAKAI, N.; KAWADA, T.; DOKIYA, M. Chemical thermodynamic considerations in sintering of LaCrO_3 -based perovskites. **J. Electrochem. Soc.**, v. 138, p. 1018-1027, 1991.
- [55] GROUPE, L.; ANDERSON, H. U. Densification of $\text{La}_{1-x}\text{Si}_x\text{CrO}_3$. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 59, p. 449-450, 1976.
- [56] SIMNER, S.; HARDY, J.; STEVENSON, J.; ARMSTRONG, T. Sintering mechanisms in strontium doped lanthanum chromite. **J. Mater. Sci.**, v.34, p. 5721-5732, 1999.
- [57] SAKAI, N.; KAWADA, T.; YOKOKAWA, H.; DOKIYA, M.; KOJIMA, I. Liquid-phase-assisted sintering of calcium-doped lanthanum chromites. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 76, p. 609-616, 1993.
- [58] SETZ, L. F. G.; CORRÊA, H. P. S.; PAIVA-SANTOS, C. O.; MELLO-CASTANHO, S. R. H. Sintering of cobalt and strontium doped lanthanum chromite obtained by combustion synthesis. **Mater. Sci. Forum**, v. 530-531, p. 671-676, 2006.
- [59] SETZ, L. F. G.; CORRÊA, H. P. S.; YAMAGATA, C.; MELLO-CASTANHO, S. R. H. Synthesis and sintering behavior of the lanthanum chromite doped with strontium and cobalt for SOFC interconnect applications. In: **ADVANCES IN SOLID OXIDE FUEL CELLS III: CERAMIC ENGINEERING AND SCIENCE Proceedings...** Westerville: John Wiley & Sons; 2007.

- [60] STEVENSON, J. W.; HALLMAN, P. F.; ARMSTRONG, T. R.; CHICK, L. A. SINTERING Behavior of doped lanthanum and yttrium manganite. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 78, p. 507-512, 1995.
- [61] JANNEY, M. A.; CALHOUN, C. L.; KIMREY, H. D. Microwave sintering of solid oxide fuel cell materials: I, zirconia-8 mol% yttria. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 75, p.341-346, 1992.
- [62] SEO, E. S. M.; YOSHITO, W. K.; USSUI, V.; LAZAR, D. R. R.; MELLO CASTANHO, S. R. H.; PASCHOAL, J. O. A. Influence of the starting materials on performance of high temperature oxide fuel cells devices. **Mater. Res.**, v. 7, p. 215-220, 2004.
- [63] MORI, M.; HIEI, Y.; SAMMES, N. M. Sintering behavior and mechanism of Sr-doped lanthanum chromites with A site excess composition in air. **Solid State Ionics**, v.123, p. 103-111, 1999.
- [64] MORI, M.; HIEI, Y.; SAMMES, N. M. Sintering behavior of Ca- or Sr-doped LaCrO_3 perovskites including second phase of AECrO_4 (AE=Sr, Ca) in air. **Solid State Ionics**, v. 135, p.743-748, 2000.
- [65] SAMMES, N. M.; RATNARAJ, R.; FEE, M. G. The effect of sintering on the mechanical properties of SOFC ceramic interconnect materials. **J. Mater. Sci.**, v. 29, p. 4319-4324; 1994.
- [66] CHAKRABORTY, A.; BASU, R. N.; MAITI, H. S. Low temperature sintering of $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_3$ prepared by an autoignition process. **Mater. Lett.**, v. 45, p. 162-166, 2000.
- [67] SIMNER, S.; HARDY, J.; STEVENSON, J.; ARMSTRONG, T. Sintering of non-stoichiometric strontium doped lanthanum chromite. **J. Mater. Sci. Lett.**, v. 19, p. 863-865, 2000.
- [68] SIMNER, S.; HARDY, J.; STEVENSON, J.; ARMSTRONG, T. Sintering of lanthanum chromite using strontium vanadate. **Solid State Ionics**, v. 128, p. 53-63, 2000.
- [69] MORI, M.; SAMMES, N. M. Sintering and thermal expansion characterization of Al-doped and Co-doped lanthanum strontium chromites synthesized by the Pechini method. **Solid State Ionics**, v. 146, p. 301-312, 2002.
- [70] JIANG, S. P.; ZHANG, S.; ZHEN, Y. D. A fast method for the investigation of the interaction between metallic interconnect and Sr-doped LaMnO_3 of solid oxide fuel cells. **Mater. Sci. Eng., B: Solid State Mater. Adv. Technol.**, v. 119, p. 80-86, 2005.
- [71] KLEINSCHMAGER, H.; REICH, A. Allox-leiter zur elektrischen serienschaltung von hochtemperatur-brennstoffzellen, (All-Ox conductor for series connection of high-temperature fuel cells). **Z. Naturforsch. A**, v. 27, p. 63-365, 1972.
- [72] MEADOWCROFT, D. B. Some properties of strontium-doped lanthanum chromite. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 2, p. 1225-1233, 1969.
- [73] SAKAI, N.; STØLEN, S. Heat capacity and thermodynamic properties of lanthanum(III) chromate(III): LaCrO_3 , at temperatures from 298.15 K. Evaluation of the thermal conductivity. **J. Chem. Thermodyn.**, v. 27, p. 493-506, 1995.

- [74] MEADOWCROFT, D. B. Electronically conducting refractory ceramic electrodes for open-cycle MHD power generation. *Energy Convers.*, v. 8, p. 185-190, 1968.
- [75] RUSSO, N.; FINO, D.; SARACCO, G.; SPECCHIA, V. Studies on the redox properties of chromite perovskite catalysts for soot combustion. *J.Catal.*, v. 229, p. 459-469, 2005.
- [76] IFRAH, S.; KADDOURI, A.; GELIN, P.; BERGERET, G. On the effect of La-Cr-O-phase composition on diesel soot catalytic combustion. *Catal. Commun.*, v. 8, p. 2257-2262, 2007.
- [77] FINO, D.; RUSSO, N.; SARACCO, G.; SPECCHIA, V. The role of suprafacial oxygen in some perovskites for the catalytic combustion of soot. *J.Catal.*, v. 217, p. 367-375, 2003.
- [78] WEST, D. L.; MONTGOMERY, F. C.; ARMSTRONG, T. R. Use of $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CrO}_3$ in high-temperature NO_x sensing elements. *Sens. Actuators, B*, v. 106, p. 758-765, 2005.
- [79] SUVOROV, S. A.; SHEVCHIK, A. P. A heating module equipped with lanthanum chromite-based heaters. *Refract. Ind. Ceram.*, v. 45, p. 196-200, 2004.
- [80] ANDRIANOV, M. A.; BALKEVICH, V. L.; SOTNIKOV, V. E. Use of lanthanum chromite for making electric heaters. *Refract. Ind. Ceram.*, v. 21, p. 592-596, 1980.
- [81] SARACCO, G.; SCIBILIA, G.; IANNIBELLO, A.; BALDI, G. Methane combustion on Mg-doped LaCrO_3 perovskite catalysts. *Appl. Catal., B*, v.8, p. 229-244, 1996.
- [82] SAUVET, A. L.; IRVINE, J. T. S. CATALYTIC activity for steam methane reforming and physical characterisation of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*, v. 167, p. 1-8, 2004.
- [83] SFEIR, J.; VAN HERLE, J.; MCEVOY, A. J. Stability of calcium substituted lanthanum chromites used as SOFC anodes for methane oxidation. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 19, p. 897-902, 1999.
- [84] WEST, D. L.; MONTGOMERY, F. C.; ARMSTRONG, T. R. "NO-selective" NO_x sensing elements for combustion exhausts. *Sens. Actuators, B*, v. 111, p. 84-90, 2005.
- [85] HATCHWELL, C. E.; SAMMES, N. M.; TOMPSETT, G. A.; BROWN, I. W. M. Chemical compatibility of chromium-based interconnect related materials with doped cerium oxide electrolyte. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 19, p. 1697-1703, 1999.
- [86] YAMAMOTO, T.; ITOH, H.; MORI, M.; MORI, N.; WATANABE, T.; IMANISHI, N.; TAKEDA, Y.; YAMAMOTO, O. Chemical stability between $\text{NiO}/8\text{YSZ}$ cermet and alkaline-earth metal substituted lanthanum chromite. *J. Power Sources*, v. 61, p. 219-222, 1996.
- [87] KAMATA, H.; HOSAKA, A.; MIZUSAKI, J.; TAGAWA, H. Chemical compatibility of perovskite-type oxide $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ with Y_2O_3 stabilized ZrO_2 . *Mater. Sci. Bull.*, v. 30, p. 679-687, 1995.

- [88] SAKAI, N.; YOKOKAWA, H.; HORITA, T.; YAMAJI, K. Lanthanum chromite-based interconnects as key materials for SOFC stack development. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, v. 1, p. 23-30, 2004.
- [89] ZHOU, X. L.; MA, J. J.; DENG, F. J.; MENG, G. Y.; LIU, X. Q. A high performance interconnecting ceramics for solid oxide fuel cells (SOFCs). *Solid State Ionics*, v. 17, p. 3461-3466, 2007.
- [90] MORI, M.; HIEI, Y.; YAMAMOTO, T. Control of the thermal expansion of strontium-doped lanthanum chromite perovskites by B-site doping for high-temperature solid oxide fuel cell separators. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 84, p. 781-786, 2001.
- [91] SETZ, L. F. G.; MELLO-CASTANHO, S. R. H. **Obtenção de $La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Co_yO_3$ por reação de combustão**. 2005. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [92] ZHANG, Q.; LU, J.; SAITO, F. Mechanochemical synthesis of $LaCrO_3$ by grinding constituent oxides. *Powder Technol.*, v. 122, p. 145-149, 2002.
- [93] BILGER, S.; BLA, G.; FÖRTHMANN, R. Sol-gel synthesis of lanthanum chromite powder. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 17, p. 1027-1031, 1997.
- [94] ZHIGALKINA, I.; NIKOLAEVA, T.; SUPONITSKII, Y.; POLYAK, B. Synthesis of lanthanum chromite using the sol-gel method. *Glass Ceram.*, v. 55, p. 182-185, 1998.
- [95] DEGUIRE, M. R.; DORRIS, S. E.; POEPEL, R. B.; MORISSETTE, S.; BALACHANDRAN, U. Coprecipitation synthesis of doped lanthanum chromite. *J. Mater. Res.*, v. 8, p. 2327-2334, 1993.
- [96] JIANG, Y.; GAO, J.; LIU, M.; WANG, Y.; MENG, G. Synthesis of $LaCrO_3$ films using spray pyrolysis technique. *Mater. Lett.*, v. 61, p. 1908-1911, 2007.
- [97] OVENSTONE, J.; CHAN, K. C.; PONTON, C. B. Hydrothermal processing and characterisation of doped lanthanum chromite for use in SOFCs. *J. Mater. Sci.*, v. 37, p. 3315-3322, 2002.
- [98] RIVAS-VAZQUEZ, L. P.; RENDON-ANGELES, J. C.; RODRIGUEZ-GALICIA, J. L.; ZHU, K.; YANAGISAWA, K. Hydrothermal synthesis and sintering of lanthanum chromite powders doped with calcium. *Solid State Ionics*, v. 172, p. 389-392, 2004.
- [99] RIVAS-VAZQUEZ, L. R.; RENDON-ANGELES, J. C.; RODRIGUEZ-GALICIA, J. L.; GUTIERREZ-CHAVARRIA, C. A.; ZHU, K. J.; YANAGISAWA, K. Preparation of calcium doped $LaCrO_3$ fine powders by hydrothermal method and its sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 26, p. 81-88, 2006.
- [100] DESHPANDE, K.; MUKASYAN, A.; VARMA, A. Aqueous combustion synthesis of strontium-doped lanthanum chromite ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 86, p. 1149-1154, 2003.
- [101] GHOSH, S.; DAS SHARMA, A.; BASU, R. N.; MAITI, H. S. Synthesis of $La_{0.7}Ca_{0.3}CrO_3$ SOFC interconnect using a chromium source. *Electrochem. Solid-State Lett.*, v. 9, p. A516-A519, 2006.

- [102] BIAMINO, S.; BADINI, C. Combustion synthesis of lanthanum chromite starting from water solutions: Investigation of process mechanism by DTA-TGA-MS. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 24, p. 3021-3034, 2004.
- [103] MARINHO, E. P.; SOUZA, A. G.; DE MELO, D. S.; SANTOS, I. M. G.; MELO, D. M. A.; DA SILVA, W. J. Lanthanum chromites partially substituted by calcium, strontium and barium synthesized by urea combustion. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 87, p. 801-804, 2007.
- [104] SETZ, L. F. G.; MELLO-CASTANHO, S. R. H.; COLOMER, M. T.; MORENO, R. Surface behaviour and stability of strontium and cobalt doped-lanthanum chromite powders in water. **Solid State Ionics**, v. 180, p. 71-75, 2009.
- [105] MORENO, B.; CHINARRO, E.; JURADO, J. R. Combustion synthesis of the cermet $\text{LaCrO}_3\text{-Ru}$. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 28, p. 2563-2566, 2008.
- [106] SEKAR, M. M. A.; PATIL, K. C. Combustion synthesis and properties of fine-particle dielectric oxide materials. **J. Mater. Chem.**, v. 2, p. 739 – 743, 1992.
- [107] PATIL, K. C.; ARUNA, S. T.; EKAMBARAM, S. Combustion synthesis. **Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.**, v. 2, p. 158-165, 1997.
- [108] MANOHARAN, S. S.; PATIL, K. C. Combustion route to fine particle perovskite oxides. **J. Solid State Chem.**, v. 102, p. 267-276, 1993.
- [109] FUMO, D. A.; MORELLI, M. R.; SEGADÃES, A. M. Combustion synthesis of calcium aluminates. **Mater. Res. Bull.**, v. 31, p. 1243-1255, 1996.
- [110] SEGADÃES, A. M.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. G. A. Combustion synthesis of aluminium titanate. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 18, p. 771-781, 1998.
- [111] JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; VERNEHER, R. P. A new approach to thermo chemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture. **Combust. Flame**, v. 40, p. 71-79, 1981.
- [112] PATIL, K. C.; ARUNA, S. T.; MIMANI, T. Combustion synthesis: an update. **Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.**, v. 6, p. 507-512, 2002.
- [113] LANGE, F. F. Powder processing science and technology for increased reliability. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 72, p. 3-15, 1989.
- [114] RASTEIRO, M. G.; SALGUEIROS, I. Rheology of particulate suspensions in ceramic industry. **Part. Sci. Technol.**, v. 23, p. 145–157, 2005.
- [115] LEWIS, J. A. Colloidal processing of ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 83, p. 2341-2359, 2000.
- [116] PUGH, R. J.; BERGSTRÖM, L. **Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing**. New York: Marcel Dekker, 1994.
- [117] SENNETT, P.; OLIVIER, J. P. Colloidal dispersions electrokinetic effects and concept of zeta potential. **Ind. Eng. Chem.**, v. 57, p. 32-50, 1965.
- [118] ISRAELACHVILI, J. N. **Intermolecular and Surface Forces: With Applications to Colloidal and Biological Systems**. 2 ed. Oxford: Academic Press, 1992.

- [119] SHAW, D. J. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**. 4 ed. Butterworth-Heinemann, 1992.
- [120] RUSSEL, W. B.; SAVILLE, D. A.; SCHOWALTER, W. R. **Colloidal Dispersions**. Cambridge: Cambridge University Press; 1989.
- [121] TADROS, T. F. Control of the properties of suspensions. **Colloids Surf.**, v.18, p. 137-173; 1986.
- [122] MORENO, R. **Reología de Suspensiones Cerámicas**. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2005.
- [123] NAPPER, D. H. Steric stabilization. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 58, p. 390-407, 1977.
- [124] HELLER, W.; PUGH, T. L. "Steric" stabilization of colloidal Solutions by adsorption of flexible macromolecules. **J. Polym. Sci.**, v. XLVII, p. 203-217, 1960.
- [125] DOBBIE, J. W.; EVANS, R.; GIBSON, D. V.; SMITHAM, J. B.; NAPPER, D. H. Enhanced steric stabilization. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 45, p. 557-565, 1973.
- [126] BAGCHI, P. Theory of stabilization of spherical colloidal particles by nonionic polymers. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 47, p. 86-99, 1974.
- [127] GULDBERG-PEDERSEN, H.; BERGSTRÖM, L. Stabilizing ceramic suspensions using anionic polyelectrolytes: adsorption kinetics and interparticle forces. **Acta Mater.**, v. 48, p. 4563-4570, 2000.
- [128] SCHMICKLER, W. Electronic effects in the electric double layer. **Chem. Rev.**, v. 96, p. 3177-3200, 1996.
- [129] BOSTRÖM, M.; DENIZ, V.; FRANKS, G. V.; NINHAM, B. W. Extended DLVO theory: electrostatic and non-electrostatic forces in oxide suspensions. **Adv. Colloid Interface Sci.**, v. 123-126, p. 5-15, 2006.
- [130] WNEK, W. J.; DAVIES, R. An analysis of the dependence of the zeta potential and surface charge on surfactant concentration, ionic strength, and pH. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 60, p. 361-375, 1977.
- [131] OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. **Dispersão e Empacotamento de Partículas - Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico**. São Paulo: Fazenda Arte Editorial, 2000.
- [132] KUMAR, P.; KAPUR, P. C.; SARAF, D. N. Effect of zeta potential on apparent viscosity of settling suspensions. **Colloid. Polym. Sci.**, v. 253, p. 738-743, 1975.
- [133] CASTRO, A. G.; COVAS, J. A.; DIOGO, A. C. **Reologia e Suas Aplicações Industriais**. Lisboa: Instituto Piaget, 2001.
- [134] STAKKESTAD, G.; GRUNG, B.; SJÖBLOM, J.; SIGVARTSEN, T. Surface chemistry of lanthanum chromite powders II. multivariate data modelling of the isoelectric point by the use of surface composition data achieved from X-ray photoelectron spectroscopy measurements. **Colloid. Polym. Sci.**, v. 277, p. 627-636, 1999.

- [135] REARTES, G. B.; MORANDO, P. J.; BLESÁ, M. A.; HEWETT, P. B.; MATIJEVIC, E. Reactivity of chromium oxide in aqueous solutions. 1. Oxidative Dissolution. **Chem. Mater.**, v. 3, p. 1101-1106, 1991.
- [136] KAJI, S.; SAKAMOTO, N. Flow properties of aqueous perovskite-type oxide $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ suspension. **Solid State Ionics**, v. 108, p. 235-240, 1998.
- [137] BOSCHINI, F.; RULMONT, A.; CLOOTS, R.; MORENO, R. Colloidal stability of aqueous suspensions of barium zirconate. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 25, p. 3195-3201, 2005.
- [138] BLANCO LÓPEZ, M. C.; RAND, B.; RILEY, F. L. The isoelectric point of BaTiO_3 . **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 20, p. 107-118, 2000.
- [139] YOON, D.; LEE, B. I. Effects of Excess Barium Ions on Aqueous Barium Titanate Tape Properties. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 87, p. 1066-1071, 2004.
- [140] RADHAKRISHNAMURTY, P.; ADAIKKALAM, P. pH-potential diagrams at elevated temperatures for the chromium/water system. **Corros. Sci.**, v. 22, p. 753-773, 1982.
- [141] KOTÁS, J.; STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. **Environ. Pollut.**, v. 107, p. 263-283, 2000.
- [142] ONJIA, A. E.; MILONJIC, S. K.; COKESA, D.; COMOR, M.; MILJEVIC, N. Characterization of colloidal chromia particles obtained by forced hydrolysis. **Mater. Res. Bull.**, v. 38, p. 1329-1339, 2003.
- [143] NAPPER, D. H.; NETSCHEY, A. Studies of the steric stabilization of colloidal particles. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 37, p. 528-535, 1971.
- [144] NAPPER, D. H. **Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions**. London: Academic press, 1983.
- [145] FEIGIN, R. I.; NAPPER, D. H. Depletion stabilization and depletion flocculation. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 75, p. 525-541, 1980.
- [146] ASAKURA, S.; OOSAWA, F. On interaction between two bodies immersed in a solution of macromolecules. **J. Chem. Phys.**, v. 22, p. 1255-1256, 1954.
- [147] FISCHER, E. K. Note on the origin of the term rheology. **J. Colloid Sci.**, v. 3, p. 73-74, 1948.
- [148] HARRISON, V. G. W. The science of rheology. **Nature**, v. 146, p. 580-582, 1940.
- [149] BINGHAM, E. C. The new science of rheology. **Rev. Sci. Instrum.**, v. 4, p. 473-476, 1933.
- [150] REINER, M. The hydrodynamics of dispersed systems (rheology). **Naturwiss.**, v. 19, p. 878-880, 1931.
- [151] STEFFE, J. F. **Rheological Methods In Food Process Engineering**. East Lansing, USA: Freeman Press, 1996.
- [152] BERGSTRÖM, L. Shear thinning and shear thickening of concentrated ceramic suspensions. **Colloids Surf., A**, v. 133, p. 151-155, 1998.

- [153] HE, M.; WANG, Y.; FORSSBERG, E. Slurry rheology In wet ultrafine grinding of industrial minerals: a review. ***Powder Technol.***, v. 147, p. 94-112, 2004.
- [154] BARNES, H. A. Thixotropy--a review. ***J. Non-Newtonian Fluid Mech.***, v. 70, p. 1-33, 1997.
- [155] MEWIS, J.; WAGNER, N. J. Thixotropy. ***Adv. Colloid Interface Sci.***, v. 147-148, p. 214-227, 2009.
- [156] MEWIS, J. Thixotropy - a general review. ***J. Non-Newtonian Fluid Mech.***, v. 6, p. 1-20, 1979.
- [157] MURPHY, M. W.; ARMSTRONG, T. R.; SMITH, P. A. Tape casting of lanthanum chromite. ***J. Am. Ceram. Soc.***, v. 80, p. 165-170, 1997.
- [158] BRYLEWSKI, T.; PRZYBYLSKI, K.; MORGIEL, J. Microstructure of Fe-25Cr/(La, Ca)CrO₃ composite interconnector in solid oxide fuel cell operation conditions. ***Mater. Chem. Phys.***, v. 81, p. 434-437, 2003.
- [159] ORLOVSKAYA, N.; CORATOLO, A.; JOHNSON, C.; GEMMEN, R. Structural characterization of lanthanum chromite perovskite coating deposited by magnetron sputtering on an iron-based chromium-containing alloy as a promising interconnect material for SOFCs. ***J. Am. Ceram. Soc.***, v. 87, p. 1981-1987, 2004.
- [160] KUO, L. J. H.; VORA, S. D.; SINGHAL, S. C. Plasma spraying of lanthanum chromite films for solid oxide fuel cell interconnection application. ***J. Am. Ceram. Soc.***, v. 80, p. 589-593, 1997.
- [161] ICHINOSE, H.; KATSUKI, H.; NAGANO, M. Deposition of LaMO₃ (M=Co, Cr, Al) films by spray pyrolysis in inductively coupled plasma. ***J. Cryst. Growth***, v. 144, p. 59-64, 1994.
- [162] SAMMES, N. M.; HATCHWELL, C. E. Optimization of slip-cast La_{0.8}Sr_{0.2}CrO₃ perovskite material for use as an interconnect in SOFC applications. ***Mater. Lett.***, v. 32, p. 339-345, 1997.
- [163] MORENO, R. The role of slip additives in tape-casting technology: Part I-solvents and dispersants. ***Am. Ceram. Soc. Bull.***, v. 71, p. 1521-1531, 1992.
- [164] MORENO, R. The role of slip additives in tape-casting technology: Part II-binders and Plasticizers. ***Am. Ceram. Soc. Bull.***, v. 71, p. 1647-1657; 1992.
- [165] MISTLER, R. E.; TWINAME, E. R. ***Tape Casting: Theory and Practice***. Westerville: Wiley-American Ceramic Society, 2000.
- [166] HOTZA, D. Artigo revisão: colagem de folhas cerâmicas. ***Cerâmica***, v. 43, p. 159-166, 1997.
- [167] HOTZA, D.; GREIL, P. Review: aqueous tape casting of ceramic powders. ***Mater. Sci. Eng., A***, v. 202, p. 206-217, 1995.
- [168] SCHÄFER, W.; KOCH, A.; HEROLD-SCHMIDT, U.; STOLTEN, D. MATERIALS, interfaces and production techniques for planar solid oxide fuel cells. ***Solid State Ionics***, v. 86-88, p. 1235-1239, 1996.

- [169] GARMENDIA, N.; SANTACRUZ, I.; MORENO, R.; OBIETA, I. Slip casting of nanozirconia/MWCNT composites using a heterocoagulation process. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 29, p. 1939-1945; 2009.
- [170] BURGOS-MONTES, O.; MORENO, R. Stability of concentrated suspensions of Al_2O_3 - SiO_2 measured by multiple light scattering. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 29, p. 603-610, 2009.
- [171] SANTACRUZ, I.; NIETO, M. I.; BINNER, J.; MORENO, R. Wet forming of concentrated nano- BaTiO_3 suspensions. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 29, p. 881-886, 2009.
- [172] SANTACRUZ, I.; NIETO, M. I.; BINNER, J.; MORENO, R. Gel casting of aqueous suspensions of BaTiO_3 nanopowders. **Ceram. Int.**, v. 35, p. 321-326, 2009.
- [173] TSENG, W.; WANG, S. Dispersion and rheology of BaTiO_3 nanoparticles in ethanol-isopropanol solvents. **J. Electroceram.**, v. 18, p. 197-204, 2007.
- [174] BOSCHINI, F.; RULMONT, A.; CLOOTS, R.; MORENO, R. Rheological behaviour of BaZrO_3 suspensions in non-aqueous media. **Ceram. Int.**, v. 35, p. 1007-1013, 2009.
- [175] WANG, X. Y.; LU, S. W.; LEE, B. I.; MANN, L. A. Dispersion and aging behavior of BaTiO_3 and PZT in water. **Mater. Res. Bull.**, v. 35, p. 2555-2563, 2000.
- [176] ADAIR, J. H.; CRAMPO, J.; MANDANAS, M. M.; SUVACI, E. The role of material chemistry in processing BaTiO_3 in aqueous suspensions. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 89, p. 1853-1860, 2006.
- [177] NESBITT, H. W.; BANCROFT, G. M.; FYFE, W. S.; KARKHANIS, S. N.; NISHIJIMA, A.; SHIN, S. Thermodynamic stability and kinetics of perovskite dissolution. **Nature**, v. 289, p. 358-362, 1981.
- [178] CANNON, W. R.; BECKER, R.; MIKESKA, K. R. Interactions among organic additives used for tape casting. In: ADVANCES IN CERAMICS: CERAMIC SUBSTRATES AND PACKAGES FOR ELECTRONIC APPLICATIONS. **Proceedings...** Westerville: American Ceramic Society, 1989.
- [179] GUTIERREZ, C. A.; MORENO, R. Tape casting of non-aqueous silicon nitride slips. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 20, p. 1527-1537, 2000.
- [180] CARVAJAL, A.; MORENO, R. Estudio de algunas propiedades de los moldes de escayola para el colaje de materiales no arcillosos. **Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio**, v. 27, p.11-15, 1988.
- [181] BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 60, p. 309-319, 1938.
- [182] RICCI, D. R.; AMBRÓZIO FILHO, F. Caracterização de pós utilizando-se métodos de determinação de tamanho médio de partículas. **Cerâmica**, v. 30, p. 337-346, 1984.
- [183] GERMAN, R. M. A Measure of the number of particles in agglomerates. **Int. J. Powder Metall.**, v. 32, p. 365-373, 1996.

- [184] COLOMER, M. T.; FUMO, D. A.; JURADO, J. R.; SEGADÃES, A. M. Non-stoichiometric $\text{La}_{(1-x)}\text{NiO}_{(3-\delta)}$ perovskites produced by combustion synthesis. **J. Mater. Chem.**, v. 9, p. 2505-2510, 1999.
- [185] STAKKESTAD, G.; BERGFLODT, L. Adsorption behaviour and rheological properties of non-aqueous lanthanum chromite suspensions. **J. Dispersion Sci. Technol.**, v. 21, p. 129-143, 2000.
- [186] GUTIERREZ, C.; SANCHEZ-HERENCIA, A. J.; MORENO, R. Plastic or pseudoplastic? methods for determining and analysing the yield stress of ceramic slips. **Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio**, v. 39, p. 105-117, 2000.
- [187] BARNES, H. A.; WALTERS, K. The yield stress myth? **Rheol. Acta**, v. 24, p. 323-326, 1985.
- [188] MORRISON, I. D. Electrical charges in nonaqueous media. **Colloids Surf. A**, v. 71, p. 1-37, 1993.
- [189] HOEVEN, P. C. V. D.; LYKLEMA, J. Electrostatic stabilization in non-aqueous media. **Adv. Colloid Interface Sci.**, v. 42, p. 205-277, 1992.
- [190] WIDEGREN, J.; BERGSTRÖM, L. The effect of acids and bases on the dispersion and stabilization of ceramic particles in ethanol. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 20, p. 659-665, 2000.
- [191] GUTIÉRREZ, C. A.; MORENO, R. Influence of slip preparation and casting conditions on aqueous tape casting of Al_2O_3 . **Mater. Res. Bull.**, v. 36, p. 2059-2072, 2001.
- [192] CHIU, R. C.; GARINO, T. J.; CIMA, M. J. Drying of granular ceramic films: I, effect of processing variables on cracking behavior. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 76, p. 2257-2264, 1993.
- [193] CHIU, R. C.; CIMA, M. J. Drying of Granular Ceramic Films: II, Drying Stress and Saturation Uniformity. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 76, p. 2769-2777, 1993.
- [194] LEWIS, J. A.; BLACKMAN, K. A.; OGDEN, A. L.; PAYNE, J. A.; FRANCIS, L. F. Rheological property and stress development during drying of tape-cast ceramic layers. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 79, p. 3225-3234, 1996.
- [195] CHARTIERA, T.; STREICHER, E.; BOCH, P. Preparation and characterization of tape cast aluminum nitride substrates. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 9, p. 231-242, 1992.
- [196] SETZ, L. F. G.; MELLO-CASTANHO, S. R. H.; MORENO, R.; COLOMER, M. T. Physico-chemical characterisation of strontium and cobalt doped-lanthanum chromite powders produced by combustion synthesis. **Int. J. Appl. Ceram. Technol.**, DOI: 10.1111/j.1744-7402.2008.02302.x.; in press.
- [197] NEGAS, T.; ROTH, R. S. The system SrO-chromium oxide in air and oxygen. **J. Res. Nat. Bur. Stand. A**, v. 73, p. 431-442, 1969.
- [198] LAWES, G.; MELOT, B.; PAGE, K.; EDERER, C.; HAYWARD, M. A.; TH, P.; SESHADRI, R. Dielectric anomalies and spiral magnetic order in CoCr_2O_4 . **Phys. Rev. B: Condens. Matter.**, v. 74, p. 024413-(1-6), 2006.

- [199] SINGHAL, S. C. Advances in solid oxide fuel cell technology. ***Solid State Ionics***, v. 135, p. 305-313, 2000.
- [200] SINGH, P.; MINH, N. Q. Solid oxide fuel cells: Technology Status. ***Int. J. Appl. Ceram. Technol.***, v. 1, p. 5-15, 2004.
- [201] ZUEV, A.; SINGHEISER, L.; HILPERT, K. Defect structure and isothermal expansion of A-site and B-site substituted lanthanum chromites. ***Solid State Ionics***, v. 147, p. 1-11, 2002.