

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
INSTITUTO DE QUÍMICA

**ESTUDO DE FASES CRISTALINAS NO  
SISTEMA  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Tb}_4\text{O}_7$**

LUCYENE NASCIMENTO MATOS

ORIENTADOR: PROF. DR. JESIEL FREITAS CARVALHO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

GOIÂNIA - 2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
INSTITUTO DE QUÍMICA

**ESTUDO DE FASES CRISTALINAS NO  
SISTEMA  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Tb}_4\text{O}_7$**

LUCYENE NASCIMENTO MATOS

Dissertação apresentada ao  
Instituto de Química da  
Universidade Federal de Goiás  
como exigência parcial para  
obtenção do título de Mestre em  
Química.

ORIENTADOR: PROF. DR. JESIEL FREITAS CARVALHO

GOIÂNIA - 2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
INSTITUTO DE QUÍMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora de Dissertação de Mestrado em Química, apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, em 25 de agosto de 2009.

Comissão Julgadora

---

---

---

*Ao meu pai Sandoval, a  
minha mãe Silene, aos meus irmãos  
Marielle e Rogério e ao meu marido,  
Diogo, que é sempre amoroso,  
dedicado e companheiro.*

## AGRADECIMENTOS

- Aos colegas do Grupo de Física dos Materiais;
- À colega de mestrado Katiúscia, pela companhia e amizade;
- À professora Dra. Maria Inês Gonçalves Leles e ao seu aluno Pedro pela parceria;
- Aos técnicos da Central Analítica, pelo auxílio prestado durante as análises;
- E em especial, ao Prof. Dr. Jesiel Freitas Carvalho pela paciência e orientação;
- Ao CNPq, FAPEG e CAPES pelo financiamento do projeto.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
CAPÍTULO 1	
1. INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2	
2. METODOLOGIA	5
2.1. Síntese por Reação no Estado Sólido	5
2.2. Sinterização dos Pós de BTbO e Obtenção das Cerâmicas	8
2.3. Caracterização	10
2.3.1. Difração de Raios X pelo Método do Pó	10
2.3.2. Análise Térmica Diferencial	14
2.3.3. Calorimetria Exploratória Diferencial	17
CAPÍTULO 3	
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
3.1. Fases Cristalinas no Sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Tb}_4\text{O}_7$	19
3.1.1. Fase Tetragonal	20
3.1.2. Fase Cúbica	32
3.1.3. Fase Monoclínica	39
3.1.4. Considerações Gerais	42
3.2. Cerâmicas de BTbO	43
CAPÍTULO 4	
4. CONCLUSÕES	46
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1.	Representação esquemática do sistema de moagem no moinho de bolas.	6
Figura 2.1.	Programa de temperatura usado para síntese dos materiais de $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Tb}_4\text{O}_7$ nas várias composições estudadas.	7
Figura 2.3.	Pastilhador a vácuo.	8
Figura 2.4.	Programa de temperatura usado na sinterização das cerâmicas de $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Tb}_4\text{O}_7$ nas várias composições estudadas.	9
Figura 2.5.	Difração por planos sucessivos de átomos. As ondas difratadas estão em fase se $n\lambda = 2.d.\text{sen}\theta$ .	11
Figura 2.6.	Representação esquemática do aparato de difração de raios X de Bragg.	12
Figura 2.7.	Representação esquemática do forno de um analisador térmico diferencial.	15
Figura 2.8.	Representação esquemática de um aparato de DSC de fluxo de calor.	18
Figura 3.1.	Difratogramas das composições com estrutura tetragonal. Os picos indicados com asterisco são devidos ao carbonato de bismuto.	21
Figura 3.2.	Evolução do parâmetro de rede da fase tetragonal em função da composição.	23
Figura 3.3.	Curvas DTA, das amostras: $\text{BTbO}_{4,21}$ , $\text{BTbO}_{4,65}$ e $\text{BTbO}_{5,69}$ aquecidas até $850^\circ\text{C}$ e resfriadas até $300^\circ\text{C}$ , onde R indica resfriamento.	24
Figura 3.4.	Difração de raios-X de alta temperatura das amostras tetragonais $\text{BTbO}_{4,21}$ , $\text{BTbO}_{4,65}$ e $\text{BTbO}_{5,26}$ .	26
Figura 3.5.	Curvas DSC. Massa de 13g aquecidas a $850^\circ\text{C}$ com taxa de aquecimento $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , atmosfera de $\text{N}_2$ e fluxo de $50\text{mL}/\text{min}$ .	27

Figura 3.6.	Gráfico da variação de entalpia da reação em função da concentração de $Tb_4O_7$ nas amostras tetragonais.	29
Figura 3.7.	Difratogramas das amostras de BTbO4,21 submetida aos seguintes tratamentos térmicos: (1) 400 °C/12h e resfriamento 60 °C/h, (2) 500 °C/12h e resfriamento 60 °C/h, (3) 800 °C/12h e resfriamento 120 °C/h e (4) 500 °C/12h e resfriamento 15 °C/h. Taxa de aquecimento de 120 °C/h.	30
Figura 3.8.	Difratograma das amostras: BTbO4,21 e BTbO5,69 após tratamento térmico a 500°C/12h.	31
Figura 3.9.	Difratogramas das composições com estrutura cúbica do tipo $\delta$ - $Bi_2O_3$ , cúbica de face centrada.	32
Figura 3.10.	Gráfico do parâmetro de rede das amostras cúbicas em função da concentração em mol% $Tb_4O_7$ .	34
Figura 3.11.	Difratograma das amostras: BTbO6,12 tratada a 500 °C/12h, BTbO 12,68 tratada a 500 °C/12h, e BTbO17,65 tratada a 500 °C/110h.	35
Figura 3.12.	Difratograma das amostras: BTbO25,00 tratada a 500°C/253h, BTbO29,03 tratada a 500°C/120h, e BTbO33,33 tratada a 500°C/12h.	36
Figura 3.13.	Difratograma da amostra BTbO25,00 tratada a 500 °C/373h.	37
Figura 3.14.	Presença de carbonato de bismuto em função do teor de térbio e do envelhecimento das amostras: BTbO7,44 sintetizada há 15 meses, BTbO11,11 sintetizada há 15 meses, e BTbO17,65 sintetizada há 13 meses.	38
Figura 3.15.	Difratograma da composição 33,33 mol% de $Tb_4O_7$ , cuja estrutura foi identificada como monoclinica.	40
Figura 3.16.	Difratograma para a composição com 33,33 mol% de $Tb_4O_7$ , antes e depois do tratamento térmico a 500°C/12h.	41
Figura 3.17.	Fotos das cerâmicas de BTbO, onde CTb1 (BTbO4,42), CTb2 (BTbO4,21), CTb3 (BTbO4,65), CTb4 (BTbO4,84), CTb5 (BTbO5,26), CTb6 (BTbO5,69).	44
Figura 3.18.	Microestrutura da CTb4, cerâmicas de BTbO com 4,84 mol% $Tb_4O_7$ .	45

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1.	Quadro detalhado das composições estudadas através da síntese por reação no estado sólido na região mais rica em óxido de bismuto do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Tb}_4\text{O}_7$ .	20
Tabela 3.2.	Quadro detalhado das composições de BTbO que apresentam fase tetragonal e dos respectivos parâmetros de rede.	22
Tabela 3.3.	Quadro dos valores da variação de entalpia envolvida na transição da fase tetragonal para as fases monoclinica e romboédrica em função da composição.	28
Tabela 3.4.	Quadro detalhado das composições BTbO que apresentam fase cúbica e dos respectivos parâmetros de rede.	33
Tabela 3.5.	Quadro detalhado dos índices de Miller e dos ângulos de Bragg da composição $\text{BTbO}_{33,33}$ que apresenta fase monoclinica.	40
Tabela 3.6.	Resumo dos resultados obtidos através da síntese por reação no estado sólido na região mais rica em óxido de bismuto do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Tb}_4\text{O}_7$ .	42
Tabela 3.7.	Densidade das cerâmicas de BTbO, provenientes da fase tetragonal.	45

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DTA	Análise Térmica Diferencial
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
UFG	Universidade Federal de Goiás
BTbO	Óxido de Bismuto e Térbio
XRD	Difração de Raios X
Lamuta	Laboratório Multi-Usuário de Técnicas Analíticas
UFMT	Universidade Federal do Mato Grosso
$\Delta H$	Varição de Entalpia
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
CTb	Cerâmica de Térbio

## RESUMO

Um estudo sistemático das fases cristalinas na região mais rica em óxido de bismuto no sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Tb}_4\text{O}_7$  foi realizado. As técnicas de Difração de Raios X pelo método do pó, Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foram utilizadas no estudo das fases cristalinas obtidas. Dezesesseis amostras com composição entre 4,21 e 33,33 mol% de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  foram preparadas através de síntese por reação no estado sólido a  $800^\circ\text{C}$ . Três fases cristalinas distintas foram inicialmente identificadas: uma tetragonal, presente nas composições entre 4,21 e 5,69 mol% de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ , uma cúbica, para as composições entre 6,12 e 29,03 mol% de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  e uma monoclinica com composição de 33,33 mol% de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ . Essas composições foram rigorosamente testadas quanto à sua estabilidade térmica e os resultados indicaram que elas são metaestáveis em quase todo o intervalo investigado. Sob tratamento térmico a  $500^\circ\text{C}$ , a fase tetragonal se decompôs em duas fases, uma romboédrica e outra monoclinica. A fase cúbica, sob o mesmo tratamento térmico, se decompôs parcialmente em uma fase romboédrica, exceto para o intervalo compreendido entre 25,0 e 29,1 mol% de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ . Neste caso não houve decomposição sob tratamento térmico a  $500^\circ\text{C}$  durante 373 horas, indicando que a fase cúbica é estável neste intervalo de composição. A fase monoclinica também foi testada quanto à sua estabilidade, não tendo sido verificada nenhuma transição estrutural. A existência de uma possível faixa de composição no sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Tb}_4\text{O}_7$  com estrutura cúbica do tipo  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  estável é um resultado inédito e promissor devido ela apresentar elevada condutividade iônica.

## ABSTRACT

A systematic study concerning the crystalline phases in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -rich region of the system  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Tb}_4\text{O}_7$  was made. X-ray powder diffraction method, differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) were used in the study of the obtained crystalline phases. Sixteen samples with composition in the range of 4.21 to 33.33 mol% of  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  were synthesized at  $800^\circ\text{C}$  by solid state reaction synthesis. Three distinct crystalline phases were initially identified: a tetragonal phase in the composition range of 4.21 to 5.69 mol% of  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ , a cubic phase for compositions between 6.12 and 29.03 mol% of  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ , and a monoclinic one with 33.33 mol% of  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ . The thermal stability of these compositions was rigorously investigated and the results shown that they are metastable phases in almost all studied range. Under thermal annealing at  $500^\circ\text{C}$ , tetragonal phase undergoes decomposition into two phases, monoclinic and rhombohedral ones. The cubic phase, under the same thermal annealing, decomposes partially into a rhombohedral one, except for the interval between 25.0 and 29.1 mol% of  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ . In this case, there was not decomposition under thermal annealing at  $500^\circ\text{C}$  during 373 hours, suggesting the cubic phase is stable in this composition range. The monoclinic phase was also tested concerning its thermal stability, but no phase transition was verified. The existence of a possible composition range in the system  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Tb}_4\text{O}_7$  with stable cubic  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  type structure is a new and promise result, because of the high ionic conductivity presented by this phase.

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

O óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) apresenta quatro fases cristalinas principais. De acordo com Levin e Roth (1964), a fase estável de baixa temperatura é monoclinica ( $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ), que se transforma em cúbica ( $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ) a  $730 \pm 5^\circ\text{C}$ , permanecendo estável até o ponto de fusão em  $825 \pm 5^\circ\text{C}$ . As fases  $\alpha$  e  $\delta$  do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  são estáveis e duas outras fases metaestáveis podem ser formadas dependendo da história térmica do sistema. Quando a fase cúbica é aquecida até aproximadamente  $775^\circ\text{C}$  e resfriada, uma fase tetragonal ( $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ) pode ser formada durante o ciclo de resfriamento, entre aproximadamente  $650$  e  $645^\circ\text{C}$ . A fase tetragonal formada desta maneira não pode ser preservada à temperatura ambiente, transformando-se na fase monoclinica entre  $550$  e  $450^\circ\text{C}$ . Durante o aquecimento da fase tetragonal, a transição para a fase cúbica acontece entre  $660$  e  $670^\circ\text{C}$ . Uma fase cúbica de corpo centrado ( $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ), também metaestável, pode ser obtida por volta de  $640^\circ\text{C}$  partindo da fase cúbica, geralmente acompanhada da fase tetragonal. A fase  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , uma vez formada, pode ser mantida até a temperatura ambiente por resfriamento rápido; enquanto que o resfriamento lento leva à formação da fase monoclinica estável por volta de  $625^\circ\text{C}$  [1].

A fase  $\gamma$  metaestável do óxido de bismuto pode, no entanto, ser estabilizada pela adição, em pequenas quantidades, de uma grande variedade de óxidos metálicos, como  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , entre outros [2]. O resultado é a formação de compostos cuja fórmula geral pode ser expressa como  $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{4/5-nx}\text{M}^{n+}_{5x}\square_{1/5-(5-n)x})\text{O}_{19.2+nx}$ , onde o metal M pode estar com número de oxidação  $n = 2^+$ ,  $3^+$ ,  $4^+$  ou  $5^+$ ,  $\square$  representa vacâncias e x pode assumir valores entre 0 e 1/5 [3]. A estrutura resultante, cúbica de

corpo centrado com grupo espacial  $I23$ , é conhecida como sillenita, nome devido a Sillén que primeiro a obteve, em 1937, pela fusão do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  em cadinhos de porcelana ou com  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3$  por 5 minutos a  $900^\circ\text{C}$  [3]. Essa fase tem sido objeto de muitos estudos por apresentar propriedades de grande interesse científico e tecnológico, sendo os cristais sillenita eletro e magneto-ópticos, fotocondutivos, opticamente ativos e piezelétricos [4]. A combinação da fotocondutividade com o efeito eletro-óptico resulta no efeito fotorrefrativo, de grande interesse para aplicações holográficas.

A fase tetragonal  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  metaestável é a fase menos estudada deste grupo, mas é potencialmente interessante como material condutor iônico e fotocondutor. Investigações adicionais são necessárias para determinar as condições de estabilização desta fase e caracterizar suas propriedades.

A fase  $\delta$ , com estrutura cúbica do tipo fluorita, é um excelente condutor iônico [5], sendo que este comportamento condutor têm sido atribuído à deficiência de oxigênio e à alta desordem estrutural [6]. Estável em altas temperaturas, sua estabilização à temperatura ambiente tem sido investigada através da adição de diversas impurezas na tentativa de obter condutores iônicos ativos a baixas temperaturas. A estabilização pela adição de óxidos de lantanídeos tem sido extensivamente investigada, porém, Watanabe (1995), tem sustentado que a fase cúbica não pode ser estabilizada deste modo e que as fases  $\delta$  assim obtidas são sempre metaestáveis [5-6]. Essa generalização defendida por Watanabe é o resultado de estudos de estabilidade térmica com amostras contendo  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$  e  $\text{Dy}$ ), submetidas a longos tratamentos térmicos (entre 183 e 424 horas) em altas temperaturas (entre  $795$  e  $825^\circ\text{C}$ ). Porém, as faixas de composição investigadas foram limitadas para muitos lantanídeos. Em seus estudos, Watanabe (1995) e outros [5-8] também identificaram a formação de uma fase hexagonal com grupo espacial  $R3m$  no sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Er}$  e  $\text{Y}$ ); é uma fase estável à temperatura ambiente que se forma com 22,5 mol% de  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  e exibe boa condutividade iônica. Estes mesmos autores [5-8] identificaram ainda, em sistemas de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  com  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  e  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ , uma outra fase cúbica, diferente das fases  $\delta$  e  $\gamma$ , com grupo espacial  $I2_73$ , parâmetro de rede

$a \approx 11\text{\AA}$  e  $Z = 32$ . Inicialmente esta fase foi tratada como estável à temperatura ambiente, mas posteriormente sua estabilidade térmica foi questionada por Watanabe [6], que demonstrou que sob aquecimento ela se transforma na fase  $\delta$  por volta de  $900^\circ\text{C}$ , e que no resfriamento a taxa de transição na direção oposta é extraordinariamente lenta, essa lentidão na transição pode ser associada à diferença estrutural entre a desordem dos cátions na fase tipo  $\delta$  e a ordem apresentada nessa nova fase. Ocorre que no resfriamento há uma modificação termodinamicamente instável, levando a metaestabilidade da fase à temperatura ambiente [5,6]. Essa fase apresenta baixa condutividade, chegando a ser mais de 100 vezes menor que a condutividade da fase  $\delta$ ; esta pobre condutividade se justifica porque nesta estrutura os sítios de oxigênio estão completamente ocupados [5], diferente da fase  $\delta$  que é deficiente em oxigênio.

Uma outra abordagem visando estabilizar a fase  $\delta$  envolve a utilização de um íon adicional, como o vanádio (V) em sistemas de  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ , formando Bi-Ln-V-O. Benkaddour *et al.* (2002) estudou sistemas deste tipo obtendo materiais com estrutura fluorita à temperatura ambiente após resfriamento rápido. A fase contendo praseodímio, no entanto, revelou-se metaestável. Esse autor também investigou a relação entre composição e condutividade para a série  $\text{Bi}_{0,85}\text{Ln}_{0,105}\text{V}_{0,045}\text{O}_{1,545}$ , com Ln variando desde o samário até o itérbio e os resultados demonstraram que o composto com térbio produz a maior condutividade, o que pode estar relacionado à estrutura eletrônica específica desse elemento, a qual permite dois estados de oxidação [9].

A análise dos resultados existentes demonstra que o papel dos lantanídeos na estabilização da fase  $\delta$  do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  não está inteiramente esclarecido e que há ainda muito estudo a ser realizado para esclarecer o papel de cada íon. Para alguns lantanídeos, entre eles o térbio, não há um estudo detalhado envolvendo um intervalo suficientemente amplo de composições, por outro lado, íons diferentes produzem efeitos distintos nas propriedades condutivas do composto resultante, por exemplo, o térbio contribui para aumentar a condução iônica na fase contendo Bi-Tb-V-O [9].

A origem do presente trabalho foi a investigação da composição 6  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  : 1  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ , buscando estudar a formação de uma eventual fase sillenita; verificou-se, porém, que nesta composição a fase formada é tetragonal [10]. Este resultado preliminar motivou o presente trabalho que foi orientado no sentido de investigar, para diferentes composições, a fase tetragonal formada e a eventualidade de uma fase cúbica estável à temperatura ambiente apresentando estrutura do tipo fluorita.

O objetivo deste trabalho foi, portanto, o de sintetizar, via reação no estado sólido, e caracterizar, especialmente quanto à sua estabilidade térmica, as fases presentes no sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  - $\text{Tb}_4\text{O}_7$  para um amplo intervalo de composições, na região rica em  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . A faixa de composição compreendida entre 4,21 e 33,33 mol% de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  foi investigada; usamos difração de raios-X pelo método do pó, à temperatura ambiente e em altas temperaturas, e análise térmica (DTA e DSC) para caracterizar as fases quanto à sua estrutura cristalina e estabilidade térmica.

## CAPÍTULO 2

### METODOLOGIA

#### 2.1 SÍNTESE POR REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO

Para o estudo das fases no sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Tb}_4\text{O}_7$  foram sintetizadas 16 composições com o teor de térbio variando de 4,21 a 33,33 mol%, cada amostra com aproximadamente 10g. Foi utilizada a técnica de síntese por reação no estado sólido a partir do óxido de bismuto,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , *Sigma-Aldrich*, 99,9%, e do óxido de térbio,  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ , *Sigma-Aldrich*, 99,9%.

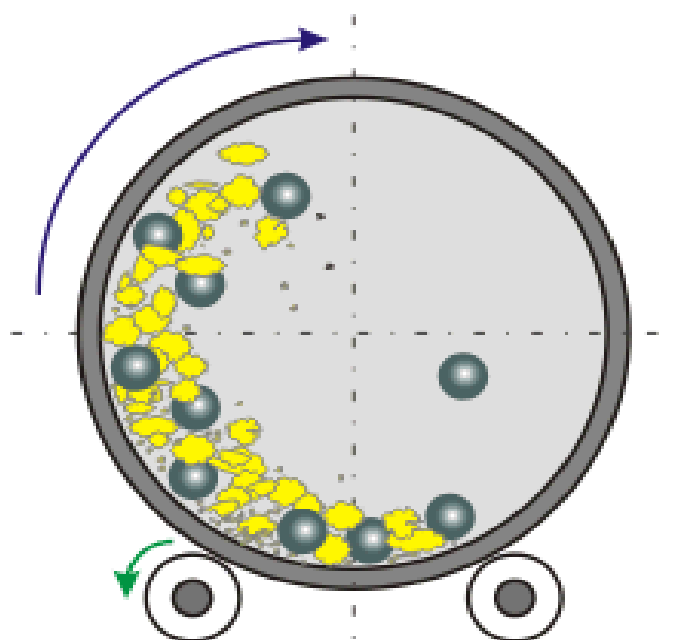
O processo de síntese consistiu das seguintes etapas: (i) descarbonatação do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ; (ii) pesagem na proporção adequada dos óxidos de partida; (iii) Moagem a seco e com álcool isopropílico em um moinho de bolas; (iv) secagem em estufa e (v) síntese em altas temperaturas.

A descarbonatação preliminar do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  foi realizada a  $500^\circ\text{C}$  por 12 horas, visando melhorar a precisão na estequiometria dos reagentes, já que este óxido reage facilmente com o  $\text{CO}_2$  do ar formando carbonato de bismuto. Tipicamente, uma variação de 0,17% em massa foi verificada antes e após a descarbonatação.

A moagem foi realizada para homogeneizar os óxidos de partida e diminuir o tamanho das partículas. Neste processo foram utilizadas esferas de zircônia estabilizadas com ítria (YSZ, *Tosoh Co.*) em frascos de plástico, sendo a relação entre a massa das esferas e a massa dos precursores aproximadamente igual a 13. A moagem foi realizada em duas etapas, uma a seco, com duração aproximada de 24 horas, e outra com adição de álcool isopropílico até aproximadamente 75% do volume total do frasco, com

duração de 12 horas. A moagem é mais eficaz a seco, devido ao atrito e colisão entre as partes, sendo que o álcool isopropílico tem a função principal de facilitar a recuperação do pó ao final do processo.

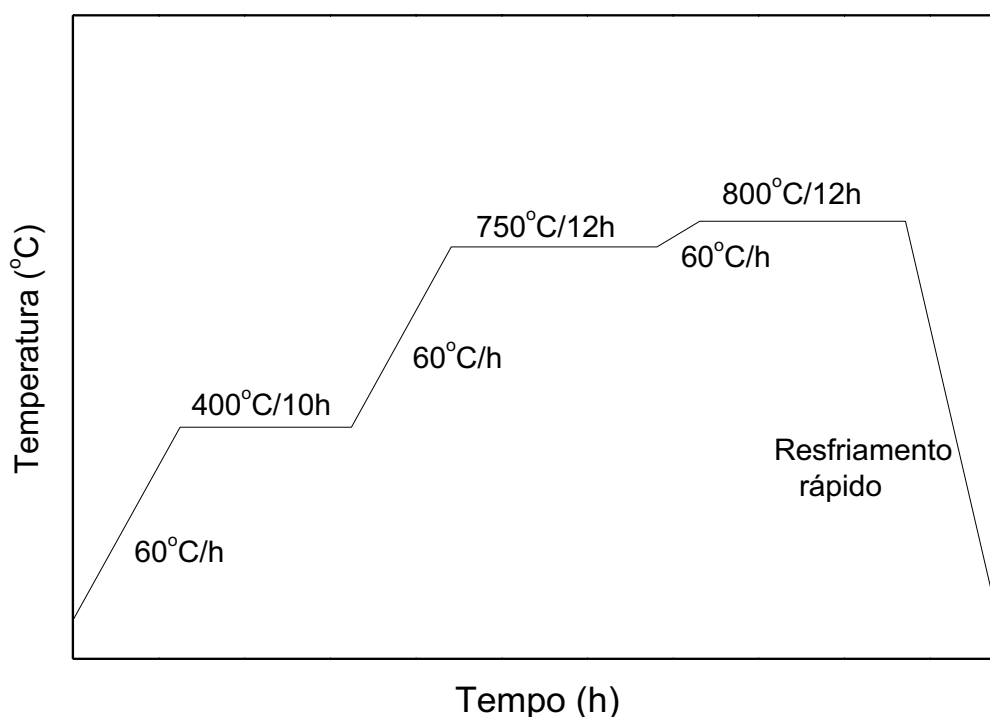
O moinho utilizado foi construído na oficina do Instituto de Física da UFG. A velocidade de rotação é ajustada de modo a otimizar o processo de moagem, buscando aproximar da situação idealmente representada na figura 2.1. Após o término da moagem, separava-se as bolas e o pó por meio de uma peneira, lavando-se com excesso de álcool isopropílico e usando ultra-som. Finalmente, todo o álcool era removido através de evaporação em estufa a 90°C.



**Figura 2.1** – Representação esquemática do sistema de moagem no moinho de bolas.

Tendo o material seco e homogêneo, passava-se para a etapa de síntese, propriamente dita. Foi utilizado um cadinho de platina e um forno cilíndrico horizontal, contando com controle microprocessado de temperatura (controlador Eurotherm 2416). O programa de temperatura utilizado está esquematicamente mostrado na figura 2.2. A taxa de aquecimento, de 60°C/h, foi a mesma para as três etapas neste intervalo, permitindo uma boa estabilidade térmica. Em 400°C a temperatura é mantida por 10 horas para

eliminar carbonatos, gases, água e eventuais resíduos orgânicos do processo de moagem. A etapa em 750°C por 12 horas marca o início do processo de síntese, que é completado em 800°C. A etapa de 750°C é importante para reduzir o risco de fusão do óxido de bismuto antes da síntese, o que é indesejável, principalmente, porque poderia levar à evaporação parcial desse óxido. Após a etapa em 800°C por 12 horas, a alimentação do forno era desligada deixando o material esfriar até a temperatura ambiente, em um tempo estimado de 12 horas.



**Figura 2.2** - Programa de temperatura usado para síntese de todos os compostos estudados.

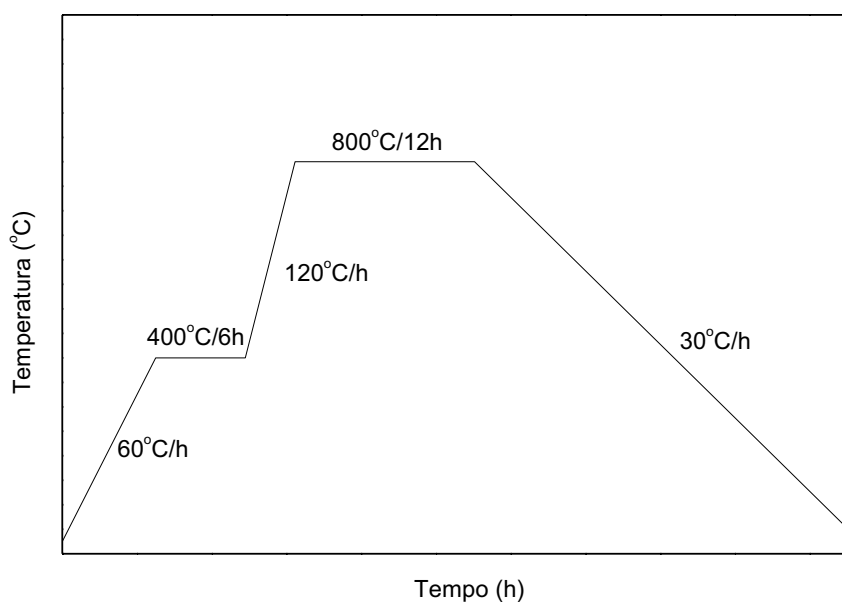
## 2.2 SINTERIZAÇÃO DOS PÓS DE BTbO E OBTENÇÃO DE CERÂMICAS

A primeira etapa para obtenção das cerâmicas foi a de prensagem uniaxial dos pós, que consiste em uma técnica que apresenta relações de compactação iguais para todas as seções longitudinais e é mais simples que a pressão hidrostática ou isostática. A compactação é necessária para promover a acomodação e maior aproximação das partículas, aumentando a densidade e facilitando a sinterização nos processos de queima subsequentes [11].

As amostras foram rigorosamente preparadas antes de passarem à etapa de prensagem. Pesou-se um grama do pó e esse foi colocado no almofariz de ágata juntamente com duas gotas de água, que atuou como material ligante. O ligante é importante, pois confere aglomeração suficiente para manter o produto em seu formato e dimensões até ser sinterizado [11]. Após a adição da água, a mistura foi homogeneizada até a obtenção de uma pasta, que foi cuidadosamente colocada em um pastilhador a vácuo, figura 2.3, e prensada a 250 MPa por dois minutos.

**Figura 2.3** – Pastilhador a vácuo

Pastilhas uniformes, sem sinais de defeitos macroscópicos, foram obtidas. Nesta etapa, a densidade da cerâmica, chamada densidade verde, foi medida utilizando-se uma balança analítica e um paquímetro digital. As cerâmicas foram sinterizadas no mesmo forno cilíndrico horizontal usado para a síntese e o programa de temperatura usado para a sinterização está ilustrado abaixo, na figura 2.4.



**Figura 2.4** - Programa de temperatura usado para a sinterização das cerâmicas de BTbO.

## 2.3 CARACTERIZAÇÃO

### 2.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X PELO MÉTODO DO PÓ

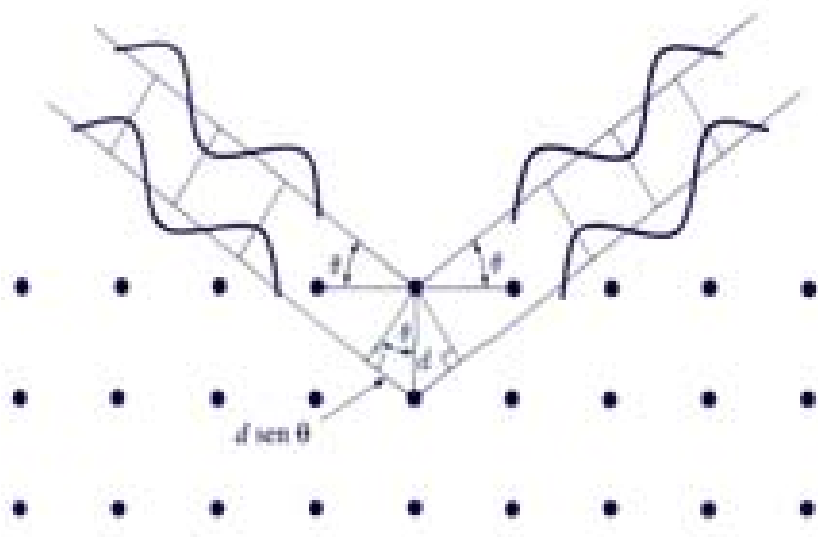
Os raios X são radiações eletromagnéticas que ocorrem na região do espectro compreendida entre o ultravioleta e os raios gama. Os raios X podem ser produzidos quando partículas de alta energia, por exemplo elétrons ou fótons, atingem um átomo. Elétrons das camadas mais internas são deslocados e elétrons das camadas mais externas ao ocuparem esses níveis de energia livres, liberam parte de sua energia sob a forma de radiação X. Os raios X assim produzidos são ditos característicos e terão frequência bem definida, dependendo da diferença de energia das órbitas inicial e final. Por exemplo, a radiação  $K_{\alpha}$  é oriunda da transição do nível L para o K e a radiação  $K_{\beta}$  é produzida na transição do nível M para o K [12].

Os materiais cristalinos podem difratar os raios X em diferentes direções e intensidades e por isso, a difração de raios X é uma ferramenta importante para a caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando ampla aplicação, desde a análise de estruturas orgânicas complexas até o estudo de materiais inorgânicos.

O fenômeno da difração ocorre quando os raios X, ao atingirem um material, são espalhados elasticamente e de forma construtiva. Se os átomos responsáveis por esse espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e os efeitos de difração podem ser observados.

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X dependerão da diferença de caminho percorrido pelos raios X e do comprimento de onda da radiação incidente. Essa condição é expressa pela equação:  $n\lambda = 2.d.\sin\theta$  conhecida

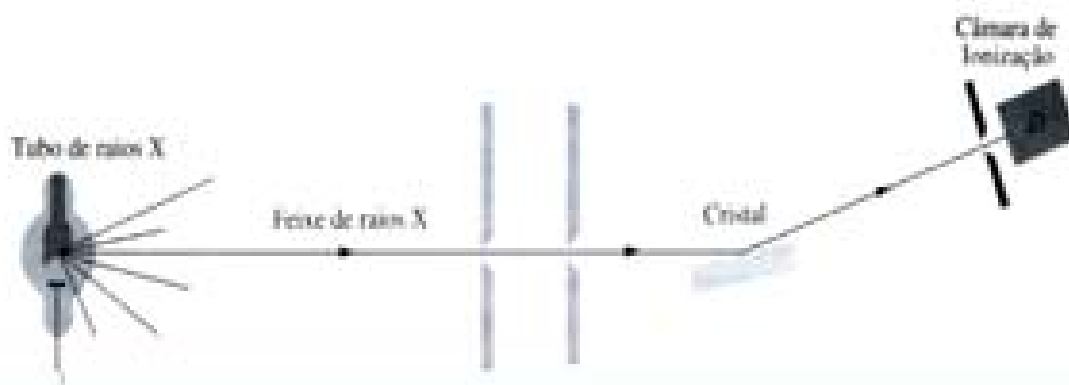
como Lei de Bragg e onde  $n$  é um número inteiro correspondente à ordem de difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  é a distância entre dois planos paralelos do cristal e  $\theta$  é o ângulo entre a direção de incidência dos raios X e o plano do cristal. A condição de difração está ilustrada na figura 2.5



**Figura 2.5** – Difração por planos sucessivos de átomos. As ondas difratadas estão em fase se  $n\lambda = 2 d \sin\theta$ .

A figura 2.6 mostra um sistema simples para observar difração de raios X, onde os raios X de um único comprimento de onda colidem com um cristal que está colocado em uma plataforma uniforme. A radiação difratada é detectada no detector D. Quando o cristal é colocado formando um ângulo arbitrário com o feixe de raios X incidente, pouca radiação difratada deverá alcançar o detector, pois é mais provável que nesse ângulo não haja nenhum plano no retículo cristalino que satisfaça a equação de Bragg. Porém, à medida que o cristal gira, um conjunto de planos finalmente se alinham, formando um ângulo  $\theta$  que satisfaça a lei de Bragg, e um forte sinal é observado no detector. Enquanto o cristal continua girando, esse sinal

desaparece, mas com algum outro ângulo  $\theta'$ , um outro sinal difratado pode aparecer quando um novo conjunto de planos satisfizer a lei de Bragg [13].



**Figura 2.6** – Representação esquemática do aparato de difração de raios X de Bragg.

A intensidade difratada, dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo e da forma de distribuição desses átomos na rede cristalina. Os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, podendo gerar diferentes intensidades difratadas, para diferentes planos cristalinos [14].

O aparelho usado para determinar os ângulos nos quais ocorre a difração é chamado difratômetro. Pode-se distinguir dois tipos principais de difratômetros: de monocristal e de policristais (pó). O primeiro é dedicado, principalmente, à determinação precisa de estruturas cristalinas; o segundo, permite obter informações estruturais, identificação de fases, e em alguns casos, permite obter a estrutura cristalina. No difratômetro de pó as intensidades dos feixes difratados em função do ângulo de espalhamento  $2\theta$  é chamado difratograma. Os planos de difração, suas respectivas distâncias interplanares e as densidades de átomos/elétrons em cada plano cristalino são características específicas e únicas de cada substância cristalina, conseqüentemente, o padrão difratométrico por ela gerado também será característico.

Por meio do difratograma pode-se obter informações sobre os parâmetros de célula unitária e, com algumas limitações, sobre a estrutura

cristalina do material. O tamanho e a geometria da célula unitária podem ser resolvidos a partir das posições angulares dos picos de difração, os ângulos de Bragg, enquanto que, o arranjo dos átomos dentro da célula unitária está associado com as intensidades relativas desses picos [15]. Há uma metodologia que permite o refinamento de estruturas cristalinas a partir de difração de pó, é o método de Rietveld. Com base nessa metodologia, foi criado um procedimento de análise quantitativa, com reconhecida precisão, que considera todo o difratograma, gerando um difratograma calculado a partir das informações das estruturas cristalinas das fases presentes e as suas proporções relativas.

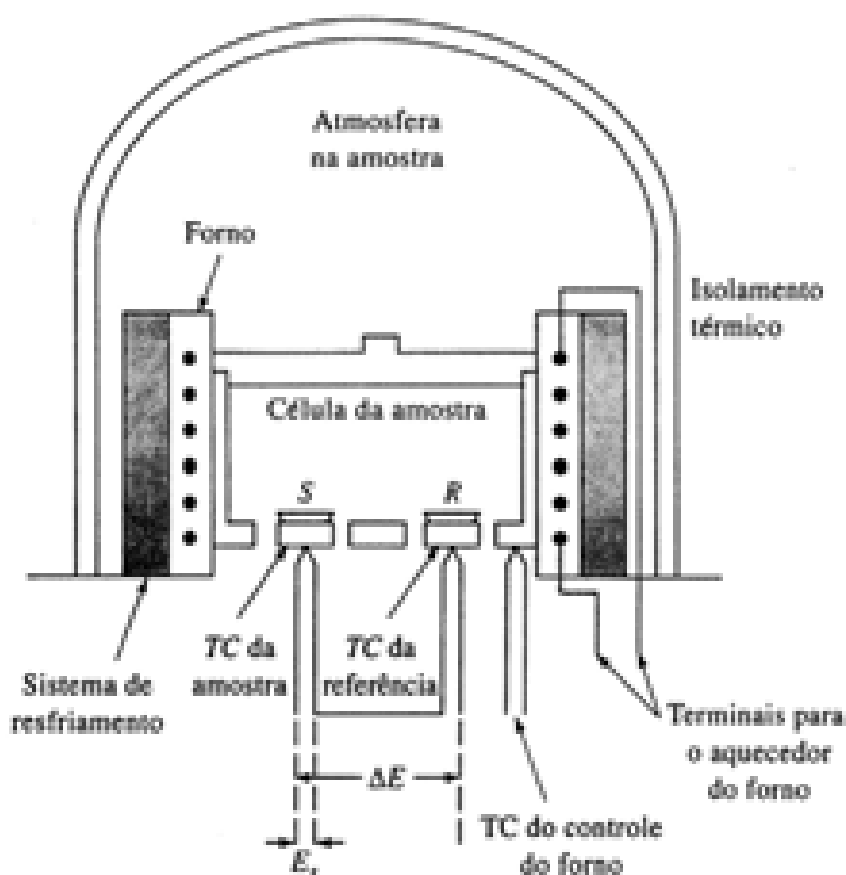
Neste trabalho, os difratogramas foram coletados no difratômetro automático SHIMADZU XRD 6000. Usou-se radiação  $\text{CuK}_\alpha$  de um tubo selado com tensão de 40,0 kV e corrente de 30,0 mA. Foram também realizadas medidas de difração de raios-X em altas temperaturas no Laboratório Multi-Usuário de Técnicas Analíticas, Lamuta/UFMT. Utilizou-se um equipamento Shimadzu XRD 6000 com câmara de altas temperaturas para identificar as fases de alta temperatura que ocorrem no sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Tb}_4\text{O}_7$ .

### 2.3.2 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica na qual a diferença na temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência ficam sujeitos a uma taxa de aquecimento/resfriamento linear. A diferença na temperatura entre a amostra e a referência corresponde ao sinal monitorado, que colocado em um gráfico em função da temperatura da amostra, ou do tempo, proporciona a chamada curva de DTA.

Na figura 2.7 temos uma representação esquemática de um instrumento típico para análise térmica diferencial, ele recebe o nome de analisador térmico diferencial, é constituído por um forno aquecido eletricamente, no qual a amostra (S) e a referência (R) são colocadas dentro de pequenos cadinhos sobre pratos de alumínio localizados acima dos termopares (TC). O cadinho contendo a referência deve estar vazio ou contendo uma substância inerte, como alumina, carvão de silício ou pérolas de vidro. O potencial de saída ( $E_s$ ) do termopar da amostra é enviado a um microcomputador, no qual é feito o controle da corrente de entrada para o forno, de tal forma que, a temperatura da amostra aumente linearmente a uma velocidade predeterminada [16].

O sinal do termopar da amostra também é convertido em temperatura ( $T_s$ ) e é então registrado como a abcissa da curva de DTA. A saída entre os termopares da amostra e da referência ( $\Delta E$ ) é amplificada e convertida a uma diferença de temperatura ( $\Delta T$ ) que serve como a ordenada do gráfico. Geralmente, a câmara da amostra e da referência e os dispositivos térmicos diferenciais são projetados para permitir a circulação de um gás inerte, tal como nitrogênio, ou de um gás reativo, como o oxigênio ou ar [16].



**Figura 2.7** – Representação esquemática do forno de um analisador térmico diferencial.

As curvas de DTA apresentam máximos e mínimos, que indicam respectivamente, processos exotérmicos, nos quais o calor liberado causa aumento diferencial da temperatura e processos endotérmicos, nos quais o calor é absorvido pela amostra produzindo diminuição diferencial da temperatura.

Os picos da análise térmica diferencial resultam tanto de modificações físicas como de reações químicas, induzidas pela temperatura na amostra. Os processos físicos endotérmicos incluem fusão, vaporização e dessorção. Adsorção e cristalização geralmente são exotérmicos. As reações químicas podem ser endotérmicas ou exotérmicas. Reações endotérmicas incluem desidratação, redução em atmosfera gasosa e decomposição. As reações

exotérmicas incluem oxidação no ar ou na presença de oxigênio, polimerização e reações catalíticas [16]. As áreas sob os picos nas curvas DTA dependem da massa na amostra, da entalpia do processo físico ou químico e de certos fatores geométricos da condução térmica.

As aplicações da análise térmica diferencial baseiam-se na interpretação adequada dos picos endotérmicos e exotérmicos que aparecem nas curvas DTA. O número, a forma e a posição desses picos permitem interpretações qualitativas, e as áreas, após a medição adequada, permitem determinações quantitativas. Qualquer fenômeno físico ou químico que por ocasião de sua ocorrência provoque variação de entalpia pode, em princípio, ser detectado através de DTA.

Uma aplicação importante da análise térmica diferencial e que foi muito útil no decorrer desse trabalho é a geração de informações que auxiliam nos estudos de transição de fase. As informações são obtidas por meio das áreas delimitadas pelos picos das curvas de DTA, que são proporcionais ao calor de reação por unidade de massa de substância ativa presente na amostra [17]. Quanto maior a área delimitada pelo pico maior a energia envolvida na transição de fase.

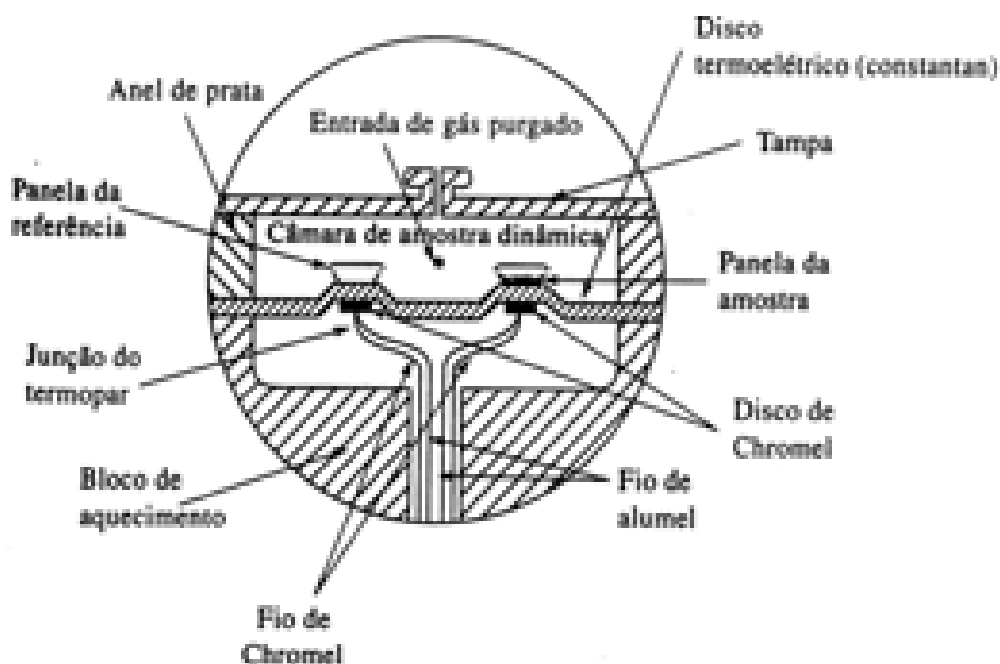
No desenvolvimento desse trabalho foi utilizado o equipamento SHIMADZU DTG-6H. O intervalo investigado foi da temperatura ambiente até 850°C, com taxas de aquecimento e resfriamento de 10°C/min e atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min. Foram utilizados cadinhos de platina e na referência um cadinho vazio, as amostras analisadas continham, aproximadamente, 20 miligramas.

### 2.3.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

A calorimetria exploratória diferencial é um método de análise térmica, na qual as diferenças no fluxo de calor na substância e referência são medidas como uma função da temperatura da amostra, enquanto as duas estão submetidas a um programa de temperatura controlado. O que difere o DSC do DTA é que o DSC é um método calorimétrico, no qual são medidas diferenças em energia, enquanto no DTA são registradas as diferenças em temperatura [16].

Dois tipos de métodos são empregados para se obter os dados da calorimetria exploratória diferencial, o DSC de compensação de potência, onde amostra e referência são aquecidas por aquecedores separados, de forma que suas temperaturas sejam mantidas iguais enquanto as temperaturas são aumentadas (ou diminuídas) linearmente; e o DSC de fluxo de calor, onde a diferença no fluxo de calor sobre a amostra e a referência é medida conforme a temperatura é aumentada (ou diminuída) linearmente. Embora os dois métodos forneçam a mesma informação, a instrumentação é fundamentalmente diferente.

No DSC de fluxo de calor, o calor flui tanto na amostra como na referência via um disco termoelétrico. Pequenas placas de alumínio para a amostra e para a referência estão colocadas sobre as plataformas que se encontram sobre o disco de constantan. O calor é transferido através desses discos e para a amostra e a referência através das duas placas. O fluxo diferencial de calor na amostra e referência é monitorado por termopares de área de Chromel/constantan formados pela junção entre a plataforma de constantan e os discos de Chromel conectados na parte de baixo das plataformas. O fluxo diferencial de calor entre os dois pratos é diretamente proporcional à diferença na saída das duas junções dos termopares. A temperatura da amostra é medida por meio da junção de Chromel/alumel sob o disco da amostra [16]. O esquema de uma célula de DSC de fluxo de calor esta ilustrado na figura 2.8.



**Figura 2.8** – Representação esquemática de um aparato de DSC de fluxo de calor.

A curva obtida é o registro do fluxo de calor como função da temperatura. Os experimentos de calorimetria exploratória diferencial são normalmente realizados em modo de varredura de temperatura, mas ocasionalmente também são encontrados experimentos isotérmicos. Um pico endotérmico é indicado no sentido ascendente, com aumento da entalpia, enquanto um pico exotérmico é registrado na direção oposta com diminuição da entalpia [17].

Nesse trabalho usamos calorimetria exploratória diferencial pelo método de fluxo de calor para análise das amostras de BTbO, o equipamento foi DSC 822<sup>o</sup> Mettler Toledo do Instituto de Química da UFG. Foram utilizados cadinhos de platina e como referência  $\alpha$ -alumina, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50mL/min. O intervalo de temperatura investigado foi de 25 a 680°C e a razão de aquecimento de 10°C/min.

## CAPÍTULO 3

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 FASES CRISTALINAS NO SISTEMA $\text{Bi}_2\text{O}_3$ : $\text{Tb}_4\text{O}_7$

O estudo sistemático realizado neste trabalho das fases cristalinas no sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  -  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  varreu o intervalo de composição de 4,21 a 33,33 mol% de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ , isto é, a região mais rica em  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  neste sistema. A síntese das fases foi realizada através de reação no estado sólido e o estudo das fases foi conduzido utilizando as técnicas de análise térmica e difração de raios-X pelo método do pó. Na tabela 3.1 mostra-se o quadro detalhado das composições investigadas e suas denominações. Na primeira coluna da tabela estão indicadas as composições estudadas e na segunda apresenta-se o código atribuído a cada amostra.

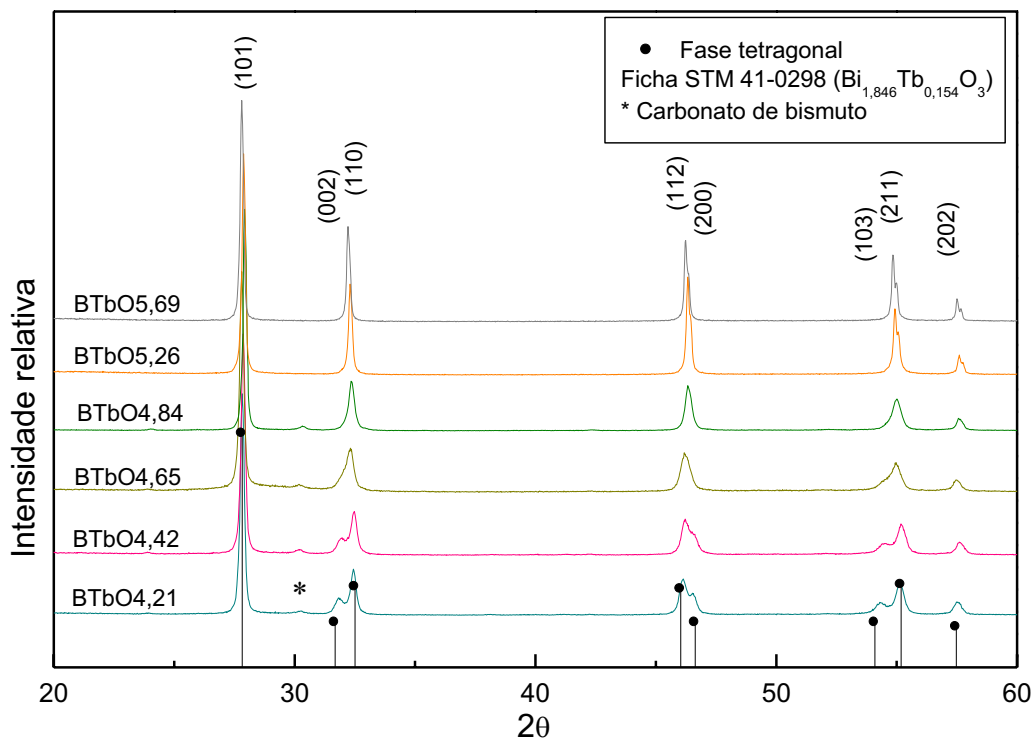
Todas as amostras foram sintetizadas usando o mesmo procedimento descrito na seção 2.1 e o mesmo programa de temperatura, mostrado na figura 2.3. Logo depois de sintetizadas as amostras foram analisadas por difração de raios-X pelo método do pó. Observou-se neste ponto a existência de três fases cristalinas à temperatura ambiente: uma fase tetragonal para as amostras com composição entre 4,21 e 5,69 mol% de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ , uma fase cúbica para o intervalo entre 6,12 e 29,03 mol% de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  e uma fase monoclinica para a composição com 33,33 mol% de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ .

**Tabela 3.1** - Quadro detalhado das composições estudadas através da síntese por reação no estado sólido na região mais rica em óxido de bismuto do sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  -  $\text{Tb}_4\text{O}_7$

Mol% $\text{Tb}_4\text{O}_7$	Amostra
4,21	BTbO 4,21
4,42	BTbO 4.42
4,65	BTbO 4,65
4,84	BTbO 4,84
5,26	BTbO 5,26
5,69	BTbO 5,69
6,12	BTbO 6,12
6,56	BTbO 6,56
7,44	BTbO 7,44
9,24	BTbO 9,24
11,11	BTbO 11,11
12,68	BTbO 12,68
17,65	BTbO 17,65
25,00	BTbO 25,00
29,03	BTbO 29,03
33,33	BTbO 33,33

### 3.1.1. FASE TETRAGONAL

Os difratogramas para as fases com estrutura tetragonal são mostrados na figura 3.1. Tanto para esta fase, como para as demais, a indexação dos difratogramas e o refinamento dos parâmetros de rede foram realizados utilizando o programa Powder-X [18]. A fase tetragonal foi indexada usando como modelo de partida a estrutura tetragonal reportada na ficha STM 41-0298, com composição  $\text{Bi}_{1.846}\text{Tb}_{0.154}\text{O}_3$ . Os picos indicados com asterisco são devidos ao carbonato de bismuto que aparece em algumas amostras após algum tempo em contato com o ar, um efeito de envelhecimento que será discutido em maior detalhe à frente.



**Figura 3.1** - Difratogramas das composições com estrutura tetragonal. Os picos indicados com asterisco são devidos ao carbonato de bismuto.

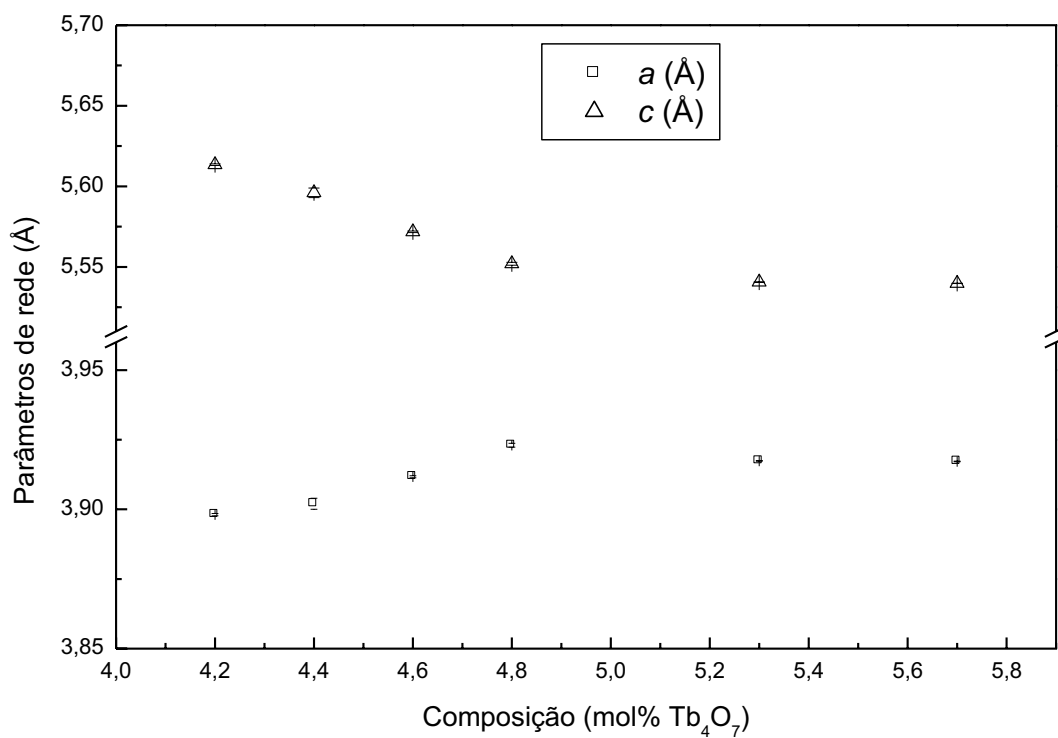
Esses difratogramas mostram a evolução da fase tetragonal em função da concentração de térbio. Nota-se que a separação entre os picos próximos de  $32^\circ$ ,  $46^\circ$  e  $55^\circ$  diminui progressivamente até desaparecer, dentro do limite de resolução desta medida, para as composições BTbO4,84, BTbO5,26 e BTbO5,69, sugerindo que para estas composições a estrutura é cúbica.

Os parâmetros de rede para cada composição foram calculados usando o modelo tetragonal. Os valores estão apresentados na tabela 3.2.

**Tabela 3.2** - Quadro detalhado das composições de BTbO que apresentam fase tetragonal e dos respectivos parâmetros de rede.

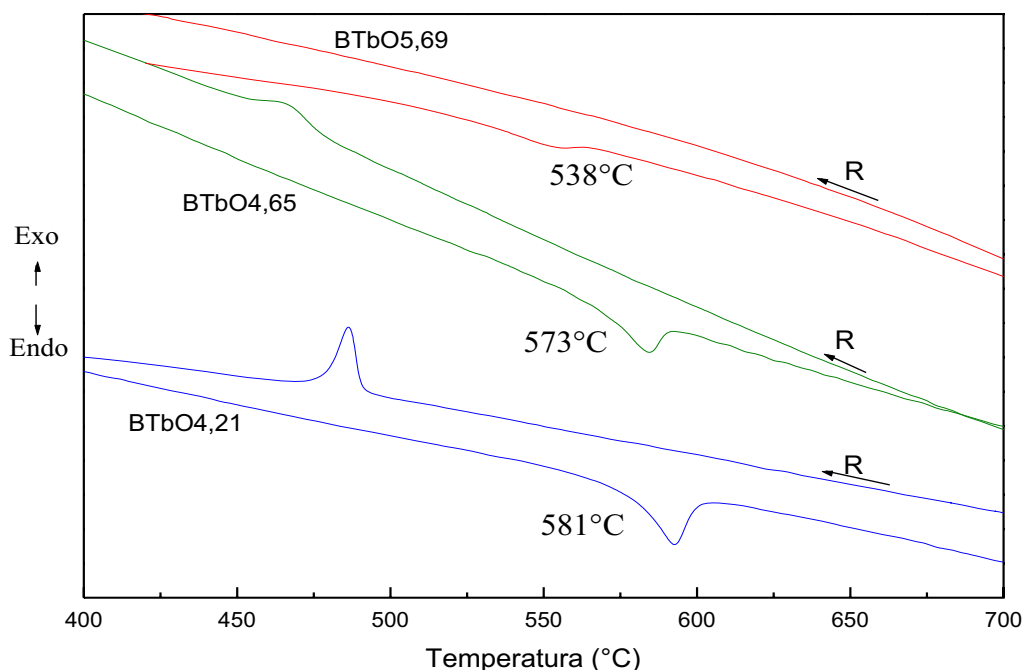
<b>Parâmetros de rede da fase tetragonal</b>			
<b>Amostra</b>	<b>a (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>
BTbO 4,21	3,8981 (4)	5,6135 (5)	85,2992
BTbO 4,42	3,902 (2)	5,596 (3)	85,2199
BTbO 4,65	3,9117 (4)	5,5718 (5)	85,2550
BTbO 4,84	3,9230 (7)	5,5520 (9)	85,4451
BTbO 5,26	3,9174 (1)	5,5406 (1)	85,0275
BTbO 5,69	3,9172 (1)	5,5398 (1)	85,0071

Com base nos valores calculados dos parâmetros de rede da fase tetragonal criou-se um gráfico, mostrado na figura 3.2, para melhor visualização. Neste gráfico, através do aumento nos valores do parâmetro *a* e da diminuição simultânea de *c*, pode-se acompanhar claramente a evolução da célula tetragonal para a célula cúbica, à medida que a concentração de óxido de térbio aumenta. Porém, a partir da composição com 4,84 mol% de Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> este comportamento muda, ficando os valores dos parâmetros *a* e *c* aproximadamente inalterados. Nesta região, os difratogramas poderiam, alternativamente, ser indexados por uma célula cúbica, reafirmando a sugestão anterior.



**Figura 3.2** - Evolução do parâmetro de rede da fase tetragonal em função da composição.

Evidentemente, esta região final é de difícil caracterização, mas apesar da aparente sugestão de que entre 4,84 e 5,69 mol% de  $Tb_4O_7$  a fase é cúbica, os resultados combinados de análise térmica e difração de raios X em altas temperaturas indicam que a fase ainda é tetragonal, como veremos a seguir na figura 3.3.



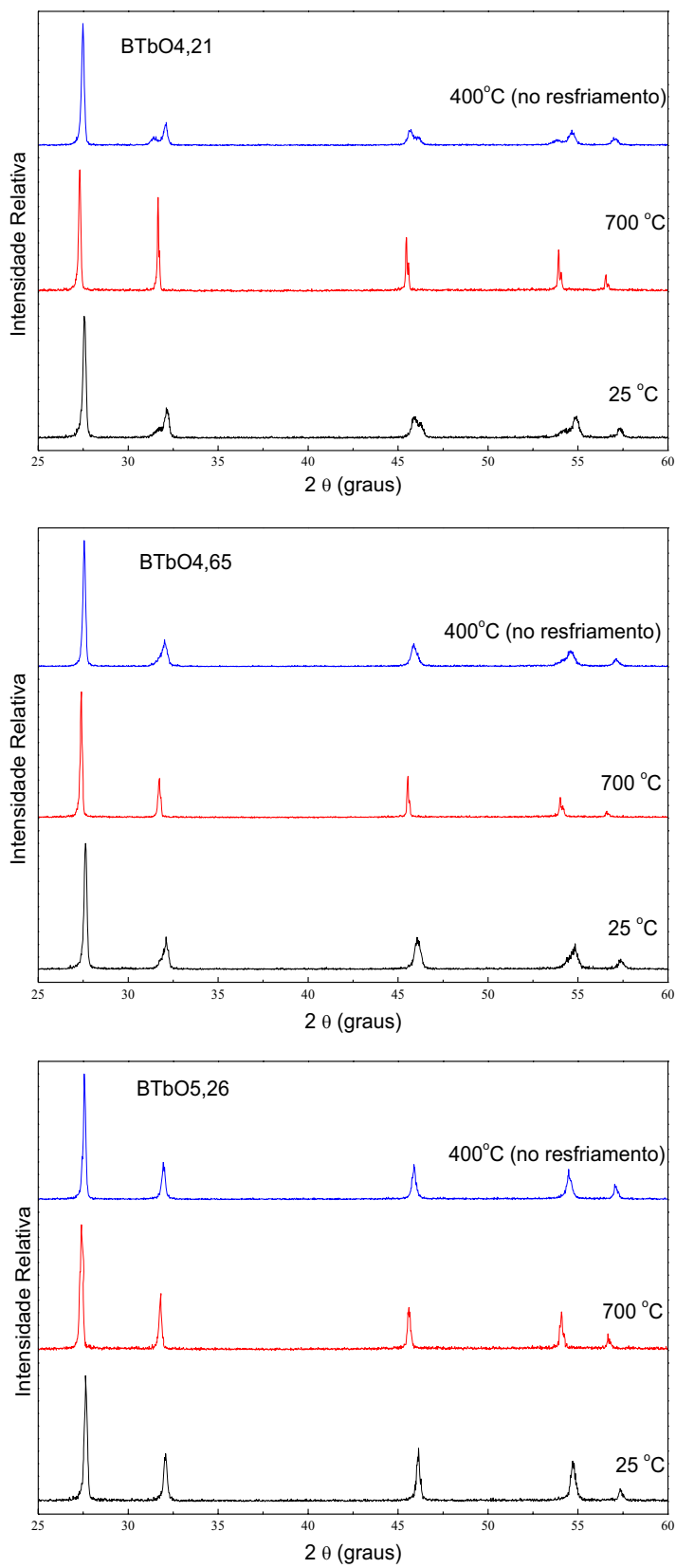
**Figura 3.3** - Curvas DTA, das amostras: BTbO4,21, BTbO4,65 e BTbO5,69 aquecidas até 850°C e resfriadas até 300 °C, onde R indica resfriamento.

Os resultados de medidas de análise térmica diferencial (DTA) para as amostras BTbO4,21, BTbO4,65 e BTbO5,69 estão mostrados na figura 3.3. As medidas foram realizadas em ciclos sucessivos de aquecimento e resfriamento com a mesma taxa de 10°C/min. Verifica-se a existência de uma transição de fase entre aproximadamente 530 e 580°C para todas as amostras. Estas transições são nitidamente reversíveis para as amostras BTbO4,21 e BTbO5,65, com uma histerese de aproximadamente 100°C. Para a amostra BTbO5,69, como a transição é bastante sutil, esta reversibilidade não é tão evidente, mas um pico exotérmico largo e achatado pode também ser observado em aproximadamente 457°C, temperatura de *onset*, na curva de resfriamento. As curvas DTA das outras composições com teor de térbio mais elevado, apresentando estrutura cúbica e a ser discutida mais à frente, não apresentaram transição de fase. Portanto, a transição de fase observada é característica da fase tetragonal.

Para identificar a fase de alta temperatura, isto é, a fase que é obtida a partir da fase tetragonal pela transição entre 530 e 580°C, foram realizadas medidas de difração de raios X em altas temperaturas nas amostras com

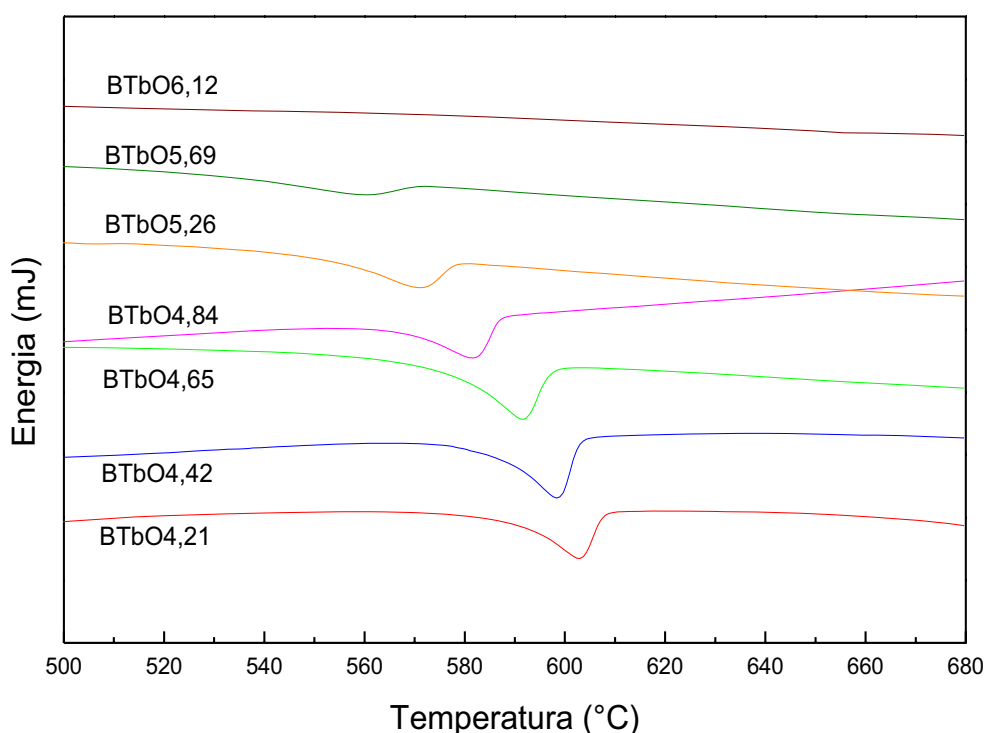
composição de 4,21 mol%, 4,65 mol% e 5,26 mol% de  $Tb_4O_7$ . As medidas foram realizadas consecutivamente a 27°C, 700°C e 400°C, esta última no resfriamento. Os resultados, mostrados na figura 3.4, permitiram identificar que a fase de alta temperatura é a fase cúbica fcc, do mesmo tipo da fase  $\delta$  do  $Bi_2O_3$ .

Os resultados de DTA, mostrando que até a composição 5,69 mol% de  $Tb_4O_7$  ainda há uma transição de fase, juntamente com os resultados de DRX em altas temperaturas, demonstrando que a fase de alta temperatura é cúbica, confirmam que em todo o intervalo de composições entre 4,21 e 5,69 mol% de  $Tb_4O_7$  a estrutura é tetragonal. A dificuldade em identificar a fase tetragonal na região entre 4,84 e 5,69 mol% de  $Tb_4O_7$  através das medidas de difração de raios X resulta de ser a deformação tetragonal muito pequena. Para a amostra BTbO5,69 a separação esperada entre as reflexões (103) e (211), próximas de  $55^\circ$ , é de cerca de  $0.001^\circ$ , não podendo ser identificada em equipamentos convencionais. Esta pequena deformação é compatível com o fato de as transições reveladas na análise térmica serem mais sutis nesta região.



**Figura 3.4** – Difração de raios X de alta temperatura das amostras tetragonais BTbO<sub>4,21</sub>, BTbO<sub>4,65</sub> e BTbO<sub>5,26</sub>.

Medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas até a temperatura de 680°C visando obter resultados mais sensíveis para a caracterização da transição de fase tetragonal - cúbica. As curvas de DSC mostradas na figura 3.5 confirmam as transições de fase ocorrendo entre 560°C e 600°C e indicam que a energia envolvida em cada transição decresce à medida que a concentração de térbio aumenta, como esperado, já que com o aumento de térbio há diminuição na deformação tetragonal.



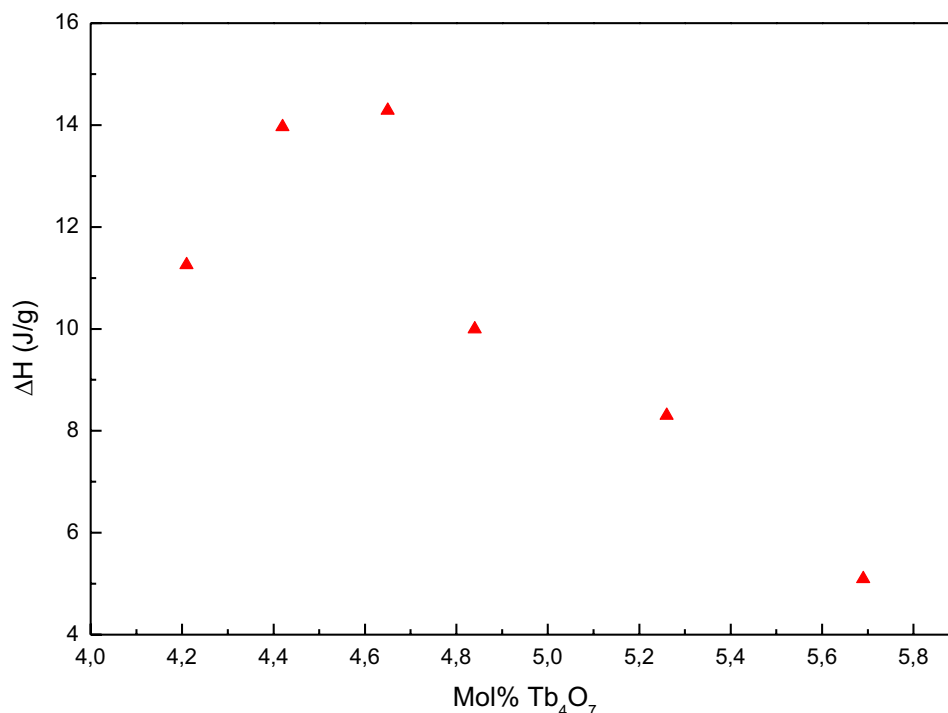
**Figura 3.5** - Curvas DSC. Massa de 13g aquecidas a 850°C com taxa de aquecimento 10°C/min, atmosfera de N<sub>2</sub> e fluxo de 50mL/min.

Verificamos ainda que as temperaturas de *onset* das transições medidas por DSC apresentaram maior coerência que aquelas medidas por análise térmica diferencial (DTA), apresentando um valor decrescente à medida que a concentração de térbio aumenta. A Calorimetria Exploratória Diferencial possibilitou o cálculo do valor da variação de entalpia ( $\Delta H$ ) associada à transição da fase tetragonal em monoclinica e romboédrica para cada uma das composições e os resultados estão descritos na tabela 3.3.

**Tabela 3.3** - Quadro dos valores da variação de entalpia envolvida na transição da fase tetragonal para as fases monoclinica e romboédrica em função da composicao.

Composição	$\Delta H$ (J/g)
BTbO4,21	11,255
BTbO4,42	13,964
BTbO4,65	14,287
BTbO4,84	9,995
BTbO5,26	8,301
BTbO5,69	5,098

A partir da tabela 3.3 criou-se o gráfico apresentado na figura 3.6, que permite uma melhor visualização do comportamento da variação de entalpia em relação ao teor de térbio para as composições tetragonais. O que se observa nesse gráfico é um crescimento no valor de  $\Delta H$  para composições entre 4,21 e 4,65 mol% de  $Tb_4O_7$  e depois um decréscimo em seu valor para valores mais altos da concentração de térbio. A partir da amostra BTbO4,65 a variação de entalpia decresce paulatinamente até que não haja mais transição de fase. Esta significativa diminuição no valor das energias envolvidas nas transições é explicada pela diminuição da deformação tetragonal, como discutido anteriormente. Por outro lado, a ocorrência da transição até a composição BTbO5,69, confirma que neste intervalo a estrutura é tetragonal.

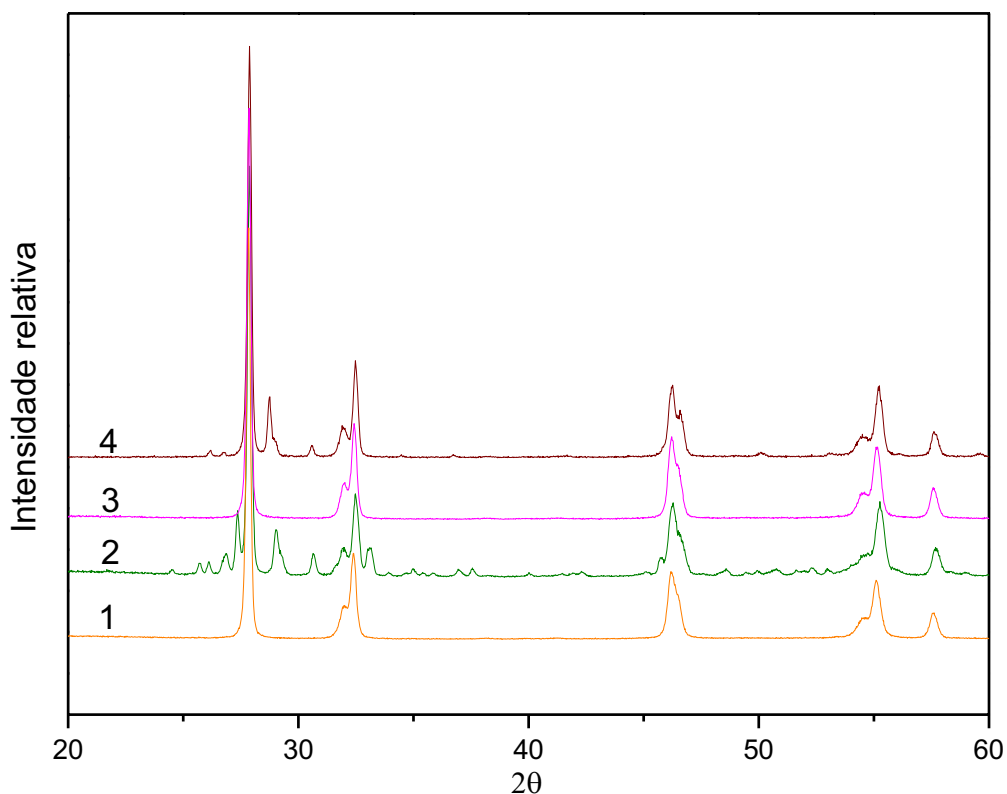


**Figura 3.6** - Gráfico da variação de entalpia da reação em função da concentração de  $Tb_4O_7$  nas amostras tetragonais.

Para verificar a estabilidade térmica da fase tetragonal foram realizados vários testes térmicos e os resultados foram monitorados por difração de raios X pelo método do pó. A fase tetragonal, com 4,21 mol% de  $Tb_4O_7$  mantém-se inalterada quando aquecida a 400°C durante até 120 horas, figura 3.7-1. Porém, sob aquecimento a 500°C uma decomposição é observada após 12 horas de permanência nesta temperatura, figura 3.7-2. Portanto, a fase tetragonal é, na verdade, uma fase metaestável.

Uma fase metaestável é aquela que se encontra em uma condição termodinâmica instável, mas que não se altera por impedimento de natureza cinética. Ela apresenta uma cinética de transformação muito lenta a temperaturas próximas da temperatura ambiente, mas que pode ser apressada elevando-se sua temperatura. Isso acontece porque nos sólidos é possível que uma instabilidade termodinâmica fique indefinidamente congelada, ao contrário de gases e líquidos em que a mobilidade das moléculas propicia a ocorrência rápida das transições de fase [15]. Os materiais metaestáveis para os quais a cinética de transformação é bastante

lenta à temperatura ambiente podem ser úteis em muitas aplicações, como ocorre, por exemplo, com o diamante.



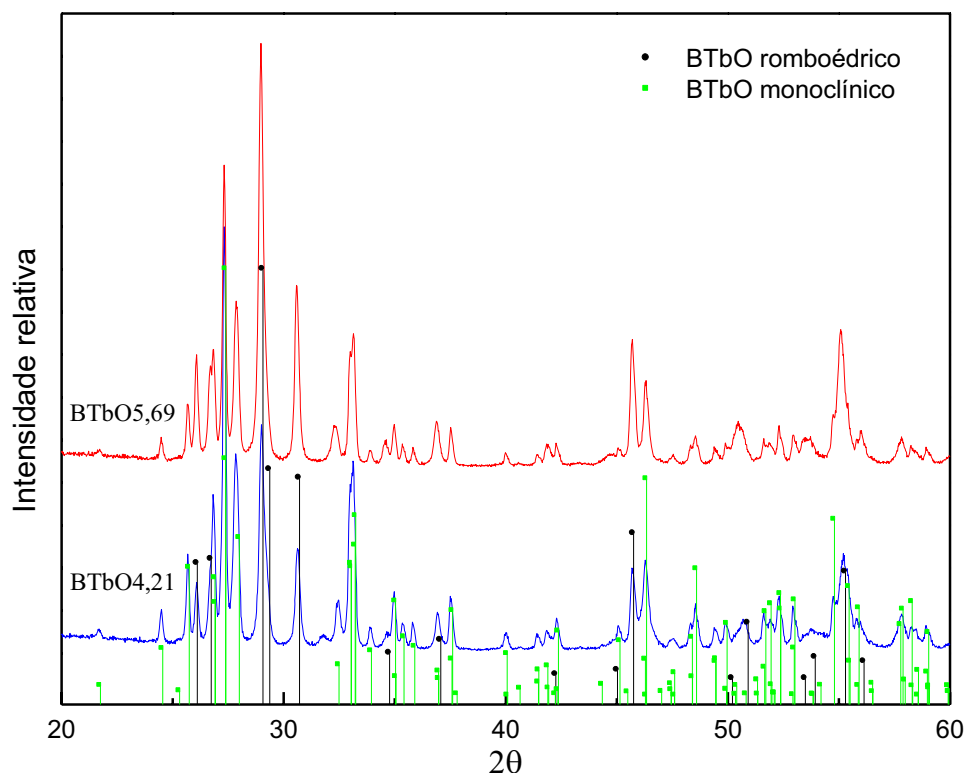
**Figura 3.7** – Difratogramas das amostras de BTbO<sub>4,21</sub> submetida aos seguintes tratamentos térmicos: (1) 400°C/12h e resfriamento 60°C/h, (2) 500°C/12h e resfriamento 60°C/h, (3) 800°C/12h e resfriamento 120°C/h e (4) 500°C/12h e resfriamento 15°C/h. Taxa de aquecimento de 120°C/h.

Por se tratar de uma fase metaestável, o efeito da taxa de resfriamento a partir da temperatura de síntese foi também investigado. Para taxas de resfriamento de 120°C/h, 60°C/h e 30°C/h obteve-se, à temperatura ambiente, a fase tetragonal metaestável, figura 3.7-3. Porém, para uma taxa mais lenta de 15°C/h outra fase foi obtida, figura 3.7-4, confirmando que a cinética de transformação de fase neste sistema é bastante lenta.

Este comportamento pode ser entendido considerando-se que quando a amostra é submetida a uma taxa de resfriamento suficientemente lenta, os processos cinético e termodinâmico caminham juntos, permitindo a formação da fase estável. Por outro lado, quando a taxa de resfriamento é elevada, o sistema acaba retido em um estado intermediário termodinamicamente metaestável. Neste caso específico, verificamos que uma energia térmica

elevada é requerida para que o sistema passe à fase estável num tempo não excessivamente longo.

Resultados similares foram obtidos para amostras com composição entre 4,21 e 5,69 mol% de  $Tb_4O_7$  quando aquecidas a  $500^\circ C$ , como mostrado na figura 3.8. Um estudo detalhado do difratograma obtido após a decomposição permitiu identificar uma mistura de fases romboédrica e monoclinica. Portanto, a fase metaestável não se decompõe em uma única fase estável de baixa temperatura, mas sim em duas fases estáveis distintas, caracterizando esta transição como sendo do tipo eutetóide.



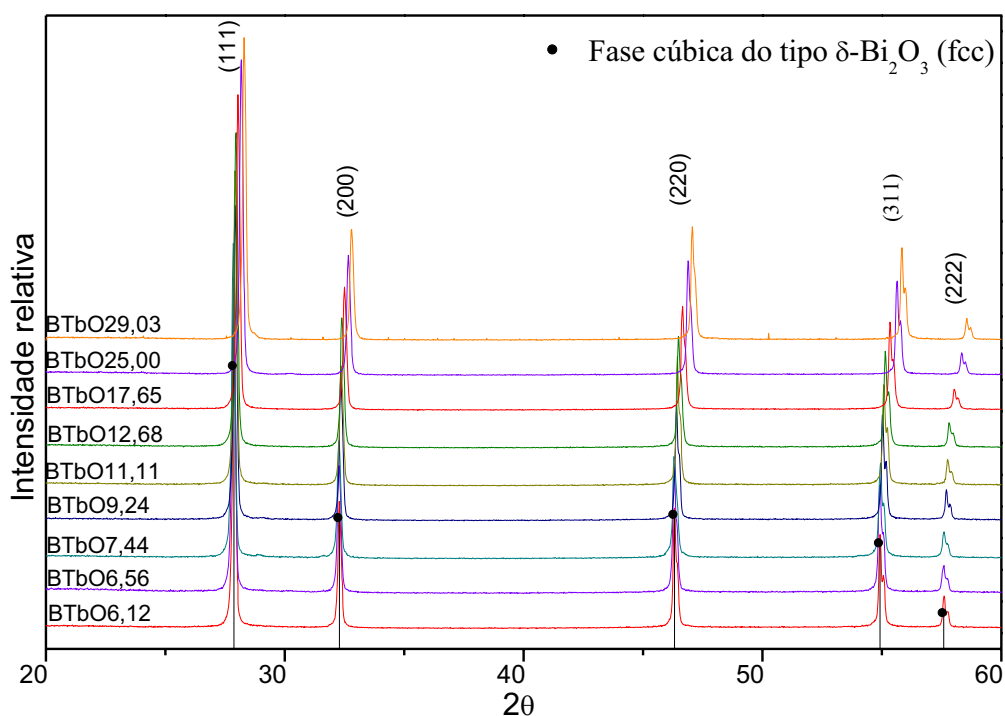
**Figura 3.8** – Difratograma das amostras: BTbO4,21 e BTbO5,69 após tratamento térmico a  $500^\circ C/12h$ .

A fase romboédrica foi indexada com base nos dados da ficha STM48-0352 para a composição  $Bi_{0.775}Tb_{0.225}O_{1.5}$ , reportada por Watanabe *et al.* (1993) e os parâmetros de rede calculados são  $a = 3.963 (1) \text{ \AA}$  e  $c = 27.36 (1) \text{ \AA}$  [19]. A fase monoclinica foi indexada tomando como modelo de

partida a estrutura monoclinica da fase  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , sendo os parâmetros de rede calculados  $a= 5,87 (1) \text{ \AA}$ ,  $b= 8,17 (2) \text{ \AA}$ ,  $c= 7,51 (2) \text{ \AA}$  e  $\beta=112,9 (2)^\circ$ .

### 3.1.2. FASE CÚBICA

Os difratogramas das composições de fase cúbica obtidas no intervalo entre 6,12 e 29,03 mol% de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  são mostrados na figura 3.9, onde se pode notar um deslocamento dos difratogramas para valores mais altos de  $2\theta$  à medida que a concentração de térbio cresce.



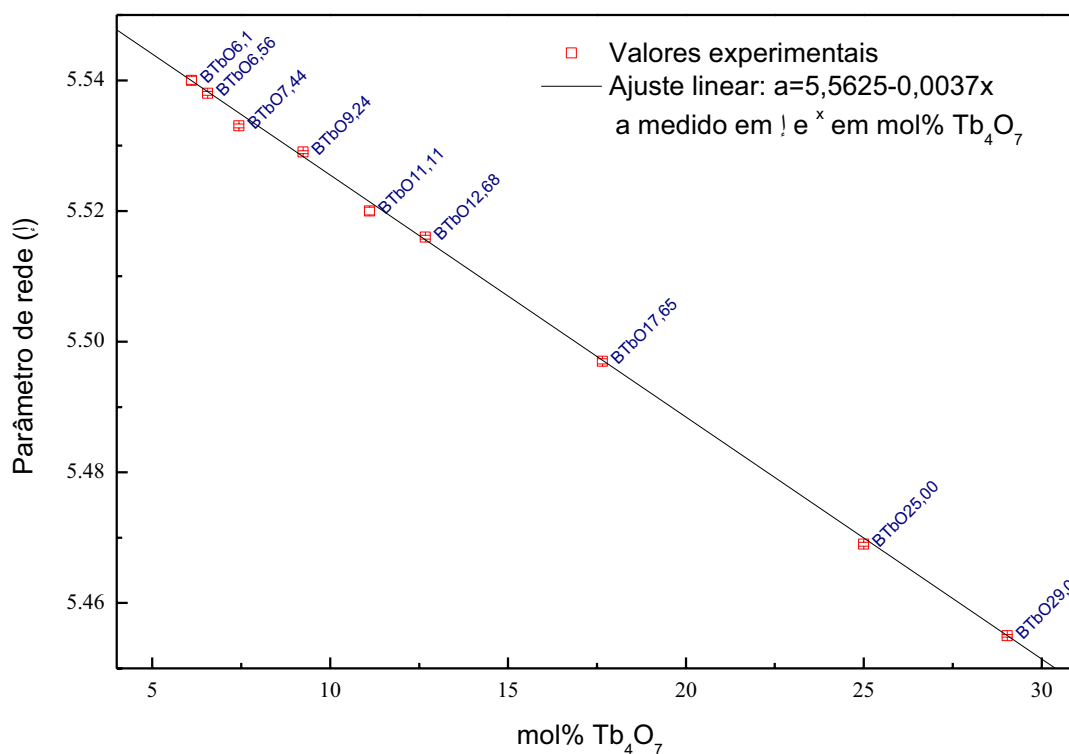
**Figura 3.9** - Difratogramas das composições com estrutura cúbica do tipo  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , cúbica de face centrada.

A indexação dos difratogramas foi realizada partindo da estrutura cúbica de face centrada da fase  $\delta$  do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  puro, obtida do *Inorganic Crystal Structure Database*, ICSD - data 38436. O programa Powder-X [18] foi usado para a indexação e cálculo dos parâmetros de rede que estão apresentados na tabela 3.4.

**Tabela 3.4** - Quadro detalhado das composições BTbO que apresentam fase cúbica e dos respectivos parâmetros de rede.

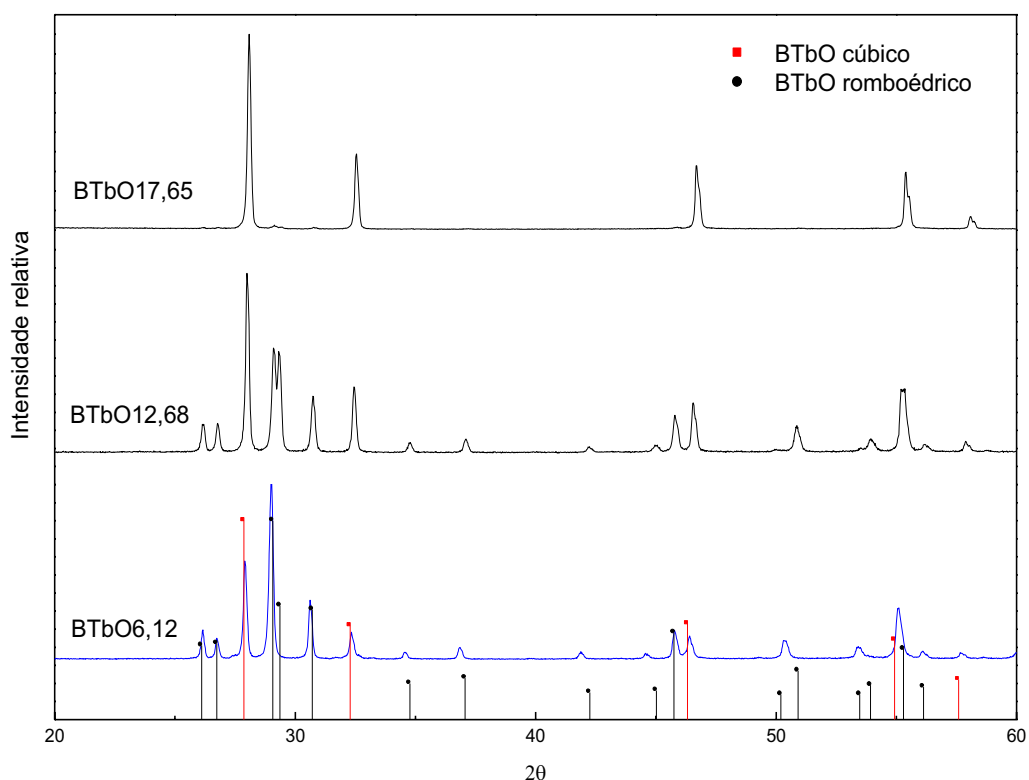
Parâmetro de rede da fase cúbica	
Amostra	$a$ (Å)
BTbO 6,12	5,5402 (6)
BTbO 6,56	5,5379 (3)
BTbO 7,44	5,5327 (3)
BTbO 9,24	5,5289 (2)
BTbO 11,11	5,5198 (6)
BTbO 12,68	5,5157 (3)
BTbO 17,65	5,4969 (4)
BTbO 25,00	5,4693 (3)
BTbO 29,03	5,4549 (2)

Os resultados dos parâmetros de rede da fase cúbica obtidos estão apresentados no gráfico da figura 3.10, para melhor visualização. Verificou-se que o parâmetro de rede varia linearmente com a concentração de térbio segundo a função  $a = 5,5625 - 0,0037x$ , onde  $a$  é o parâmetro de rede e  $x$  representa a concentração de  $Tb_4O_7$  em porcentagem molar. Este comportamento pode ser entendido como resultado da diferença dos valores dos raios iônicos do bismuto ( $Bi^{3+}$ : 0,98 Å) e do térbio ( $Tb^{4+}$ : 0,84 Å e  $Tb^{3+}$ : 0,92 Å), porém, a possibilidade de que vacâncias de oxigênio contribuam para isto não pode ser descartada.



**Figura 3.10** – Gráfico do parâmetro de rede das amostras cúbicas em função da concentração em mol%  $Tb_4O_7$ .

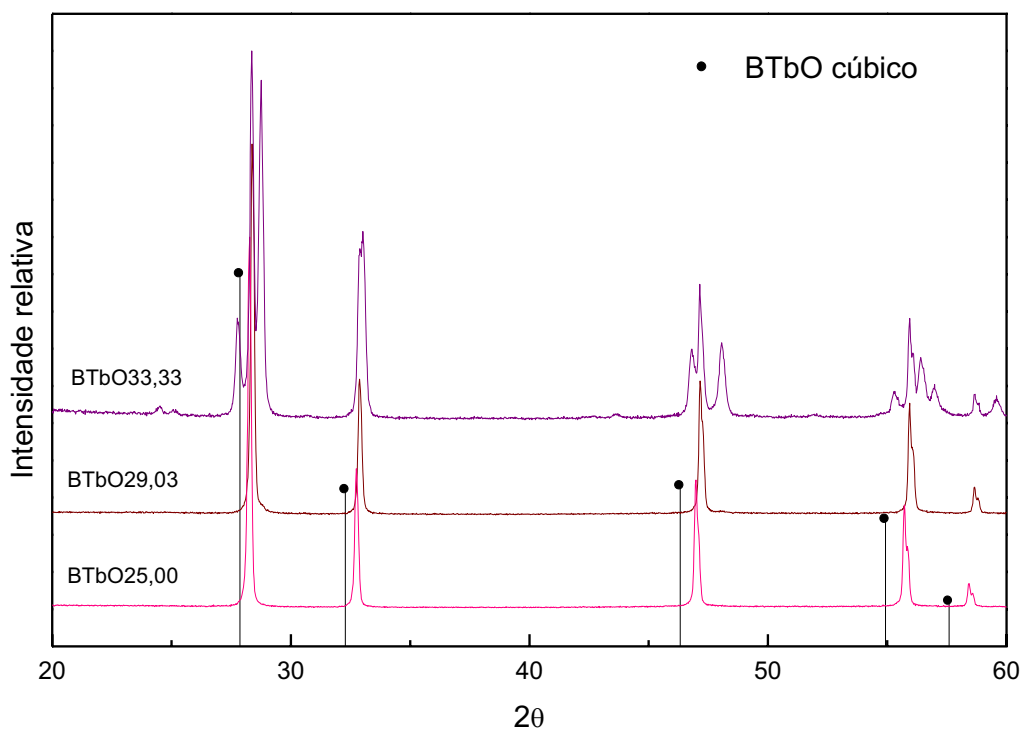
A estabilidade térmica da fase cúbica com composição entre 6,12 mol% e 17,65 mol% de  $Tb_4O_7$  foi verificada aplicando-se o mesmo teste térmico usado para a fase tetragonal. As amostras foram submetidas a 500°C por 12 horas, com taxa de aquecimento de 120°C/h e resfriamento rápido com taxa de aproximadamente 60°C/h. Os resultados são mostrados na figura 14, tendo-se verificado como resultado da decomposição uma mistura de fases cúbica e romboédrica. Este resultado sugere, portanto, que para este intervalo de composição a fase estável de baixa temperatura é a fase romboédrica, e que uma fração de fase cúbica ainda aparece porque a transição de fase não se concluiu. Por exemplo, para a composição com 17,65 mol% de  $Tb_4O_7$  não se observou decomposição após 12 horas a 500°C, então aumentamos o tempo de permanência para 110 horas em 500°C e mesmo assim, apenas traço da fase romboédrica foi detectado, como pode ser visto na figura 3.11.



**Figura 3.11** – Difratograma das amostras: BTbO6,12 tratada a 500 °C/12h, BTbO 12,68 tratada a 500 °C/12h, e BTbO17,65 tratada a 500 °C/110h.

Para as amostras com 25,00 mol% e 29,03 mol% de  $Tb_4O_7$  nenhuma transição foi observada para tratamentos térmicos a 500°C por até 253 horas, como pode ser visto na figura 3.12. Este resultado sugere, portanto que o óxido de térbio é capaz de estabilizar a fase  $\delta$  relacionada ao  $Bi_2O_3$  para um intervalo de composição entre aproximadamente 25,00 mol% e 29,03 mol% de  $Tb_4O_7$ .

Este resultado difere daquele reportado por Watanabe que prevê a ocorrência de fases metaestáveis a baixas temperaturas em todas as tentativas de estabilizar a fase  $\delta$ - $Bi_2O_3$  com o  $Ln_2O_3$  ( $Ln = Sm, Eu, Gd, Tb$  e  $Dy$ ), com teor de óxido de lantanídeo por volta de 35mol% [5].

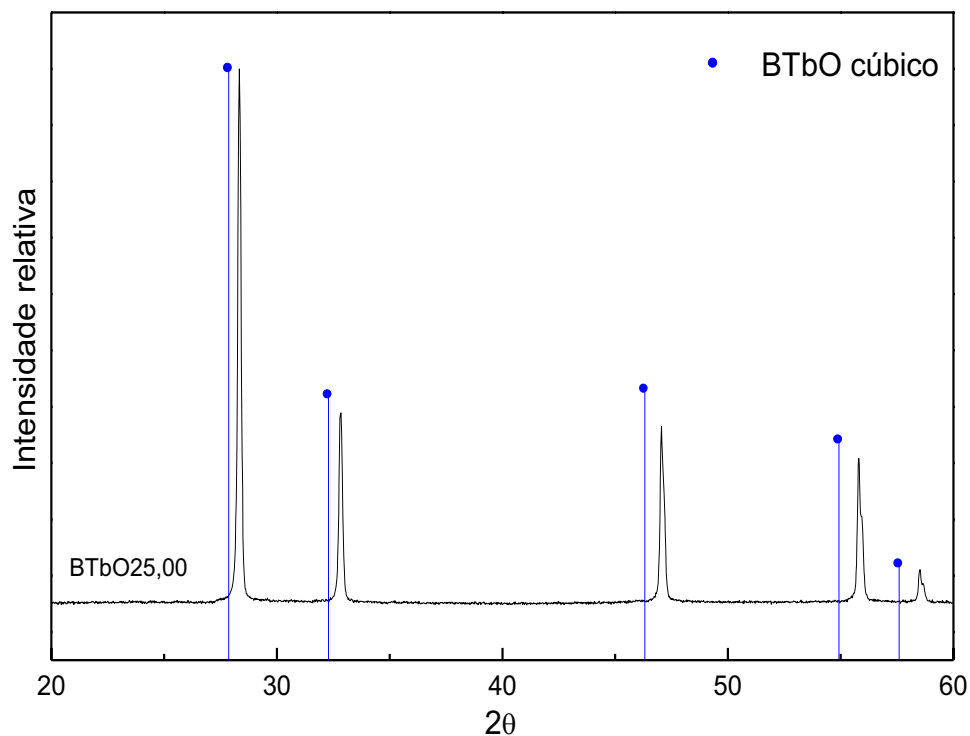


**Figura 3.12** – Difratograma das amostras: BTbO25,00 tratada a 500°C/253h, BTbO29,03 tratada a 500°C/120h, e BTbO33,33 tratada a 500°C/12h.

Para confirmar a estabilidade da fase cúbica, realizou-se testes adicionais por um período de tempo maior a temperatura de 500°C para a amostra BTbO25,00, e o resultado foi a ausência de decomposição o que reafirma a estabilidade da fase neste intervalo de temperatura, como pode ser visto na figura 3.13. O tempo de permanência da amostra foi de 373 horas a 500°C.

A motivação que nos levou a submeter essas amostras de BTbO a longos intervalos de tempo durante os testes térmicos foi o artigo de Watanabe (1995), onde ele estuda óxido de bismuto com óxidos de alguns lantanídeos inclusive o térbio, nesse trabalho são analisadas composições com 27,5 a 35,0 mol% de Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que corresponde a uma faixa de 15,7 até 20,7 mol% de Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, e as amostras são mantidas a altas temperaturas por um período que varia entre 300 e 400 horas. Ele afirma nesse mesmo artigo que a tentativa de estabilização da fase tipo  $\delta$  do Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por adição de óxidos de lantanídeos produz sempre uma fase metaestável [5].

Realmente a fase metaestável é formada, inclusive em uma longa faixa de composição, no entanto os nossos resultados indicam que há um pequeno intervalo de composição onde a fase cúbica tipo  $\delta$  do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  é estável. A presença da fase cúbica sem decomposição mesmo após 373h na amostra BTbO 25,00 contradiz Watanabe (1995).



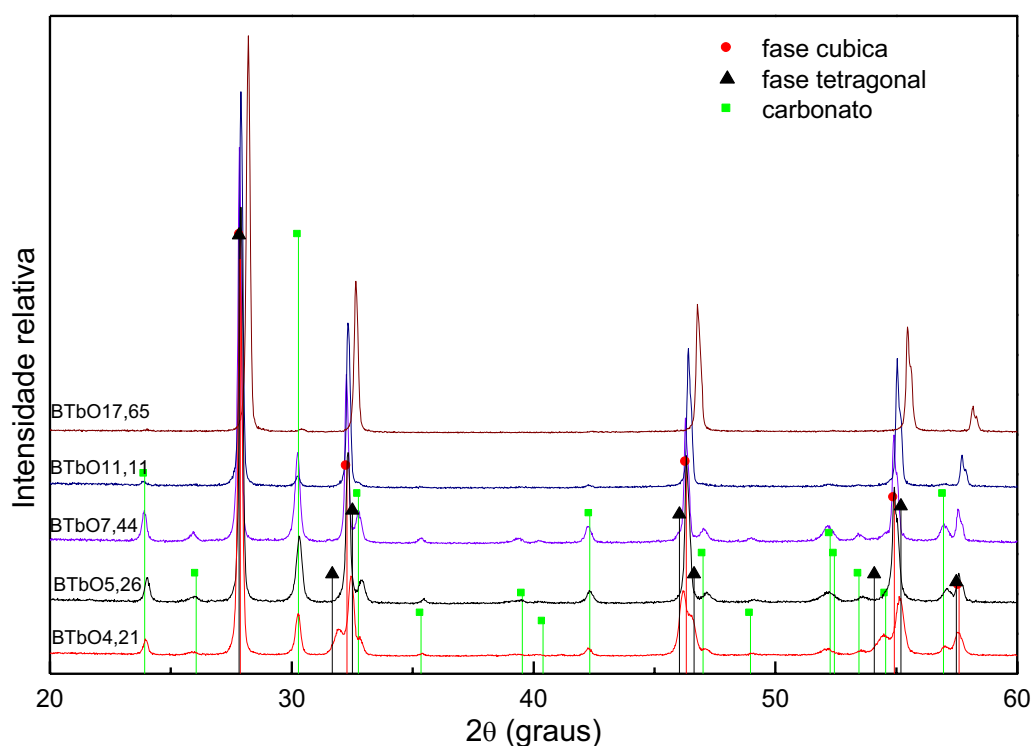
**Figura 3.13** – Difratograma da amostra BTbO25,00 tratada a 500 °C por 373h.

Esse é um resultado bastante promissor, pois mostra que é possível obter a fase cúbica estável a temperatura ambiente acrescentando óxido de térbio ao óxido de bismuto na faixa de composição compreendida entre 25,00 e 29,03 mol% de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ .

Outro teste foi realizado para verificar o tempo de permanência das fases metaestáveis à temperatura ambiente. Os pós de BTbO foram armazenadas em recipientes plásticos fechados durante mais de um ano e mantidos à temperatura ambiente. O que se observou por difração de raios X foi que não houve decomposição de nenhuma das fases, cúbica e tetragonal, como pode ser visto na figura 3.14. Esse é um resultado

interessante, pois demonstra que as fases podem ser mantidas à temperatura ambiente, sem decomposição, por longo tempo, como é o caso de outros materiais metaestáveis.

Verificou-se, no entanto, um efeito de envelhecimento caracterizado pela formação de um carbonato devido à exposição da amostra ao gás carbônico presente no ar, mesmo a amostra tendo sido armazenada em recipiente de plástico fechado, o contato com ar foi inevitável.



**Figura 3.14** – Presença de carbonato de bismuto em função do teor de térbio e do envelhecimento das amostras: BTbO7,44 sintetizada há 15 meses, BTbO11,11 sintetizada há 15 meses, e BTbO17,65 sintetizada há 13 meses.

Há a produção de carbonato de bismuto,  $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_3$ , que se decompõe sob tratamento térmico em aproximadamente  $350^\circ\text{C}$  e provavelmente é um fenômeno restrito à superfície do grão. Para amostras mais ricas em térbio o efeito é menos pronunciado, sendo praticamente ausente na amostra com 17,65 mol% de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  como pode ser observado na figura 3.14.

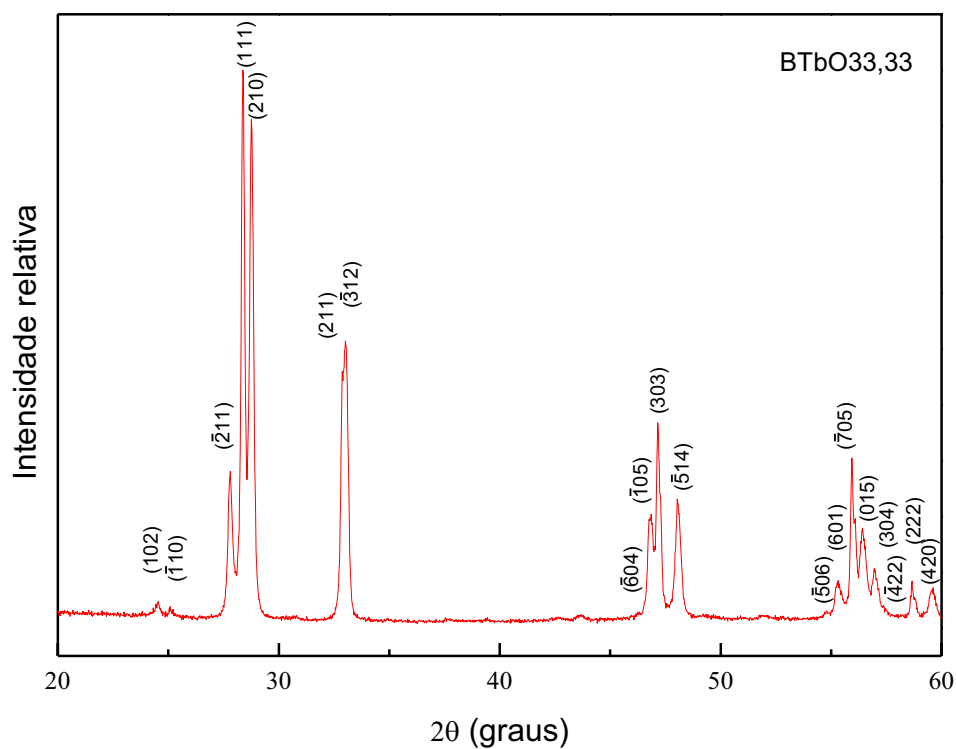
### 3.1.3. FASE MONOCLÍNICA

A amostra BTbO 33,33, apresenta o maior teor de óxido de térbio de todas as composições estudadas, por meio da difração de raios X pelo método do pó obtivemos um difratograma, figura 3.15, e iniciamos um estudo na tentativa de identificação dessa fase. O difratograma foi indexado utilizando o programa Powder-X [18], combinado com o programa Treor, nele incorporado. A tabela 3.5 mostra os valores dos índices de Miller e dos ângulos de Bragg, experimental e calculado, para essa fase, cujos parâmetros de rede são  $a= 12.6137(6)$  Å,  $b=3.7460(2)$  Å,  $c= 10.3057(5)$  Å,  $\beta= 118.577(3)^\circ$ . Os índices de Miller obtidos com esta célula são também mostrados no gráfico da figura 3.15, onde se pode verificar que todos os picos foram indexados, confirmando essa fase como monoclinica.

Essa fase monoclinica é diferente da fase monoclinica obtida pela decomposição da fase tetragonal. Ela é, também, distinta daquela reportada por Obbade *et. al.* (2002); a célula monoclinica reportada por ele apresenta  $a= 9.4956(3)$  Å,  $b= 3.9742(1)$  Å,  $c= 7.0425(2)$  Å,  $\beta= 104.700(2)^\circ$  [8]. Apesar do bom resultado quanto à identificação da fase monoclinica obtida neste trabalho, estudos adicionais ainda são necessários para determinar sua estrutura.

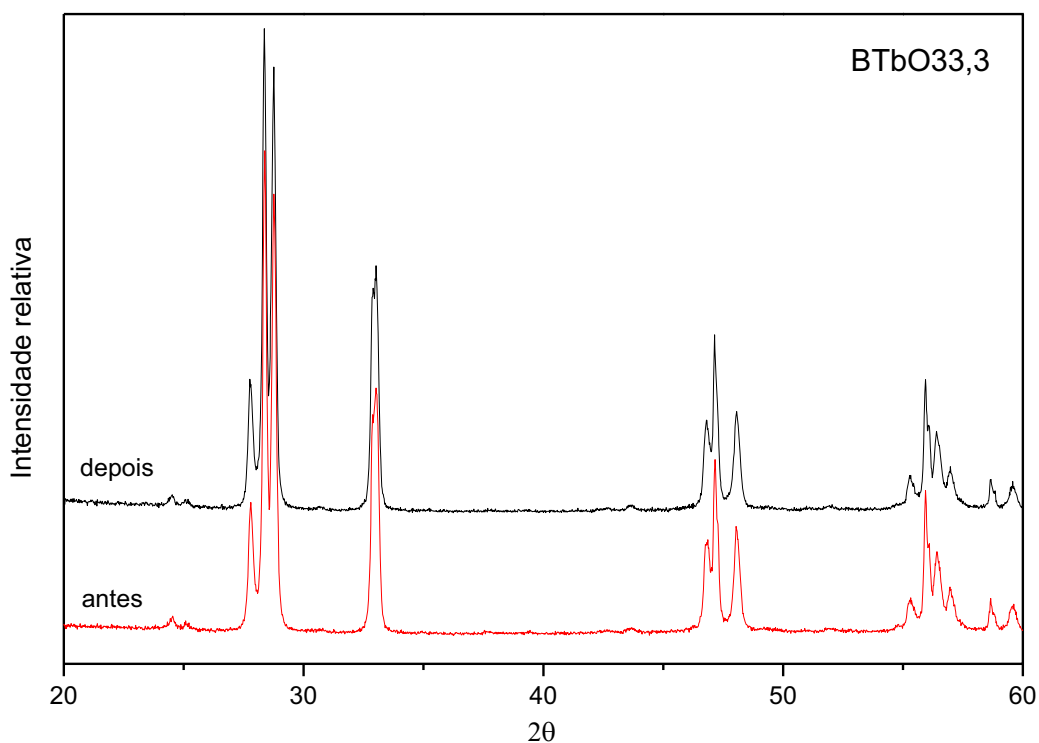
**Tabela 3.5** - Quadro detalhado dos índices de Miller e dos ângulos de Bragg da composição BTbO<sub>33,33</sub> que apresenta fase monoclinica.

Fase monoclinica		
(hkl)	2θ (exp.)	2θ (calc.)
(102)	24.519	24.527
(-110)	25.068	25.071
(-211)	27.777	27.757
(111)	28.361	28.360
(210)	28.750	28.745
(211)	32.888	32.898
(-312)	33.016	33.027
(-604)	46.240	46.226
(-105)	46.779	46.770
(303)	47.154	47.100
(-514)	48.042	48.057
(-506)	54.781	54.792
(601)	55.265	55.294
(-705)	55.938	55.924
(015)	56.399	56.396
(304)	56.954	56.948
(-422)	57.365	57.335
(222)	58.661	58.672
(420)	59.535	59.531



**Figura 3.15** - Difratograma da composição 33,33 mol% de Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, cuja estrutura foi identificada como monoclinica.

A estabilidade térmica da fase monoclinica foi verificada aplicando-se o mesmo teste térmico usado para as demais fases. A amostra foi testada a 500°C por 12 horas, com taxa de aquecimento de 120°C/h e resfriamento rápido com taxa de aproximadamente 60°C/h. O resultado obtido está apresentado na figura 3.16, onde é possível comparar a amostra BTbO 33,33 antes e depois do tratamento térmico e o que vemos é a ausência de decomposição. Essa figura contendo os difratogramas sugere, portanto que para a composição rica em óxido de térbio a fase é estável, esse resultado já era previsível, levando-se em consideração que as amostras BTbO25,00 e BTbO29,03 também não apresentaram metaestabilidade.



**Figura 3.16** - Difratograma para a composição com 33,33 mol% de  $Tb_4O_7$ , antes e depois do tratamento térmico a 500°C/12h.

### 3.1.4. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Um resumo dos resultados obtidos é apresentado na tabela 3.6. Na primeira coluna da tabela estão indicadas as composições estudadas, na segunda apresenta-se o código atribuído a cada amostra, na terceira está indicada a fase cristalina obtida para cada composição através do procedimento padrão adotado para a síntese e a quarta coluna mostra as fases cristalinas formadas após os tratamentos térmicos posteriores à síntese.

**Tabela 3.6** - Resumo dos resultados obtidos através da síntese por reação no estado sólido na região mais rica em óxido de bismuto do sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  -  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ .

Mol% $\text{Tb}_4\text{O}_7$	Amostra	Fase cristalina após etapa padrão de síntese	Fase cristalina após tratamentos térmicos posteriores
4,21	BTbO 4,21	Tetragonal ( <i>M</i> )	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ Mon+Romb ( <i>E</i> )
4,42	BTbO 4,42	Tetragonal ( <i>M</i> )	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ Mon+Romb ( <i>E</i> )
4,65	BTbO 4,65	Tetragonal ( <i>M</i> )	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ Mon+Romb ( <i>E</i> )
4,84	BTbO 4,84	Tetragonal ( <i>M</i> )	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ Mon+Romb ( <i>E</i> )
5,26	BTbO 5,26	Tetragonal ( <i>M</i> )	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ Mon+Romb ( <i>E</i> )
5,69	BTbO 5,69	Tetragonal ( <i>M</i> )	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ Mon+Romb ( <i>E</i> )
6,12	BTbO 6,12	Cúbica ( <i>M</i> )	Cub+Romb ( <i>E</i> )
6,56	BTbO 6,56	Cúbica ( <i>M</i> )	Cub+Romb ( <i>E</i> )
7,44	BTbO 7,44	Cúbica ( <i>M</i> )	Cub+Romb ( <i>E</i> )
9,24	BTbO 9,24	Cúbica ( <i>M</i> )	Cub+Romb ( <i>E</i> )
11,11	BTbO 11,11	Cúbica ( <i>M</i> )	Cub+Romb ( <i>E</i> )
12,68	BTbO 12,68	Cúbica ( <i>M</i> )	Cub+Romb ( <i>E</i> )
17,65	BTbO 17,65	Cúbica ( <i>M</i> )	Cub+Romb ( <i>E</i> )
25,00	BTbO 25,00	Cúbica ( <i>E</i> )	Cúbica ( <i>E</i> )
29,03	BTbO 29,03	Cúbica ( <i>E</i> )	Cúbica ( <i>E</i> )
33,33	BTbO 33,33	Monoclínica ( <i>E</i> )	Monoclínica ( <i>E</i> )

Por meio dessa tabela é possível entender a idéia central do trabalho, que é o estudo das fases cristalinas no sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  -  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ . Ela mostra a faixa de composição onde obtivemos fase tetragonal, que vai desde a

amostra BTbO<sub>4,21</sub> até a BTbO<sub>5,69</sub>, indica que esta fase é metaestável, decompondo-se nas fases monoclinica ( $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e romboédrica (BTbO). Indica as amostras cúbicas que vai desde BTbO<sub>6,12</sub> até BTbO<sub>29,03</sub>, separando a região metaestável da região estável, apresenta as fases (cúbica e romboédrica) produzidas pela decomposição da fase cúbica metaestável e reporta também a amostra BTbO<sub>33,33</sub> única composição que apresenta fase monoclinica estável.

### 3.2 CERÂMICAS DE BTbO

Testes preliminares para avaliar a condição de sinterização das cerâmicas no sistema Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> foram realizados com sucesso. As composições de BTbO sinterizadas foram 4,21, 4,42, 4,65, 4,84, 5,26, 5,69 e 25,00 mol% de Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> e podem ser vistas na figura 3.17.

As cerâmicas de BTbO foram inicialmente prensadas a fim de promover sua compactação e, portanto, aumentar a densidade de partida. Isto é importante para melhorar a ligação entre os grãos e favorecer a contração nos processos de queima posteriores. Na etapa seguinte, as cerâmicas foram submetidas ao processo de sinterização, cujo programa de temperatura adotado foi mostrado na figura 2.3. O objetivo da sinterização é desenvolver microestruturas adequadas com propriedades vantajosas como, por exemplo, a resistência mecânica que se relaciona inversamente com a porosidade e o tamanho do grão da cerâmica, isto é, maior resistência é obtida quando há baixa porosidade e pequeno tamanho de grão. Os pós foram submetidos a uma taxa de aquecimento de 60°C/h até 400°C mantendo-se nessa temperatura por 6 horas, depois foi aquecido até 800°C com taxa de aquecimento de 120°C/h, permanecendo por 12 horas nessa temperatura. O resfriamento até à temperatura ambiente aconteceu com taxa de 30°C/h. A etapa de 400°C é importante para eliminar resíduos orgânicos, água e carbonatos. Nessa etapa a contração volumétrica é diretamente proporcional ao volume de água interpartícula removido [11]. A etapa de 800°C tem como finalidade aglomerar as partículas formando uma massa coerente, nela é intenso o mecanismo de difusão, que envolve o

movimento dos átomos e, em sentido contrário, o movimento dos vazios do reticulado. Há uma redução do volume total devido ao contato entre as partículas, de tal modo que os centros dos grãos fiquem mais próximos uns dos outros.

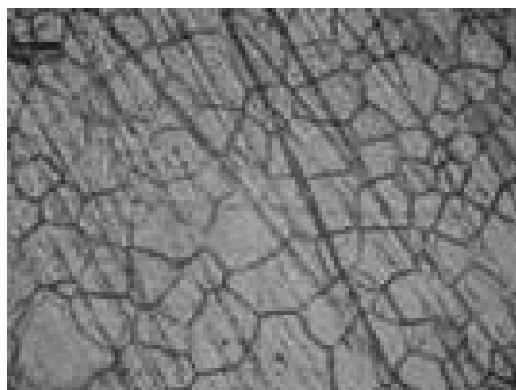


**Figura 3.17** – Fotos das cerâmicas de BTbO, onde CTb1 (BTbO4,42), CTb2 (BTbO4,21), CTb3 (BTbO4,65), CTb4 (BTbO4,84), CTb5 (BTbO5,26), CTb6 (BTbO5,69).

A microestrutura da cerâmica CTb4, obtida por microscopia óptica, é mostrada na figura 3.18. É possível notar um crescimento bastante acentuado dos grãos, mas com uma distribuição relativamente uniforme de tamanhos, com dimensões variando de cerca de 50 a 100  $\mu\text{m}$ . Os resultados de densidade tanto verde, antes da queima, quanto após a sinterização foram medidos e estão apresentados na tabela 3.7. O cálculo da densidade após a queima foi obtido pelo Método de Arquimedes e a densidade a verde foi estimada pela massa e geometria dos corpos cerâmicos. Para efeito de comparação, a densidade teórica da fase tetragonal com composição  $6\text{Bi}_2\text{O}_3:1\text{Tb}_4\text{O}_7$  é 8,89  $\text{g}/\text{cm}^3$  [20]. Porém as densidades teóricas para as composições estudadas não foi determinada, impedindo uma comparação mais precisa. Mas podemos destacar que a densidade a verde ficou entre 65 e 70% e a densidade final foi maior que 95%.

O resultado, quanto ao aspecto geral macroscópico, densidade e microestrutura obtida por microscopia óptica, demonstram que o material

apresenta boa perspectiva para ser utilizado como cerâmica e os estudos neste sentido terão continuidade visando, principalmente, as propriedades elétricas destas cerâmicas.



**Figura 3.18** – Microestrutura da CTb4, cerâmicas de BTbO com 4,84 mol%  $Tb_4O_7$ .

**Tabela 3.7** – Densidade das cerâmicas de BTbO, provenientes da fase tetragonal .

<b>Cerâmicas de BTbO</b>			
<b>Amostra</b>	<b>Composição (mol% <math>Tb_4O_7</math>)</b>	<b>Densidade verde (<math>g/cm^3</math>)</b>	<b>Densidade (<math>g/cm^3</math>)</b>
CTb2	BTbO 4,21	6,3	----
CTb1	BTbO 4,42	6,2	8,4
CTb3	BTbO 4,65	6,1	----
CTb4	BTbO 4,84	6,2	8,7
CTb5	BTbO 5,26	6,3	8,7
CTb6	BTbO 5,69	6,3	8,6

## 4. CONCLUSÕES

Neste trabalho realizamos um estudo sistemático das fases e sua estabilidade térmica na região rica em  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  do sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Tb}_4\text{O}_7$ . Verificamos a existência de duas fases metaestáveis, uma tetragonal e outra cúbica, relacionadas às fases  $\beta$  e  $\delta$  do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  puro, e duas fases estáveis a baixas temperaturas, uma cúbica e outra monoclinica.

A fase metaestável tetragonal, presente nas amostras com menor teor de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ , decompõe-se levando à formação de uma fase monoclinica, que acreditamos ser do  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  em excesso, e de uma fase romboédrica. Essa decomposição foi verificada para amostras tratadas a  $500^\circ\text{C}$  por 12h; sendo que para temperaturas mais baixas, a decomposição é muito lenta.

No caso da fase cúbica metaestável, a decomposição produz uma fase romboédrica. O aumento do teor de térbio torna a decomposição progressivamente mais difícil. À temperatura ambiente não foi verificada nenhuma decomposição mesmo após 24 meses de armazenamento das amostras.

A fase cúbica estável aparece em uma faixa estreita de composição, entre 25,00 e 29,03 mol% de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ . Este é um resultado bastante promissor, considerando a boa condutividade iônica que esta fase geralmente apresenta. A obtenção desta fase do tipo fluorita do  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  estável à temperatura ambiente no sistema binário  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Tb}_4\text{O}_7$  é inédita e abre novas perspectivas de investigação. Isto porque tem sido considerado que a fase  $\delta$  em sistemas binários do óxido de bismuto com óxidos de terras raras é sempre metaestável [5-6].

Um estudo de envelhecimento da amostra mostrou que mesmo as amostras metaestáveis se mantêm a temperatura ambiente sem sofrer decomposição por períodos superiores a um ano, apesar do surgimento de carbonato de bismuto. O carbonato aparece em maior quantidade nas amostras tetragonais, que apresentam maior teor de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . À medida que o

teor de  $Tb_4O_7$  aumenta nas amostras, a produção de carbonato no decorrer do tempo diminui significativamente.

Cerâmicas com diferentes composições foram sinterizadas, apresentando, em geral, boas características estruturais, abrindo novas possibilidades de estudos.

Entre os estudos futuros que este trabalho sugeriu, podemos destacar a continuação da investigação de composições mais ricas em  $Tb_4O_7$ , a realização de um estudo mais detalhado visando produzir um diagrama de fases para o sistema  $Bi_2O_3 - Tb_4O_7$  na região rica em  $Bi_2O_3$ , um estudo mais detalhado da fase monoclinica que foi obtida, estudo mais detalhado da sinterização das cerâmicas e de suas propriedades.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LEVIN, E.M.; ROTH, R.S.. Polymorphism of Bismuth Sesquioxid. I. Pure  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Journal of Research of the national Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry, March – April, 1964. Vol. 68A, n° 2, p189-195.
- [2] LEVIN, E.M.; ROTH, R.S.. Polymorphism of Bismuth Sesquioxid. II. Effect of Oxide Additions on the Polymorphism of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Journal of Research of the national Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry, March – April 1964. Vol. 68A, n° 2. p197-206.
- [3] VALANT, M.; SUVOROV, D.. A Stoichiometric Model for Sillenites. Chem. Mater, n.14, p.3471-3476, 2002.
- [4] BUSE, K. Light-induced charge transport processes in photorefractive crystals I:Models and experimental methods. Appl. Phys. B, v.64, p.273-291, 1997.
- [5] WATANABE, A.. Polimorphic transformation of  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  stabilized with  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$  (Ln=Sm, Eu, Gd, Tb and Dy) into a new phase with a C-type rare-earth oxide related structure. Journal of Solid Ionic, Japan, June, 1995. Vol.79, p.84-88.
- [6] WATANABE, A.. Preparation of a new phase having a cation-ordered C-type rare-earth oxide related structure in the systems  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$  (Ln=Sm, Eu, Gd, Tb and Dy). Journal of Solid State Chemistry, Japan, June, 1995. Vol.120, p.32-37.
- [7] DRACHE, M.; OBBADE, S.; WIGNACOURT, J.P.; CONFLANT, P.. Structural and Conductivity Properties of  $\text{Bi}_{0.775}\text{Ln}_{0.225}\text{O}_{1.5}$  Oxide Conductors (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb and Dy) with Rhombohedral Bi-Sr-O Type. Journal of Solid State Chemistry, France, September,1999. Vol.142, p.349-359.
- [8] OBBADE, S.; HUVE, M.; SUARD, E.; DRACHE, M.; CONFLANT, P.. Powder Newtron Diffraction and TEM Investigations of  $\text{Bi}_{0.775}\text{Ln}_{0.225}\text{O}_{1.5}$  Oxide Condutores (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Tb and Dy) with Rhombohedral Bi-Sr-O

Type: Structural Relationships with Monoclinic  $\text{Bi}_{4,86}\text{La}_{1,14}\text{O}_9$  form. Journal of Solid State Chemistry, France, July. 2002. Vol.168, p.91-99.

[9] BENKADDOUR, M.; OBBADE, S.; CONFLANT, P.; DRACHE, M..  $\text{Bi}_{0.85}\text{Ln}_{0.15(1-n)}\text{V}_{0.15n}\text{O}_{1.5+0.15n}$  Fluorite Type Oxide Conductors: Stability, Conductivity, and Powder Crystal Structure Investigations. Journal of Solid State Chemistry, França, setembro, 2002. p.300-307.

[10] OLIVEIRA, Antônio Wanderley de. Síntese e Crescimento de Cristais no Sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Tb}_4\text{O}_7$ . Goiânia, 2002, p.75-76. Dissertação (mestrado) – Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás.

[11] VAN VLACK L.H.. Propriedades dos materiais cerâmicos. São Paulo, Editora Edgard Blucher, p.222-240.1973.

[12] CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D.. Análise instrumental. Rio de Janeiro, Interciência, 2000. p.462-465.

[13] MAHAN, B.M.; MYERS, R.J.. Química: um curso universitário. São Paulo, Editora Edgard Blucher, 1995. p.531.

[14] RUSSEL, J.B.. Química Geral. 2.ed. São Paulo, Person Makron Books, 1994. Volume 1. p.415.

[15] ATKINS, P.W.. Físico-Química. 6.ed. Rio de Janeiro, Editora LTC, 1998. Volume 1. p.108-110.

[16] SKOOG D.A. et al. Princípios de análise instrumental. 5.ed. Porto Alegre, Bookman, 2002. p.706-711.

[17] IONASHIRO, M.. Giolito: Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial. São Paulo, Giz Editorial, 2005. p.43-64.

[18] DONG, C.. PowerX: windows 95 basead program for powder X-ray diffraction data processing. J. Appl. Cryst., v.32, p.838, 1999.

[19] WATANABE, A.; DRACHE, M.; WIGNACOURT, J.P.; CONFLANT, P.; BOIVIN, J.C.. Solid State Ionics, 67, p.25, 1993.

[20] TROEMEL, M.; HOFER, P.. Institut für Anorganische Chemie, Frankfurt, Germany, ICDD Grant-in-Aid, 1990.