

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
Campus Poços de Caldas

NATÃ PEREIRA DE ALMEIDA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS E VITROCERÂMICAS NO SISTEMA
 $V_2O_5 - Bi_2O_3 - Fe_2O_3$**

POÇOS DE CALDAS/MG

2018

NATÃ PEREIRA DE ALMEIDA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS E VITROCERÂMICAS NO SISTEMA
 $V_2O_5 - Bi_2O_3 - Fe_2O_3$**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas campus Poços de Caldas – MG como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientadora: Prof.^a Dra. Fábica Castro Cassanjes

Coorientador: Prof. Dr. Rodolfo Foster Klein-Gunnewiek

POÇOS DE CALDAS/MG

2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

A447s Almeida, Natã Pereira de.

Síntese e caracterização de vidros e vitrocerâmicas no sistema
 $V_2O_5 - Bi_2O_3 - Fe_2O_3$ / Natã Pereira de Almeida. -- Poços de
Caldas/MG, 2018.

75 f. –

Orientador(a): Fábica Castro Cassanjes.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2018.
Bibliografia.

1. Vidros óticos. 2. Vanadatos. 3. Cristalização. 4. Fourier,
Espectroscopia de infravermelho por transformada de. 5. Raman,
Espectroscopia de. I. Cassanjes, Fábica Castro. II. Título.

CDD – 666.156

NATÃ PEREIRA DE ALMEIDA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS E VITROCERÂMICAS NO
SISTEMA $V_2O_5 - Bi_2O_3 - Fe_2O_3$**

A banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais

Aprovada em: 17 de agosto de 2018



Profa. Dra. Fábica Castro Cassanjes

Instituição: Universidade Federal de Alfenas



Prof. Dr. Marco Aurélio Liuthevicene Cordeiro

Instituição: Universidade Federal de São Carlos



Profa. Dra. Camila Pereira

Instituição: Instituto Federal de São Paulo

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha família, pelo apoio nas dificuldades durante esses anos.

Aos meus orientadores Rodolfo e Fábria, pelo conhecimento passado e as lições que serão guardadas para sempre.

Aos colegas e amigos do mestrado e do Grupo de Desenvolvimento de Materiais, pelo companheirismo e pela grande ajuda na execução do trabalho.

“Se enxerguei mais longe é porque me apoiei nos ombros de gigantes”

(Atribuído a Isaac Newton)

RESUMO

Ferrita de bismuto (BiFeO_3) é um material promissor e amplamente estudado devido à sua combinação de propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas, com possível aplicação em sensores, atuadores e dispositivos de armazenamento de dados. No entanto, a síntese desse material é problemática, devido à frequente formação de fases secundárias indesejadas. Uma linha de estudo desenvolvida para tentar contornar esse problema é a obtenção de BiFeO_3 a partir da cristalização dessa fase através de tratamento térmico em uma matriz vítrea contendo óxido de bismuto e óxido de ferro. Neste trabalho a possibilidade de obtenção de BiFeO_3 a partir do sistema vítreo $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ foi avaliada. As amostras vítreas foram preparadas utilizando diversas técnicas de resfriamento para tentar evitar a cristalização. A técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi empregada nas amostras vítreas para a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) e da temperatura de cristalização (T_c), mostrando um aumento das temperaturas características e uma diminuição da estabilidade vítrea com o aumento da concentração de óxido de ferro. As amostras vítreas foram então tratadas termicamente na temperatura de cristalização. Resultados de difração de raios X (DRX) foram utilizados para confirmar o caráter vítreo antes do tratamento térmico e as fases formadas depois do tratamento. Também foram realizados refinamentos de Rietveld nas amostras com 20% de óxido de ferro para obtenção da porcentagem de cristalinidade, parâmetros de rede e tamanho médio de partículas. As amostras antes e depois do tratamento térmico apresentaram 7,9% de cristalinidade e 72,4% de cristalinidade, respectivamente. Os parâmetros de rede obtidos foram próximos aos valores teóricos indicando que o Fe permaneceu na fase vítrea após tratamento térmico. Cálculos de inferência de Scherrer apresentaram resultado de tamanho médio de partículas de 24,48nm. Medidas de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia Raman foram feitas para avaliar a evolução estrutural das amostras. Medidas de tensão em função de corrente mostraram um coeficiente de não linearidade de 40,07 para a amostra com 15% de óxido de ferro.

Palavras – Chave: Vitrocerâmicas. Vanadato. Cristalização.

ABSTRACT

Bismuth ferrite (BiFeO_3) is a promising material and largely studied due to its combination of ferroelectric and ferromagnetic properties, with possible applications in sensors, actuators and memory storing devices. However, the synthesis of this material is problematic due to the frequent formation of undesired secondary phases. One line of study developed to try to solve this problem is the obtention of BiFeO_3 from the crystallization of a glass matrix containing iron oxide and bismuth oxide. In this work the possibility of obtention of BiFeO_3 from the glass system $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ was evaluated. The samples were prepared using several cooling methods to compare the results. Differential Scanning Calorimetry was employed on the vitreous samples to determine the glass transition temperature (T_g) and crystallization temperature (T_c), showing an increase in the characteristic temperatures and reduction of the vitreous stability with the increase of iron oxide. The vitreous samples were then heat treated in the crystallization temperature. X-Ray Diffraction (XRD) results were used to confirm the vitreous characteristic before heat treatment and the phases formed after the treatment. Rietveld refinements were also employed on the samples with 20% iron oxide to determine the crystalline percentage, cell parameters and mean particle size. The samples before and after treatment had 7,9% crystallinity and 72,4% crystallinity, respectively. The cell parameters obtained were similar to the theoretical values, indicating that iron stayed in the amorphous phase after treatment. Scherrer inference calculations yielded a mean particle size of 24,48nm. Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR) and Raman spectroscopy measurements to evaluate the structural evolution of the samples. Voltage versus current measurements showed a non-linearity coefficient of 40,07 for the sample with 15% iron oxide.

Keywords: Glass-ceramics. Vanadate. Crystallization.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-------------|--|----|
| Figura 1 - | Recipientes de vidro do Egito..... | 13 |
| Figura 2 - | (a) Representação da estrutura da sílica na forma cristalina; (b) Representação da estrutura da sílica na forma vítrea; | 17 |
| Figura 3 – | Variação de volume e entalpia em função da temperatura | 18 |
| Figura 4 - | Estrutura do V_2O_5 | 20 |
| Figura 5 - | Domínio vítreo para o sistema $V_2O_5 - Bi_2O_3 - Fe_2O_3$ | 21 |
| Figura 6 - | Principais métodos de obtenção de vitrocerâmicas | 23 |
| Figura 7 - | Microscopia eletrônica de transmissão de uma vitrocerâmica | 24 |
| Figura 8 - | Representação da estrutura romboédrica da Ferrita de Bismuto. | 25 |
| Figura 9 - | Diagrama de fases para o sistema binário $Fe_2O_3 - Bi_2O_3$ | 26 |
| Figura 10 - | Estrutura do $BiVO_4$ monoclínico.a) em esferas b) poligonal..... | 27 |
| Figura 11 - | Diagrama de bandas $BiVO_4$ e potencial de oxirredução da água. | 28 |
| Figura 12 - | Exemplos de resultados da difração de raios X. a) material cristalino b) material amorfo. | 30 |
| Figura 13 - | Curva de DSC típica de um material vítreo | 32 |
| Figura 14 - | Níveis de energia eletrônicos, vibracionais e rotacionais. | 33 |
| Figura 15 – | Espalhamento Stokes, espalhamento Rayleigh e espalhamento Anti- Stokes | 34 |
| Figura 16 - | Simulação do material sendo vertido no molde..... | 37 |
| Figura 17 - | Simulação do cadinho sendo mergulhado em solução salina a $-15^\circ C$.37 | |
| Figura 18 - | Difratograma da amostra produzida no molde à temperatura ambiente | 40 |
| Figura 19 - | Difratograma das amostras produzidas no molde resfriado | 41 |
| Figura 20 - | Difratograma das amostras produzidas no cadinho mergulhado em solução..... | 42 |
| Figura 21 - | Amostras produzidas com o molde resfriado. | 43 |
| Figura 22 – | Medidas de Calorimetria Exploratória Diferencial para as amostras com 10%, 15% e 20% de ferro | 44 |
| Figura 23 - | Difratograma das amostras após tratamento térmico..... | 45 |
| Figura 24 - | Refinamento de Rietveld para a amostra $0,6V - 0,2Bi - 0,2Fe$ | 47 |

| | |
|---|----|
| Figura 25 - Refinamento de Rietveld para a amostra 0,6V – 0,2Bi – 0,2Fe tratada termicamente. | 47 |
| Figura 26 - Refinamento de Rietveld para o padrão de Si..... | 49 |
| Figura 27 – Medidas de espectroscopia de infravermelho para as amostras não-tratadas e tratadas termicamente..... | 51 |
| Figura 28 – Medidas de espectroscopia Raman para as amostras não-tratadas e tratadas termicamente..... | 53 |
| Figura 29 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra 0,8V – 0,1Bi – 0,1Fe. | 55 |
| Figura 30 – a) Amostra 0,8V – 0,1Bi – 0,1Fe, detector BSE, aumento 40000x. b) Mapeamento do vanádio. c) Mapeamento do oxigênio. d) Mapeamento do bismuto. e) Mapeamento do ferro. | 55 |
| Figura 31 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra 0,8V – 0,1Bi – 0,1Fe T.T 1h..... | 56 |
| Figura 32 - a) Amostra 0,8V – 0,1Bi – 0,1Fe T.T 1h, detector SE, aumento 20000x. b) Mapeamento do vanádio. c) Mapeamento do oxigênio. d) Mapeamento do bismuto. e) Mapeamento do ferro..... | 56 |
| Figura 33 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra 0,6V – 0,2Bi – 0,2Fe. | 57 |
| Figura 34 - a) Amostra 0,6V – 0,2Bi – 0,2Fe, detector BSE, aumento 5000x. b) Mapeamento do vanádio. c) Mapeamento do oxigênio. d) Mapeamento do bismuto. e) Mapeamento do ferro. | 57 |
| Figura 35 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra 0,6V – 0,2Bi – 0,2Fe T.T 1h..... | 58 |
| Figura 36 - a) Amostra 0,6V – 0,2Bi – 0,2Fe T.T 1h, detector BSE, aumento 5000x. b) Mapeamento do vanádio. c) Mapeamento do oxigênio. d) Mapeamento do bismuto. e) Mapeamento do ferro..... | 58 |
| Figura 37 – Medidas de Tensão por Corrente para as amostras sem tratamento e com tratamento térmico..... | 60 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Reagentes utilizados..... | 35 |
| Tabela 2 - Concentração molar e temperatura de fusão das amostras..... | 36 |
| Tabela 3 - Temperaturas características das amostras..... | 44 |
| Tabela 4 - Valores de porcentagem amorfa e cristalina..... | 49 |
| Tabela 5 - Parâmetros de célula unitária obtidos no refinamento..... | 50 |
| Tabela 6 - Número de onda dos modos de vibração identificados..... | 51 |
| Tabela 7 - Números de onda identificados da espectroscopia Raman..... | 53 |
| Tabela 8 - Dados obtidos a partir das medidas de Tensão x Corrente..... | 61 |

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- DRX** – Difração de raios X
- DSC** – *Differential Scanning Calorimetry* (Calorimetria Exploratória Diferencial)
- FTIR** – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier)
- LNLS** – Laboratório Nacional de Luz Síncroton
- UFSCar** – Universidade Federal de São Carlos
- UNIFAL** – Universidade Federal de Alfenas

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 13 |
| 2 | OBJETIVOS | 15 |
| 2.1 | Objetivo Geral | 15 |
| 2.2 | Objetivos específicos | 15 |
| 3 | JUSTIFICATIVA | 16 |
| 4 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 17 |
| 4.1 | Materiais Vítreos | 17 |
| 4.2 | Vidros Vanadato | 19 |
| 4.3 | Vitrocerâmicas | 21 |
| 4.4 | Ferrita de Bismuto | 25 |
| 4.5 | Vanadato de Bismuto | 27 |
| 5 | TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO | 29 |
| 5.1 | Difração de raios X | 29 |
| 5.2 | Calorimetria Exploratória Diferencial | 31 |
| 5.3 | Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier | 32 |
| 5.4 | Espectroscopia Raman | 34 |
| 6 | METODOLOGIA | 35 |
| 6.1 | Materiais utilizados | 35 |
| 6.2 | Preparação das amostras | 35 |
| 6.3 | Caracterização e tratamento térmico | 38 |
| 7 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 40 |
| 7.1 | Análise das técnicas de resfriamento | 40 |
| 7.2 | Calorimetria Exploratória Diferencial | 44 |
| 7.3 | Formação de fases após tratamento térmico | 45 |
| 7.4 | Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) | 50 |
| 7.5 | Espectroscopia Raman | 52 |
| 7.6 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 54 |
| 7.7 | Caracterização Elétrica | 60 |
| 8 | CONCLUSÃO | 62 |
| | REFERÊNCIAS | 63 |

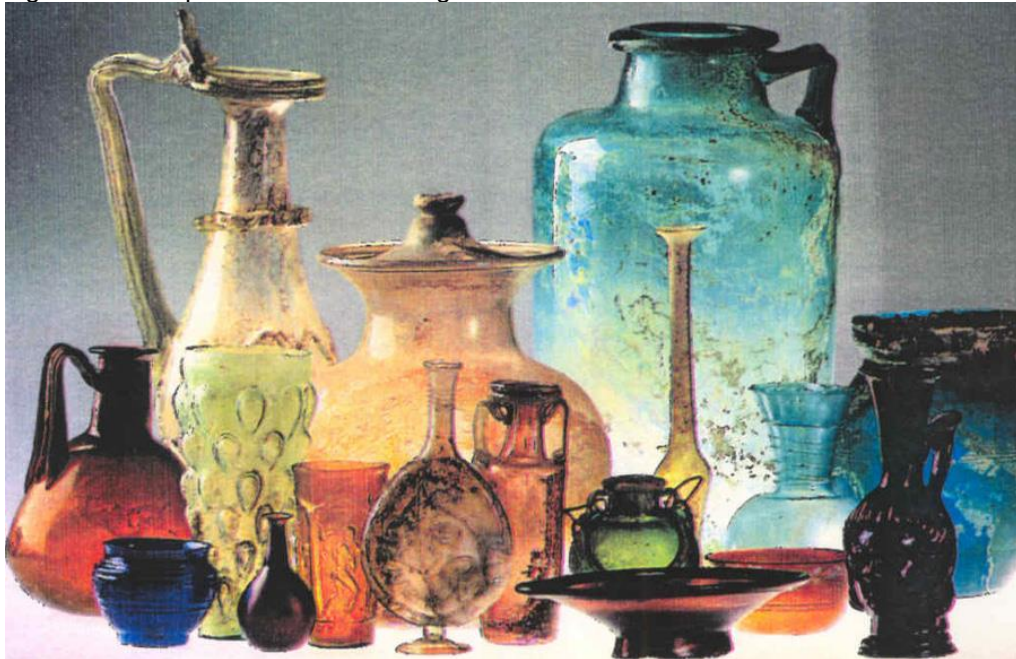
| | |
|--|----|
| APÊNDICE A – Síntese e caracterização de nanopartículas de Fe ₂ O ₃ por método baseado em precursores poliméricos..... | 66 |
|--|----|

1 INTRODUÇÃO

O significado da palavra vidro tem origem na palavra “*vitrum*”, do latim, que significa um material brilhante e transparente (VARSHNEYA, 1993).

Até o ano 300 a.C. os vidros eram produzidos de forma artesanal, e utilizados principalmente como embalagem para cosméticos, óleos e perfumes. Aproximadamente nessa data foi desenvolvida a técnica de sopro, permitindo a obtenção de novas formas de artefatos de vidro. A figura 1 mostra artefatos de vidro produzidos no Egito Antigo.

Figura 1 - Recipientes de vidro do Egito



FONTE: ABIVIDRO (2012)

Por volta do ano 1200 d.C., na ilha de Murano na Itália, ocorreu a descoberta de um tipo muito claro e transparente que ficou conhecido como cristal. A partir desses vidros de qualidade otimizada foi possível que ocorresse a invenção do telescópio, binóculos, termômetros e outros muitos avanços da ótica e da química (BRAZ, 2014).

Atualmente, materiais vítreos encontram as mais diversas aplicações na área da engenharia, desde a construção civil até fibras óticas e lentes especiais.

Dentro dessa área ainda existem os materiais conhecidos como vitrocerâmicas, que segundo Deubener (2018) são materiais inorgânicos, não

metálicos, formados por pelo menos uma fase cristalina e um vidro residual, com quantidades de fase cristalina variando de ppm até quase 100%. O estudo desses materiais busca principalmente unir as boas características óticas dos vidros com a grande gama de propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas, possíveis nos materiais cristalinos.

Outra área de estudo em vitrocerâmicas é a obtenção de estruturas cristalinas ferroelétricas e ferromagnéticas dentro de uma matriz vítrea, dando origem a materiais para aplicação em eletrônica com baixíssima porosidade e processamento a temperaturas menores do que as técnicas convencionais. (TAKAHASHI, 2014)

Um material muito visado para esse tipo de aplicação é a ferrita de bismuto (BiFeO_3), por ser um material multiferróico (ferroelétrico e ferromagnético) à temperatura ambiente. A obtenção de BiFeO_3 ocorre principalmente através de métodos como sol-gel, para promover a formação de nanopartículas e diminuir a formação de fases secundárias.

Outro material que apresenta potencial aplicação em conjunto com vitrocerâmicas é o vanadato de bismuto (BiVO_4). Esse material apresenta propriedades ferroelétricas, fotocrômicas e especialmente, é um material muito visado para aplicações em fotocatalise, principalmente devido ao seu potencial como fotoânodo para produção de hidrogênio (ARAÚJO, 2015)

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Obter vidros e realizar tratamentos térmicos para obter vitrocerâmicas magneto-elétricas a partir da cristalização controlada da fase BiFeO_3 no sistema vítreo $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ e estudar as propriedades estruturais, magnéticas e elétricas.

2.2 Objetivos específicos

- a) Obter amostras vítreas e estudar a formação de fase vítrea para o sistema $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, comparando as técnicas de produção de vidros disponíveis;
- b) Determinar as temperaturas características das amostras vítreas e vitrocerâmicas através de calorimetria exploratória diferencial;
- c) Realizar tratamento térmico na temperatura de cristalização para formação da fase BiFeO_3 e realizar estudos de difração de raios X;
- d) Determinar as propriedades estruturais, elétricas e magnéticas das vitrocerâmicas obtidas;

3 JUSTIFICATIVA

A ferrita de bismuto (BiFeO_3) é um material da classe das cerâmicas e que possui propriedades multiferróicas (ferroelétricas e ferromagnéticas) à temperatura ambiente, sendo assim um material com possível aplicação em microeletrônica, principalmente em memórias de estado sólido e sensores funcionais.

No entanto a obtenção desse material é difícil devido à significativa formação de fases secundárias que comprometem as propriedades ferróicas, demandando que esse material seja processado através de técnicas complicadas e de alto custo, como, por exemplo, sol-gel, e demandando a adição de dopantes como Lantânio que aumentam a estabilidade da fase BiFeO_3 , gerando um conseqüente aumento no custo da obtenção deste material.

Um processo estudado atualmente é a obtenção desse material a partir de uma matriz vítrea, como mostram resultados promissores de Egorysheva (2014) e Takahashi (2014). Esse processo permite a obtenção do material em temperaturas mais baixas quando comparado com os métodos convencionais e o controle da cristalização das fases. Outra vantagem desse tipo de processamento é a obtenção de materiais com baixa porosidade.

A associação da facilidade de processamento e a baixa porosidade de vidros, e as propriedades únicas de alguns materiais cerâmicos multiferróicos pode expandir as possibilidades de produção de dispositivos eletrônicos, como por exemplo, fibras multiferróicas.

Neste trabalho tentou-se se obter a ferrita de bismuto a partir do sistema vítreo $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, utilizando-se um método simplificado em relação a trabalhos feitos anteriormente. O óxido de vanádio foi escolhido como elemento de matriz vítrea por apresentar propriedades semicondutoras e um baixo ponto de fusão.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

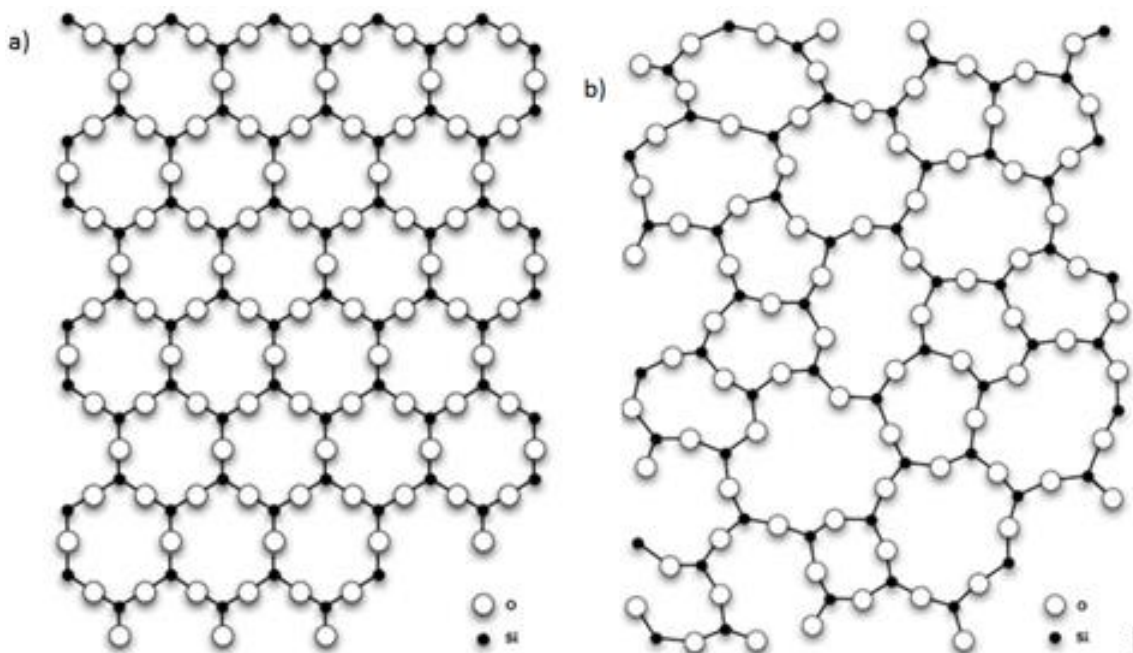
4.1 Materiais Vítreos

Ao longo da história houve diversas definições sobre o estado vítreo, começando com Michael Faraday, que em 1830 os classificou como “materiais mais aparentados a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si” (ALVES, 2001).

Em 1932, William Houlter Zachariassen publicou um artigo chamado “*The Atomic Arrangement in Glass*”, no qual ele propôs que a formação de materiais vítreos estava relacionada à formação de estruturas desordenadas, sem periodicidade de longo alcance (ALVES, 2001).

Zachariassen propôs quatro regras para a formação de materiais vítreos a partir de um óxido A_mO_n , sendo elas: o átomo de oxigênio está ligado a não mais que dois átomos de A; a coordenação do oxigênio em torno de A é pequena, 3 ou 4; os poliedros compartilham vértices, mas não faces ou arestas; pelo menos 3 vértices são compartilhados (VARSHNEYA, 1993). A figura 2 abaixo ilustra a diferença entre a estrutura de um material cristalino e a estrutura de um material vítreo.

Figura 2 - (a) Representação da estrutura da sílica na forma cristalina; (b) Representação da estrutura da sílica na forma vítrea;



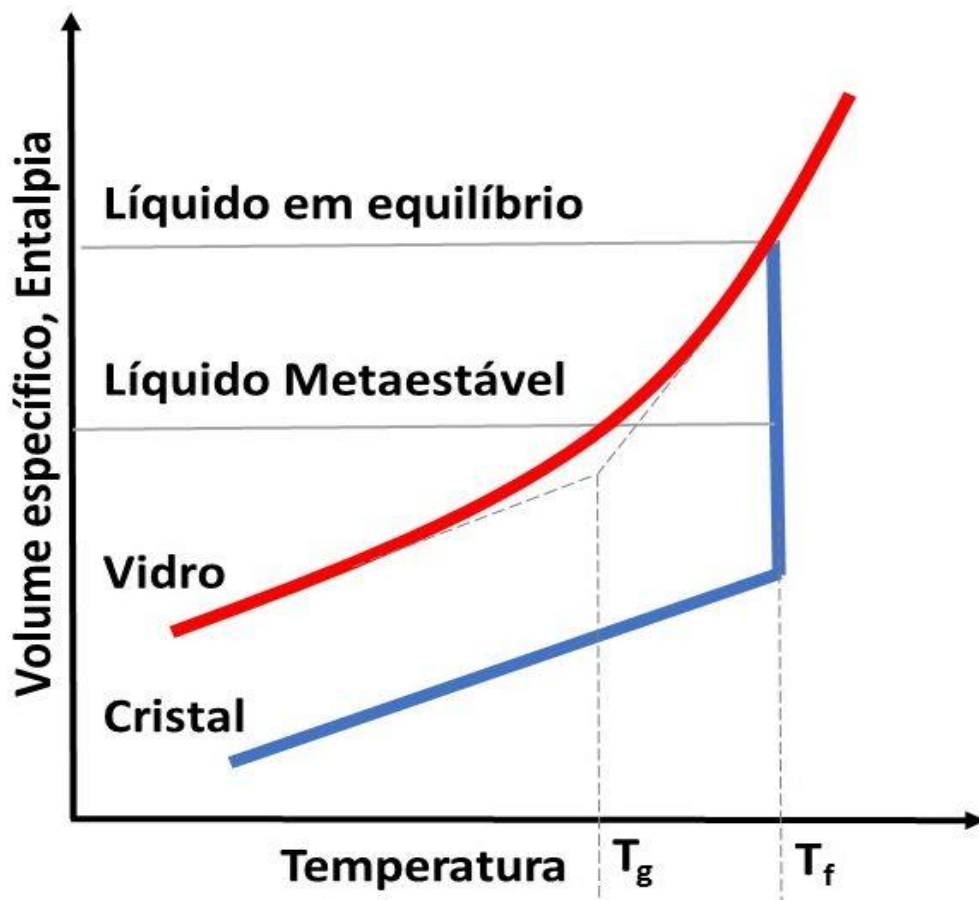
Fonte: GUPTA (1996, p.158-164)

Atualmente, a definição mais aceita do que vem a ser um material vítreo foi formulada em 1997 por Shelby: “Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material não cristalino, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro” (ALVES, 2001).

O método mais comum para a formação de estruturas vítreas é a partir da fusão e resfriamento. Nesse tipo de processamento os materiais de partida são fundidos e em seguida resfriados rapidamente. Esse resfriamento rápido faz com que o material tenha viscosidade próxima a de um material sólido, no entanto mantendo a estrutura desordenada característica dos materiais líquidos.

A figura 3 demonstra a variação de volume ou entalpia no material em função da temperatura.

Figura 3 – Variação de volume e entalpia em função da temperatura



Fonte: Adaptado de ALVES (2001)

Na figura 3 é possível observar que acima da temperatura de fusão (T_f) o material se encontra no estado líquido. Ao chegar na temperatura de fusão, existem duas possibilidades: o resfriamento lento ou o resfriamento rápido.

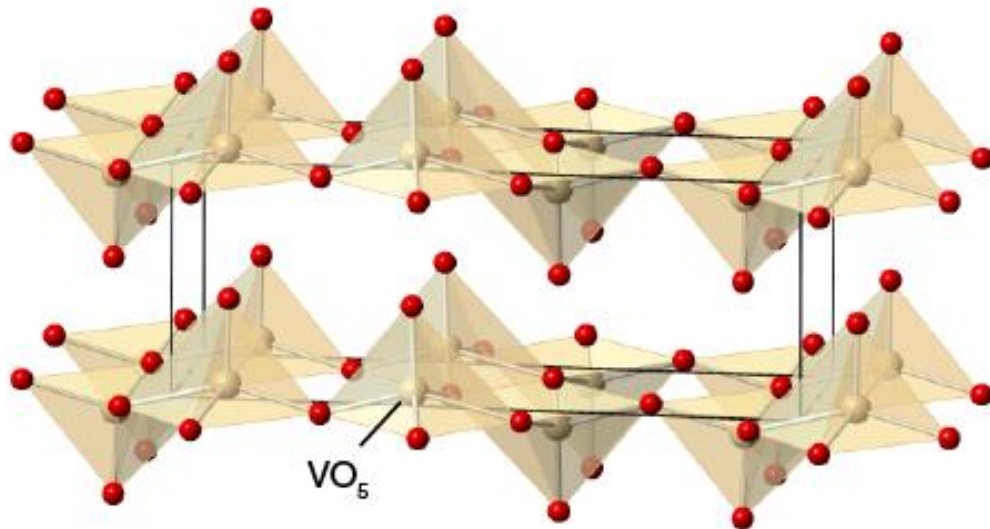
Se o resfriamento for feito de forma lenta, os átomos terão tempo suficiente para que ocorra a nucleação e o crescimento de estruturas cristalinas ordenadas. No entanto, se o resfriamento for suficientemente rápido fará com que os átomos percam a sua mobilidade antes de se ordenarem. Não havendo cristalização, o material permanecerá em um estado desordenado metaestável.

Isto ocorre, pois, durante o resfriamento ocorre um aumento rápido na viscosidade do líquido, diminuindo a mobilidade dos átomos. Esse fenômeno é denominado transição vítrea, e determina-se a temperatura de transição vítrea (T_g) na intersecção entre a região metaestável e a região vítrea.

A temperatura de transição vítrea é uma propriedade característica dos materiais amorfos ou semicristalinos, e indica a transição do material de um comportamento vítreo para um comportamento viscoelástico. O comportamento viscoelástico pode ser descrito como a propriedade de um corpo de responder elasticamente a uma força aplicada, portanto sem uma deformação permanente, porém de forma não instantânea, devido à contribuição da viscosidade. Já o comportamento vítreo é definido como a propriedade de um corpo de não sofrer nenhuma deformação considerável, elástica ou plástica, dissipando a energia aplicada e se rompendo no processo (AKERMAN, 2000).

4.2 Vidros Vanadato

O V_2O_5 é um material semicondutor intrínseco com *band gap* de 2,6 eV cujo ponto de fusão é 690°C (BULLET, 1980), cuja estrutura é formada por pirâmides VO_5 interconectadas, como demonstra a figura 4:

Figura 4 - Estrutura do V_2O_5 

Fonte: ChemTube3d (University of London, online)

A formação de vidros constituídos de óxido de Vanádio (V_2O_5) foi motivo de dúvida por muitos anos, até que em 1954, Denton publicou um artigo mostrando que a formação desse tipo de estrutura vítrea era possível na presença de outros elementos formadores de rede, mesmo que em porcentagens muito baixas (DENTON, 1954).

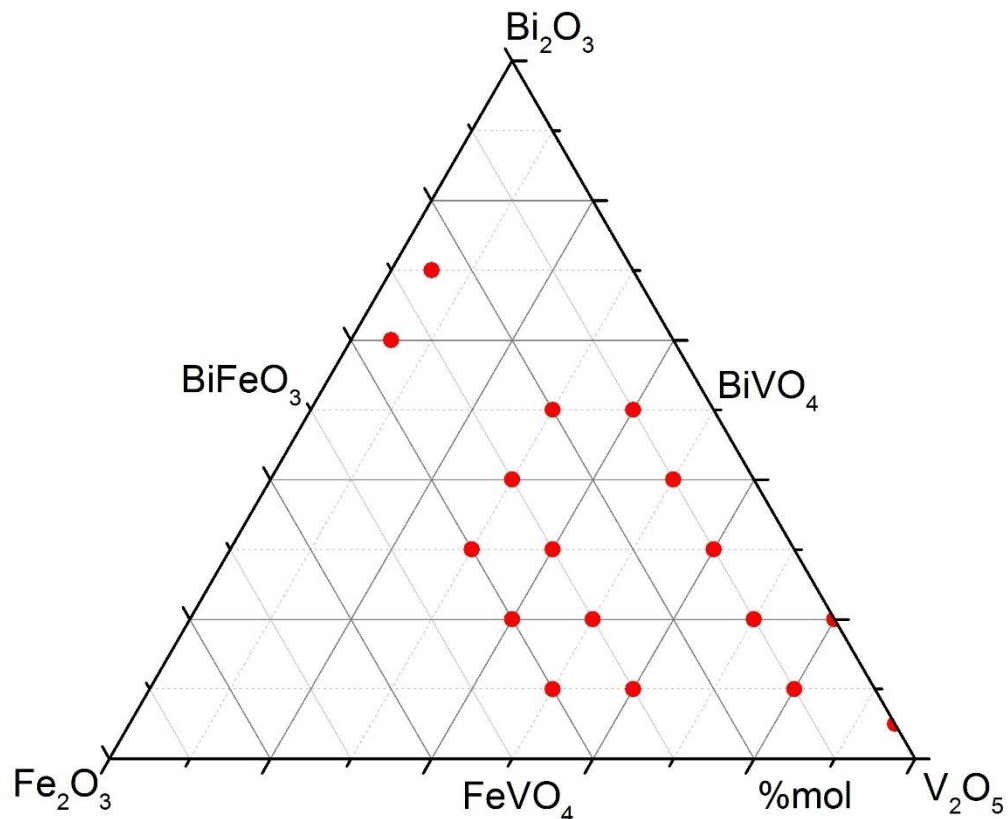
A principal característica dos vidros à base de óxido de vanádio é a sua baixa temperatura de transição vítrea quando comparada a outros tipos de vidros (DENTON, 1954).

Poucos estudos existem na literatura sobre o sistema vítreo $V_2O_5 - Bi_2O_3 - Fe_2O_3$. Ghosh estudou em 1986 a condutividade em corrente contínua de vidros do sistema $V_2O_5 - Bi_2O_3$, e mostrou que estes possuem maior condutividade do que os vidros fosfatos e teluritos.

Em 1996, Iordanova publicou um estudo das concentrações com possível formação vítrea para o sistema $V_2O_5 - Bi_2O_3 - Fe_2O_3$, utilizando a técnica de *roller quenching*. Utilizando calorimetria exploratória diferencial, o autor determinou as temperaturas de transição vítrea e cristalização para as amostras com caráter amorfo.

A figura 5 ilustra o diagrama de domínio vítreo obtido unindo as amostras vítreas obtidas por Iordanova e Ghosh:

Figura 5 - Domínio vítreo para o sistema $V_2O_5 - Bi_2O_3 - Fe_2O_3$.



Fonte: Adaptado de IORDANOVA (1996) e GHOSH (1986)

No domínio vítreo é possível observar que a adição de Fe_2O_3 pode facilitar a formação de fase vítrea, quando comparado ao sistema $V_2O_5 - Bi_2O_3$.

O autor também utilizou FTIR e espectroscopia Mossbauer para avaliar as mudanças estruturais que ocorrem em função da concentração de Bi_2O_3 e Fe_2O_3 .

No entanto, estudos de cristalização para esse sistema vítreo não foram encontrados na literatura.

4.3 Vitrocerâmicas

Segundo McMillan (1979), vitrocerâmicas são materiais inorgânicos que inicialmente são preparados como vidros e conformados por técnicas de formação de vidros. Em seguida esses materiais passam por um novo processamento baseado em tratamentos térmicos para a nucleação e crescimento de uma fase cristalina.

As primeiras vitrocerâmicas foram desenvolvidas por Stookey, na empresa americana Corning Glass Works e ficaram conhecidas como vidros fotossensíveis. Esses materiais foram produzidos através da introdução de pequenas partículas de ouro, prata e cobre ao fundido, que posteriormente poderiam ser precipitados na forma metálica através de tratamento térmico (BUENO, 1999).

Desde então, esse tipo de material vem ganhando cada vez mais espaço dentro da engenharia por permitir uma extensão da gama de possibilidades das propriedades e aplicações tanto dos vidros quanto das cerâmicas sinterizadas (PARTRIDGE, 1989).

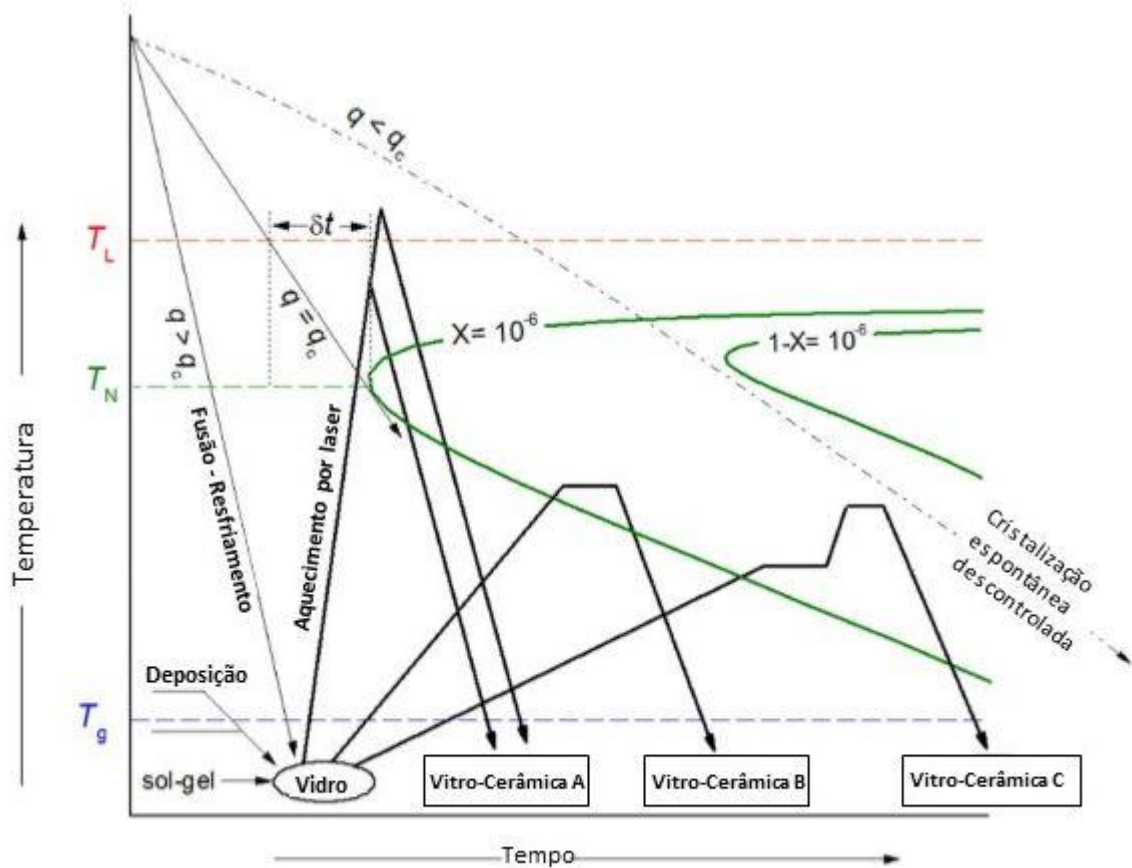
Recentemente a definição do que são vitrocerâmicas foi revisada, durante um debate no 12º Simpósio de Cristalização de Vidros e Líquidos. A diversidade dos métodos de processamento de vitrocerâmicas e a proporção de fase amorfa e fase cristalina em uma vitrocerâmica são fatores que foram levados em consideração na formulação da nova definição, que se lê:

Vitrocerâmicas são materiais inorgânicos, não metálicos preparados pela cristalização controlada de vidros por diferentes métodos de processamento. Esses materiais contêm ao menos um tipo de fase cristalina funcional e um vidro residual. A fração volumétrica cristalizada pode variar de ppm até quase 100%. (DEUBENER,2018, traduzido pelo autor)¹

A figura 6 mostra as principais técnicas de produção de vitrocerâmicas em relação à temperatura e tempo.

¹ *“Glass-ceramics are inorganic, non-metallic materials prepared by controlled crystallization of glasses via different processing methods. They contain at least one type of functional crystalline phase and a residual glass. The volume fraction crystallized may vary from ppm to almost 100%”.*

Figura 6 - Principais métodos de obtenção de vitrocerâmicas



Fonte: Adaptado de DEUBENER (2018)

Na figura acima q_c significa a taxa de resfriamento crítica para um determinado sistema, obtida pela equação:

$$q_c = \frac{T_L - T_N}{\delta_t} \quad (1)$$

Sendo que,

T_L = temperatura *liquidus*;

T_N = temperatura na qual o tempo (δ_t) de obtenção de uma fração cristalina de 10^{-6} é o menor possível;

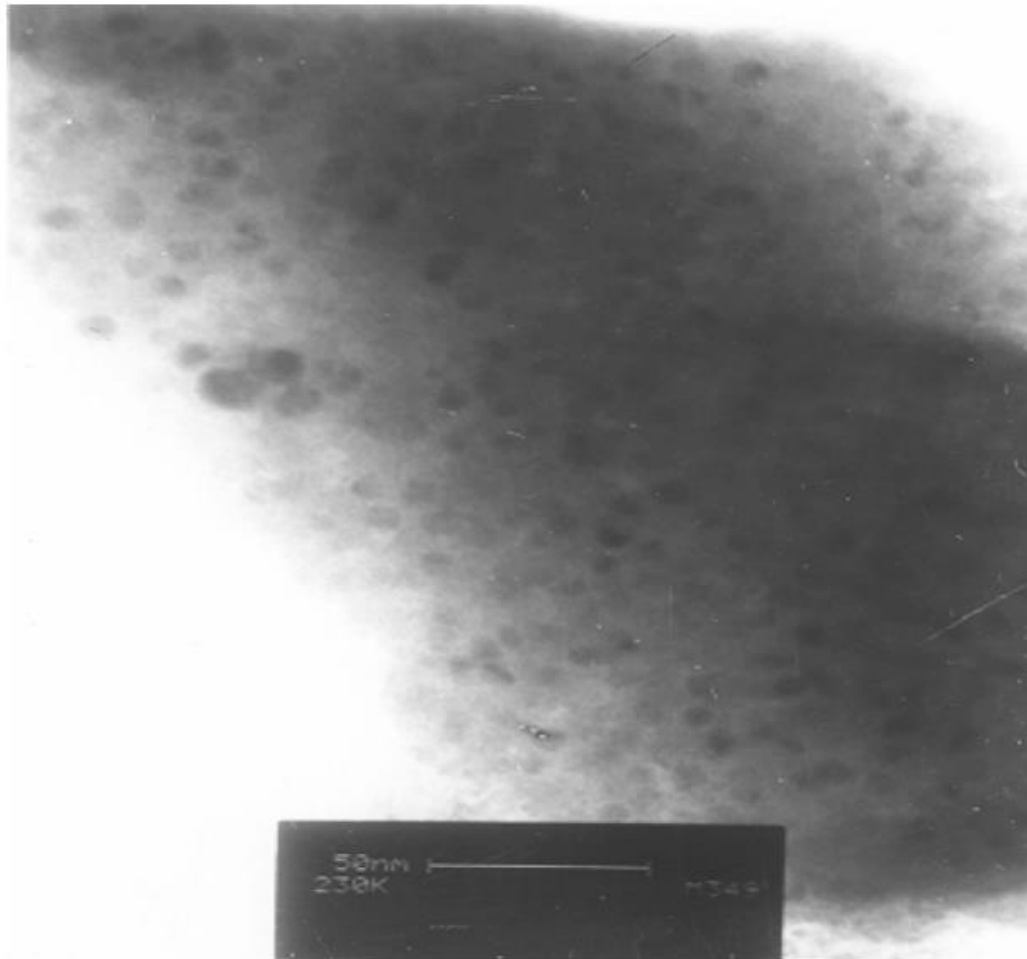
Isso significa que se a taxa de resfriamento (q) for maior do que a taxa de resfriamento crítica, o material será um vidro. Ao contrário, se a taxa de resfriamento for menor o que a taxa de resfriamento crítica o material passará por uma cristalização espontânea, que pode gerar em um vidro residual ou não.

A figura 6 também exemplifica os diversos modos de obtenção de vidros (*melt quenching*, deposição, sol-gel) e algumas rotas de tratamento térmico possíveis para a obtenção de vitrocerâmicas a partir de vidros.

Um dos principais atrativos desse tipo de material é a possibilidade do controle do crescimento da fase cristalina através do tratamento térmico e a eliminação de poros, comuns ao processo de sinterização de cerâmicas convencional.

Na figura 7 é possível observar a presença de nanocristais em uma matriz vítrea:

Figura 7 - Microscopia eletrônica de transmissão de uma vitrocerâmica



Fonte: BUENO (1999)

Também foi descoberto que certas fases cristalinas metaestáveis, normalmente de difícil obtenção se formam mais facilmente em um meio vítreo. Isso levou ao desenvolvimento do processamento de materiais multifuncionais utilizando

essa técnica, principalmente para aplicações em células combustíveis e materiais nanoferroelétricos (TAKAHASHI, 2014).

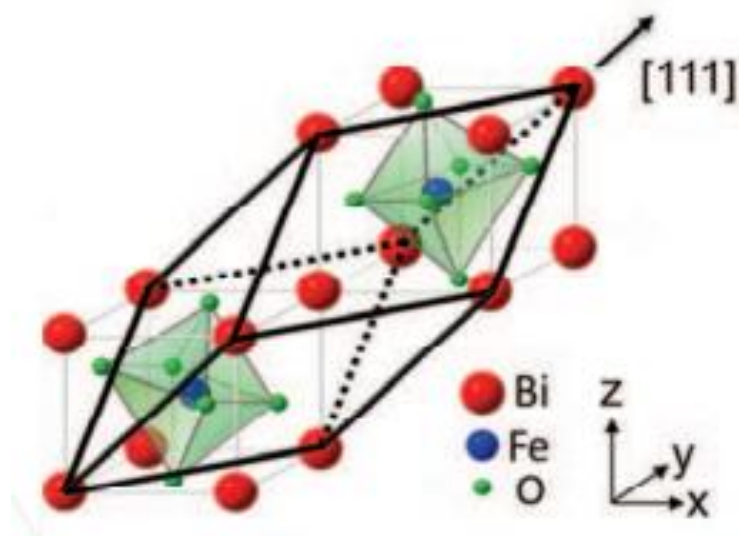
4.4 Ferrita de Bismuto

Os óxidos metálicos de estequiometria ABO_3 possuem em sua maioria a estrutura cristalina denominada perovskita. Essa estrutura foi identificada a partir do mineral $CaTiO_3$ (titanato de cálcio) e recebeu esse nome em homenagem ao mineralogista russo L. A. Perovski (1792-1856). Esses compostos formam uma grande família de sólidos e despertam grande interesse devido às suas particulares propriedades físicas como ferroeletricidade, piezoeletricidade, piroeletricidade (TONIOLO, 2010).

A estrutura perovskita pode ser descrita como uma estrutura cúbica onde o cátion do sítio A ocupa o centro do cubo com os cátions do sítio B nos vértices e os ânions de oxigênio centralizados nas arestas do cubo, formando um octaedro BO_6 .

A ferrita de bismuto ($BiFeO_3$) é um material que apresenta uma estrutura perovskita romboédrica. A figura 8 abaixo representa a estrutura romboédrica da ferrita de bismuto.

Figura 8 - Representação da estrutura romboédrica da Ferrita de Bismuto.



Fonte: NAGANUMA (2011, p.375)

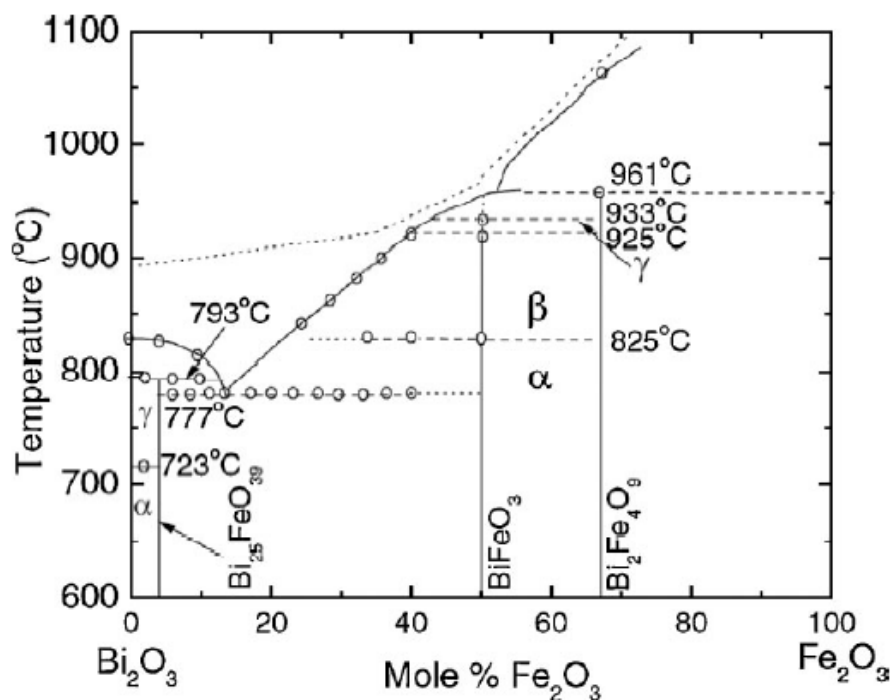
A ferrita de bismuto apresenta propriedades ferroelétricas, antiferromagnéticas, piezoelétricas e ópticas. Por apresentar mais de uma propriedade ferrítica, a ferrita de bismuto é conhecida como um material multiferrítico e como essas propriedades estão em uma única fase o material é classificado como multiferrítico intrínseco.

Materiais ferríticos apresentam uma ordenação elétrica, magnética ou mecânica espontânea que pode ser revertida com a aplicação de um campo, ou seja, apresentam uma polarização remanescente.

Essa combinação de propriedades faz com que esse material seja extremamente atrativo para aplicações em memórias de estado sólido e sensores funcionais (EGORYSHEVA, 2014).

No entanto o processamento da BiFeO_3 encontra diversas dificuldades, principalmente devido à formação de segundas fases, especialmente $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e Fe_2O_3 que comprometem as propriedades multiferríticas. Para tentar contornar essas dificuldades, foi desenvolvido o método de obtenção da ferrita de bismuto através da cristalização em meio vítreo (WANG, 2004). A figura 9 mostra o diagrama de fases $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$:

Figura 9 - Diagrama de fases para o sistema binário $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$.



Fonte: CATALAN (2009, p. 2464)

Pelo diagrama de fases é possível ver que a fase BiFeO_3 se situa em 50% Bi_2O_3 e 50% Fe_2O_3 , fato utilizado para justificar as composições utilizadas nesse trabalho. Também nota-se que a fase é estreita no diagrama, o que explica a dificuldade de obtenção da fase por técnicas convencionais.

4.5 Vanadato de Bismuto

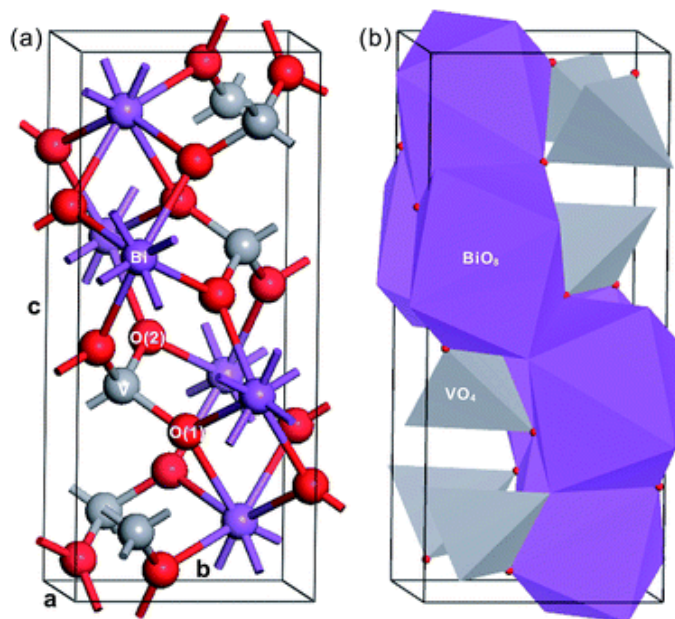
O vanadato de bismuto (BiVO_4) é um material que vem atraindo cada vez mais atenção de pesquisadores, não apenas por sua utilização como pigmento, mas por suas propriedades fotocromáticas, ferroelásticas, fotocatalíticas e de condutividade iônica (ZHAO, 2011).

Esse material pode ser encontrado na natureza na forma do mineral pucherita apresentando uma coloração marrom ou amarelo escuro e célula unitária ortorrômbica. Em laboratório é possível obter as fases dreyerita, de célula unitária tetragonal e a clinobisvanita, que possui célula unitária monoclinica.

A clinobisvanita monoclinica é a fase desejada para estudos de fotocatalise por apresentar um band gap de $\sim 2,4\text{eV} - 2,5\text{eV}$, podendo absorver no visível e por possuir elevada atividade fotocatalítica (ZHAO, 2011).

A figura 10 representa a estrutura monoclinica da clinobisvanita:

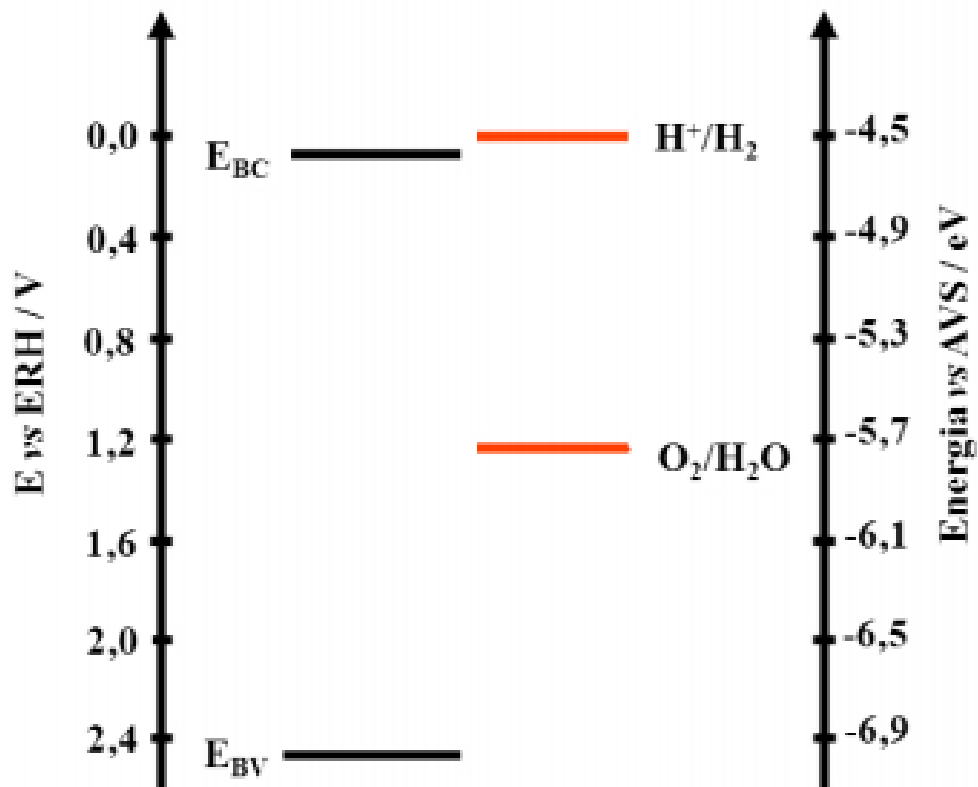
Figura 10 - Estrutura do BiVO_4 monoclinico.a) em esferas b) poligonal



Fonte: LI (2017)

Um dos grandes potenciais do BiVO_4 é como fotocatalisador para realização de fotoeletrolise da água através de radiação solar. A figura 11 abaixo ilustra o diagrama de bandas do BiVO_4 comparado com o potencial de oxirredução da água:

Figura 11 - Diagrama de bandas BiVO_4 e potencial de oxirredução da água.



Fonte: ARAÚJO (2015, p. 10)

Como pode ser visto no diagrama, o BiVO_4 pode ser utilizado como fotoanodo pois apresenta energia da banda de valência mais positiva do que o potencial de oxidação da água, esse material também possui energia da banda de condução próxima a energia de desprendimento de H_2 (ARAÚJO, 2015).

Estudos também já foram realizados sobre o potencial de fotocatalise de um sistema $\text{V}_2\text{O}_5 / \text{BiVO}_4$, gerando um aumento significativo do tempo de vida das cargas geradas, gerando um material com grande potencial de aplicação para fotocatalise (JUAN, 2011).

5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Nesta seção será apresentada uma breve revisão da teoria envolvida nas técnicas de caracterização utilizadas no trabalho.

5.1 Difração de raios X

A descoberta dos raios X ocorreu através do físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen em 1895, enquanto estudava a luminescência produzida por raios catódicos em um tubo de Crookes. Essa radiação recebeu esse nome por ter uma natureza desconhecida na época. Pouco tempo após essa descoberta, cientistas perceberam que essa radiação podia afetar filmes fotográficos assim como a luz visível e possuía um poder de penetração muito maior, o que levou ao desenvolvimento da radiografia (CULLITY, 1956, p.1).

A difração de raios X é fundamentada na equação desenvolvida por Lawrence Bragg em 1913:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2)$$

Sendo que,

n = ordem da difração;

λ = comprimento de onda;

d = distância entre planos;

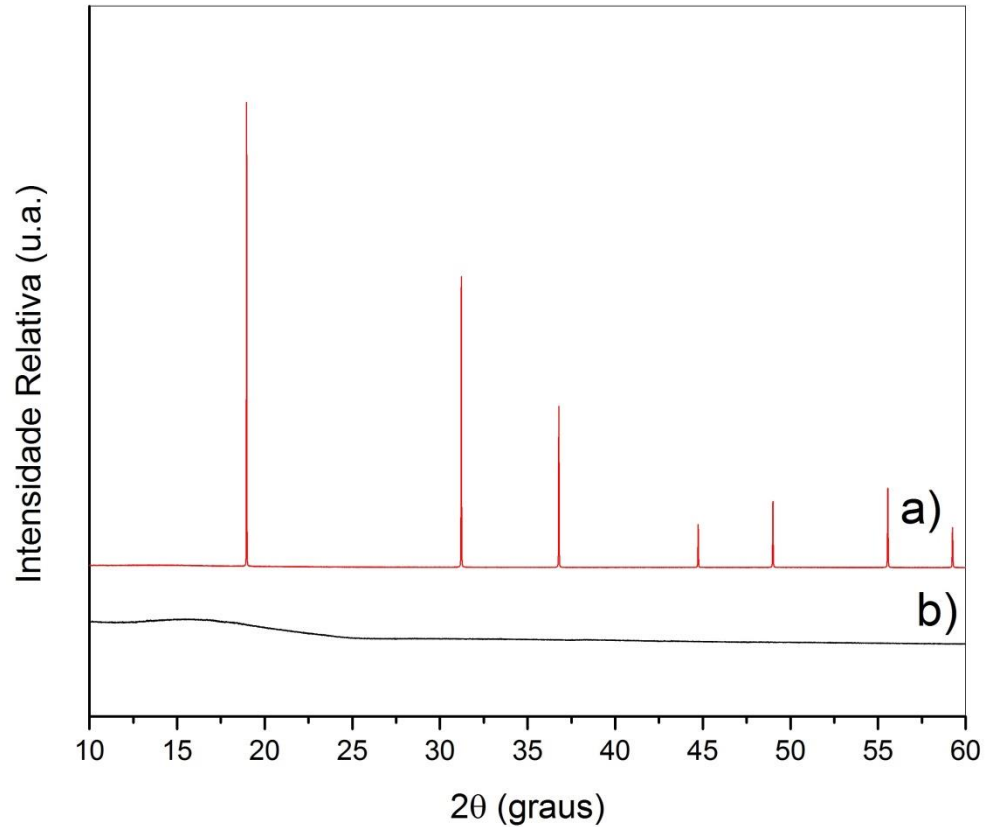
θ = ângulo de difração;

Se a distância percorrida pelas duas frentes de ondas incidentes, em um determinado ângulo, for igual a um múltiplo do comprimento de onda, nesse ângulo ocorrerá interferência construtiva, e portanto a intensidade de fótons no detector será maior, dando origem a um pico.

A combinação de distâncias entre planos atômicos que geram difração e portanto, a combinação de picos de difração é única para cada material, fazendo com que a difração de raios X seja uma técnica extremamente útil na caracterização de qualquer material.

Em materiais amorfos não há uma periodicidade na rede, e portanto as distâncias entre os planos possuem valores aleatórios, dando origem a uma banda de difração, como demonstra a figura 12:

Figura 12 - Exemplos de resultados da difração de raios X. a) material cristalino b) material amorfo.



Fonte: Do Autor

Se um material possui tamanhos de cristalito menores que 100nm, a partir dos resultados de difração de raios X é possível se calcular uma aproximação do tamanho médio das partículas utilizando-se a equação de Scherrer (LIFSHIN, 1999):

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

Sendo que,

τ = tamanho médio das partículas (nm);

K = fator geométrico adimensional (utiliza-se 0,9 para aproximação de cristálitos esféricos);

λ = comprimento de onda (nm);

β = valor calculado em função da diferença ao quadrado entre a largura do pico estudado e a largura do pico de um padrão (rad);

θ = ângulo do pico de difração;

No entanto, diversos fatores podem levar a um alargamento dos picos de difração, além do tamanho dos cristais, como stress mecânico e fatores experimentais. Por esse motivo se faz necessário o uso de padrões de calibração e técnicas de refinamento para que se tenha uma maior confiabilidade nos resultados.

5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

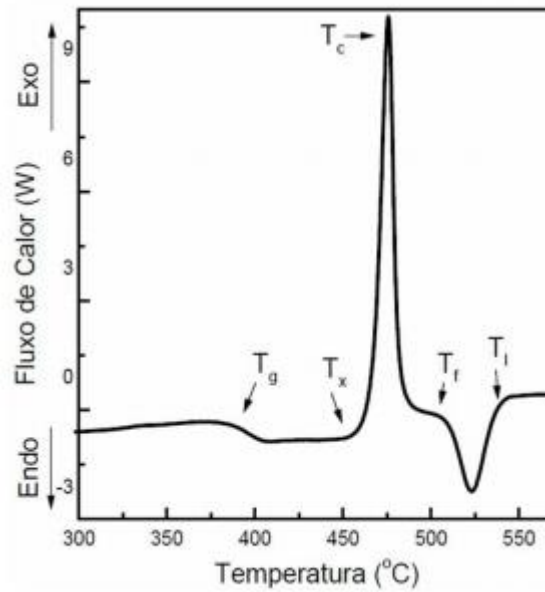
A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica utilizada para medir a variação da capacidade calorífica (C_p) de um material em função da temperatura.

Isso é feito utilizando um porta amostra vazio ou contendo uma amostra de C_p constante junto com a amostra desejada e fazendo a comparação entre a potência necessária para se manter a temperatura dos dois porta amostras constante.

Se a amostra liberar calor, ocorrerá um pico exotérmico e se a amostra absorver calor, ocorrerá um pico endotérmico.

Essa técnica é de grande importância para a determinação de parâmetros fundamentais de materiais amorfos. Entre eles, a temperatura de transição vítrea (T_g), que é onde ocorre a transição de um estado vítreo para um estado viscoelástico, a temperatura de início de cristalização (T_x) que é a menor temperatura de formação de uma fase cristalina, a temperatura de cristalização (T_c) que é onde ocorre o máximo de liberação de energia na cristalização e a temperatura de fusão (T_f). Estes parâmetros são ilustrados na figura 13:

Figura 13 - Curva de DSC típica de um material vítreo



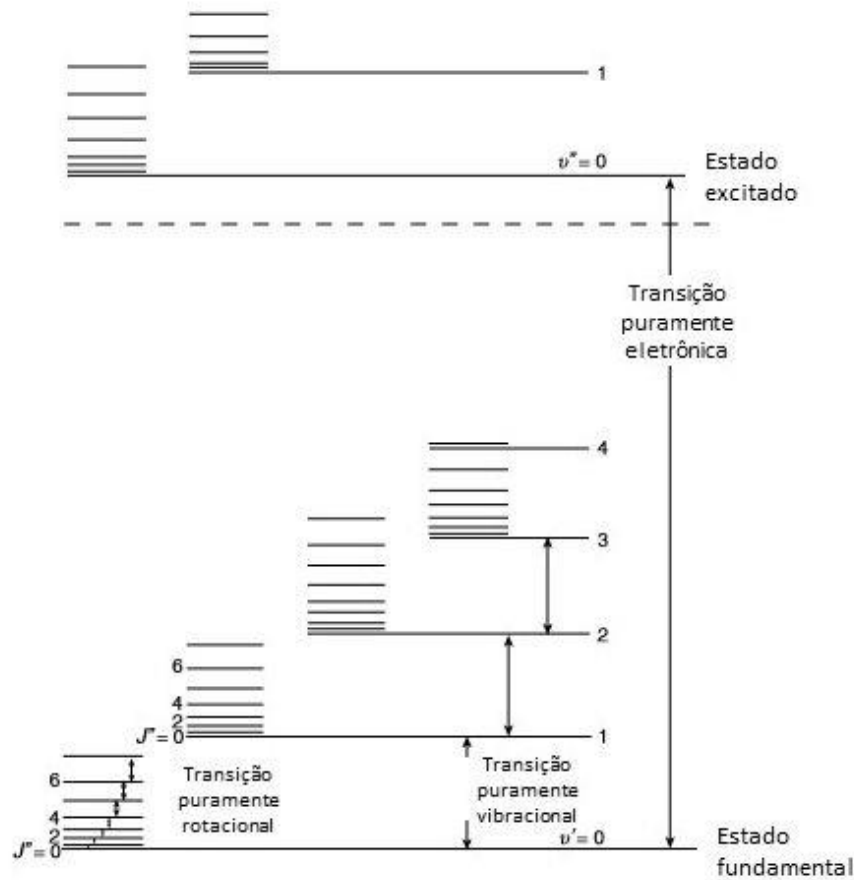
Fonte: CASSANJES (2003)

5.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

A técnica de FTIR tem como princípio o fato de que ocorrerá absorção de radiação do espectro infravermelho quando a energia da radiação incidida coincidir com a frequência de natural de vibração do sistema. Essas vibrações estão associadas a ligações ou grupos funcionais em uma molécula e cada ligação possui um modo de vibração natural diferente, portanto gerando uma banda de absorção diferente que pode ser identificada (NAKAMOTO, 1997).

A figura 14 ilustra os níveis de energia eletrônicos, vibracionais e rotacionais:

Figura 14 - Níveis de energia eletrônicos, vibracionais e rotacionais.



Fonte: Adaptado de NAKAMOTO (1997)

Os níveis de energia e as transições vibracionais e rotacionais possuem menor energia que as transições puramente eletrônicas, e portanto irão promover a absorção de comprimentos de onda maiores, especialmente infravermelho. O número de onda relativo à vibração de uma ligação diatômica pode ser calculado pela equação:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (4)$$

Sendo que,

ν = número de onda (cm^{-1});

K = constante de força da ligação;

μ = massa reduzida do sistema;

A equação 4 explica porque algumas ligações, especialmente ligações que envolvem metais pesados, não podem ser vistas no FTIR.

5.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman utiliza o espalhamento inelástico provocado quando uma radiação interage com moléculas.

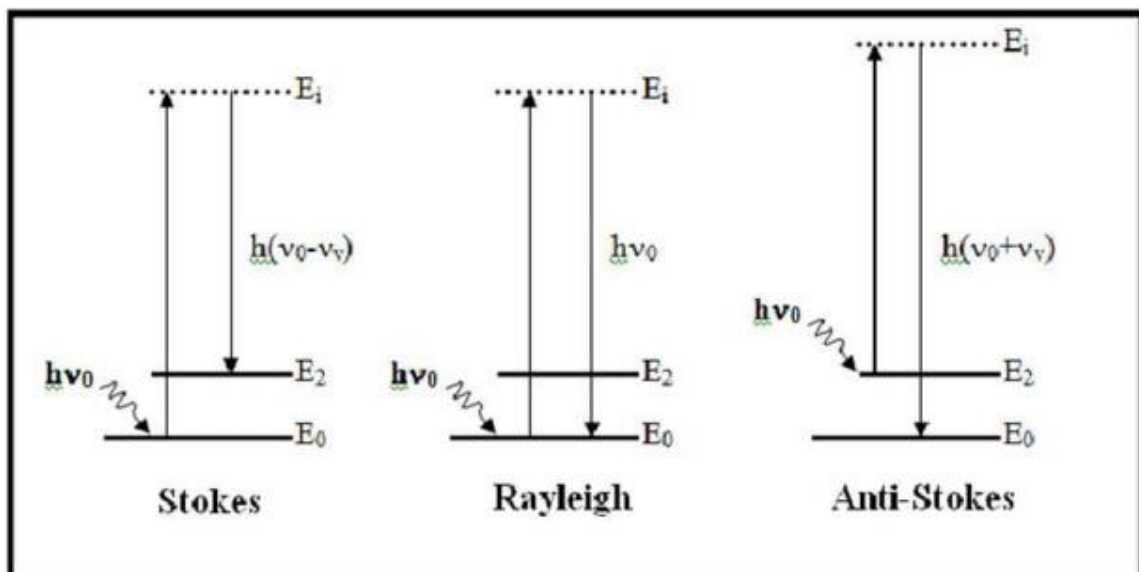
No espalhamento elástico, ao colidir com um fóton, a molécula comporta-se como uma esfera rígida, fazendo com que o fóton seja espalhado com a mesma energia com que incidiu na molécula. Esse espalhamento também é conhecido como espalhamento Rayleigh.

No espalhamento inelástico a molécula não se comporta como esfera rígida e pode ocorrer troca de energia entre o fóton e a molécula, levando a excitação de momentos vibracionais ou rotacionais da molécula e fazendo com que o fóton seja espalhado com energia diferente da energia incidente (WALKER, 1962).

O espalhamento inelástico pode ocorrer de duas formas: a primeira, denominada Stokes, ocorre quando uma radiação incidente de energia $h\nu_0$ promove a molécula para um estado intermediário E_i e é espalhado com uma energia menor que a incidente, deixando a molécula em um estado excitado E_2 . A outra, denominada Anti-Stokes, ocorre quando uma molécula no estado excitado E_2 é promovida por um fóton a um estado intermediário E_i e é espalhado com uma energia maior que a incidente, levando a molécula ao estado fundamental (BRAZ, 2014)

A figura 15 exemplifica esses processos:

Figura 15 – Espalhamento Stokes, espalhamento Rayleigh e espalhamento Anti-Stokes



6 METODOLOGIA

Antes da execução do presente trabalho, foi realizada a síntese e caracterização de nanopartículas de Fe_2O_3 , por um método baseado em precursores poliméricos. A princípio essas nanopartículas seriam utilizadas no trabalho, no entanto isso não foi justificado devido à incorporação do óxido de ferro comum (microestruturado). Um resumo dos resultados será apresentado no Apêndice A.

6.1 Materiais utilizados

A tabela 1 indica os reagentes utilizados na pesquisa:

Tabela 1: Reagentes utilizados

| Reagente | Fórmula | Marca | Pureza |
|------------------|-------------------------|-------|--------|
| Óxido de Vanádio | V_2O_5 | Cetec | 99,9% |
| Óxido de Bismuto | Bi_2O_3 | Merck | 99,9% |
| Óxido de Ferro | Fe_2O_3 | Merck | 99% |

Fonte: Do Autor

6.2 Preparação das amostras

As concentrações molares dos reagentes a serem utilizadas foram escolhidas em função do diagrama de fases $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ (Figura 9), dado que a BiFeO_3 é formada pela proporção molar 50% $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 50\% \text{Bi}_2\text{O}_3$.

Depois de realizados os cálculos respectivos a cada amostra, os reagentes em forma de pó foram pesados com o auxílio de uma balança analítica e depois homogeneizados manualmente com almofariz e pistilo de ágata por 20 minutos.

Após a homogeneização, os reagentes de partida foram colocados em um cadinho de platina e levados ao forno por 30 minutos em temperaturas diferentes para cada amostra. A tabela 2 mostra as concentrações das amostras produzidas e a temperatura de fusão utilizada.

Tabela 2: Concentração molar e temperatura de fusão das amostras

| Concentração molar | Temperatura de fusão |
|---|-----------------------------|
| 80% V ₂ O ₅ – 10% Bi ₂ O ₃ – 10% Fe ₂ O ₃ | 850°C |
| 70% V ₂ O ₅ – 15% Bi ₂ O ₃ – 15% Fe ₂ O ₃ | 850°C |
| 60% V ₂ O ₅ – 20% Bi ₂ O ₃ – 20% Fe ₂ O ₃ | 900°C |
| 50% V ₂ O ₅ – 25% Bi ₂ O ₃ – 25% Fe ₂ O ₃ | 950°C |
| 40% V ₂ O ₅ – 30% Bi ₂ O ₃ – 30% Fe ₂ O ₃ | 1050°C |

Fonte: Do autor

A variação de temperatura se deve ao fato de que o aumento da concentração de Fe₂O₃ leva a um aumento significativo na temperatura de fusão do material, dado que as temperaturas de fusão dos reagentes isolados são: V₂O₅ = 690°C, Bi₂O₃ = 820°C e Fe₂O₃ = 1565°C.

Durante o trabalho buscou-se utilizar a menor temperatura de fusão possível, determinada empiricamente, levando-se em conta que quanto maior a temperatura, menor a viscosidade do líquido e, portanto, maior será a sua tendência de cristalização.

Neste estágio do trabalho a obtenção de materiais vítreos ainda era incerta, pois a técnica de resfriamento utilizada em trabalhos anteriores (IORDANOVA, 1996) não estava disponível e, portanto, diversas técnicas alternativas foram utilizadas para que se conseguisse amostras vítreas.

Primeiramente tentou-se obter um vidro vertendo-se a amostra de mais baixa concentração de ferro em um molde a temperatura ambiente. Não obtido sucesso foram tentadas várias alternativas como prensar o material fundido entre placas de aço inoxidável, e verter o material fundido em água a temperatura ambiente. Ainda sem sucesso, recorreu-se ao uso de um freezer comum para aumentar o resfriamento, colocando o molde e a água no freezer por 24h antes do vertimento na temperatura de aproximadamente 0°C.

Após isso foram tentadas duas estratégias com o aumento da potência do freezer e a adição de NaCl na água. Primeiramente a amostra fundida foi vertida em um molde de aço inoxidável (Figura 16), previamente colocado em um congelador por 24h na temperatura de aproximadamente -15°C.

Por fim, o cadinho com a amostra fundida foi mergulhado em um béquer com uma solução de água destilada e NaCl (Figura 17), na proporção de 23% em massa, previamente refrigerado à temperatura de -15°C.

Figura 16 - Simulação do material sendo vertido no molde.



Fonte: Do Autor

Figura 17 - Simulação do cadinho sendo mergulhado em solução salina a -15°C



Fonte: Do Autor

6.3 Caracterização e tratamento térmico

As amostras obtidas foram caracterizadas primeiramente através de medidas de difração de raios X (DRX), realizadas na linha XRD1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). O feixe utilizado foi de alto brilho, com comprimento de onda fixado em 0,1033 nm, utilizando a configuração Debye-Scherrer, com 24 detectores dispostos em meia lua e amostra inserida em capilar de vidro de borossilicato, fixado em porta-amostras giratório. As análises foram feitas com ângulo de Bragg (2θ) de 5° a 120° , com passo de $0,004^\circ$ e tempo de 300s. Foram feitas 3 medidas e a média foi utilizada como resultado.

As amostras de concentração 80%, 70% e 60% de V_2O_5 foram selecionadas para realização de calorimetria exploratória diferencial (DSC), para determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de cristalização (T_c). As medidas foram feitas em um equipamento de análise térmica Netzsch DSC-200 F3 Maia no Laboratório de Materiais (LabMat) na Unifal-Poços de Caldas, de 30°C a 500°C , com aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, atmosfera inerte de nitrogênio(N_2) e massa de aproximadamente 20mg para todas as amostras.

Após a determinação da T_g e T_c , as amostras foram colocadas em cadinhos de platina e tratadas termicamente na T_c por 60 minutos. As amostras tratadas termicamente foram novamente caracterizadas por DRX para determinação das fases obtidas.

Depois as amostras tratadas termicamente e não-tratadas termicamente foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), para comparação das diferenças estruturais entre as amostras. As análises foram feitas em um equipamento Agilent Cary 630 FTIR, no LabMat da Unifal - Poços de Caldas, no modo espalhamento, de 4000cm^{-1} a 650cm^{-1} com resolução de 4cm^{-1} .

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro Horiba JobinYvon, com comprimento de onda do laser de 785 nm e potência de 20mW, lente objetiva de 50x e faixa de medição de 200 a 1250cm^{-1} , na Unifal - Alfenas

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um microscópio Philips XL30 FEG, no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da UFSCar.

Para a realização das medidas do comportamento elétrico (tensão x corrente) primeiramente as amostras foram lixadas e polidas para melhorar a planicidade. Depois foi feita a deposição de tinta de prata sobre a amostra, na forma de uma pequena esfera funcionando como eletrodo. As medidas foram feitas em um gerador de alta voltagem KEITHLEY modelo 248 High Voltage Supply, variando-se a tensão até que a corrente fosse igual a 5mA. Depois os valores de tensão foram, divididos pela espessura das amostras para obtenção do campo elétrico (E) e a corrente foi dividida pela área do eletrodo aplicado para a obtenção da densidade de corrente (J).

O campo elétrico de ruptura (E_r) foi determinado no ponto de intersecção entre as retas tangentes ao gráfico, próximas a região não linear.

A corrente de fuga (I_f) foi determinada na corrente respectiva ao campo elétrico em $0,8E_r$.

A resistividade (r) foi calculada através da obtenção do coeficiente angular da reta fazendo-se uma linearização do gráfico até o campo elétrico de ruptura.

O coeficiente de não linearidade (α) foi obtido através da equação:

$$\alpha = \frac{\log J_2 / J_1}{\log E_2 / E_r} \quad (5)$$

Sendo que:

α = coeficiente de não-linearidade;

J_1 = densidade de corrente relativa a E_r ;

J_2 = densidade de corrente de 50mA/cm²;

E_r = campo elétrico de ruptura;

E_2 = campo elétrico relativo a 50mA/cm²

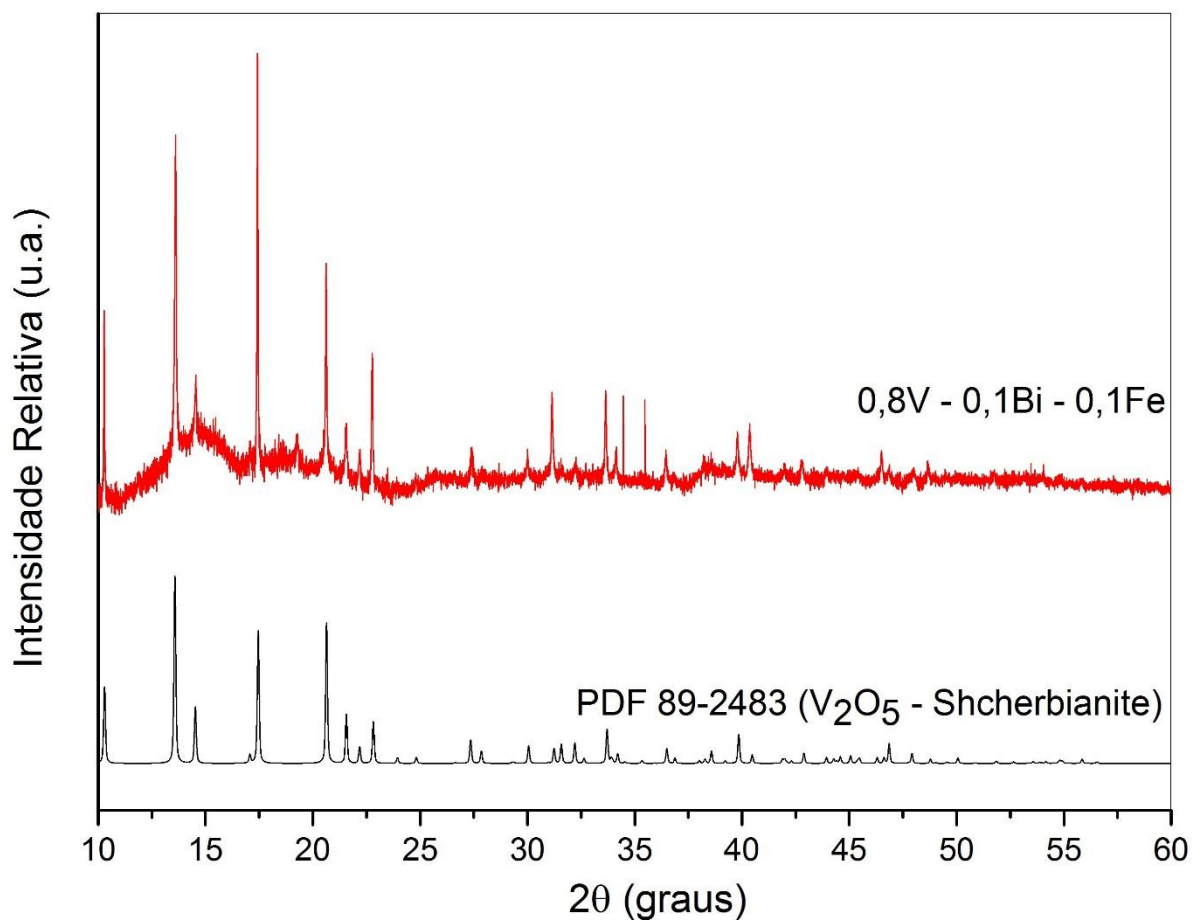
Os cálculos de não-linearidade foram feitos da tensão de ruptura até 50mA/cm² para padronizar as amostras.

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 Análise das técnicas de resfriamento

Primeiramente realizou-se a medida de difração de raios X na amostra de concentração 80% V_2O_5 – 10% Bi_2O_3 – 10% Fe_2O_3 , vertida no molde a temperatura ambiente (Figura 18):

Figura 18 - Difratoograma da amostra produzida no molde à temperatura ambiente



Fonte: Do Autor

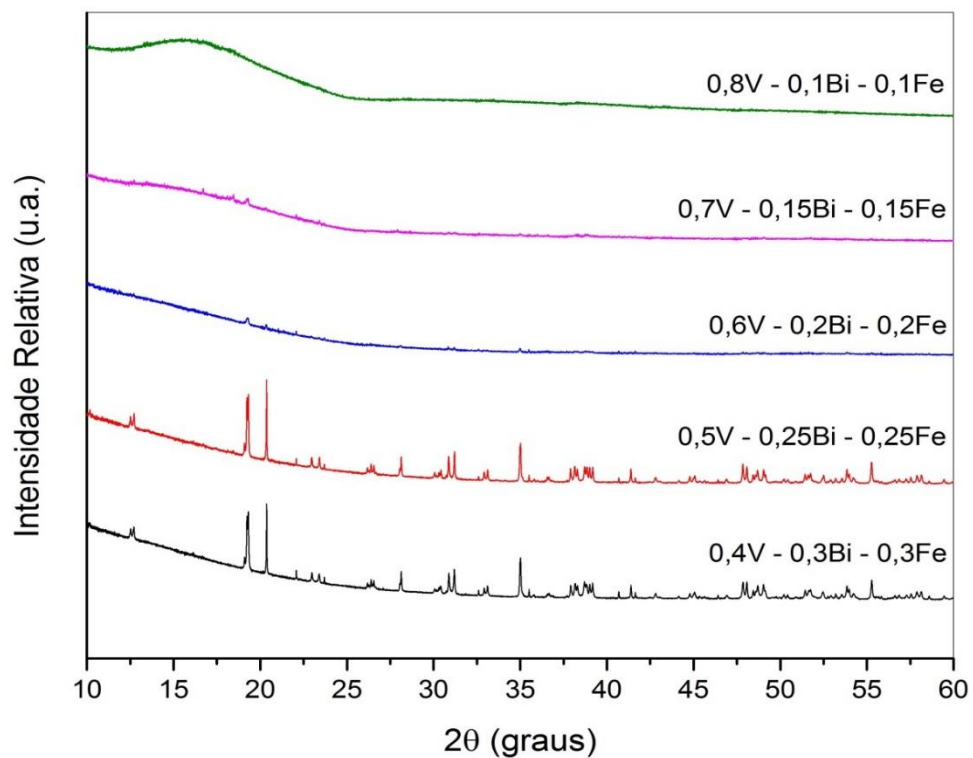
O primeiro teste mostrou que verter a amostra fundida em um molde à temperatura ambiente não promoveu uma taxa de resfriamento alta o suficiente para impedir a cristalização da amostra. Os picos encontrados estão associados a fase V_2O_5 (Scherbianita).

As amostras obtidas vertendo o material diretamente em água, prensado em duas placas de aço, vertidas em molde a 0°C e vertidas em água a 0°C apresentaram o mesmo caráter das amostras citadas acima, e, portanto, foram excluídas do trabalho.

A partir dessas informações, tentou-se aumentar mais drasticamente a taxa de resfriamento aplicada utilizando-se um freezer convencional, como mencionado anteriormente.

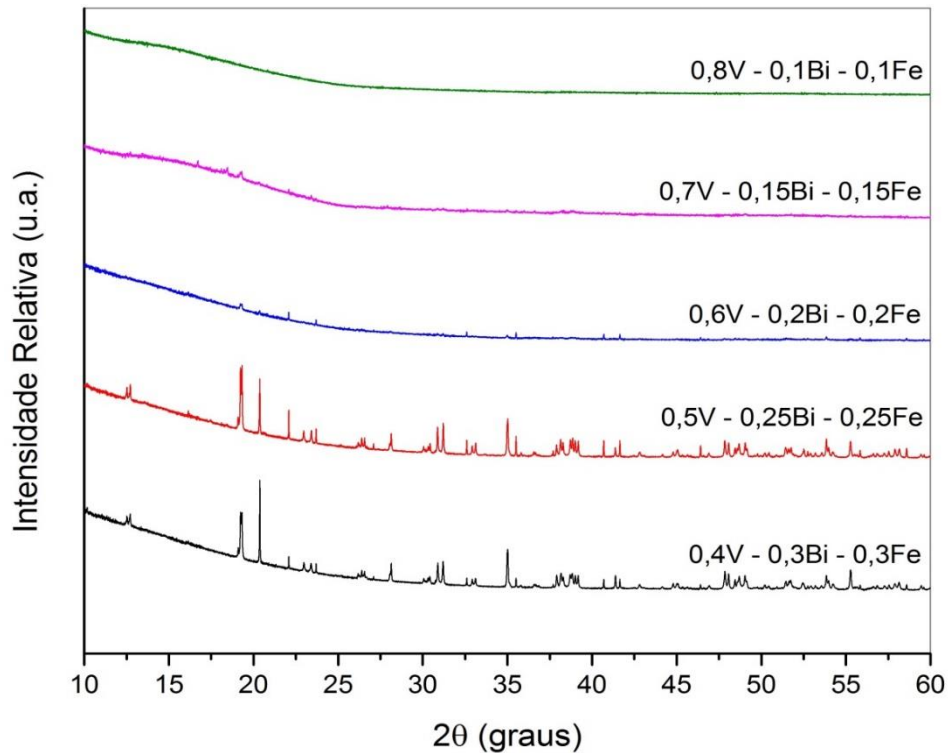
As figuras 19 e 20 representam os resultados para as amostras produzida com os dois métodos de resfriamento:

Figura 19 - Difratoograma das amostras produzidas no molde resfriado



Fonte: Do Autor

Figura 20 - Difratoograma das amostras produzidas no cadinho mergulhado em solução



Fonte: Do Autor

Sabe-se que a retenção da cristalização de um material e a formação de uma fase amorfa depende diretamente da taxa de resfriamento aplicada sobre o material fundido. O sistema vítreo escolhido para este estudo tem uma alta tendência de cristalização, portanto demanda uma alta taxa de resfriamento.

Trabalhos prévios sobre esse sistema vítreo utilizaram a técnica de resfriamento conhecida como *roller-quenching* que permite taxas de resfriamento de até 10^6 °C/s, no entanto essa técnica não estava disponível.

Para circundar esse problema, a formação de fase amorfa para esse sistema foi estudada utilizando-se baixas concentrações de bismuto e ferro e utilizando-se a técnica convencional de *melt-quenching*, porém com o molde resfriado. Também tentou-se mergulhar o cadinho diretamente em uma solução de água com sal a -15°C .

Os resultados de DRX indicam que as duas técnicas produziram amostras virtualmente idênticas, logo as taxas de resfriamento alcançadas foram similares.

A amostra 0,8V-0,1Bi-0,1Fe, não apresentou nenhum pico de difração (Figura 20) e apresentou o halo característico de amostras vítreas, indicando que esta

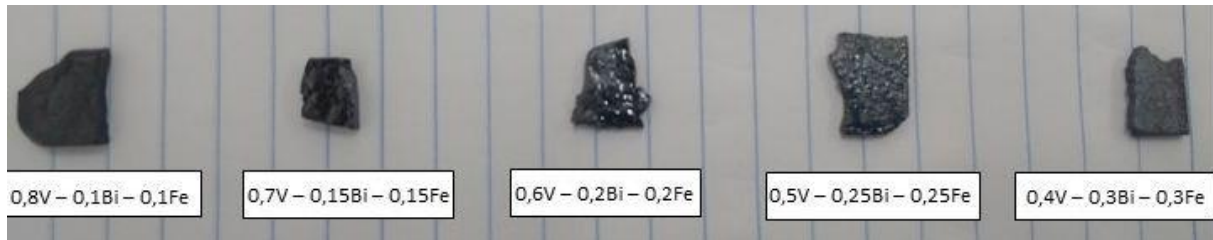
amostra é totalmente amorfa. O halo é formado devido à natureza aleatória das distâncias atômicas nos materiais amorfos.

A amostra 0,7V-0,15Bi-0,15Fe apresentou o halo característico de materiais amorfos, porém também apresentou pequenos picos sobre o halo, no entanto não foi possível identificar uma fase associada a esses picos, devido a seu tamanho reduzido, indicando um início de processo de cristalização.

A amostra 0,6V-0,2Bi-0,2Fe também apresentou picos de difração reduzidos, dificultando a identificação da fase, no entanto o halo amorfo também foi reduzido em relação a amostra anterior. Esse fato pode estar associado à presença de um estado mais avançado de cristalização em relação a amostra anterior.

As duas últimas amostras apresentaram picos de difração bem definidos associados às fases BiVO_4 (Clinobisvanita) e Fe_2O_3 (α -hematita). A não formação de fase amorfa para essas amostras indica uma limitação dos processos de resfriamento utilizados, que não foram capazes de providenciar uma taxa de resfriamento suficientemente grande para a formação de fase vítrea.

Figura 21 - Amostras produzidas com o molde resfriado.



Fonte: Do Autor

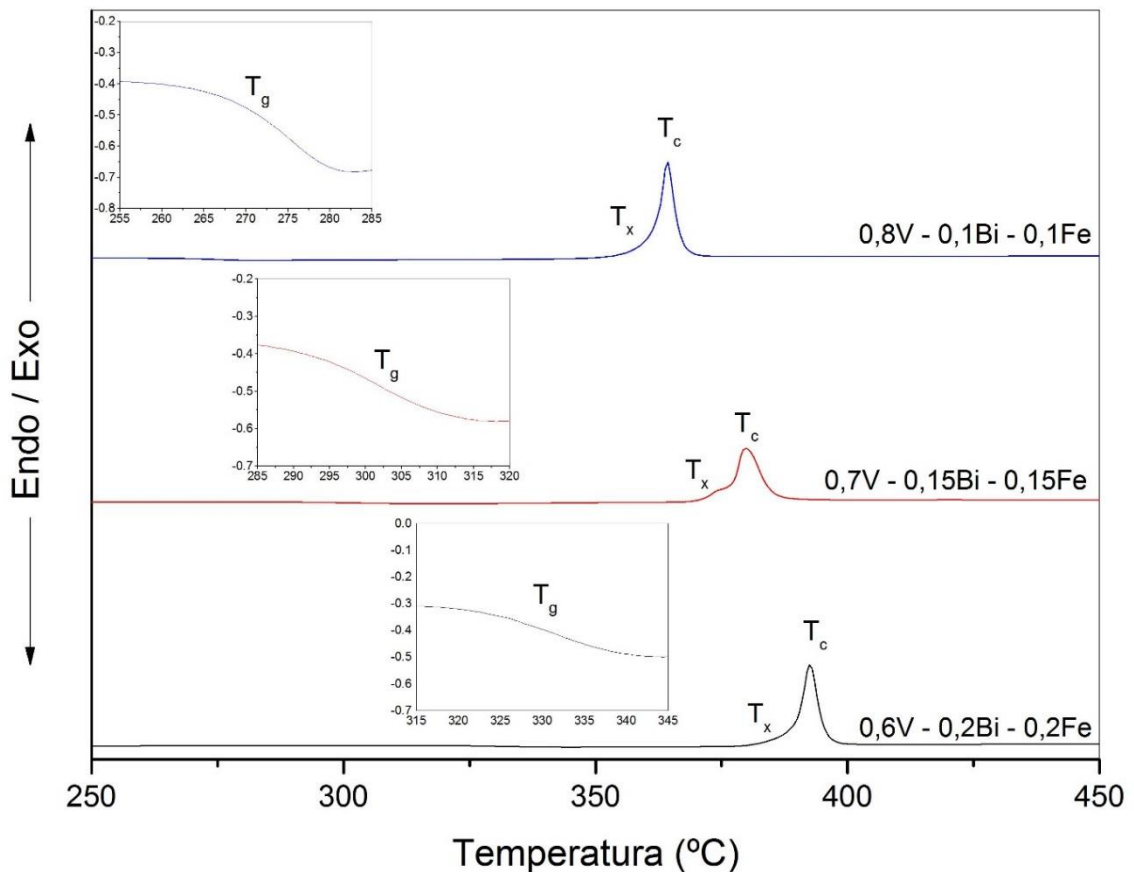
A figura 21 mostra as amostras obtidas com o molde resfriado. As amostras 0,8V-0,1Bi-0,1Fe, 0,7V-0,15Bi-0,15Fe e 0,6V-0,2Bi-0,2Fe apresentaram cor preta, com brilho e aspecto característicos de amostras vítreas. As amostras 0,5V-0,25Bi-0,25Fe e 0,4V-0,3Bi-0,3Fe apresentaram coloração acinzentada e características visuais e de fratura de materiais cristalinos.

Com esses resultados, as amostras 0,8V-0,1Bi-0,1Fe, 0,7V-0,15Bi-0,15Fe e 0,6V-0,2Bi-0,2Fe produzidas com o molde resfriado foram selecionadas para os estudos de cristalização, devido a maior facilidade de reprodução do processo.

7.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

Na figura 22 observa-se os resultados das análises de DSC para as amostras indicadas, cujos valores das temperaturas características estão indicados na tabela 3:

Figura 22 – Medidas de Calorimetria Exploratória Diferencial para as amostras com 10%, 15% e 20% de ferro



Fonte: Do Autor

A tabela 3 indica as temperaturas características obtidas a partir da figura 23:

Tabela 3: Temperaturas características das amostras

| Amostras | T_g (°C) | T_x (°C) | T_c (°C) | $T_x - T_g$ |
|--------------------|------------|------------|------------|-------------|
| 0,8V-0,1Bi-0,1Fe | 276 | 354 | 364 | 78 |
| 0,7V-0,15Bi-0,15Fe | 307 | 371 | 380 | 64 |
| 0,6V-0,2Bi-0,2Fe | 332 | 382 | 392 | 50 |

Fonte: Do Autor

É possível observar no gráfico (Figura 23) que com o aumento da concentração de Fe e Bi, ocorre um aumento consistente da T_g e da temperatura de cristalização T_c . Esse resultado mostra que com a adição de óxido de ferro ocorre um aumento da conectividade da rede, levando a um aumento das temperaturas características.

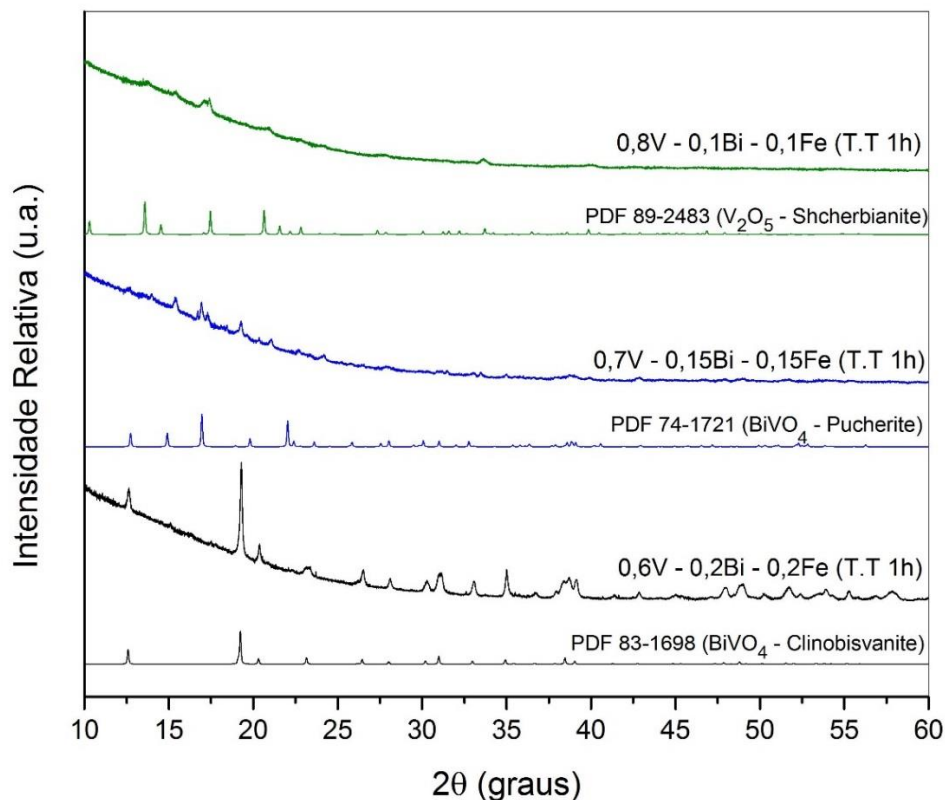
A amostra 0,7V-0,15Bi-0,15Fe apresentou um “ombro” no pico de cristalização, indicando a possibilidade de formação de duas fases cristalinas com temperaturas de formação próximas.

As amostras 0,7V-0,15Bi-0,15Fe e 0,6V-0,2Bi-0,2Fe apresentaram uma T_g com menor intensidade e mais difícil de visualizar do que a da primeira amostra, possivelmente relacionado ao fato de essas amostras já apresentarem um processo inicializado de cristalização.

7.3 Formação de fases após tratamento térmico

A figura 23 representa os resultados de DRX após o tratamento térmico:

Figura 23 - Difratograma das amostras após tratamento térmico.



Fonte: Do Autor

Analisando o resultado de DRX para a amostra 0,8V, vê-se uma formação de picos largos e com baixa intensidade, dificultando a associação com uma fase cristalina existente. A melhor aproximação encontrada foi a fase V_2O_5 (scherbianita).

A amostra de concentração 0,7V também apresentou o mesmo problema, considerando as fases possíveis, supõe-se que houve a formação da fase $BiVO_4$ (pucherita) e também da fase V_2O_5 como da amostra anterior. A formação de duas fases nessa amostra também pode explicar o resultado obtido pelo DSC.

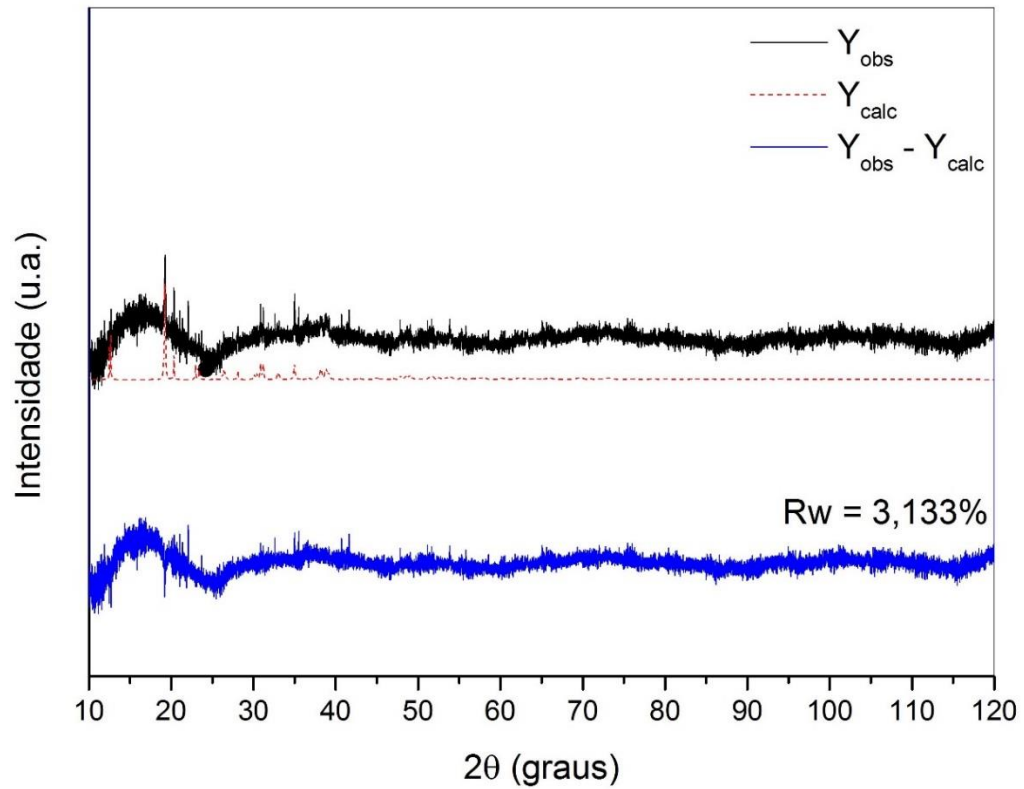
Para a amostra 0,6V-0,2Bi-0,2Fe é possível perceber a presença da fase $BiVO_4$ (clinobisvanita).

Em nenhuma das amostras foi possível obter a fase desejada $BiFeO_3$, indicando que a fase $BiVO_4$ possui maior estabilidade e maior tendência de cristalização nesse sistema vítreo.

Uma das possibilidades para contornar esse problema seria o aumento da concentração de bismuto no vidro, para que o vanádio seja consumido por completo e ainda haja bismuto suficiente para que ocorra a formação da fase $BiFeO_3$. No entanto, o aumento na quantidade de bismuto irá levar a uma maior tendência de cristalização no material, o que irá demandar a adição de óxidos que facilitam a formação de fases amorfas, como, por exemplo, o óxido de boro.

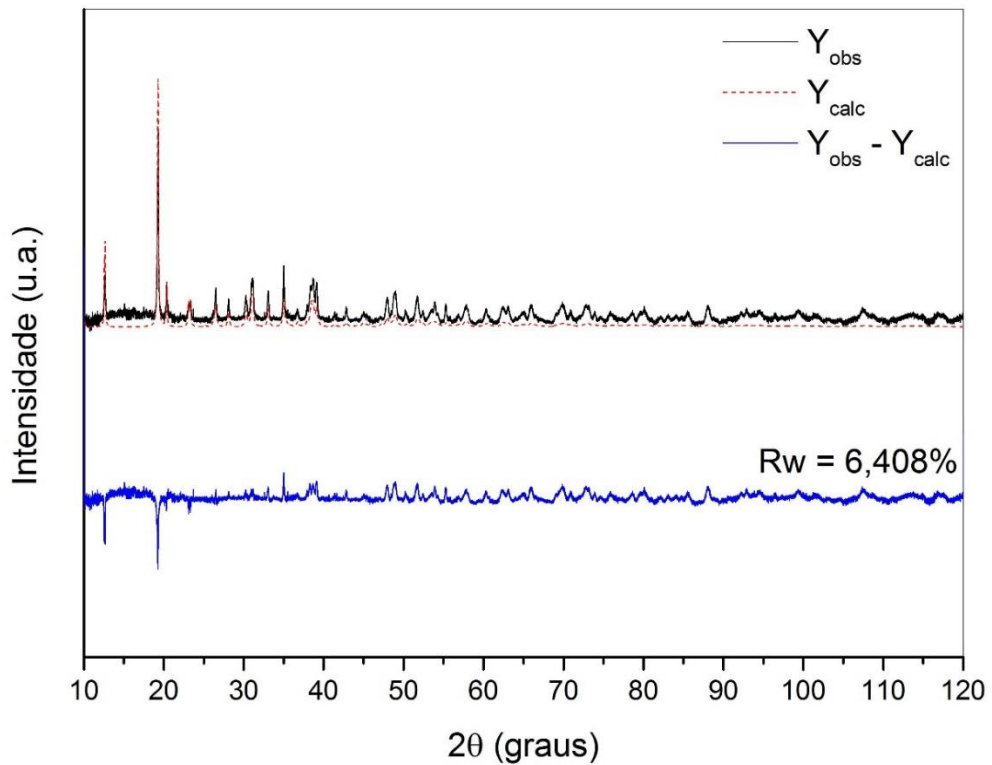
Como a fase clinobisvanita apresenta potencial aplicação para fotocatalise, foi realizado um refinamento de Rietveld utilizando o programa GSAS - II para as amostras que apresentaram essa fase. Os resultados gráficos desse refinamento são indicados nas figuras 24 e 25:

Figura 24 - Refinamento de Rietveld para a amostra 0,6V – 0,2Bi – 0,2Fe



Fonte: Do Autor

Figura 25 - Refinamento de Rietveld para a amostra 0,6V – 0,2Bi – 0,2Fe tratada termicamente.



Fonte: Do Autor

O fator R_w para o refinamento em ambos os casos apresentou valores abaixo de 10% indicando que o resultado foi ótimo para a fase escolhida.

A partir do refinamento foi possível determinar a quantidade de fase cristalina e amorfa nas amostras. A metodologia empregada envolve a utilização do fator de escala de Rietveld, valor dado pelo refinamento e que está relacionado com a diferença entre a intensidade calculada e observada e características da amostra. O método foi desenvolvido por O'Connor e Raven (1988) e foi utilizado por Jansen (2011) para calcular a porcentagem de fase amorfa em diversos tipos de concreto.

O método parte do cálculo de um fator denominado G , dado pela equação:

$$G = S_{padr\tilde{a}o} \frac{\rho_{padr\tilde{a}o} V_{padr\tilde{a}o}^2 \mu_{padr\tilde{a}o}}{c_{padr\tilde{a}o}} \quad (5)$$

Sendo que:

$S_{padr\tilde{a}o}$ = fator de escala de Rietveld para o padrão utilizado;

$\rho_{padr\tilde{a}o}$ = densidade teórica do padrão (g/cm³);

$V_{padr\tilde{a}o}$ = volume da célula unitária (cm³);

$\mu_{padr\tilde{a}o}$ = coeficiente de atenuação de massa (cm²/g);

$c_{padr\tilde{a}o}$ = concentração da amostra padrão (100% em massa);

Com os resultados do padrão a porcentagem da fase desejada é calculada pela equação:

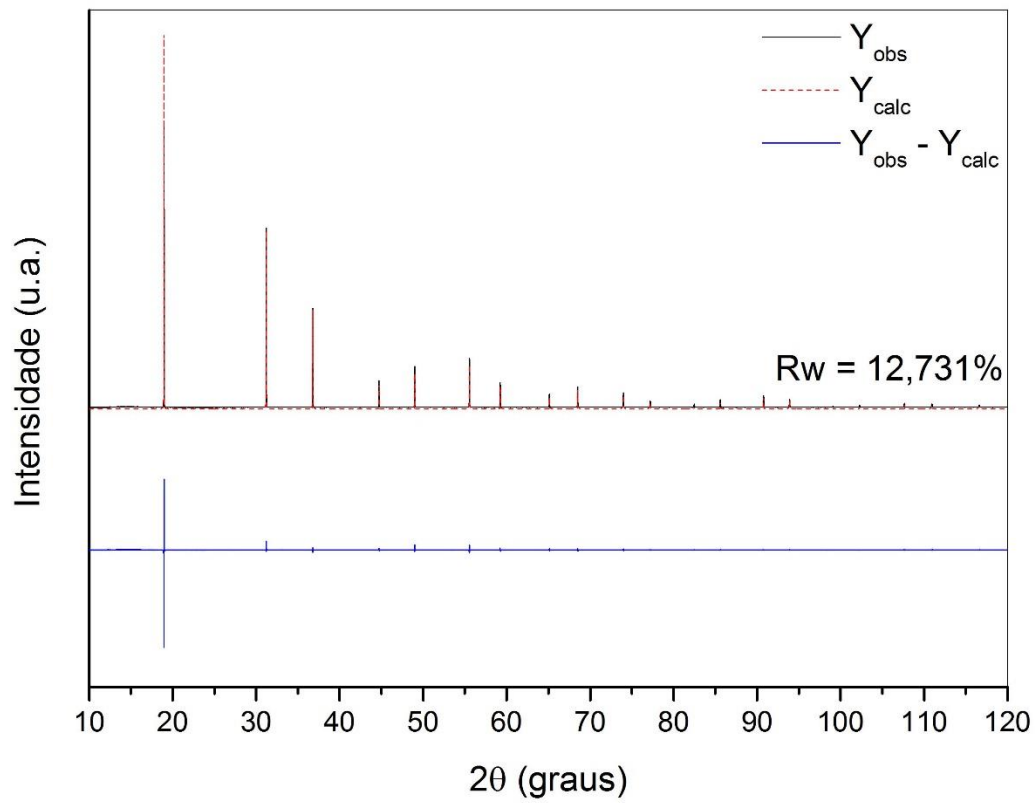
$$c_{fase} = S_{fase} \frac{\rho_{fase} V_{fase}^2 \mu_{amostra}}{G} \quad (6)$$

Como a amostra possui apenas uma fase identificada, a porcentagem amorfa será igual a 100% menos o valor encontrado.

Os valores de densidade e volume foram obtidos através do refinamento e os valores de coeficiente de atenuação de massa foram obtidos no site do instituto nacional de padrões e tecnologia (NIST).

O padrão utilizado foi de silício, disponível na linha XRD1 do LNLS e o resultado gráfico do refinamento pode ser observado na figura 26:

Figura 26 - Refinamento de Rietveld para o padrão de Si



Fonte: Do Autor

Na tabela 4 são apresentados os valores de porcentagem cristalina e amorfa obtidos para as amostras:

Tabela 4: Valores de porcentagem amorfa e cristalina

| Amostra | % massa Cristalina | % massa Amorfa |
|------------------------------|---------------------------|-----------------------|
| 0,6V – 0,2Bi – 0,2Fe | 7,93 | 92,07 |
| 0,6V – 0,2Bi – 0,2Fe T.T. 1h | 72,45 | 24,55 |

Fonte: Do Autor

Pelos resultados é possível notar que o método de resfriamento utilizado foi quase suficiente para produzir uma amostra 100% amorfa, indicando que mais testes podem ser feitos para otimização desse processo.

Após o tratamento térmico de 1 hora, ainda existe a presença de 24,55% de fase amorfa, indicando que o material é uma vitrocerâmica, porém o conteúdo dessa fase amorfa será discutido posteriormente.

Com o refinamento de Rietveld também foi possível determinar os parâmetros de rede da fase monoclinica BiVO_4 obtida na amostra tratada termicamente. Esses valores foram comparados com os valores teóricos na tabela 5:

Tabela 5: Parâmetros de célula unitária obtidos no refinamento

| Amostra | a (nm) | b (nm) | c (nm) | β (°) |
|-----------------------------|---------------|---------------|---------------|-------------------------------|
| Valores Teóricos | 5,19350 | 5,08980 | 11,69720 | 90,387 |
| 0,6V – 0,2Bi – 0,2Fe | 5,18792 | 5,09310 | 11,69550 | 90,331 |
| 0,6V – 0,2Bi – 0,2Fe T.T 1h | 5,15523 | 5,10703 | 11,69723 | 90,333 |

Fonte: Do Autor

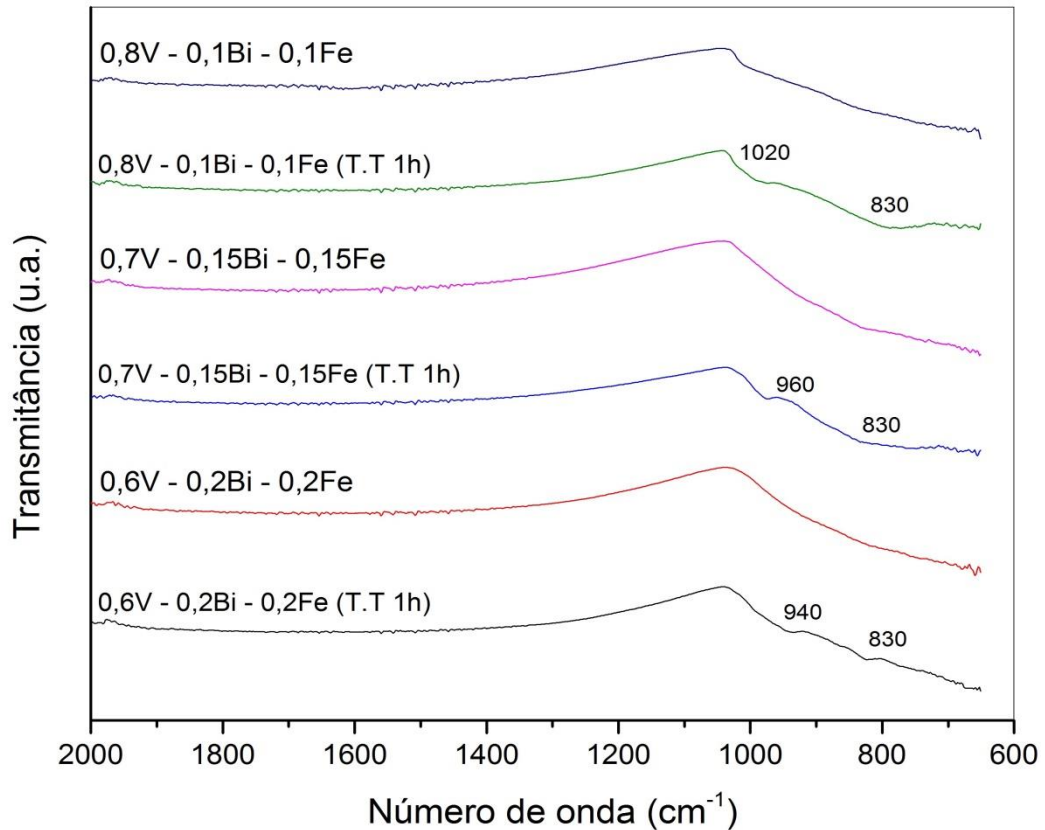
Os valores obtidos nas amostras têm uma variação de aproximadamente 0,5% do valor teórico, indicando que o Fe permaneceu na fase amorfa mesmo após o tratamento térmico.

Ainda com os resultados do refinamento foi possível fazer cálculos de inferência de Scherrer, para determinar o tamanho médio dos cristalitos. Os cálculos foram feitos com os 5 picos mais intensos e foi realizada a média dos valores. O resultado obtido foi de $24,48 \pm 3,69\text{nm}$. Como o desvio padrão apresentado é muito pequeno, pode-se afirmar também que não houve crescimento preferencial ou texturização nas amostras.

7.4 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi empregada para analisar as diferenças estruturais existentes entre os vidros tratados e não tratados. Estes resultados são apresentados na figura 27:

Figura 27 – Medidas de espectroscopia de infravermelho para as amostras não-tratadas e tratadas termicamente



Fonte: Do Autor

No presente trabalho, não foi possível identificar todas as bandas descritas por Iordanova (1996), principalmente pela resolução inferior do equipamento utilizado e a baixa intensidade de algumas das bandas, no entanto 3 bandas aparentes são de grande interesse para o trabalho. Estas bandas são apresentadas na tabela 6:

Tabela 6: Número de onda dos modos de vibração identificados

| Número de onda (cm ⁻¹) | Ligação |
|------------------------------------|--|
| 1020 | Estiramento V = O (VO ₅) |
| 940-960 | Estiramento VO ₂ (VO ₄) |
| 830 | Estiramento V – O – V |

Fonte: Do Autor

Nos materiais sem tratamento térmico, podemos ver a presença da banda em 1020cm^{-1} , indicando a presença de grupos VO_5 na estrutura do vidro, essa é uma característica esperada de vidros ricos em V_2O_5 .

Com a adição de íons de carga 3 (Fe^{3+} , Bi^{3+}), ocorre a progressiva transformação das ligações VO_5 em ligações VO_4 , levando à diminuição da banda em 1020cm^{-1} .

Após o tratamento térmico ocorreu um aumento de duas bandas em cada amostra. Para a amostra de concentração 0,8V, observa-se um aumento das bandas em 1020cm^{-1} e 830cm^{-1} . A banda em 830cm^{-1} está associada ao estiramento de ligações $\text{V} - \text{O} - \text{V}$, indicando um aumento da periodicidade da rede. O aumento dessas bandas juntas indica a formação de uma rede cristalina, formada primariamente por V_2O_5 , conclusão obtida também na difração de raios X.

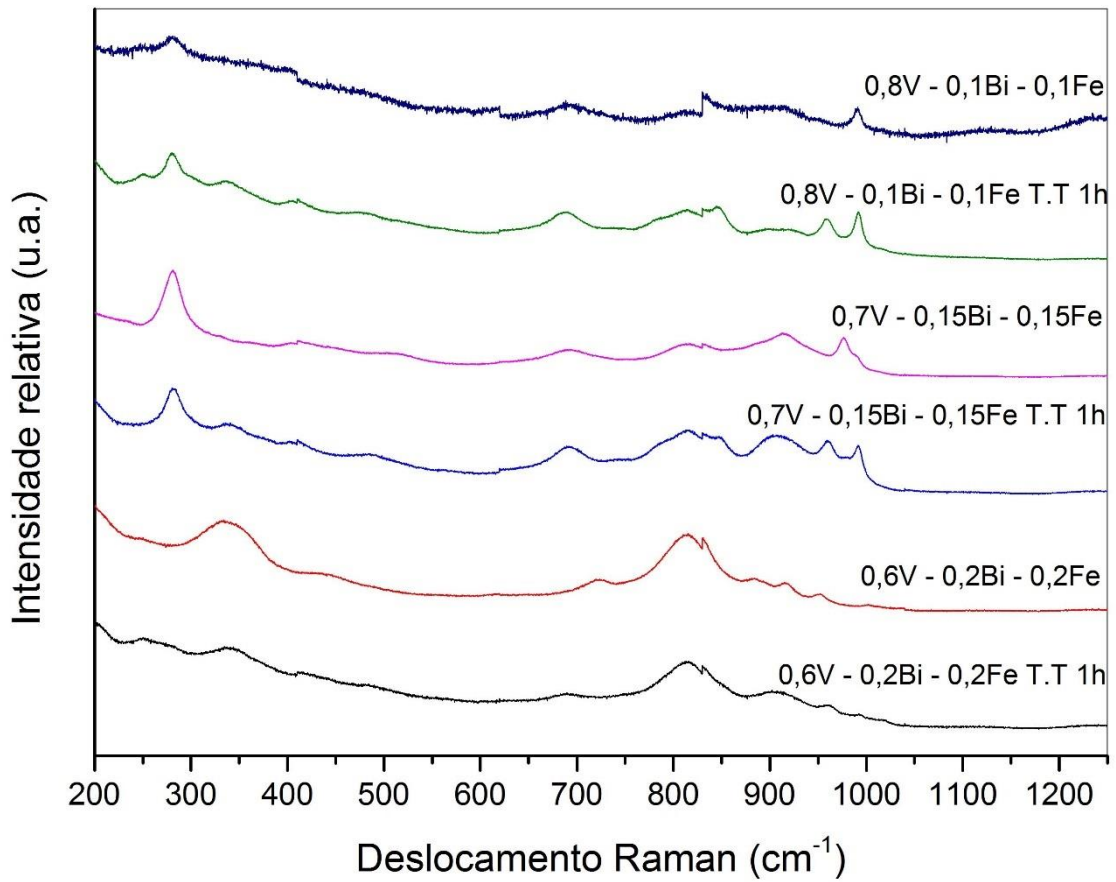
Para as amostras de concentração 0,7V e 0,6V tratadas termicamente, pode-se observar um aumento nas bandas situadas em $940\text{-}960\text{ cm}^{-1}$ e a banda em 830cm^{-1} . A banda em $940\text{-}960\text{ cm}^{-1}$ está relacionada a um estiramento de ligações VO_2 . Segundo Jordanova, a observância dessa banda nos vidros indica o aparecimento de estruturas VO_4 . O fato de essa banda ter aumentado com o tratamento térmico está de acordo com o resultado da DRX, indicando a formação de BiVO_4 .

Não foi possível detectar modos de vibração relativos às ligações do Bi e do Fe, pois essas bandas estão presentes principalmente abaixo de 600cm^{-1} .

7.5 Espectroscopia Raman

Na figura 28 são apresentados os dados obtidos de espectroscopia Raman

Figura 28 – Medidas de espectroscopia Raman para as amostras não-tratadas e tratadas termicamente



Fonte: Do Autor

As bandas Raman identificadas na figura 29 são apresentadas na tabela 7:

Tabela 7: Números de onda identificados da espectroscopia Raman

| Nº de onda (cm ⁻¹) | Ligação |
|--------------------------------|--------------------------------------|
| 280 | V = O (VO ₅) |
| 340 | VO ₄ |
| 690 | V ₂ =O (VO ₅) |
| 720 - 820 | V - O (VO ₄) |
| 990 | V = O (VO ₅) |
| 800 - 850 | V - O - Fe |

Fonte: Do Autor

Nas amostras com concentração 10% de ferro, é possível notar a presença de bandas em 280cm^{-1} e 990cm^{-1} , indicando a presença de grupos VO_5 (ZHANG, 2017).

Com o tratamento térmico, ocorreu um aparecimento de bandas entre $800\text{-}850\text{ cm}^{-1}$, relativas à ligação $\text{V} - \text{O} - \text{Fe}$ (BERA, 2016).

As amostras com 20% de ferro não apresentaram as bandas características dos grupos VO_5 e apresentaram bandas em 340cm^{-1} e 830cm^{-1} , relativas a grupos VO_4 (THALLURI, 2013).

As amostras com 15% de ferro apresentaram características intermediárias entre as duas amostras pré-citadas.

Esses resultados evidenciam a proposição feita em relação à espectroscopia de infravermelho, confirmando que há uma progressiva transformação de grupos VO_5 em grupos VO_4 com a adição de íons de ferro. Também é possível confirmar que há a presença de BiVO_4 nas amostras com maior concentração de ferro e V_2O_5 nas amostras com menor concentração de ferro, como sugeriu a difração de raios X.

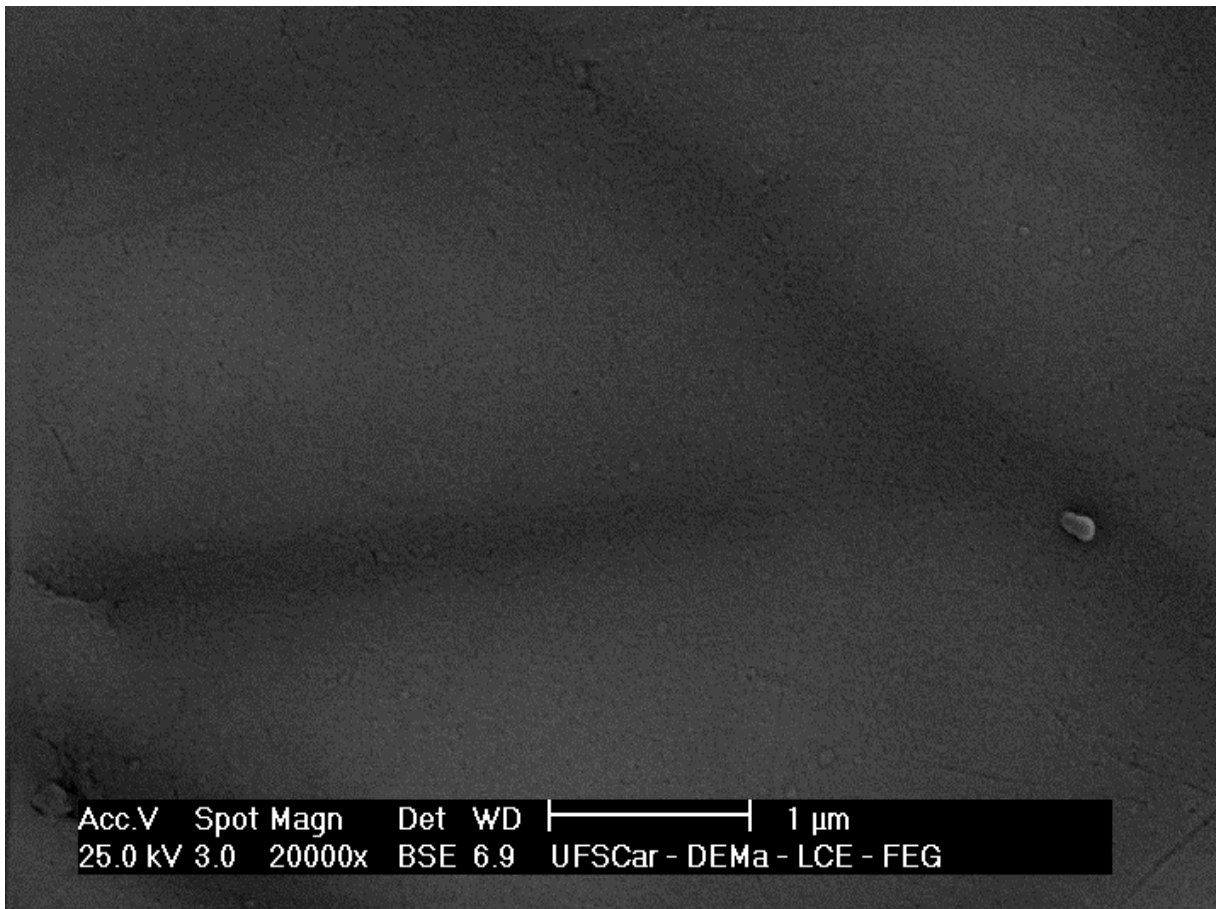
Em nenhuma das amostras foi possível identificar bandas características de óxidos de ferro (hematita ou magnetita), indicando que o ferro está ligado ao bismuto ou ao vanádio.

O aparecimento da banda relativa à ligação $\text{V} - \text{O} - \text{Fe}$, sugere que possa haver a presença de FeVO_4 na amostra, no entanto a difração de raios X não indicou a presença dessa fase cristalina.

7.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

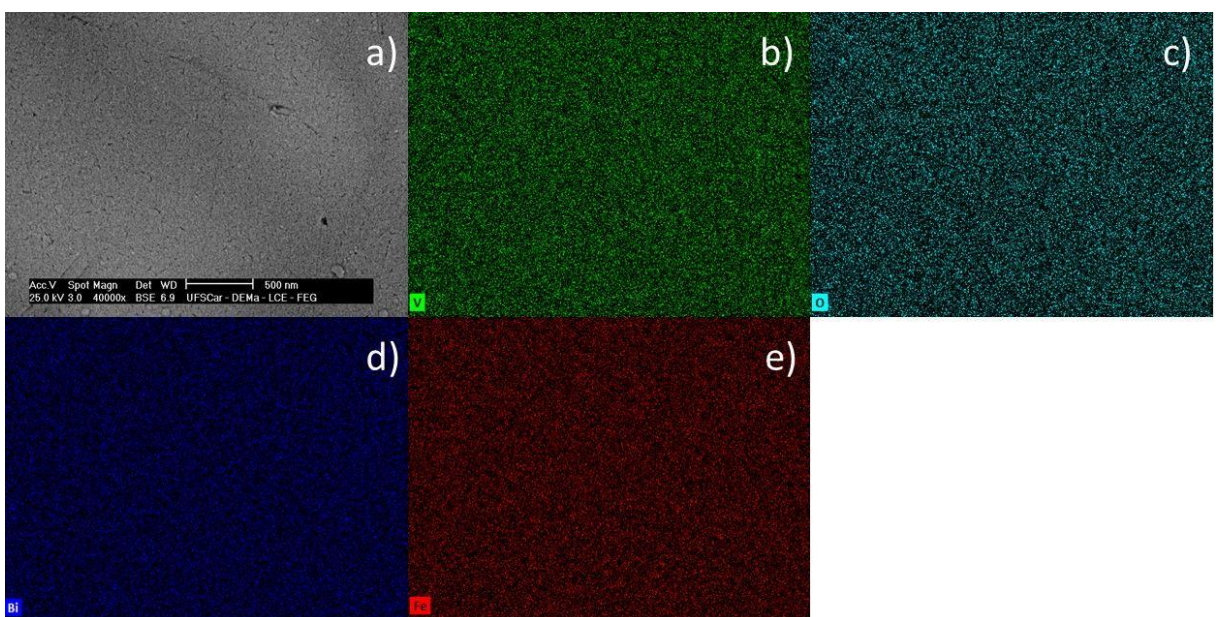
As análises de microscopia eletrônica e varredura (MEV) foram realizadas para as amostras $0,8\text{V} - 0,1\text{Bi} - 0,1\text{Fe}$ e $0,6\text{V} - 0,2\text{Bi} - 0,2\text{Fe}$, tratadas e não-tratadas termicamente para verificação das propriedades estruturais dos materiais. Também foram realizados mapeamentos elementares para os elementos vanádio, oxigênio, bismuto e ferro.

Figura 29 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra 0,8V – 0,1Bi – 0,1Fe.



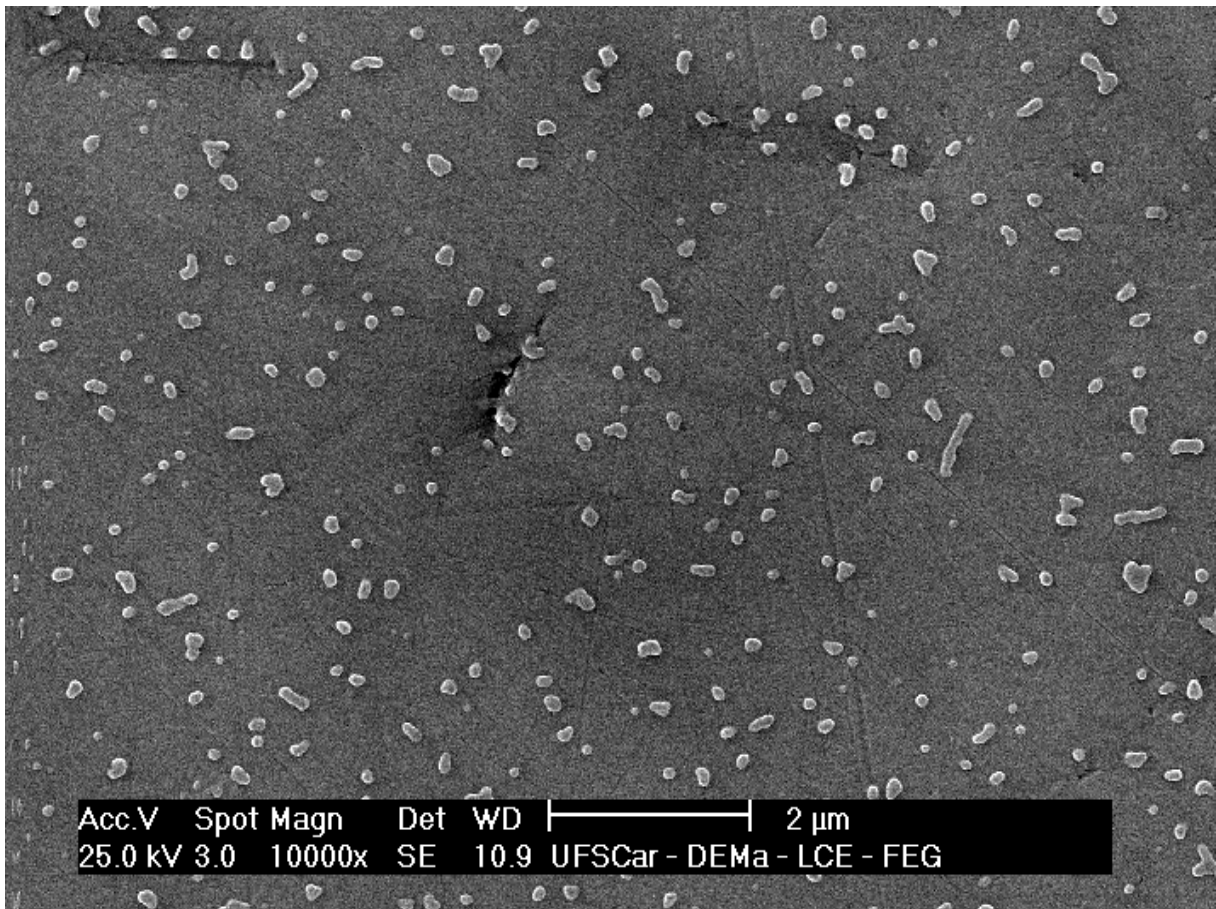
Fonte: Do Autor

Figura 30 – a) Amostra 0,8V – 0,1Bi – 0,1Fe, detector BSE, aumento 40000x. b) Mapeamento do vanádio .c) Mapeamento do oxigênio. d) Mapeamento do bismuto. e) Mapeamento do ferro.



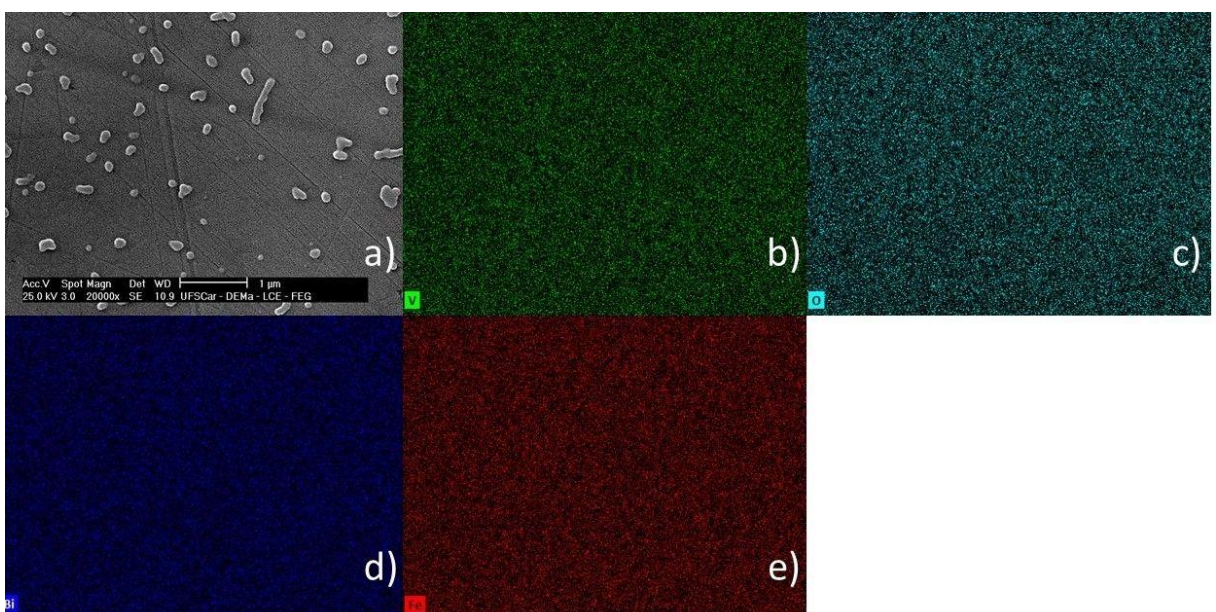
Fonte: Do Autor

Figura 31 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra 0,8V – 0,1Bi – 0,1Fe T.T 1h.



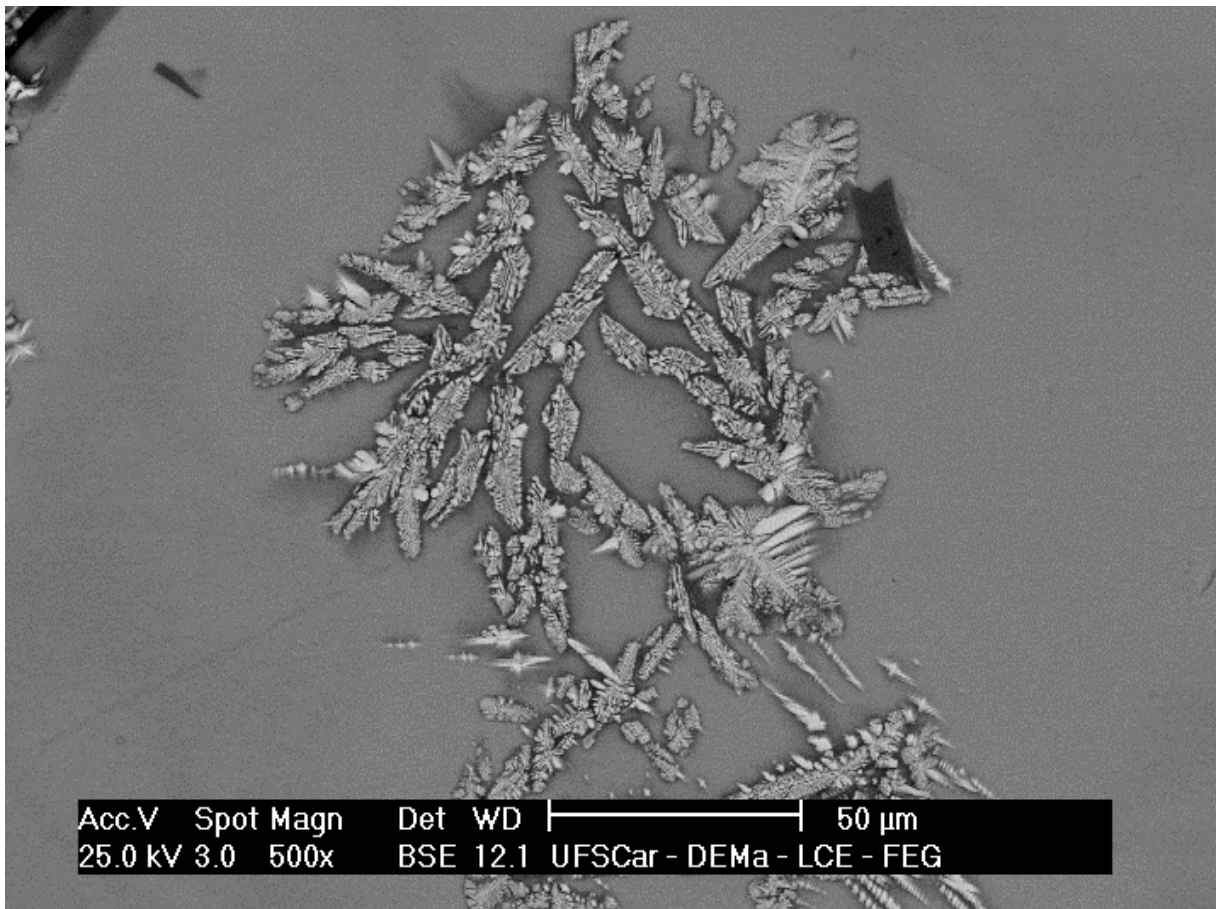
Fonte: Do Autor

Figura 32 - a) Amostra 0,8V – 0,1Bi – 0,1Fe T.T 1h, detector SE, aumento 20000x. b) Mapeamento do vanádio. c) Mapeamento do oxigênio. d) Mapeamento do bismuto. e) Mapeamento do ferro.



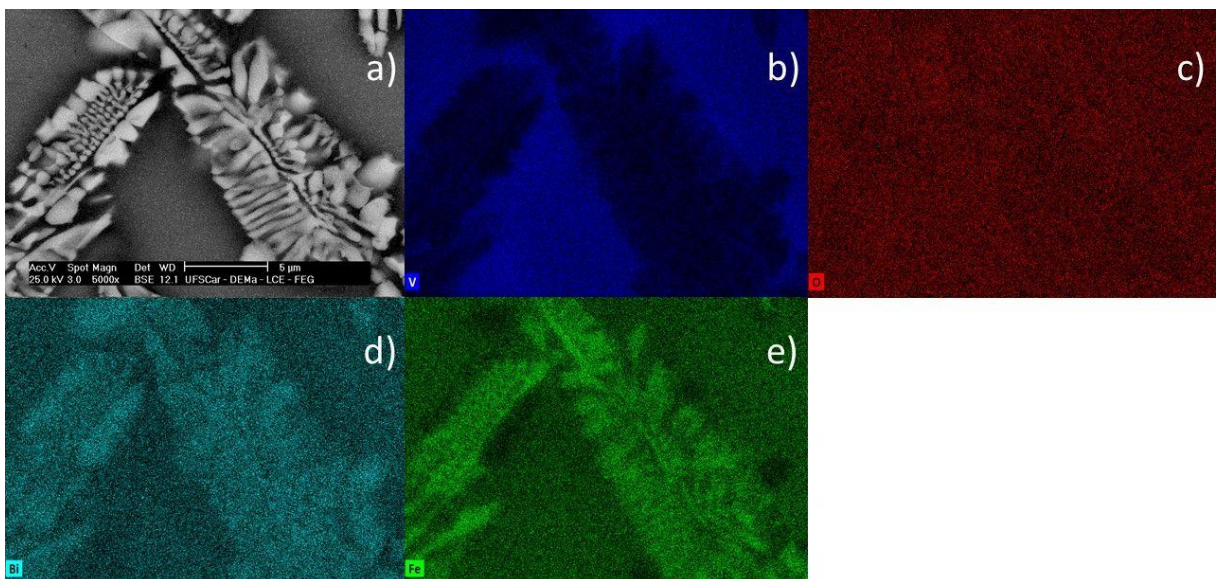
Fonte: Do Autor

Figura 33 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra 0,6V – 0,2Bi – 0,2Fe.



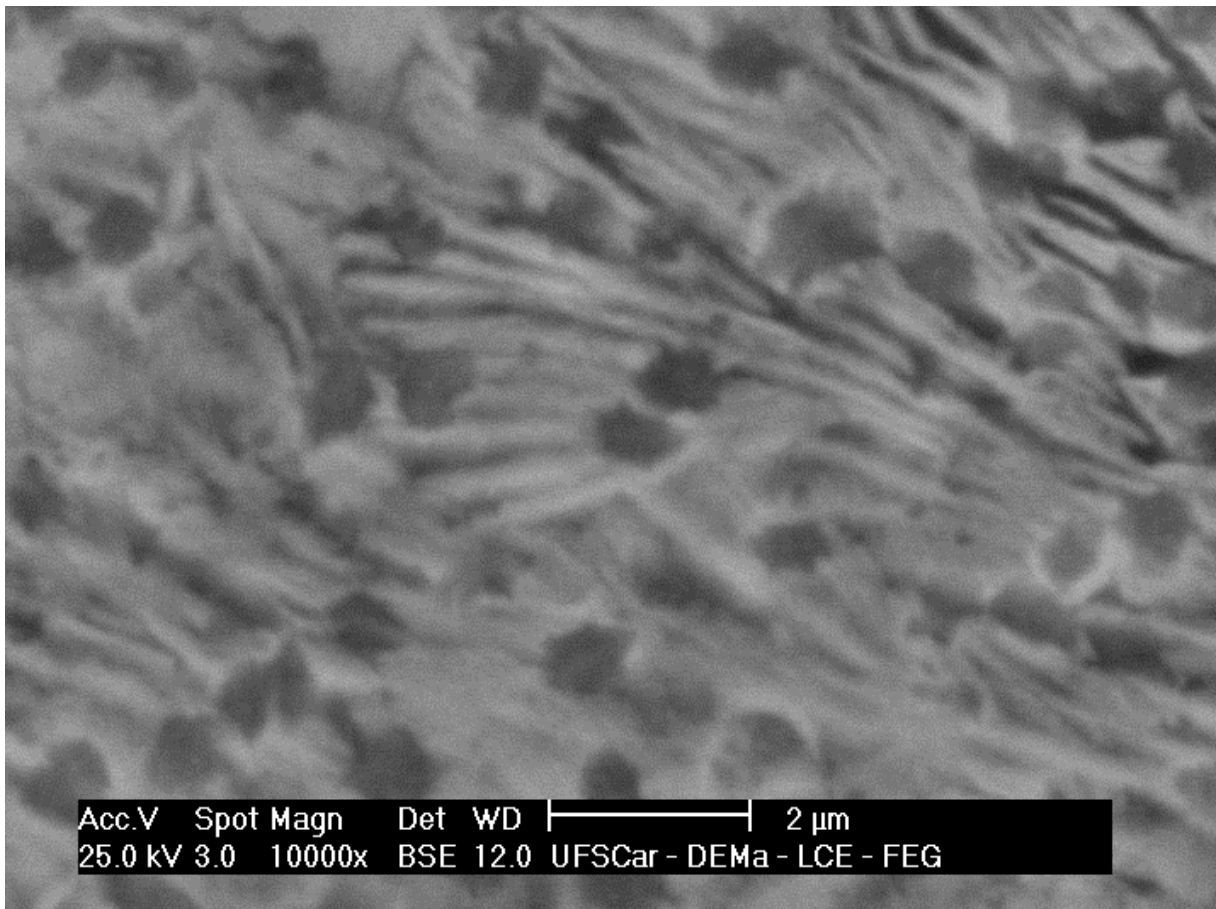
Fonte: Do Autor

Figura 34 - a) Amostra 0,6V – 0,2Bi – 0,2Fe, detector BSE, aumento 5000x. b) Mapeamento do vanádio. c) Mapeamento do oxigênio. d) Mapeamento do bismuto. e) Mapeamento do ferro.



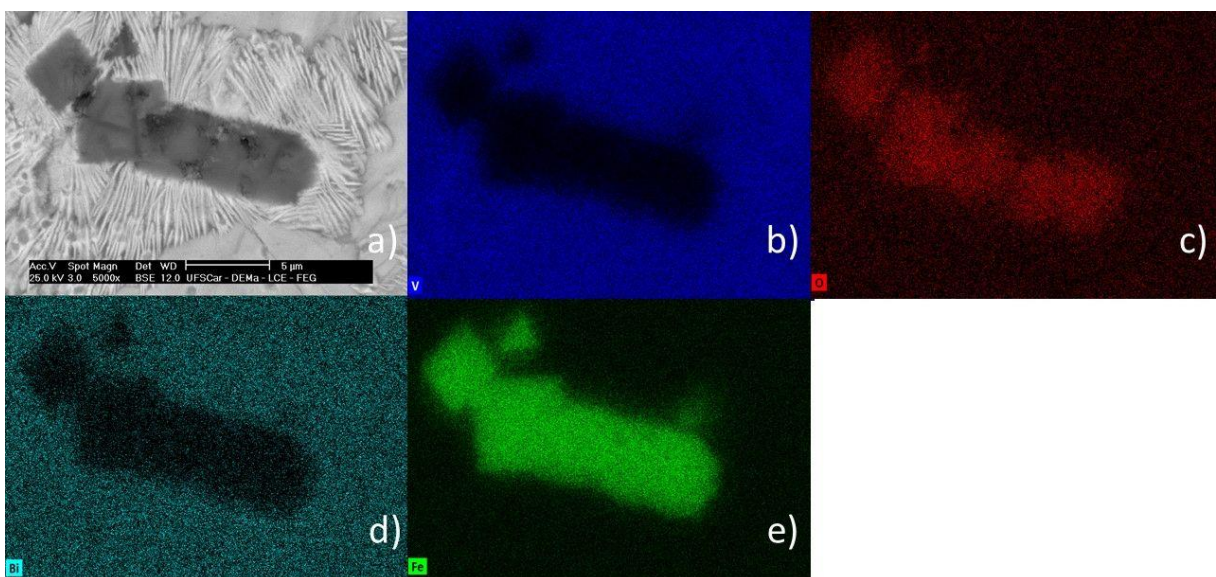
Fonte: Do Autor

Figura 35 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra 0,6V – 0,2Bi – 0,2Fe T.T 1h.



Fonte: Do Autor

Figura 36 - a) Amostra 0,6V – 0,2Bi – 0,2Fe T.T 1h, detector BSE, aumento 5000x. b) Mapeamento do vanádio. c) Mapeamento do oxigênio. d) Mapeamento do bismuto. e) Mapeamento do ferro.



Fonte: Do Autor

Para a amostra $0,8V - 0,1Bi - 0,1Fe$ é possível perceber uma grande homogeneidade na estrutura do material, tanto nas imagens (Figura 29) quanto no mapeamento elementar (Figura 30). Esse resultado confirma o resultado obtido na difração de raios X, mostrando que o material é vítreo e homogêneo.

Após o tratamento térmico a amostra ainda apresentou homogeneidade na distribuição elementar (Figura 32), no entanto é possível observar uma série de esferas em relevo (Figura 31), que podem estar associadas a um início de processo de cristalização, como sugere a difração de raios X.

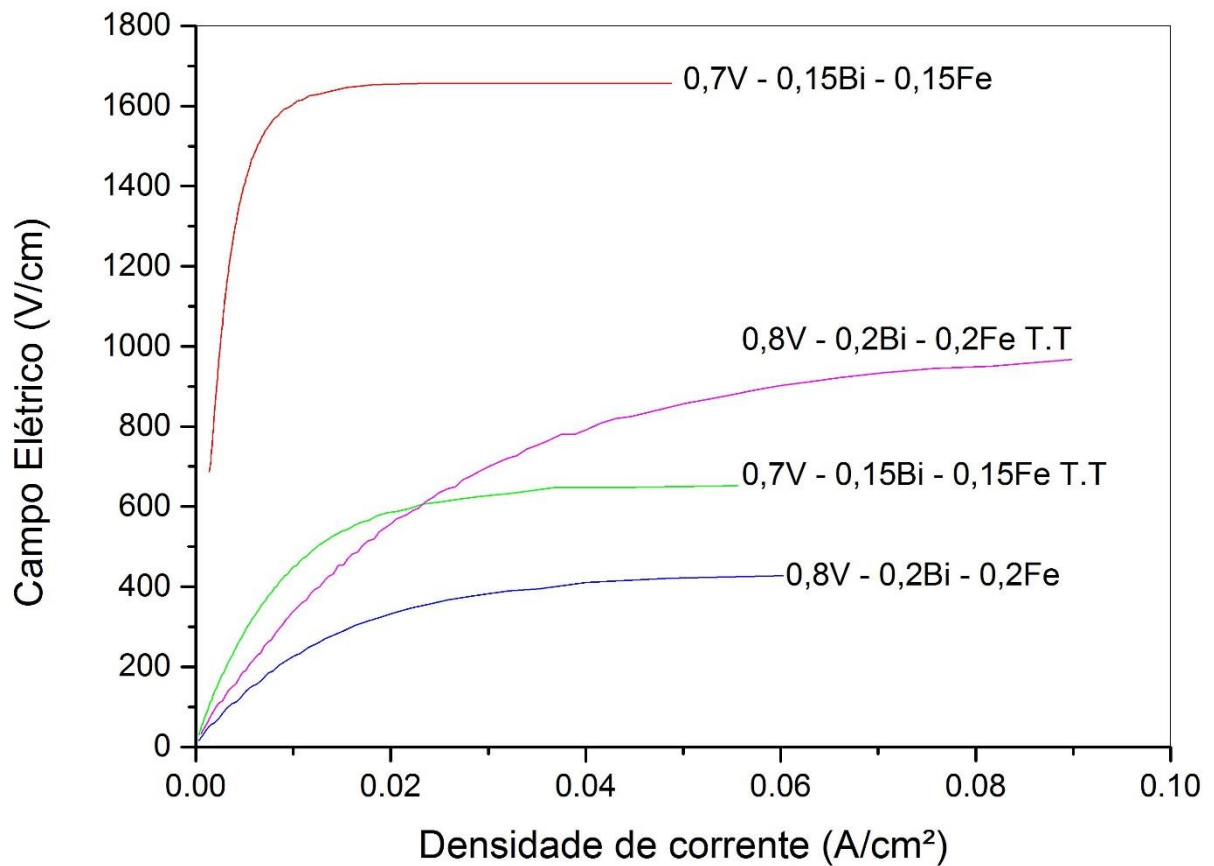
A amostra $0,6V - 0,2Bi - 0,2Fe$ antes do tratamento térmico apresentou uma estrutura peculiar, semelhante a folhas em meio a uma estrutura homogênea (Figura 33). O mapeamento elementar (Figura 34) mostrou que essas “folhas” são ricas em bismuto e ferro e pobres em vanádio e a parte homogênea em volta é rica em vanádio. Esse resultado não era esperado, considerando que a difração de raios X indicou a presença apenas da fase $BiVO_4$ e as análises de refinamento não forneceram indícios de que o ferro teria migrado para a estrutura cristalina do $BiVO_4$. Uma possível explicação para isso é que essas estruturas em forma de folha são estruturas vítreas separadas, onde o ferro e o bismuto ficaram segregados, possivelmente por um processo de decomposição espinodal, em que, durante a formação do vidro, em função da composição química, ocorre a separação de duas fases vítreas distintas quimicamente, cujo processo cinético é bem distinto da cristalização em si.

Para a amostra $0,6V - 0,2Bi - 0,2Fe$ tratada termicamente (Figura 35) é possível observar estruturas aciculares e manchas escuras esferoidais. O mapeamento (Figura 36) mostrou que as agulhas são ricas em vanádio e bismuto, indicando que o $BiVO_4$ se cristalizou nessa configuração. As esferas são ricas em ferro e oxigênio, indicando que o ferro ficou segregado da estrutura, como indicaram os resultados do refinamento. No entanto, na difração de raios X não foi possível identificar picos de nenhuma fase contendo ferro, indicando que esse ferro está amorfo na estrutura.

7.7 Caracterização Elétrica

Na figura 37, observa-se o resultado das medidas das curvas de campo elétrico e densidade de corrente realizadas para as amostras. A notação T.T. indica que a amostra foi tratada termicamente.

Figura 37 – Medidas de Tensão por Corrente para as amostras sem tratamento e com tratamento térmico



Fonte: Do Autor

A tabela 8 indica os resultados obtidos através do gráfico de campo elétrico por densidade de corrente.

Tabela 8: Dados obtidos a partir das medidas de Tensão por Corrente

| Amostra | E_r (V/cm) | I_f (A) | r (Ω .cm) | α |
|----------------------------|-----------------|----------------------|---------------------|----------|
| 0,7V – 0,15Bi – 0,15Fe | 1587,5 | $2,1 \times 10^{-4}$ | $1,4 \times 10^5$ | 40,07 |
| 0,7V – 0,15Bi – 0,15Fe T.T | 533,1 | $4,9 \times 10^{-4}$ | $3,7 \times 10^4$ | 6,25 |
| 0,6V – 0,2Bi – 0,2Fe | 316,9 | $7,8 \times 10^{-4}$ | $1,8 \times 10^4$ | 3,51 |
| 0,6V – 0,2Bi – 0,2Fe T.T | 752,3 | $7,8 \times 10^{-4}$ | $2,2 \times 10^4$ | 2,83 |

Fonte: Do Autor

Da figura 37, observa-se que a amostra com 15% de ferro e sem tratamento térmico apresentou a maior tensão de ruptura entre todas as amostras, e também apresentou a maior resistividade e coeficiente não-linear. A princípio, essas amostras apresentam características atrativas para utilização como dispositivos e resistência variável devido ao alto coeficiente de não-linearidade, no entanto a corrente de fuga apresentou valores elevados (GUNNEWIEK, 2013), o que poderia limitar tal aplicação.

A amostra com 15% de ferro tratada termicamente apresentou uma redução da resistividade em uma ordem de grandeza e também uma redução drástica no coeficiente de não-linearidade e da tensão de ruptura. Esse resultado é um indício de que as fases formadas depois do tratamento térmico apresentam uma maior condutividade do que a fase vítrea.

A amostra com 20% de ferro sem tratamento térmico apresentou a menor tensão de ruptura e a menor resistividade, isso pode estar relacionado tanto a maior presença de ferro e bismuto, quanto com a maior presença de grupos VO_4 em relação a grupos VO_5 .

Ao contrário da amostra com 15% de ferro, a amostra com 20% de ferro apresentou um aumento da tensão de ruptura e da resistividade depois do tratamento térmico. Uma explicação para esse fenômeno pode ser a mudança na microestrutura da vitrocerâmica, como vista na microscopia, levando a um aumento da resistividade.

8 CONCLUSÃO

Com o presente trabalho foi possível obter amostras vítreas e vitrocerâmicas utilizando uma técnica de resfriamento mais simples do que a empregada em trabalhos anteriores, permitindo uma melhor reprodução dos resultados.

Após o tratamento térmico não foi possível obter a fase cristalina desejada (BiFeO_3), sugerindo que a fase BiVO_4 possui maior tendência de cristalização para esse sistema vítreo, dados que não constam na literatura. No entanto foi possível confirmar através de espectroscopia no infravermelho e espectroscopia Raman que há uma progressiva transformação de grupos VO_5 em grupos VO_4 com a adição de ferro e bismuto, como sugeriram trabalhos anteriores.

A análise de microscopia eletrônica mostrou que o BiVO_4 cristalizou na forma de agulhas, com o óxido de ferro segregado de forma amorfa na estrutura, sugerindo uma decomposição espinodal no vidro.

As medidas de tensão em função da corrente mostraram que a amostra com 70% de vanádio possui características interessantes para aplicação em dispositivos não-ohmicos, no entanto mais estudos são necessários para confirmar essa proposição.

A formação da fase monoclínica do BiVO_4 sugere a possibilidade de estudos de fotocatalise nesse material, por essa ser uma fase interessante para aplicação como fotoanodo em células de produção de H_2 .

REFERÊNCIAS

- ABIVIDROS, **Vidro – um recipiente que contém história**. Nov., 2012. Disponível em: <<https://www.abividro.org.br/noticias/vidro-um-recipiente-que-contem-historia>> Acesso em 18 jun. 2018.
- AKERMAN, M., **Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro. CETEV - Centro técnico de Elaboração do Vidro**. 37p São Paulo, 2000.
- ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F. ; MAZALI, I. O., Vidros. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, v. 1, n. 2, p. 13-24, 2001.
- ARAÚJO, M.A. **Síntese, caracterização e estudo das propriedades fotocatalíticas dos fotoanodos BiVO₄ e BiVO₄/FeOOH**. 2015. 92f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2015.
- BERA, G. et al. Structural characterization of FeVO₄ synthesized by co-precipitation method. **AIP Conference Proceedings**, v. 1728, 2016.
- BRAZ, C. E. **Preparação e caracterização de vidros e vitrocerâmicas fluorofosfatos no sistema ternário NaPO₃-WO₃-PbF₂**. 2014. 88f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Alfenas. Poços de Caldas, 2014.
- BUENO, L. A. **Estudo Estrutural e Cristalização em Vidros Fluorgermanatos**. 1999. 150f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química de Araraquara. Universidade Estadual Paulista – UNESP, Araraquara, 1999.
- BULLET, D.W. The energy band structure of V₂O₅: a simpler theoretical approach. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 13, 1980.
- CASSANJES, F. C. **Vidros a base de óxido de telúrio para dispositivos fotônicos**. 2003. 187f. Tese (Doutorado em Química) Instituto de Química de Araraquara - UNESP, Araraquara, 2003.
- CATALAN, G. SCOTT, J. F. Physics and application of bismuth ferrite. **Advanced Materials**, v.21, p. 2463-2485, 2009.
- CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, inc. ,1956.
- DENTON, E. P. RAWSON, H. STANWORTH, J. E. Vanadate Glasses. **Nature**, v.173, n. 4031, p. 1030-1032, 1954.
- DEUBENER, J. et. Al. Updated definition of glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, disponível online 12 Fev. 2018, DOI <<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.033>>

EGORYSHEVA, A. V. et al. Magnetic glass-ceramics containing multiferroic BiFeO₃ crystals. **Solid State Sciences**, v.40, p. 31-35, 2014.

GHOSH, A., CHAUDHURI, B. K. DC Conductivity of V₂O₅ – Bi₂O₃ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.83, p.151-161, 1986.

GUNNEWIEK, R. F. **Sinterização por micro-ondas e um e em duas etapas de varistores a base de ZnO**. 2013. 2014f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR. Brasil, 2013.

GUPTA, P. K., Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. **J. Non-Cryst. Solids**, v.195, p.158-164, 1996.

IORLANOVA, R. et al. Glass formation and structure in the V₂O₅ – Bi₂O₃ – Fe₂O₃ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.2014, p.141-150, 1996.

JANSEN, D. et al. Does Ordinary Portland Cement contain amorphous phase? A quantitative study using an external standard method. **Powder Diffraction**, v.26, p.31-38, 2011.

JUAN, S. et al. Macroporous V₂O₅ – BiVO₄ composites: Effect of heterojunction on the behavior of photogenerated charges. **Journal of Physical Chemistry**, v.115, 2011.

KLEIN, I. S. **Estudo da incorporação de partículas metálicas em vidros fosfato contendo tungstênio**. 2009. 80f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, UNESP. Araraquara, 2009.

LI, Guong-Ling. First-principles investigation of the surface properties of fergusonite-type monoclinic BiVO₄ photocatalyst. **RSC Advances**, v.7, p. 9130 – 9140, 2017.

LIFSHIN, E. **X-Ray Characterization of Materials**. New York: Wiley-VCH, 1999.

MCMILLAN, P. W. **Glass-ceramics**. 2 ed. New York: Academic Pres, 1979.

NAGANUMA, H. **Multifunctional Characteristics of B-site Substituted BiFeO₃ Films, Ferroelectrics - Physical Effects**. INTECH, 2011.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds Part A: Theory and applications in inorganic chemistry**. 5ed. Michigan: Wiley, 1997.

O'CONNOR, B.H, RAVEN, M.D. Application of the Rietveld refinement procedure in assaying powdered mixtures. **Powder Diffraction**, v.3, p. 3 – 6, 1988.

PARTRIDGE, G. ELYARD, C. A. BUDD, M. I. Glass-ceramics in substrate applications. In: LEWIS, M. H. **Glasses and glass ceramics**. New York, Chapman and Hall, 1989, cap. 7, p. 226-271.

TAKAHASHI, Y. et al. Multiferroic BiFeO₃ glass-ceramics: Phase formation and physical property. **Applied Physics Letters**, v. 104, 2014.

THALLURI, S.R.M, et al. Insights from Crystal Size and Band Gap on the Catalytic Activity of Monoclinic BiVO₄. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, v.4, n.5, 2013.

TONIOLO, F. S. **Óxidos mistos do tipo Perovskita para a geração de gás de síntese**. 2010. 209f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2010.

University of London. ChemTube3d. **Vanadium Oxide – V₂O₅**. Disponível em: <<http://www.chemtube3d.com/solidstate/SS-V2O5.html>>. Acesso em 17 jun. 2018.

VARSHNEYA, A.K. V. **Fundamentals of inorganic glasses**. New York: Academic Press, 1993.

National Institute of Standards and Technology, Physical Meas. Laboratory. **XCOM Mass attenuation coefficient database**. Disponível em: <<https://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/html/xcom1.html>> Acesso em 15 mai. 2018.

WALKER, S.; STRAW, H. **Spectroscopy**. London: Chapman and Hall, 1962.

WANG, Y. P. et al. Room – temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO₃ ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering. **Applied Physics Letters**, v.84, 2004.

ZHANG, X. et al. Facile Synthesis of V₂O₅ Hollow Spheres as Advanced Cathodes for High-Performance Lithium-Ion Batteries. **Materials**, v.10, n.77, 2017.

ZHAO, Z. ZHAOSHENG, L. ZHIGANG, Z. Electronic structure and optical properties of monoclinic clinobisvanite BiVO₄. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13 p. 4746-4753, 2011.

APÊNDICE A – Síntese e caracterização de nanopartículas de Fe_2O_3 por método baseado em precursors poliméricos

RESUMO

Nanopartículas de óxidos metálicos têm levantado interesse devido à sua possível aplicação em dispositivos eletrônicos e magnéticos. Nesse trabalho nanopartículas de óxido de ferro (Fe_2O_3) foram sintetizadas usando um método baseado em precursores poliméricos. Esse método é baseado na complexação de cátions metálicos e poliacrilato em meio aquoso, resultando em um produto de quelação, que, quando calcinado, leva à formação de nanopartículas do óxido metálico. O processo de formação do óxido foi estudado utilizando-se termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR). Medidas de difração de raios X foram realizadas para confirmação das fases obtidas e cálculos de inferência de Scherrer confirmaram a existência de nanopartículas.

METODOLOGIA

A síntese do óxido de ferro foi feita a partir de um método químico baseado em precursores poliméricos.

Primeiramente, calculou-se a massa de nitrato de ferro nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) necessária baseando-se na estequiometria. Em seguida, o nitrato de ferro foi solubilizado utilizando-se água destilada e ácido nítrico.

Essa solução foi elevada à temperatura de aproximadamente 100°C em uma placa aquecedora, e então adicionou-se uma quantidade de poliacrilato de amônia ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$)_n, calculada em função do número de coordenação do íon Fe^{+3} . Novamente adicionou-se ácido nítrico para manter o sistema solubilizado.

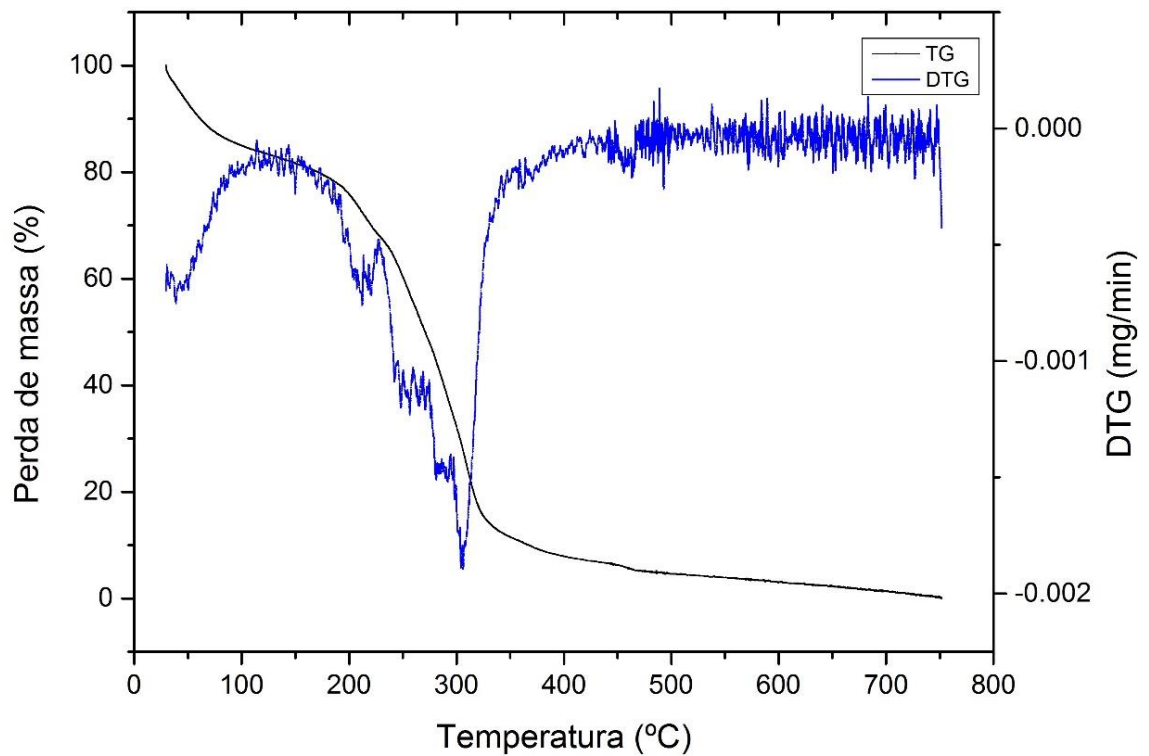
A solução então foi mantida sob temperatura de aproximadamente 120°C , para que ocorresse a evaporação da água e do ácido presentes, até que o material adquira uma consistência esponjosa. Nesse momento, o material foi levado para uma estufa a uma temperatura de 100°C para que fosse terminada a secagem.

Ao final da secagem, o material foi calcinado em um forno do tipo mufla em diferentes temperaturas, baseadas nos resultados da análise térmica.

RESULTADOS

TG/DTG

Figura 1: Curvas de TG e DTG da amostra após secagem



Fonte: Do Autor

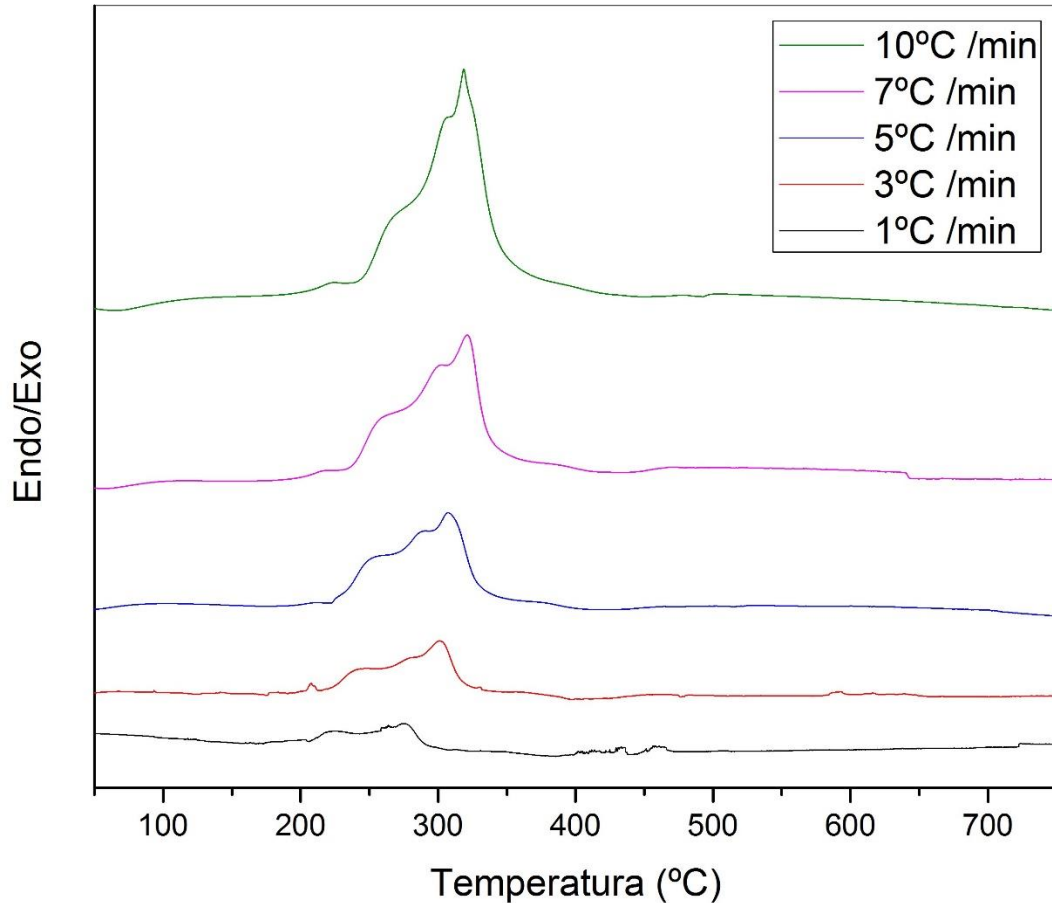
A perda de massa até 100°C está provavelmente associada a eliminação de água presente na amostra.

Após isso o material passa por uma nova perda de massa até aproximadamente 400°C. O máximo desta perda de massa ocorre em torno de 310°C. Essa fase está relacionada a eliminação de material orgânico utilizado no processo.

A partir desses resultados foram escolhidas as temperaturas de 400°C, 450°C, 500°C, 550°C e 600°C.

DTA

Figura 2: Curvas de DTA para a amostra com variação das taxas de aquecimento



Fonte: Do Autor

O gráfico de DTA mostra 3 picos exotérmicos próximos, possivelmente relacionados à liberação de energia devido à cristalização da hematita.

A partir dos resultados de DTA foi determinado o gráfico de Kissinger para o pico mais intenso. Esse procedimento é feito plotando no eixo Y na forma,

$$\ln(\alpha/T^2)$$

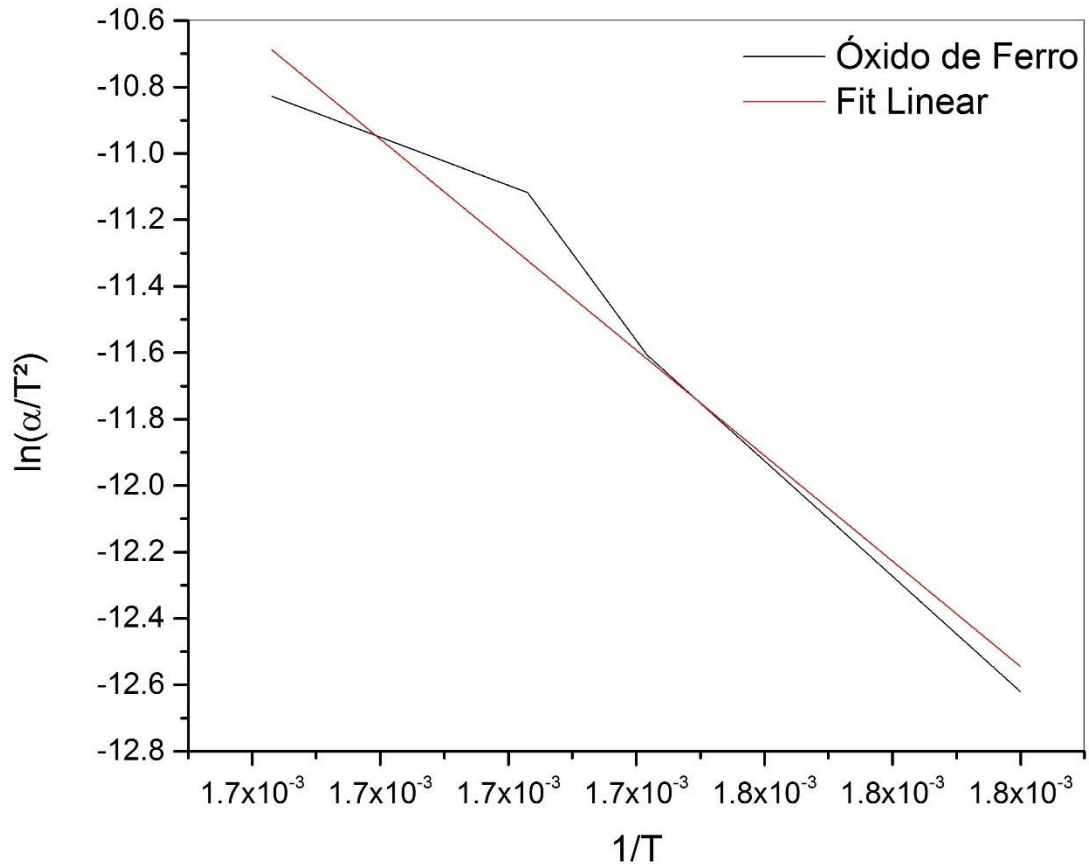
Sendo que,

α = taxa de aquecimento;

T = temperatura na qual o pico está situado em Kelvin;

e o eixo X na forma $1/T$, gerando um gráfico como o da figura 3:

Figura 3: Gráfico da equação de Kissinger para cálculo da energia de ativação



Fonte: Do Autor

A partir desse gráfico é possível calcular a energia de ativação (E_a) relacionada ao pico, sabendo que o coeficiente angular da reta obtida é igual a $-E_a/R$, onde R é a constante dos gases. Logo a E_a encontrada é igual a:

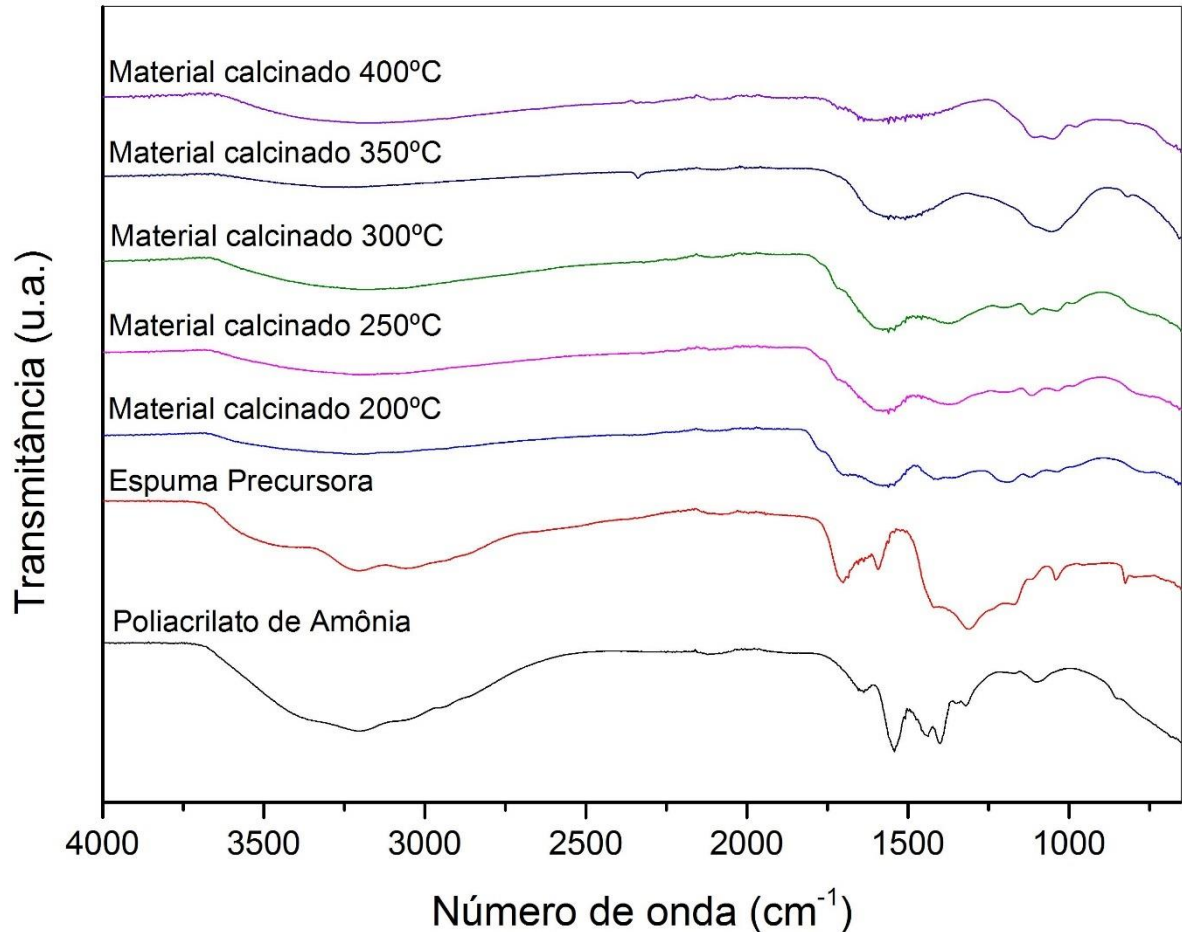
$$-15881.632 = -E_a/R$$

$$E_a = 15881,632/1,987$$

$$E_a = 7,993 \text{ kcal/mol}$$

FTIR

Figura 4: FTIR do poliacrilato de amônia, do precursor após secagem e do material calcinado



Fonte: Do Autor

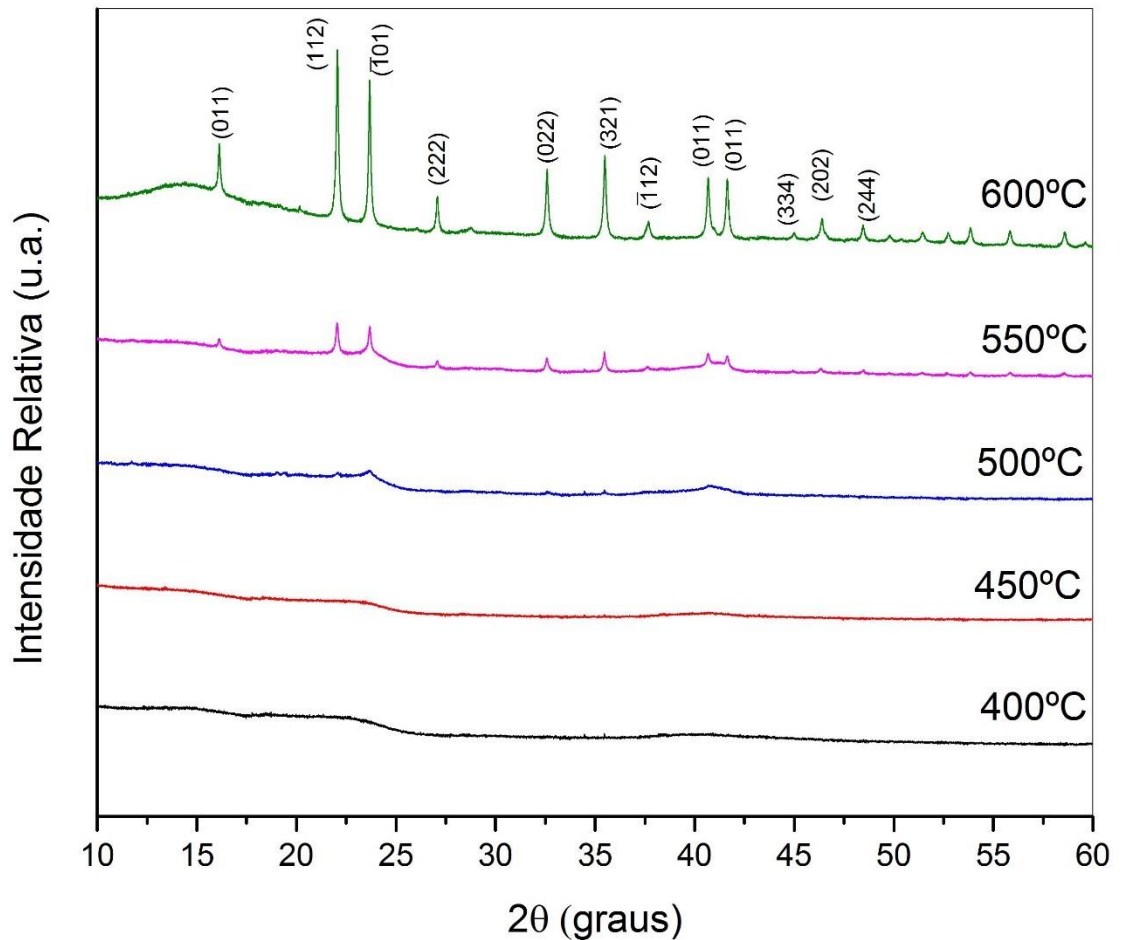
Para as medidas de espectroscopia de infravermelho é possível notar que ocorre uma progressiva redução das bandas relacionadas a compostos orgânicos com o aumento da temperatura de calcinação.

A banda entre $3000 - 3500\text{cm}^{-1}$ está relacionada a soma das bandas das ligações (O – H) e (N – H).

As bandas identificadas em 1650cm^{-1} e 1550cm^{-1} são respectivas a ligações (-C=O), relacionadas ao poliacrilato de amônia, também foram identificadas bandas em 1450cm^{-1} , 1400cm^{-1} e 1300cm^{-1} relativas a ligação (C-O) também presentes no poliacrilato de amônia.

DRX

Figura 5: DRX das amostras calcinadas



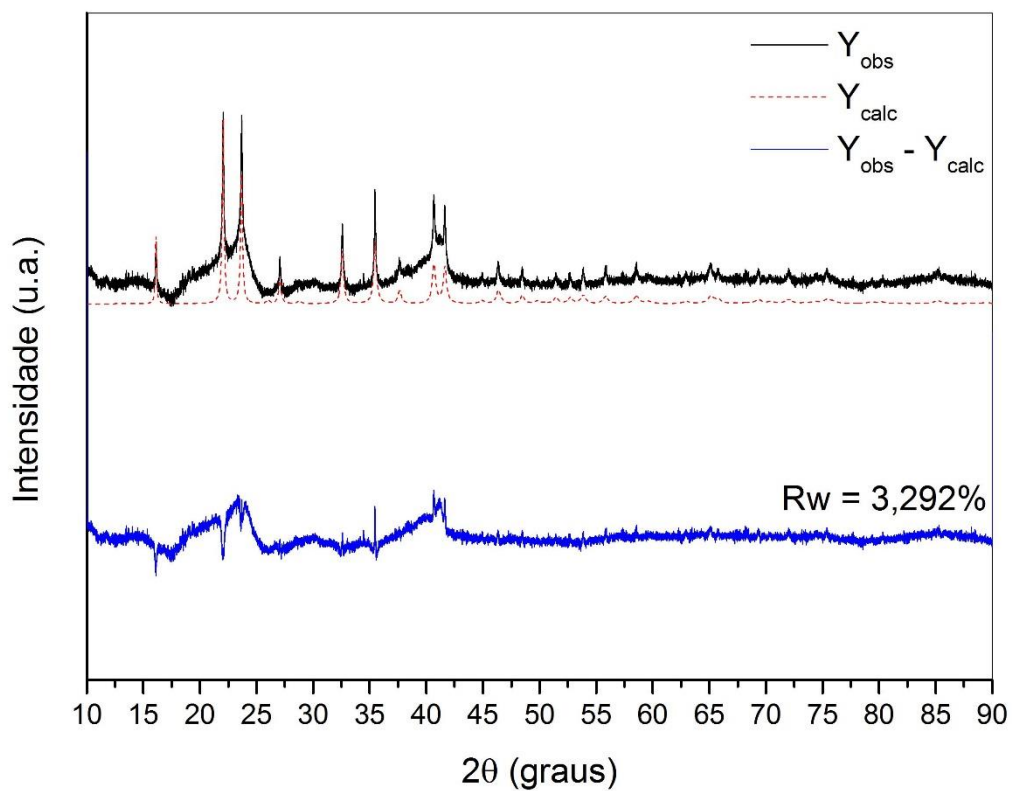
Fonte: Do Autor

Os resultados de DRX mostram que a fase $\text{Fe}_2\text{O}_3(\alpha)$, só se formou satisfatoriamente nas temperaturas de 550°C e 600°C. É possível notar uma progressão crescente do desenvolvimento da fase com o aumento das temperaturas, com aumento da intensidade e afinamento dos picos.

Os resultados das amostras calcinadas a 550°C e 600°C foram selecionados para um estudo de refinamento de Rietveld, a fim de determinar os parâmetros de célula unitária e o tamanho de cristal obtido.

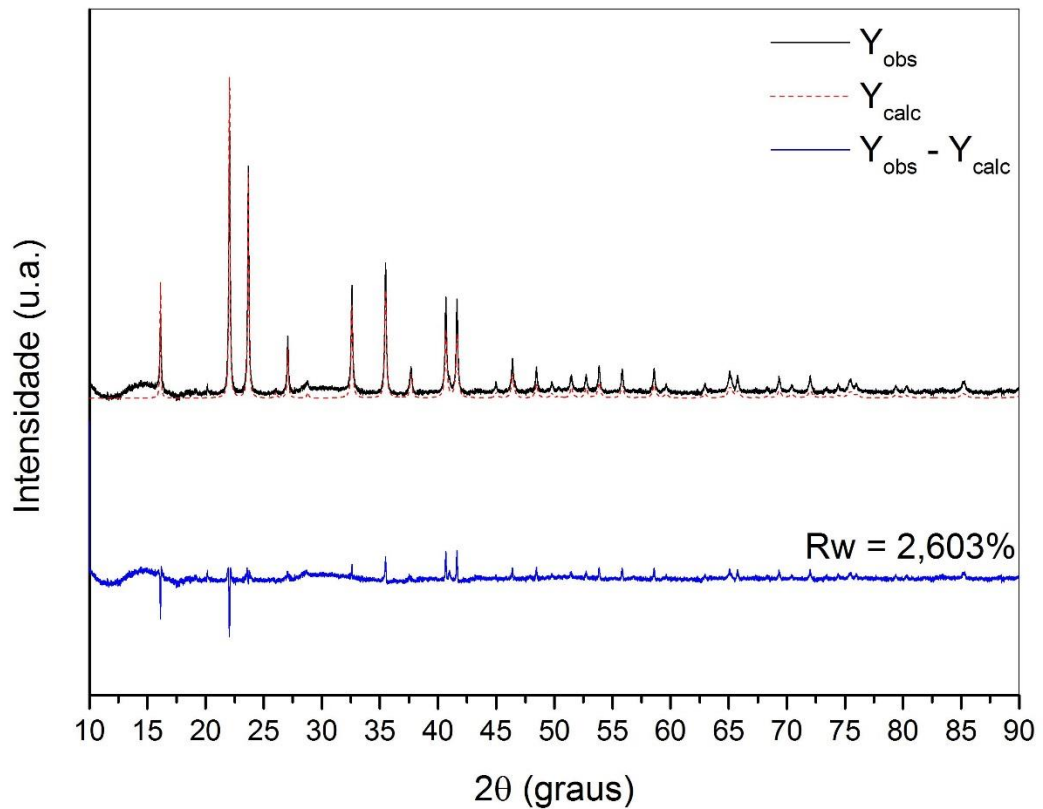
As análises foram feitas utilizando-se o programa GSAS-II e com padrão de Si. As figuras 6 e 7 representam os resultados do refinamento.

Figura 6: Resultados de Refinamento de Rietveld para a amostra calcinada a 550°C



Fonte: Do Autor

Figura 7: Resultados de Refinamento de Rietveld para a amostra calcinada a 600°C



Fonte: Do Autor

A tabela 1 indica os resultados dos padrões de célula unitária e tamanho de cristal médio calculado por inferência de Scherrer para as duas amostras:

Tabela 1: Dados obtidos a partir do refinamento

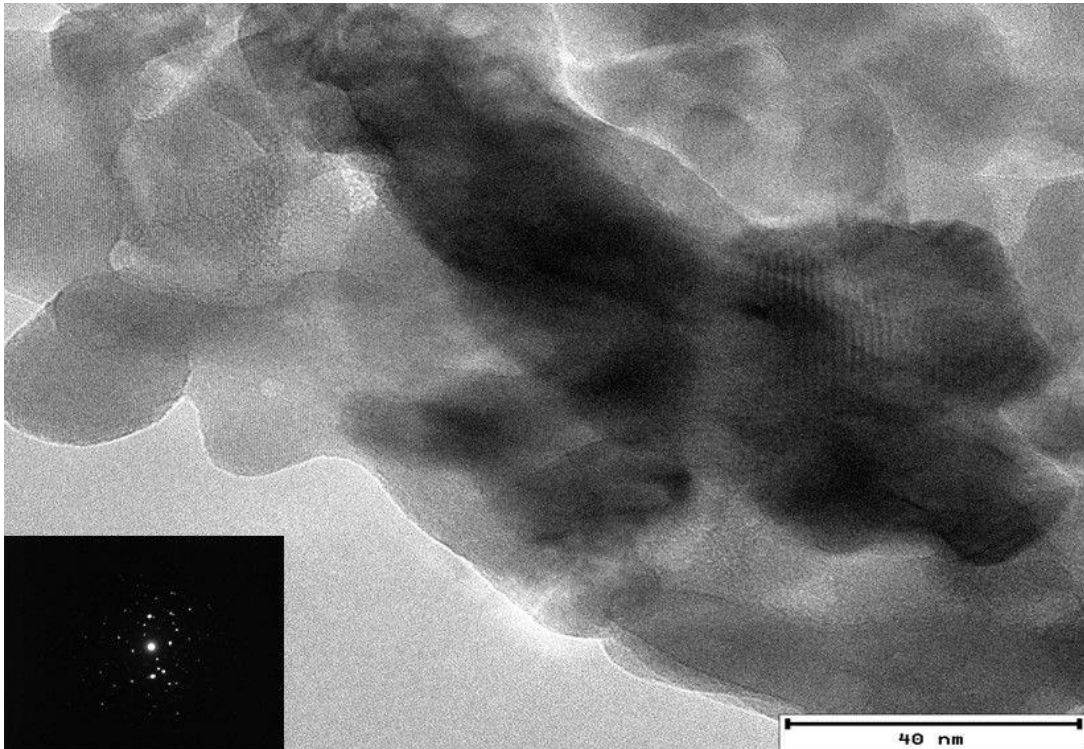
| Amostra | a | c | Volume | Tamanho médio (nm) |
|------------------|---------|----------|---------|--------------------|
| Valores Teóricos | 5,0355 | 13,74710 | 301,875 | - |
| 550°C | 5,03298 | 13,75950 | 301,844 | 26,24 ± 3,72 |
| 600°C | 5,03295 | 13,74867 | 301,604 | 31,88 ± 4,72 |

Fonte: Do Autor

Esses resultados mostram que com o aumento da temperatura de 550°C para 600°C não ocorreu um aumento significativo do tamanho médio dos cristais, no entanto a amostra tornou-se mais cristalina e os parâmetros de célula unitária ficaram mais próximos dos valores teóricos.

Microscopia Eletrônica de Transmissão

Figura 8: Microscopia eletrônica de transmissão da amostra calcinada a 550°C



Fonte: Do Autor

A microscopia de transmissão revelou que a amostra apresenta cristais aglomerados de forma esferoidal, a aglomeração dos cristais é um resultado esperado devido ao método de síntese utilizado.

A distância interplanar pode ser determinada simplesmente medindo as distâncias entre as franjas escuras, que pode ser visto nos cristais. Através disso, é possível verificar se há alguma distância interplanar teórica ou calculada pelo difratograma que corresponde a essa medida e determinar a qual plano cristalográfico pertence. Através da equação de Bragg foram calculados algumas distâncias interplanares. A distância interplanar determinada na figura 8 foi de 0,217nm, e comparada com o padrão de difração, este plano observado na figura 8 corresponde ao plano (011).

A difração de elétrons indica que o material é cristalino, devido à presença apenas de pontos discretos. No entanto não foi possível determinar todos os planos presentes na imagem.

Ainda foram selecionados cristais na imagem para determinação do tamanho médio dos cristais sendo obtido o valor de $33,51 \pm 6,46\text{nm}$. Esse valor corrobora o resultado obtido pela equação de Scherrer indicando que o material apresenta nanocristais de aproximadamente 30nm de diâmetro.

CONCLUSÃO

O trabalho mostrou que o método de precursores poliméricos baseado em poliacrilato de amônia é adequado para a síntese de nanopartículas de óxido de ferro. Cálculos de inferência de Scherrer e microscopia de transmissão convergiram para um tamanho de partícula de aproximadamente 30nm.

No entanto, mais estudos de espectroscopia de infravermelho são necessários para determinar as reações envolvidas no processo de formação do óxido de ferro.