



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE
MATERIAIS
DOUTORADO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS

JUSSIÊ UBALDO DA SILVA

INFLUÊNCIA DO USO DA CASCA DO OVO BENEFICIADA COMO ADITIVO EM
VARISTORES À BASE DE ZnO

JOÃO PESSOA – PB

2023

JUSSIÊ UBALDO DA SILVA

INFLUÊNCIA DO USO DA CASCA DO OVO BENEFICIADA COMO ADITIVO EM
VARISTORES À BASE DE ZnO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Ciências e Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Desenvolvimento de materiais cerâmicos avançados

Orientador: Prof. Dr. Ramon Alves Torquato

Co-Orientador: Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo

JOÃO PESSOA – PB

2023

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S586i Silva, Jussie Ubaldo da.

Influência do uso da casca do ovo beneficiada como
aditivo em varistores à base de ZnO / Jussie Ubaldo da
Silva. - João Pessoa, 2023.

133 f. : il.

Orientação: Ramon Alves Torquato.

Coorientação: Daniel Araújo de Macedo.

Tese (Doutorado) - UFPB/CT.

1. Resíduos. 2. Varistor de ZnO. 3. Reação por
combustão. 4. Casca do ovo de galinha. I. Torquato,
Ramon Alves. II. Macedo, Daniel Araújo de. III. Título.

UFPB/BC

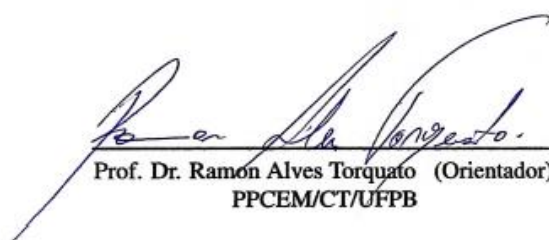
CDU 62-665.9(043)

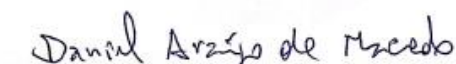
JUSSIÊ UBALDO DA SILVA

INFLUÊNCIA DO USO DA CASCA DO OVO BENEFICIADA COMO ADITIVO EM
VARISTORES À BASE DE ZnO

Aprovada em: 28 de agosto de 2023

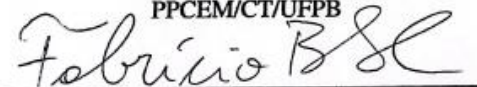
BANCA EXAMINADORA

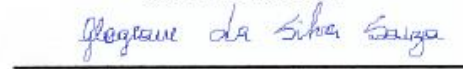

Prof. Dr. Ramon Alves Torquato (Orientador)
PPCEM/CT/UFPB


Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo
(Co-Orientador)
PPCEM/CT/UFPB


Prof. Dr. Danniel Ferreira, de Oliveira
PPCEM/CT/UFPB


Prof. Dr. Heber Sivini Ferreira
PPCEM/CT/UFPB


Prof. Dr. Fabrício Braga Soares de Carvalho
PPGEE/CEAR/UFPB


Profa. Dra. Glageane da Silva Souza
UAFM/CES/UFCG

Ao meu pai Ubaldo *in memoriam*, à minha mãe
Geralda e à minha filha Lavínia.

AGRADECIMENTOS

Aos amparadores espirituais do Centro de Estudos da Consciência-CEC, que de alguma forma me ajudaram nas dificuldades ao longo desse caminho, minha sincera gratidão.

Aos meus amigos que tive a felicidade de fazer durante o curso e outros de longa data que tornaram o percurso mais agradável, em especial Tiago Verçosa, Gabriel, Samara, a turma do LAMAV e do GIME.

À professora Glageane e à Lorena Vanessa por ter me ajudado muito, principalmente no início do curso, com muitas sugestões de estudos e esclarecimentos teóricos.

Aos técnicos Mayson, Joelma, Rivaildo, Caio e Isac, que sempre tiveram boa vontade em ajudar quando necessário.

Aos professores Daniel Oliveira, Fabiana, Maçal, Amélia, Yêda, Ricardo, Lizabetha e Aursitela, que contribuíram de forma substancial para minha formação.

Ao Laboratório LACOM-UFPB e Lays que sempre se disponibilizou em fazer o DRX das minhas amostras que sempre eram muitas, ao Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos-UFPB, ao CEAR-UFPB e o técnico Fábio, ao Laboratório de Eletroquímica e Corrosão - LEC da UFCG, ao Laboratório de Materiais Metálicos -LAMAM da UFPB, à universidade de Avero-Potugal e João Grilo pela parceria, ao professor Edson e seus alunos Antônio e Iago pela parceria com o Laboratório de Alta Tensão (LAT)-UFCG e ao LAMAV- UFPB. Todos foram fundamentais para a realização da pesquisa.

À Coordenação do PPCEM que sempre esteve disponível e empenhada na solução de algumas solicitações.

Ao meu coorientador, Daniel Macedo que sempre me motivou e esteve presente para ajudar nas dúvidas que sempre surgiram.

Ao meu orientador, Ramon Torquato, a quem tive a honra e felicidade de ter sido orientado, que teve a paciência e seriedade na condução da pesquisa e que com certeza o terei como referência.

“ Sentado, à beira do rio Téscio, descobri o universo. Descobri que ele não tem tempo nem é uma localidade, não tem espaço delimitado e não é também o único. Descobri que cada um de nós é o que existe fora.

Somos uma invenção muito avançada e nem percebemos isso. Vamos continuar por milhares de anos vivendo na antiguidade de nós mesmos, simplesmente por que precisamos vencer.”

(Moisés Esagui)

RESUMO

Os varistores são dispositivos semicondutores que apresentam características não lineares, atuando como dispositivos de proteção contra transientes de tensão. Existem vários tipos de varistores, porém destacam-se os de ZnO, devido a sua melhor capacidade de absorção de energia, melhores coeficientes de não linearidade e baixa tensão residual. Diversas pesquisas na área de desenvolvimento de materiais têm sido realizadas tendo como base o uso de resíduos e isso traz impactos positivos do ponto de vista econômico e ambiental. No entanto, o uso de resíduos na fabricação de varistores não tem sido reportado, daí nota-se a importância de explorar o estudo de resíduos como aditivo na composição dos varistores de ZnO. Diante disso, o objetivo deste trabalho é diminuir a quantidade de aditivos na composição das amostras, estudar o uso da casca de ovo beneficiada de galinha de granja (COGB), os efeitos de diferentes condições de sinterização, assim como o efeito da variação de concentração do COGB nas propriedades elétricas e da microestrutura do varistor de ZnO. Foi utilizado o método de síntese de reação por combustão, método que se destaca por ser simples e tendo como resultado pós finos e homogêneos. Foram desenvolvidas amostras para o estudo das condições de sinterização, suas composições e também a variação de concentração do COGB. Os óxidos usados para compor as amostras estudadas foram ZnO, Bi₂O₃, CoO, CaO comercial e CaO de origem da casca do ovo de galinha de granja. O método de sinterização utilizado foi em duas etapas, com temperaturas de patamar T₂=825 °C e T₁= 900 °C, 950 °C, 1000 °C, 1050 °C e 1100 °C. As concentrações estudadas foram 0,00; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 2,50 em % molar de COGB. As amostras sinterizadas foram submetidas a ensaios elétricos para levantamento da curva da densidade de corrente x campo elétrico em que foram determinados o coeficiente não-linear, a corrente de fuga e o campo de ruptura das amostras, variação da constante dielétrica, tangente de perda dielétrica e os valores de impedância. Também foram realizados estudos da microestrutura através das análises de Difração de Raio - X - DRX, Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV, Espectroscopia por Energia Dispersiva - EDS, Análise Termogravimétrica-TGA, Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC e análise granulométricas resultados evidenciam que com o uso de 1,0 % mol de COGB, as amostras sinterizadas com patamar T₁ = 1000 °C, houve aumento no coeficiente não linear de 6,8 para 15 e uma redução na corrente de fuga de 0,24 mA para 0,054 mA. Ainda foi observado um aumento no tamanho médio do grão de 8,28 µm para 9,6 µm, tendo como consequência a diminuição no campo de ruptura de 3600 V/cm para 2900 V/cm. Relativo ao estudo das condições de sinterização, as temperaturas T₁=950 °C e T₁= 1100 °C obtiveram melhores resultados elétricos e morfológicos, alcançando coeficiente não linear equivalente a 60 e 68 respectivamente. Diante disso, percebe-se que a casca de ovo beneficiada tem efeito positivo na melhoria das propriedades elétricas e as condições de sinterização também contribui para a melhoria desses parâmetros.

Palavras-chave: varistor de ZnO; casca do ovo de galinha; sinterização em duas etapas; reação por combustão; resíduos.

ABSTRACT

Varistors are semiconductor devices that have non-linear characteristics, acting as protection devices against voltage transients. There are several types of varistors, but ZnO ones stand out due to their better energy absorption capacity, better nonlinearity coefficients and low residual voltage. Several researches in the area of materials development have been carried out based on the use of waste and this has positive impacts from an economic and environmental point of view. However, the use of waste in the manufacture of varistors has not been reported, hence the importance of exploring the study of waste as an additive in the composition of ZnO varistors. Therefore, the objective of this work is to reduce the amount of additives in the composition of the samples, to study the use of eggshells processed from free-range chickens (COGB), the effects of different sintering conditions, as well as the effect of concentration variation of COGB on the electrical properties and microstructure of the ZnO varistor. The combustion reaction synthesis method was used, a method that stands out for being simple and resulting in fine and homogeneous powders. Samples were developed to study the sintering conditions, their compositions and also the COGB concentration variation. The oxides used to compose the studied samples were ZnO, Bi₂O₃, CoO, commercial CaO and CaO from farm chicken eggshells. The sintering method used was in two stages, with plateau temperatures $T_2 = 825\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $T_1 = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. The concentrations studied were 0.00, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50 in mol% of COGB. The sintered samples were subjected to electrical tests to survey the curve of current density x electric field in which the non-linear coefficient, leakage current and rupture field of the samples, variation of the dielectric constant, dielectric loss tangent were determined. and impedance values. Microstructure studies were also carried out through X-ray Diffraction - XRD, Scanning Electron Microscopy - SEM, Dispersive Energy Spectroscopy - EDS, Thermogravimetric Analysis - TGA, Differential Exploratory Calorimetry - DSC and granulometric analysis results show that with the using 1.0 mol% of COGB, the samples sintered with $T_1 = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, there was an increase in the nonlinear coefficient from 6.8 to 15 and a reduction in the leakage current from 0.24 mA to 0.054 mA. An increase in the average grain size from $8.28\text{ }\mu\text{m}$ to $9.6\text{ }\mu\text{m}$ was also observed, resulting in a decrease in the rupture field from 3600 V/cm to 2900 V/cm. Regarding the study of sintering conditions, temperatures $T_1 = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $T_1 = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ obtained better electrical and morphological results, reaching a nonlinear coefficient equivalent to 60 and 68 respectively. Therefore, it can be seen that the processed eggshell has a positive effect on improving electrical properties and the sintering conditions also contribute to improving these parameters.

Keywords: ZnO varistor; chicken egg shell; two-step sintering; combustion reaction; waste.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Interação entre os estados eletrônicos dos átomos.	26
Figura 2	– Materiais condutores, isolantes e semicondutores	27
Figura 3	– Estrutura Wurtzita do ZnO	29
Figura 4	– Esquema de um circuito com o varistor	30
Figura 5	– Curva característica do varistor $J \times E$.	31
Figura 6	– Cálculo do coeficiente não linear α	32
Figura 7	– Efeito da temperatura no desempenho não linear do varistor	33
Figura 8	– (a) Modelo da barreira de Schottky. (b) Modelo de defeito atômico de contorno de grão de um varistor.	34
Figura 9	– Circuito com: (a) Um resistor ideal (R_{id}) em série. (b) Um capacitor ideal (C_{id}) em série. (c) Um resistor ideal (R_{id}) em paralelo com um capacitor ideal (C_{id}).	36
Figura 10	– fase	37
Figura 11	– Diagrama de Nyquist para circuito equivalente do tipo Randles.	39
Figura 12	– Diagrama de Bode para circuito equivalente do tipo Randles.	39
Figura 13	– Esquemático da microestrutura do varistor de ZnO, destacando, a espessura (h) da amostra, os eletrodos, os grãos de ZnO e a fase líquida que os envolve.	40
Figura 14	– Microestrutura geral do varistor de ZnO, sendo mostrado os componentes micro estruturais: ZnO (A), grãos de espinélio (B) e fases ricas em Bi intergranulares (C).	41
Figura 15	– Parte de grãos de espinélio (S) adjacente a grãos de ZnO imerso em uma fase rica em Bismuto: a) campo claro b) campo escuro mostrando a fase pirocloro intergranular.	42
Figura 16	– (a) Região de contorno de grão amorfa, menor que 2 nm de largura entre dois grãos de ZnO e (b) Região de contorno de grão entre dois grãos de ZnO (os contornos nos grãos da matriz têm os espaçamentos dos planos atômicos de $\{002\}$ ZnO).	42
Figura 17	– Evolução da microestrutura em comparação com as propriedades elétricas relativo à dopagem do CoO.	45
Figura 18	– Evolução da microestrutura com e sem o antimônio.	45

Figura 19 – Sinterização convencional e em duas etapas.	49
Figura 20 – Comparativo dos métodos de sinterização convencional e em duas etapas na microestrutura.	50
Figura 21 – DRX obtido da casca do ovo após calcinado a 1100 °C.	53
Figura 22 – a) casca do ovo triturada b) casca do ovo após calcinada c) casca do ovo calcinada e peneirada.	55
Figura 23 – Fluxograma do processo de síntese de combustão.	56
Figura 24 – Pó obtido da reação por combustão.	57
Figura 25 – Fluxograma do processo de sinterização.	59
Figura 26 – Amostras depois de sinterizadas.	60
Figura 27 – Amostras sinterizadas com eletrodos fixados após tratamento térmico. .	62
Figura 28 – Montagem do circuito para realização dos ensaios elétricos.	62
Figura 29 – Diagrama do circuito usado nos ensaios elétricos.	63
Figura 30 – Diagrama de Nyquist ideal para circuito equivalente do tipo Randles. .	65
Figura 31 – Análise Termogravimétrica - TGA e Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC da casca do ovo: curva de TGA em azul; curva de DTG em vermelho e a curva de DSC em verde.	66
Figura 32 – Difratoograma das cascas do ovo antes e após calcinadas a 950 °C: (Cru) indica a casca do ovo crua e (Calcinação) indica a casca do ovo pós calcinação.	67
Figura 33 – Análise granulométrica dos sistemas ZBCo, ZE e ZC.	70
Figura 34 – DRX dos pós resultante da síntese dos sistemas ZBCo, ZE e ZC.	71
Figura 35 – Densidade relativa e retração linear das amostras ZBCo, ZE e ZC. . .	73
Figura 36 – DRX dos pós resultante da síntese dos sistemas ZBCo, ZC e ZE.	74
Figura 37 – MEV e histograma de distribuição dos grãos das amostras (a) ZbCo,(b) ZC (c) ZE.	76
Figura 38 – Análise de EDS referente aos sistemas ZBCo, ZE e ZC.	77
Figura 39 – Relativo aos sistemas ZBCo, ZC e ZE: (a) Comparação das curvas $E \times J$ (b) Grão médio x Campo de ruptura.	79
Figura 40 – Relativo aos sistemas ZBCo, ZC e ZE: (a) corrente de fuga - α (b) Energia de ativação.	80
Figura 41 – Relativo aos sistemas ZBCo, ZC e ZE: (a) Constante dielétrica (b) tangente de perda	82

Figura 42 – Plot de Nyquist dos sistemas ZBCo, ZE e ZC.	83
Figura 43 – Plot de Bode	84
Figura 44 – Análise granulométrica dos pós de síntese correspondente aos sistemas x = 0,00; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 2,50.	89
Figura 45 – DRX dos pós resultante da síntese dos sistemas x = 0,00; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 2,50 (% mol).	90
Figura 46 – Comparação do pico (101) da fase ZnO referente aos pós obtidos da síntese correspondente aos sistemas x= 0,00; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 2,50.	91
Figura 47 – Comparação das medidas de densidade relativa (DR), retração linear (RL) e massa específica aparente MEA referente aos sistemas x= 0,00; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 2,50.	93
Figura 48 – DRX dos discos sinterizados correspondente ao estudo da variação do COGB	94
Figura 49 – Pico (101) do ZnO referente ao DRX das pastilhas sinterizadas do estudo da variação das concentrações de COGB.	95
Figura 50 – Imagens MEV correspondente ao estudo da variação do COGB	97
Figura 51 – EDS das amostras sinterizadas referente aos sistemas x= 0,00; 0,50; 1,00.	99
Figura 52 – EDS das amostras sinterizadas referente aos x = 1,50; 2,00; 2,50..	100
Figura 53 – (a) Comparação das curvas E-J. (b) Campo de ruptura (E_{1mA}) e tamanho médio do grãos (Gm)	101
Figura 54 – Corrente de fuga - coeficiente não linear	103
Figura 55 – Energia de ativação para os sistemas x= 0,00; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 2,50.	103
Figura 56 – (a) Gráfico de Nyquist. (b) Ampliação da região retangular em (a). (c) Gráfico de bolde e de Bolde (Z'). (d) Ampliação da região retangular em (c):	104
Figura 57 – Análise do pó resultante da síntese de reação por combustão referente ao sistema ZE com relação à variação da temperatura: (a) Difração de raio-x (b) Distribuição granulométrica, a inserção fornece os valores de do tamanho de partícula (d) e tamanho médio de partícula (dm).	108
Figura 58 – Densidade relativa e Retração Linear (RL) para diferentes valores de T_1.	110
Figura 59 – Difração de Raio-X dos discos sinterizados nas temperaturas T= 900°C, 950°C, 1000°C, 1050°C e 1100 °C.	112

Figura 60 – Comparação do pico (101) correspondente ao ZnO para as temperaturas T = 900°C, 950°C, 1000°C, 1050°C, 1100 °C	113
Figura 61 – MEV dos discos sinterizados para cada temperatura estudada T1= 900°C, 950°C, 1000°C, 1050°C, 1100 °C.	114
Figura 62 – EDS dos discos sinterizados do estudo das concentrações. Parte 1 . . .	116
Figura 63 – EDS dos discos sinterizados do estudo das concentrações. Parte 2 . . .	117
Figura 64 – Campo elétrico x Densidade da corrente	118
Figura 65 – (a) Campo de ruptura × Tamanho médio do grão (Gm). (b) Corrente de fuga i_L × Coeficiente não linear (α)	119
Figura 66 – (a) Constante dielétrica (ϵ). (b) Tangente de perda (tg δ)	119
Figura 67 – Diagrama de fases CaO-ZnO.	133
Figura 68 – Diagrama de fases $Bi_2O_3 - CaO$.	134

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Aditivos, Temperatura de sinterização (T), coeficiente não linear (α) e tamanho médio do grão (Gm).	44
Tabela 2 – Composição química da casca do ovo após calcinado.	53
Tabela 3 – Matéria-prima usada para a obtenção dos pós cerâmicos	54
Tabela 4 – Condições de sinterização.	60
Tabela 5 – Composição química da casca do ovo antes e depois da calcinação. AC - Antes da Calcinação, DC - Depois da Calcinação a 950 °C.	69
Tabela 6 – Sistemas investigados quanto ao uso do resíduo.	69
Tabela 7 – Condições de sinterização dos sistemas ZBCo, ZE e ZC.	72
Tabela 8 – Angulo de difração (2θ), micro deformação (ε), FWHM (β) e tamanho de cristalito (D).	74
Tabela 9 – Comparação entre I_L (μA) ou J_L ($\mu A/cm^2$) e α entre diversos trabalhos na literatura.	81
Tabela 10 – Valores de resistividade (R_{gb}) e capacitância (C_{gb}) nos contornos de grãos e CEP1T à 350 °C para os sistemas ZBCo, ZE e ZC.	85
Tabela 11 – Resumo das propriedades elétricas dos sistemas ZBCo, ZE e ZC.	86
Tabela 12 – Sistemas investigados quanto a variação da concentração do COGB na microestrutura do varistor.	88
Tabela 13 – Condições de sinterização para os sistemas x= 0,00; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 2,50.	92
Tabela 14 – Parâmetros referente à análise de DRX: Angulo de difração (2θ), micro deformação (ε), FWHM (β) e tamanho de cristalito (D).	96
Tabela 15 – Refinamento xx referente às amostras S0.5, S1.0 e S2.5.	96
Tabela 16 – resistividade (R_{gb}), capacitância (C_{gb}) nos contornos de grãos e energia de ativação (E_a).	106
Tabela 17 – Resumo das propriedades elétricas e Gm.	106
Tabela 18 – Sistema investigado quanto à variação da temperatura.	107
Tabela 19 – Condições de sinterização em duas etapas para a amostra estudadas com $T_1 = 900^\circ C, 950^\circ C, 1000^\circ C, 1050^\circ C, 1100^\circ C$	109
Tabela 20 – Angulo de difração (2θ), microdeformação (ε), FWHM (β) e tamanho de cristalito (D).	112

Tabela 21 – Resumo das propriedades elétricas e Gm relacionado ao segundo ensaio	
elétrico.	120

LISTA DE SÍMBOLOS

ϕ	Ângulo de fase entre corrente e tensão elétrica (°)
θ	Ângulo de refração de raio - X (°)
Vb	Barreira de potencial (V/cm)
E_{1mA}	Campo de ruptura (V/cm)
E	Campo elétrico (V/cm)
C	Capacitância (F)
C_{gb}	Capacitância nos contornos de grãos do ZnO (F)
COGB	Casca de ovo beneficiada de galinha
Ca''_{Zn}	Cátion duplamente carregado localizado em vacâncias de zinco
Ca'_{Bi}	Cátion mono carregado localizado em vacâncias de bismuto
α	Coefficiente não linear
Z''	Componente imaginária da impedância
Z'	Componente real da impedância
ψ_{OE}	Coefficiente dos elementos oxidantes na fórmula específica
ψ_{OR}	Coefficiente dos elementos redutores na fórmula específica
ψ_O	Composição total dos elementos oxidantes
ψ_R	Composição total dos elementos redutores na mistura
ϵ_d	Constante dielétrica
i	Corrente (mA)
I_L	Corrente de fuga (mA/cm ²)
J	Densidade de corrente (mA/cm)
ρ_L	Densidade do meio líquido (g/cm ³)
ρ_z	Densidade teórica do ZnO (g/cm ³)
DR	Densidade relativa (%)
d	Diâmetro da partícula dos pós de síntese (µm)
D_i	Diâmetro da pastilha antes da sinterização (mm)
D_f	Diâmetro da pastilha depois de sinterizada (mm)

dm	Diâmetro médio da partícula dos pós de síntese (μm)
d_{hkl}	Distância entre camadas atômicas em um cristal em função dos índices de Miller
h	Espessura do varistor (mm)
ω	Frequência angular (Hz)
D_{Z_n}	Íons doadores
MEA	Massa específica aparente (g/cm^3)
ZE	Matriz ZnO co-dopado com COGB
ZC	Matriz ZnO co-dopado com CaO
ZBCo	Matriz ZnO dopada com CoO e Bi_2O_3
ε	Microdeformações da estrutura cristalina do ZnO
ONU	Organização das Nações Unidas
P_q	Peso da pastilha depois de sinterizada (g)
P_i	Peso das pastilhas imerso em água (g)
P_{Sat}	Peso úmido da pastilha (g)
X_C	Reatância capacitiva
R	Resistência (Ω)
R_{gb}	Resistência no interior do grão de ZnO (Ω)
RL	Retração linear (μm)
CS	Sinterização convencional
TSS	Sinterização em duas etapas
β	Tamanho da largura na meia altura de um pico em um Difratoograma (rad)
Gm	Tamanho médio de grão do ZnO (μm)
D	Tamanho médio do cristalito (μm)
$\text{tg}\delta$	Tangente de perda dielétrica
t	Tempo (s)
V_{1mA}	Tensão de ruptura (V)
$V_o^{\cdot\cdot}$	Vacâncias de oxigênio

$V_o^{\cdot}, V_o^{\cdot\cdot}$	Vacâncias de oxigênio mono e duplamente carregadas, respectivamente
$V_{Zn_i}^{\cdot}, V_{Zn_i}^{\cdot\cdot}$	Vacâncias de zinco mono e duplamente ionizada, respectivamente
v	Valência dos elementos químicos na mistura
$Zn_i^{\cdot}, Zn_i^{\cdot\cdot}$	Zinco intersticial mono e duplamente ionizados, respectivamente

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	OBJETIVO GERAL	23
1.1.1	Objetivos Específicos	23
2	REFERENCIAL TEÓRICO	25
2.1	OS VARISTORES	25
2.1.1	O varistor como dispositivo eletrônico de proteção contra transientes de tensão	25
2.1.2	A curva J - E	30
2.1.3	Impedância	35
2.2	MICROESTRUTURA DO VARISTOR DE ZNO	39
2.2.1	Microestrutura	39
2.2.2	Dopantes e aditivos	43
2.3	SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL E EM DUAS ETAPAS	46
2.3.1	Sinterização convencional	46
2.3.2	Sinterização em duas etapas	48
2.4	SÍNTESE POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO	50
2.5	A CASCA DO OVO	52
3	MATERIAIS E MÉTODOS	54
3.1	MATERIAIS	54
3.2	BENEFICIAMENTO DA CASCA DO OVO	54
3.2.1	Processamento	54
3.2.2	Caracterização da casca do ovo	55
3.2.2.1	Análise Termogravimétrica-TGA e Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC.	55
3.2.2.2	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio - X - EDX.	56
3.3	MÉTODO DE SÍNTESE	56
3.3.1	Caracterização dos pós de síntese	57
3.3.1.1	Difração de Raio-X dos pós resultante da síntese e dos sinterizados	57
3.3.1.2	Distribuição granulométrica dos pós da síntese	58
3.4	SINTERIZAÇÃO	58
3.4.1	Conformação do pó	59

3.4.2	Condições de sinterização	59
3.5	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS DISCOS SINTERIZADOS	60
3.5.1	Massa específica aparente e retração linear	60
3.5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV e Espectroscopia por Dispersão de Elétrons - EDS.	61
3.6	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DAS AMOSTRAS SINTERIZADOS . .	61
3.6.1	Fixação dos eletrodos	61
3.6.2	Levantamento da curva J-E	62
3.6.3	Constante dielétrica e tangente de perda	64
3.6.4	Espectroscopia de impedância	64
4	ESTUDO DO COGB COMO ADITIVO NA COMPOSIÇÃO VARISTORA	66
4.1	CARACTERIZAÇÕES DA CASCA DO OVO	66
4.1.1	Análise Termogravimétrica - TGA e Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC	66
4.1.2	Difração de Raio - X da casca do ovo antes e após calcinada	67
4.1.3	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio - X	68
4.2	SÍNTESE DOS SISTEMAS ZBCO, ZE E ZC.	69
4.2.1	Granulometria dos pós da síntese dos sistemas ZBCo, ZE e ZC.	69
4.2.2	Difração de Raio - X dos pós de síntese dos sistemas ZBCo, ZE e ZC . .	71
4.3	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E ELÉTRICA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS REFERENTE AOS SISTEMAS ZBCO, ZE E ZC.	72
4.3.1	Propriedades tecnológicas	72
4.3.2	Difração de Raio - X das amostras sinterizadas	72
4.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV e Espectroscopia por Energia Dispersiva - EDS	75
4.3.4	Caracterização elétrica	78
5	ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DO COGB	87
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE SÍNTESE	87
5.1.1	Granulometria dos pós resultante da síntese referente à variação da concentração do COGB	87
5.1.2	Difração de Raio - X dos pós de síntese correspondente a variação da composição do COGB	88

5.2	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E ELÉTRICA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS REFERENTE À VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO COGB	92
5.2.1	Propriedades tecnológicas referentes ao estudo da variação da concentração do COGB	92
5.2.2	Difração de Raio - X das pastilhas sinterizadas correspondente ao estudo da variação do COGB	93
5.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva	96
5.2.4	Caracterização elétrica	100
5.2.5	Espectroscopia de impedância realizada para os sistemas investigados .	102
6	ESTUDO DAS CONDIÇÕES DO PATAMAR DE TEMPERATURA . .	107
6.1	ANÁLISE DAS CARACTERIZAÇÕES DO PÓ DA SÍNTESE DE REAÇÃO POR COMBUSTÃO	107
6.1.1	Granulometria e Difração de Raio - X	107
6.2	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E ELÉTRICA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS COM VARIAÇÃO DO PATAMAR DE TEMPERATURA	108
6.2.1	Propriedades tecnológicas correspondente ao estudo dos patamares de sinterização	109
6.2.2	Difração de Raio-X das amostras sinterizadas conforme as temperaturas T= 900°C, 950°C, 1000°C, 1050°C, 1100 °C.	110
6.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV e Espectroscopia por Energia Dispersiva - EDS correspondente as temperaturas T1= 900°C, 950°C, 1000°C, 1050°C e 1100 °C.	113
6.2.4	Caracterização elétrica	117
7	CONCLUSÃO	121
7.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	122
	REFERÊNCIAS	123
	ANEXOS	132
	ANEXO A – Diagrama de fases CaO-ZnO.	133
	ANEXO B – Diagrama de fases Bi ₂ O ₃ -CaO.	134

1 INTRODUÇÃO

A evolução dos aparelhos eletrônicos os tornou mais complexos, devido à miniaturização de muitos deles. Como consequência, eles se tornaram mais sensíveis às variações da rede elétrica, e até mesmo a energia estática gerada por nossas mãos, o que pode danificá-los seriamente. Para a indústria, as variações nas redes elétricas, como transientes de tensão, resultam em grandes prejuízos anualmente, com despesas de manutenção periódica de seus equipamentos danificados. Isso compromete um grande percentual do orçamento das empresas, seja com reparos ou até mesmo com a reposição dos equipamentos afetados por essas variações de tensão na rede elétrica (SEBRAE, 2015). Dessa forma, torna-se indispensável o desenvolvimento e o uso de dispositivos que atuem amenizando ou até mesmo reprimindo totalmente os efeitos dessas falhas nas redes elétricas. Existem vários tipos de dispositivos de proteção com diferentes formas de ação. No entanto, neste trabalho, será abordado somente os varistores de ZnO com aplicações em dispositivos eletrônicos.

Varistores são dispositivos semicondutores eletrônicos do estado sólido que apresentam características não lineares, o que significa que a partir de um certo ponto, a corrente passa a aumentar enquanto a tensão tende a ficar constante. Os primeiros varistores surgiram por volta de 1920, baseados em um material chamado de Thyrite, o qual é obtido mediante um tipo especial de argila misturada com carborundum (carbureto de silício) (ADOR, 1950). Desde então, foram desenvolvidos vários tipos de varistores baseados em diferentes óxidos, como TiO_2 , WO_3 e SnO . No entanto, os varistores de ZnO são mais utilizados devido ao seu desempenho elétrico superior, especialmente em relação ao valor do coeficiente não linear, que, em geral é maior que os demais (LI *et al.*, 2021b; METZ *et al.*, 2000a).

Atualmente, a maioria das pesquisas sobre varistores de ZnO utiliza como base a composição desenvolvida por Matsuoka, que em seus estudos (MATSUOKA, 1971) analisou vários tipos de dopantes tendo como matriz o ZnO. No entanto, a composição da maioria dos varistores de ZnO possui, em geral, cerca de 7 óxidos em sua composição (MENG *et al.*, 2019), o que, obviamente, resulta em um custo maior na sua produção.

O uso de aditivos e dopantes tem como objetivo aprimorar as propriedades elétricas do varistor, como a obtenção de um campo de ruptura adequado para aplicações específicas e um coeficiente de não linearidade elevado. Isso resulta em um varistor eficiente, capaz de responder rapidamente a transientes de tensão e reduzir a corrente de fuga do dispositivo.

Além dos aditivos e dopantes incorporados à matriz ZnO, outro fator de extrema

importância na fabricação de um varistor é o processo de sinterização. As temperaturas escolhidas como patamar, bem como as taxas de aquecimento e resfriamento adotadas, desempenham um papel crucial no desenvolvimento adequado da microestrutura do varistor. Tais condições exercem um impacto direto na microestrutura, influenciando a formação e o desenvolvimento de fases responsáveis pelas características não lineares do varistor, como as fases Pirocloro ($Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}$) e Espinélio ($Zn_7Sb_2O_{12}$), bem como fases amorfas compostas por Zn e Bi.

Diante desse contexto, com o propósito de otimizar os custos, reduzir a quantidade de aditivos e dopantes, minimizar o impacto ambiental e promover o reaproveitamento de resíduos, diversas pesquisas na área de desenvolvimento de materiais têm sido conduzidas atualmente, abordando essas questões de maneira abrangente. Esse enfoque traz consigo diversos benefícios tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental (DAIGO *et al.*, 2018).

A utilização de matérias-primas de origem residual apresenta uma atraente perspectiva, uma vez que permite o aproveitamento de materiais que, de outra forma, seriam descartados no meio ambiente. Além disso, essa abordagem contribui para a redução dos custos associados à fabricação de produtos (AYODELE; ALAO; OGUNJUYIGBE, 2018). No âmbito do desenvolvimento de materiais semicondutores, surgem técnicas inovadoras envolvendo o uso de resíduos, com resultados muito promissores. Este trabalho (SAFAJOU *et al.*, 2021) é um exemplo disso, no qual é descrita a síntese de nanocompósitos por meio da redução do óxido de grafeno e do íon Cu^{2+} com a utilização de extrato de hortelã como agente redutor e estabilizador.

No entanto, até o momento, não foram identificados estudos que abordem o uso de resíduos como um dos componentes aditivos na composição de varistores. Essa lacuna ressalta a relevância de investigar e explorar essa abordagem inovadora no desenvolvimento de varistores, potencialmente contribuindo para avanços significativos na eficiência desses dispositivos.

Outro aspecto crucial a ser considerado é a presença do antimônio na maioria das formulações dos varistores. No entanto, é importante destacar que o antimônio apresenta um considerável potencial toxicológico, observando que a exposição excessiva a esse elemento pode acarretar sérios riscos à saúde humana. Além disso, a contaminação ambiental por antimônio emerge como uma preocupação de alcance global (VIDYA *et al.*, 2022). Diante desse cenário, surge a necessidade premente de investigar a viabilidade da produção de varistores desprovidos de antimônio em sua composição.

Considerando o exposto, o presente estudo nos apresenta resultados encorajadores no que diz respeito à incorporação de resíduos em semicondutores, em particular no uso de cascas de ovos de galinha como um dos aditivos na composição de varistores. A produção de

ovos acarreta a geração de uma quantidade significativa de cascas que, de outra forma, seria descartada, agravando um desafio ambiental já existente. A escala comercial da produção de ovos traz consigo vantagens financeiras, estendendo a vida útil do produto e simplificando seu armazenamento e transporte. Segundo dados da Organização das Nações Unidas (ONU) de 2021, a produção global de ovos de consumo atingiu 87,6 milhões de toneladas, com uma projeção estimada de 95 milhões de toneladas até 2030. Notavelmente, em 2022, o Brasil contribuiu com aproximadamente 2,9 milhões de toneladas para essa produção, gerando uma quantidade considerável de cascas como subproduto (SOARES; XIMENES, 2022). Devido à sua rica composição de calcita, as cascas de ovos podem ser facilmente processadas para obter óxido de cálcio, tornando-as uma potencial fonte para a composição de varistores. Essa abordagem demonstra uma perspectiva inovadora e sustentável, contribuindo tanto para a gestão de resíduos quanto para o desenvolvimento de materiais semicondutores com propriedades elétricas aprimoradas. Portanto, o estudo abre caminho para a exploração da casca de ovo como um aditivo viável na formulação de varistores, alinhando-se com as diretrizes de sustentabilidade e responsabilidade ambiental.

1.1 OBJETIVO GERAL

Investigar a influência da casca do ovo beneficiada, juntamente com a ausência de antimônio, incorporada à matriz de ZnO, em que os pós serão obtidos através da síntese de reação por combustão, analisando seus efeitos elétricos assim como a sua microestrutura. Além disso, analisar a possibilidade de diminuir a quantidade de aditivos na fabricação de varistores de ZnO.

1.1.1 Objetivos Específicos

- Analisar a possibilidade de reduzir a quantidade de aditivos na fabricação de varistores de ZnO.
- Utilizar o método de sinterização em duas etapas visando diminuir a temperatura de sinterização.
- Estudar o impacto da adição do COGB no varistor à base de ZnO dopado com bismuto e cobalto.
- Investigar o efeito das condições de sinterização nas propriedades elétricas e morfológicas das amostras.

- Variar a concentração de COGB na matriz ZnO dopada com bismuto e cobalto e observar as consequências dessa variação em relação às propriedades elétricas e morfológicas dos varistores.

Nesse contexto, este trabalho está estruturado em capítulos que abordam diferentes aspectos relacionados ao desenvolvimento e análise de varistores de ZnO com a incorporação de cascas de ovos de galinha beneficiadas (COGB) como aditivo. Os capítulos são os seguintes:

- **Referencial Teórico**

Neste capítulo, são apresentados estudos relevantes que fundamentam e contextualizam o trabalho. São discutidas as propriedades elétricas, microestruturais e as condições de sinterização dos varistores, fornecendo uma base sólida para a compreensão das análises realizadas.

- **Materiais e Métodos**

Este capítulo descreve os materiais utilizados e os métodos empregados no desenvolvimento das amostras de varistores. São detalhadas as composições utilizadas na produção das amostras, bem como as etapas e os parâmetros experimentais envolvidos nas análises de microestrutura e nas condições de sinterização.

- **Estudo do COGB como aditivo na composição varistora**

Neste capítulo, são apresentados os resultados e análises referentes aos efeitos da adição de COGB na matriz ZnO dopada com bismuto e cobalto. São explorados os impactos dessa abordagem na melhoria das propriedades elétricas e microestruturais dos varistores.

- **Estudo da Concentração do COGB**

Neste capítulo, é investigado o efeito das diferentes condições de sinterização nas propriedades das amostras dopadas com bismuto, cobalto e 1% mol de COGB. São analisadas as alterações na microestrutura e nas características elétricas decorrentes das variações de temperatura de sinterização.

- **Estudo das condições do patamar de temperatura**

Neste capítulo, são discutidos os resultados obtidos a partir da variação da concentração de COGB na matriz ZnO dopada com bismuto e cobalto. São examinados os efeitos dessa variação nas propriedades elétricas e microestruturais dos varistores.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 OS VARISTORES

2.1.1 O varistor como dispositivo eletrônico de proteção contra transientes de tensão

No cotidiano, é bastante comum que aparelhos eletrônicos sejam danificados devido a problemas provenientes das redes elétricas, que surgem devido aos transientes de tensão. Com o propósito de solucionar esse tipo de questão, diversas pesquisas estão em curso visando desenvolver dispositivos eletrônicos para proteção contra transientes de tensão, bem como aprimorar os dispositivos já existentes, contribuindo significativamente para a segurança dos aparelhos elétricos e prolongando sua vida útil. Os transientes de tensão se caracterizam por variações momentâneas de tensão acima do valor nominal por um período extremamente curto, porém suficiente para ocasionar danos irreversíveis aos dispositivos eletrônicos (GUIMARÃES; XISTO, 2019).

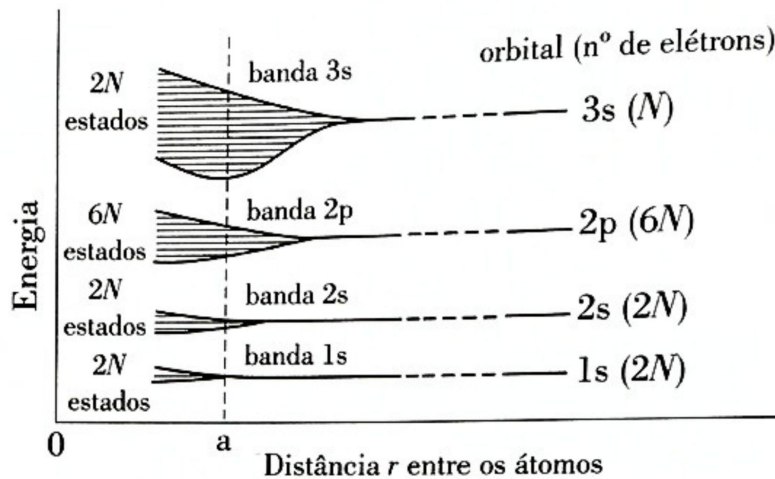
Esses transientes podem ser causados por descargas atmosféricas, ou seja, raios que caem próximos ou até mesmo distantes de onde está localizado o aparelho eletrônico, manobras na rede ou chaveamento realizados pelas companhias distribuidoras de energia elétrica e até mesmo o ato de ligar/desligar o próprio aparelho elétrico, gerando sobretensões que podem danificar o equipamento elétrico. Nesse contexto, o varistor atua absorvendo o pico de tensão ou direcionando-o para aterramento, protegendo assim o equipamento no qual está instalado (GREUTER; BLATTER, 1990).

A miniaturização dos aparelhos eletrônicos é também um fator de extrema relevância a ser considerado, uma vez que ela os torna mais susceptíveis a quaisquer variações de tensão acima da nominal. Isso demanda varistores igualmente sensíveis e de resposta rápida para lidar com tais flutuações.

Varistores são dispositivos semicondutores eletrônicos de estado sólido que exibem características não lineares. Eles também são conhecidos como VDR (*Voltage Dependent Resistor*). Para uma compreensão mais aprofundada sobre o funcionamento de um varistor, é essencial compreender o que ocorre ao nível eletrônico, incluindo o conceito de *bandas* de energia. Portanto, ao considerar o princípio da exclusão de Pauli, cada estado atômico isolado se divide em uma série de estados eletrônicos distintos. É importante observar que cada elétron possui um *spin*, e cada orbital pode conter dois elétrons com *spins* opostos. Quando um átomo se aproxima de outro, os elétrons interagem, alterando seus níveis de energia. Essa interação está

esquemáticamente representada na Figura 1, onde temos N átomos de sódio com a configuração eletrônica $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$ (RESENDE, 2014).

Figura 1 – Interação entre os estados eletrônicos dos átomos.



Fonte: (RESENDE, 2014)

Quando os átomos estão suficientemente distantes, os níveis de energia correspondem aos de átomos isolados. No entanto, quando esses átomos se aproximam, os elétrons de cada átomo começam a interagir, o que provoca alterações nos níveis de energia. Assim, o estado eletrônico de cada átomo forma uma série discreta de energias, muito próximas entre si, dando origem às **bandas**. Conforme o formato das bandas, surgem espaçamentos entre elas, geralmente não ocupados por elétrons; esse espaço é denominado *gap*.

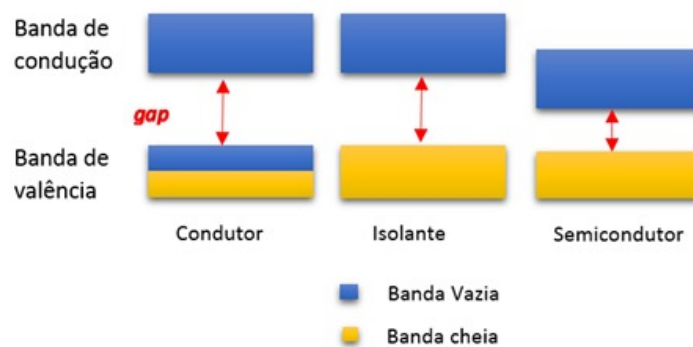
Portanto, quando N átomos se aproximam, por exemplo, o estado 2p de cada átomo, que contém 6 elétrons, forma a banda 2p com $6N$ estados de energia. Nesse caso, todos esses estados estão ocupados. Por outro lado, a banda 3s possui $2N$ estados, dos quais N estados estão vazios. A banda 3s é conhecida como banda de valência. É interessante notar que essa banda, por estar mais externa e distante do núcleo, é fraca em atração para os elétrons em comparação com os elétrons em níveis mais internos, que estão mais fortemente atraídos para o núcleo e, portanto, mais estáveis.

Em um material condutor, a banda de valência não se encontra completamente preenchida. Isso permite que os elétrons migrem facilmente para os espaços vazios com baixo consumo de energia, como o sódio (RESENDE, 2014).

Em um material isolante, a banda de valência encontra-se completamente preenchida, e os espaços vazios nos quais os elétrons poderiam migrar estão localizados na banda de condução.

Entre essas duas bandas, existe uma separação energética conhecida como *gap*, no qual os elétrons não podem ocupar estados. O *gap* em um material isolante é substancialmente largo, exigindo uma quantidade significativa de energia para que os elétrons possam transpor essa barreira. Caso ocorra tal evento, isso poderia levar à degradação do material. Por outro lado, em um material semiconductor, a situação é semelhante à de um material isolante. A diferença reside na largura do *gap*, que é menor. Nesse caso, os elétrons necessitam de menos energia para superar essa barreira, conforme ilustrado na Figura 2.

Figura 2 – Materiais condutores, isolantes e semicondutores



Fonte: Do autor

A concepção de desenvolver um dispositivo que manifestasse características não lineares surgiu por volta da década de 1920, quando um semiconductor foi fabricado, exibindo notáveis propriedades de não linearidade entre tensão e corrente. Esse material, comercialmente conhecido como Thyrite, era obtido por meio de uma mistura especial de argila com carborundum (carbureto de silício). O dispositivo criado a partir desse material recebeu o nome de **varistor** (SCHWERTZ; STEINBACK, 1953; LEVINE, 1975).

Por volta de 1927, foram descritas duas categorias de varistores: o de óxido cuproso (Cu_2O) e o de carboneto de silício (SiC) (GRONDAHL, June 1926; LABORATORIES; MILLMAN, 1983). O varistor de óxido cuproso, detalhado em (GRONDAHL, June 1926) e amplamente pesquisado pelos Bell Laboratories, desempenhou o papel de modulador em operadoras de telefonia. Sua notável característica elétrica altamente não linear, combinada com baixo custo e elevado nível de confiabilidade, permitiu sua aplicação como redutor de ruídos em linhas telefônicas. O varistor de carboneto de silício (SiC), estudado por R. O. Grisdale por volta de 1930, foi desenvolvido como sistema de proteção para linhas telefônicas contra descargas atmosféricas. Em 1947, esse tipo de varistor passou a ser empregado como equalizador

de *loop* em telefones do tipo 500, substituindo os modelos do tipo 300. Sua função consistia em compensar diferentes níveis de transmissão e recepção (VASILEVSKIY; WRIGHT, 2020).

Em 1954, conseguiu-se a utilização de carboneto de silício combinado com compostos de argila e carbono. No entanto, uma abordagem cautelosa foi adotada quanto às proporções de argila e grafite, assim como à quantidade de água e aos níveis de pureza, a fim de obter resultados satisfatórios (FROSCH, 1954).

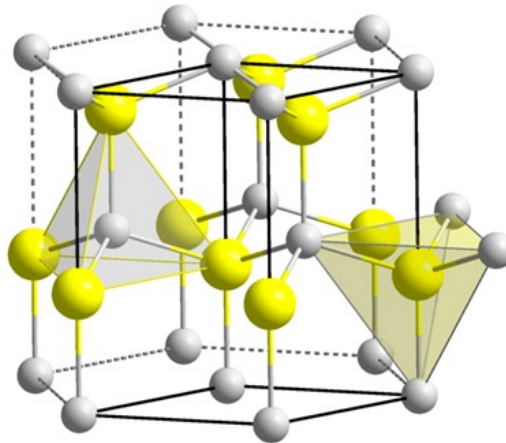
Desde sua concepção, os varistores têm encontrado aplicação em diversas áreas distintas. Nos últimos anos, tem havido um aumento no uso de uma variedade de dispositivos eletrônicos, abrangendo desde equipamentos de comunicação e entretenimento até eletrodomésticos. Consequentemente, tem crescido também a demanda por mecanismos de proteção desses dispositivos contra transientes de tensão. Nesse contexto, o varistor desempenha um papel de grande relevância como dispositivo de proteção (GUIMARÃES; XISTO, 2019).

Com a crescente demanda e a constante evolução dos dispositivos eletrônicos, surge a necessidade de aprimorar o desempenho dos varistores. A literatura apresenta diversos tipos de matrizes utilizadas na fabricação desses dispositivos, tais como TiO_2 , WO_3 e SnO . No entanto, os valores dos coeficientes não lineares (α) associados a esses materiais não ultrapassam 40 (SANTANA *et al.*, 2008). Há também relatos em que a utilização de TiO_2 como matriz, juntamente com Cr_2O_3 e Nb_2O_5 , resultou em um valor de $\alpha = 12$ (BUENO *et al.*, 1996). Outros estudos empregando BaO , Bi_2O_3 e Nb_2O_5 atingiram um valor de $\alpha = 17$ (CHENG; WU, 1997). No entanto, os varistores à base de ZnO são os mais amplamente utilizados, devido às suas excelentes propriedades elétricas, coeficientes de não linearidade mais favoráveis, baixa tensão residual e capacidade superior de absorção de energia (MATSUOKA, 1971).

As notáveis características elétricas alcançadas por um varistor de ZnO estão intimamente ligadas à sua estrutura cristalina e às propriedades elétricas inerentes desse material. O ZnO é um semicondutor de *gap* largo, com um valor de $3,37\text{ eV}$, o que o torna adequado para aplicações optoeletrônicas de comprimento de onda curto (WANG, 2004). Mais especificamente, a fase Wurtzite do ZnO , com parâmetros de rede $a = 3,25$ e $c = 5,206$, é composta por planos alternados de íons O^{2-} e Zn^{2+} coordenados, dispostos em aglomerados alternantes ao longo do eixo c . A distância entre esses planos é $R_1 = 0,69$ para íons Zn^{2+} e $R_2 = 1,99$ para íons O^{2-} , respectivamente. Nesse contexto, considerando que a superfície terminada em Zn é ligeiramente menos positiva e a camada superficial terminada em O é menos negativa por um fator de $R_2/(R_1 + R_2)$, aproximadamente $0,75$, ocorre a formação de um contracampo que anula o momento de dipolo macroscópico (DULUB; DIEBOLD; KRESSE, 2003). Além disso,

matrizes de ZnO têm sido objeto de intensa investigação, em parte devido à falta de um centro de simetria na estrutura wurtzita do ZnO (conforme ilustrado na Figura 3). Essa falta de simetria, combinada com o acoplamento mecânico, resulta em materiais com propriedades piezoelétricas e piroelétricas distintas.

Figura 3 – Estrutura Wurtzita do ZnO .



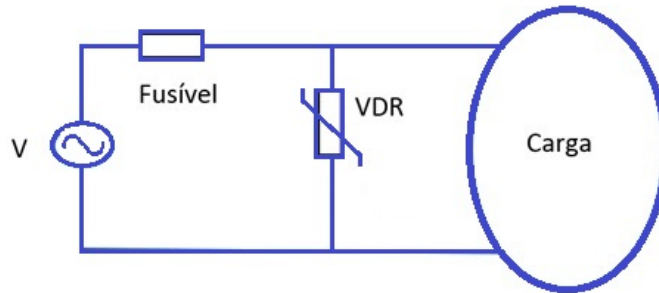
Fonte: (CALLISTER, 1999)

O varistor, como mencionado anteriormente, exibe características não lineares. Em um cenário prático, isso significa que quando o varistor é submetido a uma tensão abaixo de sua tensão de atuação, ele apresentará alta resistividade, permitindo a passagem de baixa corrente, conhecida como corrente de fuga. À medida que a tensão é aumentada até atingir a tensão de atuação ou tensão de ruptura do VDR (*Voltage Dependent Resistor*), o varistor experimentará uma queda significativa em sua resistividade, resultando em um aumento considerável na corrente, enquanto mantém a tensão praticamente constante. O tempo necessário para essa mudança é denominado tempo de resposta do VDR, e essa resposta é quantificada pelo coeficiente de não linearidade (α). Quanto maior o valor de α , menor será o tempo de resposta do VDR a um transiente de tensão. É importante destacar que esse processo é reversível, o que significa que, após a ocorrência do transiente, o varistor pode retornar ao seu comportamento de alta resistividade, com apenas uma pequena degradação do material (CLARKE, 1999).

Na Figura 4, é apresentado um exemplo simples de um circuito elétrico ilustrando a configuração comum de um varistor, geralmente conectado em paralelo ao circuito. Quando ocorre um transiente de tensão, o varistor entra em ação, absorvendo a energia do transiente. Caso o circuito seja exposto a um surto elétrico prolongado, o varistor fecha o circuito, levando ao rompimento do fusível que está em série, proporcionando assim proteção ao aparelho eletrônico,

conforme ilustrado na Figura 4.

Figura 4 – Esquema de um circuito com o varistor



Fonte: Do autor

2.1.2 A curva J - E

Quando um varistor é submetido a um campo elétrico (E), dado pela fórmula 2.1,

$$E = \frac{V}{d}, \quad (2.1)$$

em que V é a tensão e d é a espessura da amostra, pode-se medir e comparar esses valores através da curva característica do varistor ($E \times J$) onde E é o campo em que é submetido o varistor com unidade em V/cm e J como sendo a densidade de corrente dada em mA/cm^2 . De acordo com a Figura 5, a curva característica pode ser dividida em 4 regiões. A região I é caracterizada por apresentar um comportamento linear, em que vale a lei de Ohm, com baixas densidades de corrente. A região II é chamada de região de pré-ruptura; é onde a densidade de corrente começa a aumentar conforme o aumento da intensidade do campo elétrico, porém ambos não ocorrem de forma linear como na região I. Nessa região, o varistor absorve parte da dissipação de energia durante o transiente de tensão, o comportamento não linear é bem característico por conta da curvatura bem evidenciada, como pode-se ver na Figura 5.

Neste caso, pode-se medir o grau de não linearidade do varistor através da Equação 2.2,

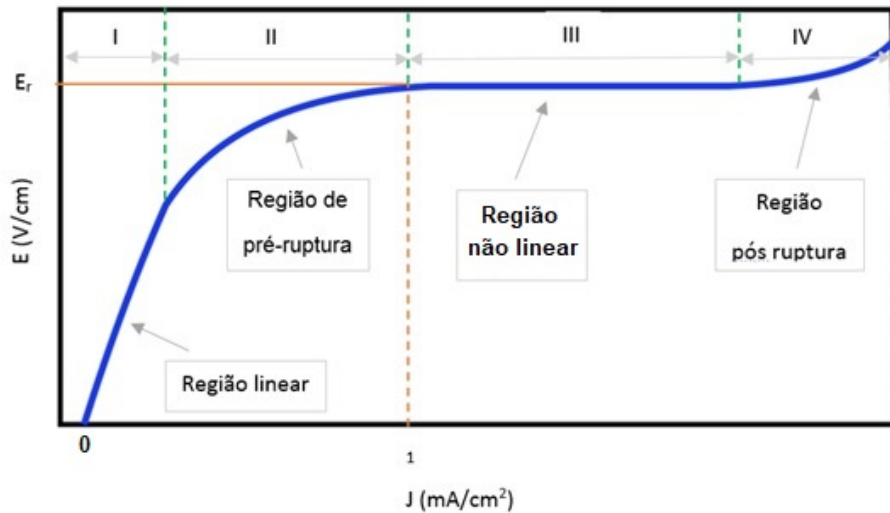
$$J = C.E^\alpha, \quad (2.2)$$

em que J é a densidade da corrente, E é o campo aplicado, C é a constante relativo à microestrutura do varistor e α é o coeficiente de não linearidade, obtido pela Equação 2.3,

$$\alpha = \frac{\log(J_2/J_1)}{\log(E_2/E_1)}, \quad (2.3)$$

em que J_1 e J_2 são as densidades relativos aos campos E_1 e E_2 respectivamente (MENG *et al.*, 2017a). É importante observar que J_1 e J_2 são tomados em 0,1 e 1,0mA/cm² (OTT *et al.*, 2001) ou 1,0 e 10mA/cm² (MENG *et al.*, 2019), respectivamente, porém, não são pontos fixos, são considerados justamente a partir de onde o varistor entra na região II e isso pode variar, dependendo do varistor analisado.

Figura 5 – Curva característica do varistor $J \times E$.



Fonte: Do autor

A região III é conhecida como a região não linear ou de pós-ruptura, em que o campo de ruptura E_{1mA} é calculado na densidade de corrente de 1mA/cm² (LIU *et al.*, 2020), é onde ocorre um aumento na densidade de corrente com o campo elétrico constante e o varistor consequentemente apresenta baixa resistividade. E por fim, tem-se a região IV, onde é caracterizada pela diminuição da não linearidade. O campo de ruptura E_{1mA} , praticamente separa o momento em que o varistor deixa de agir como um material de alta resistividade e passa a atuar como um material de alta condutividade. É um parâmetro importante, pois determina a tensão de trabalho do dispositivo V_{1mA} . A tensão de ruptura V_{1mA} pode ser calculado dividindo o campo elétrico E_{1mA} , na densidade de 1mA/cm², pela espessura do dispositivo. A tensão de ruptura V_{1mA} , pode ser também calculada pela Equação 2.4,

$$V_{1mA} = h.V_b/Gm, \quad (2.4)$$

em que h é o espaçamento entre os eletrodos, Gm é diâmetro médio dos grãos e V_b é a barreira elétrica em série entre os eletrodos do material (BUCHANAN, ; HOZER,). Mais especificamente, O coeficiente α mede o quão rápido o varistor atua frente a um transiente de tensão e isso pode

ser melhor entendido analisando as Equações 2.5 e 2.8. Para J_1 e J_2 fixados, tem-se que J_2/J_1 é constante e consequentemente $\log(J_2/J_1) = c$ também é constante. Assim tem-se que

$$\alpha = \frac{\log(J_2/J_1)}{\log(E_2/E_1)} = \frac{c}{\log(E_2/E_1)} = \frac{c}{\log(E_2) - \log(E_1)}. \quad (2.5)$$

Como a função $\log$ é injetiva e uniformemente continua em todo seu domínio, pode-se escrever

$$(E_2 - E_1) \rightarrow 0 \iff \log(E_2) - \log(E_1) \rightarrow 0, \quad (2.6)$$

ou

$$(E_2 - E_1) \rightarrow \infty \iff \log(E_2) - \log(E_1) \rightarrow \infty, \quad (2.7)$$

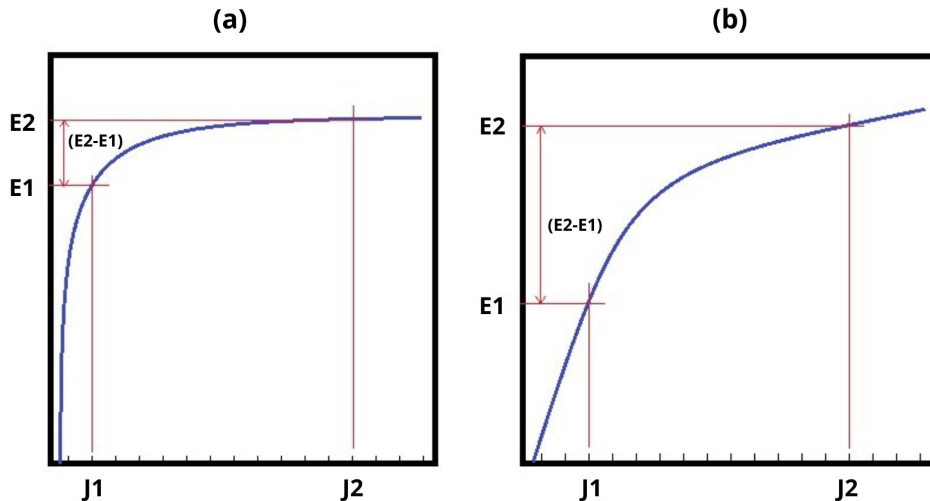
portanto,

$$\alpha = \lim_{(E_2 - E_1) \rightarrow 0} \left(\frac{c}{\log(E_2/E_1)} \right) \rightarrow \infty, \quad (2.8)$$

e

$$\alpha = \lim_{(E_2 - E_1) \rightarrow \infty} \left(\frac{c}{\log(E_2/E_1)} \right) \rightarrow 0. \quad (2.9)$$

Figura 6 – Cálculo do coeficiente não linear α

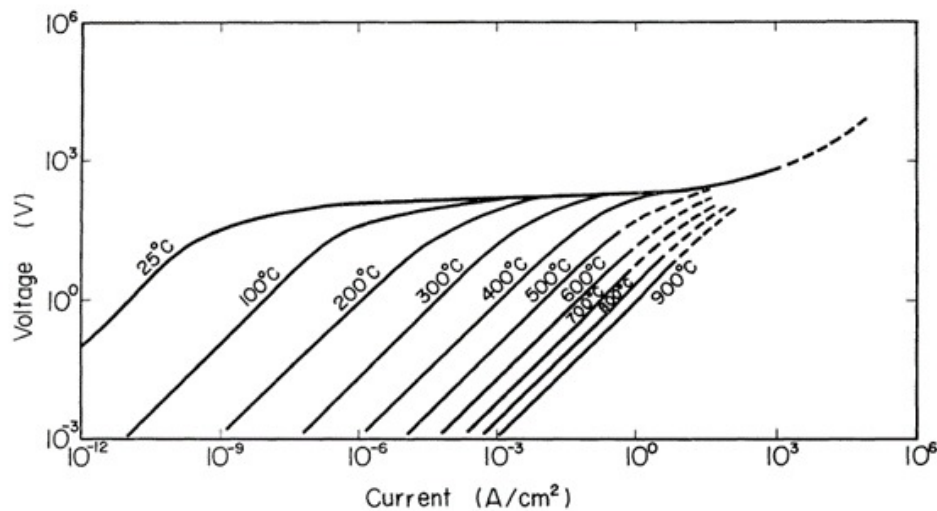


Fonte: Do autor

Isso significa que quanto mais próximo E_2 e E_1 estiverem (Figura 6 (a)), maior será o valor de α , ou quanto mais distante E_2 e E_1 estiverem (Figura 6 (b)), menor será o valor de α . Em outras palavras, quanto mais rápido o varistor passa da região linear para a região de

ruptura, frente a um transiente de tensão, maior será o α . Além disso, a característica não linear dos varistores são fortemente afetados pela temperatura, mais especificamente, a medida que a temperatura aumenta essa característica praticamente desaparece conforme pode ser visto na Figura 7.

Figura 7 – Efeito da temperatura no desempenho não linear do varistor



Fonte: (MATSUOKA, 1971)

O coeficiente não linear α e o campo de ruptura são parâmetros cruciais para avaliar o desempenho de um varistor. No entanto, também é necessário analisar a corrente de fuga (J_L) e a tensão residual. A corrente de fuga representa a corrente induzida pelo campo elétrico aplicado, identificada antes de entrar na região não-linear (GUPTA, 1990). Dispositivos práticos sofrem consideravelmente com a alta densidade de corrente de fuga, pois isso resulta em uma dissipação significativa de energia (SHEN *et al.*, 2018a). Nesse estudo (GUPTA, 1990), enfatiza-se que a compreensão completa da corrente de fuga em um varistor de ZnO é fundamental, pois ela determina a quantidade de perda em watts (W) que um varistor deve gerar quando uma tensão de operação em estado estacionário é aplicada. Além disso, a corrente de fuga também está relacionada com a capacidade do dispositivo de operar em uma tensão de estado estacionário elevada sem superaquecimento devido ao fluxo (J_L). Geralmente, entre 70% e 80% da tensão de ruptura E_{1mA} é a tensão operacional na qual a corrente de fuga é medida. A corrente de fuga total (J_L) na região de pré-ruptura é composta por uma componente resistiva e outra capacitiva, as quais correspondem ao comportamento de um resistor e de um capacitor no circuito equivalente do grão do varistor, respectivamente (GUPTA, 1990).

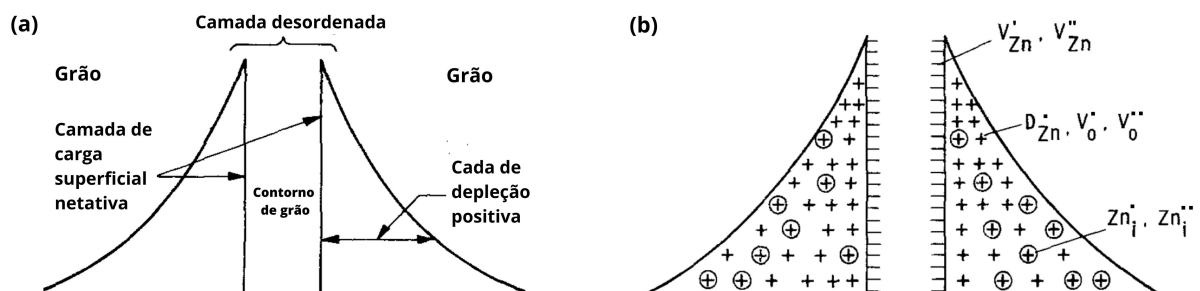
A tensão residual é definida como a queda de tensão entre os eletrodos das amostras após a ocorrência de um surto de corrente de pulso. Essa queda de tensão é influenciada pela

resistividade elétrica dos grãos, pela corrente de pulso e pela tensão gerada pelo efeito de túnel nos contornos de grão. Uma vez que um varistor de ZnO é composto por grãos de ZnO e contornos de grão, a resistência dos grãos desempenha um papel crucial na determinação da tensão residual. A ruptura dos contornos dos grãos resulta em uma situação em que a resistência predominante no varistor reside no interior dos grãos de ZnO. Esse cenário ocorre especialmente na região em que o varistor está sujeito a alta densidade de corrente. Portanto, é a condutividade dos grãos de ZnO que predomina na determinação da tensão residual (SHEN *et al.*, 2018a).

A formação de barreiras de potencial elétrico nos contornos de grãos durante o processo de sinterização é responsável pelo comportamento não linear do varistor. As chamadas duplas barreiras Schottky são uma consequência da formação de camadas finas nas fronteiras dos grãos de ZnO (ALIM; SEITZ; HIRTHE, 1988).

Gupta, em seu trabalho (GUPTA, 1990), apresenta um modelo de defeito para o contorno de grão do varistor, conforme ilustrado na Figura 8. Segundo o autor, a camada de depleção responsável por criar uma barreira elétrica pode ser dividida em dois componentes distintos: um componente estável e um componente metaestável. O componente estável é composto por íons estacionários carregados positivamente, tais como íons doadores D_{Zn}^+ , que correspondem a íons substitucionais bivalentes e trivalentes, como bismuto e cálcio, além de vacâncias nativas de oxigênio ($V_o^{\cdot}$ e $V_o^{\cdot\cdot}$). Por sua vez, o componente metaestável é constituído por íons de zinco intersticiais móveis e carregados positivamente, incluindo intersticiais com carga unitária e dupla ($Zn_i^{\cdot}$ e $Zn_i^{\cdot\cdot}$). Esses íons carregados estão positivamente localizados em ambos os lados do contorno de grão, estendendo-se até os grãos adjacentes. Nesse contexto, para equilibrar a presença dos íons carregados positivamente, há uma camada de íons carregados negativamente na interface do limite do grão. Esses íons carregados negativamente são predominantemente constituídos por vacâncias nativas de zinco ($V_{Zn_i}^{\cdot}$ e $V_{Zn_i}^{\cdot\cdot}$).

Figura 8 – (a) Modelo da barreira de Schottky. (b) Modelo de defeito atômico de contorno de grão de um varistor.



As cargas positivas presentes na camada de depleção podem ser atribuídas a vacâncias de íons que ocupam os sítios da rede ou zinco intersticial localizado nos espaços intersticiais da estrutura de ZnO. Essas cargas positivas desempenham o papel de equilibrar as cargas negativas encontradas nos contornos de grão dos grãos adjacentes. A distribuição espacial desses íons positivos não é uniforme, o que resulta em diferenças na mobilidade relativa dos íons. Os átomos de zinco intersticial na estrutura cristalina possuem a capacidade de migrar rapidamente pelos espaços intersticiais. Por outro lado, os íons da rede hospedeira ou os íons substituídos presentes nos sítios da rede só podem migrar por meio de sítios de rede vazios, ou seja, por meio de vacâncias. No entanto, a migração desses íons é severamente limitada à temperatura operacional típica do varistor devido à baixa concentração de vacâncias e às altas energias de ativação necessárias para a migração através dos sítios de rede vazios (GUPTA, 1990).

2.1.3 Impedância

A impedância elétrica é a oposição que um circuito elétrico apresenta à passagem de uma corrente quando sujeito a uma tensão alternada. Assim como a resistência, sua unidade de medida é o ohm (Ω). Em materiais policristalinos, os mecanismos de condução estão associados aos efeitos dos grãos, dos contornos de grão e dos eletrodos. Nesse contexto, a técnica de espectroscopia de impedância surge como uma abordagem mais apropriada para a caracterização de materiais eletricamente heterogêneos (ATASHBAR; WLODARSKI, 1997). Isso ocorre porque a resposta elétrica das diversas regiões pode ser analisada usando um circuito equivalente que melhor represente a estrutura, e então comparada com as medidas experimentais obtidas por meio da espectroscopia de impedância (BAUERLE, 1969).

É bem conhecido que a corrente alternada (i) é dada pela Fórmula 2.10,

$$i = i_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \phi), \quad (2.10)$$

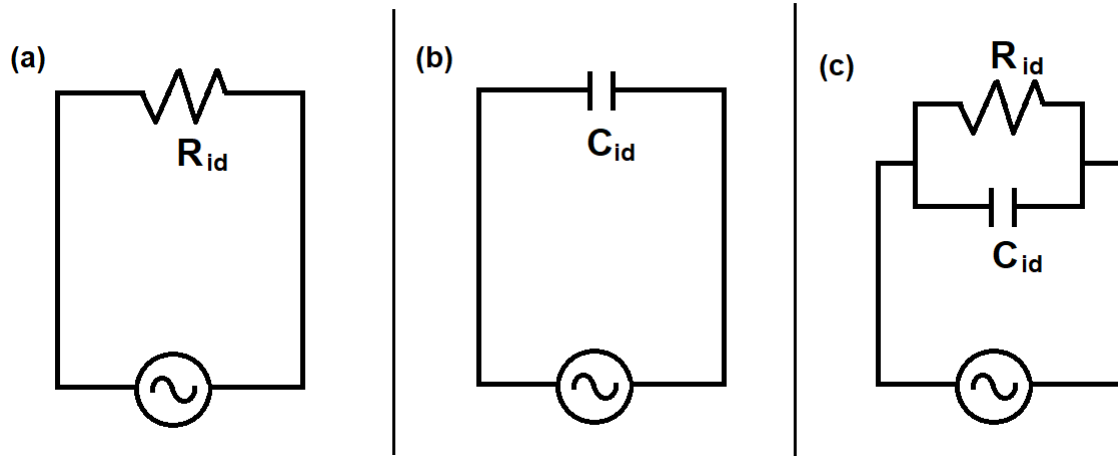
em que i_0 é amplitude da corrente, onde ω é a frequência angular, que é 2π vezes a frequência convencional em Hz, t é o tempo e ϕ é o ângulo de fase. Analisando um circuito simples com resistor ideal (Figura 9 (a)) através do qual uma tensão alternada ideal expressa por

$$E = E_0 \cdot \text{sen}(\omega t). \quad (2.11)$$

Neste caso vale a lei de Ohm, ou seja, $E = i \cdot R$, em que E é o valor da resistência em Ohms. Substituindo em (2.11) obtem-se

$$i \cdot R = E_0 \text{sen}(\omega t) \implies i = (E_0/R) \text{sen}(\omega t) \quad (2.12)$$

Figura 9 – Circuito com: (a) Um resistor ideal (R_{id}) em série. (b) Um capacitor ideal (C_{id}) em série. (c) Um resistor ideal (R_{id}) em paralelo com um capacitor ideal (C_{id}).



Fonte: Do autor

Assim, como o ângulo de fase é nulo, dizemos que a corrente está em fase com a tensão aplicada (Figura 10 (a)). Por outro lado, se nesse mesmo circuito o resistor for substituído por um capacitor ideal (Figura 9 (b)), como $i = C(de/dt)$, ou seja

$$i = \omega C E \cos(\omega t) \Rightarrow i = \frac{1}{(1/\omega C)} \cdot E \sin(\omega t + \pi/2) \Rightarrow i = \frac{E}{X_C} \cdot \sin(\omega t + \pi/2)$$

Assim, podem-se escrever,

$$E = X_C \frac{i}{\sin(\omega t + \pi/2)}. \quad (2.13)$$

E que X_C é a reatância capacitiva e o ângulo de fase é $\pi/2$, como ilustrado na Figura 10 (b) (BARD; FAULKNER, 2001).

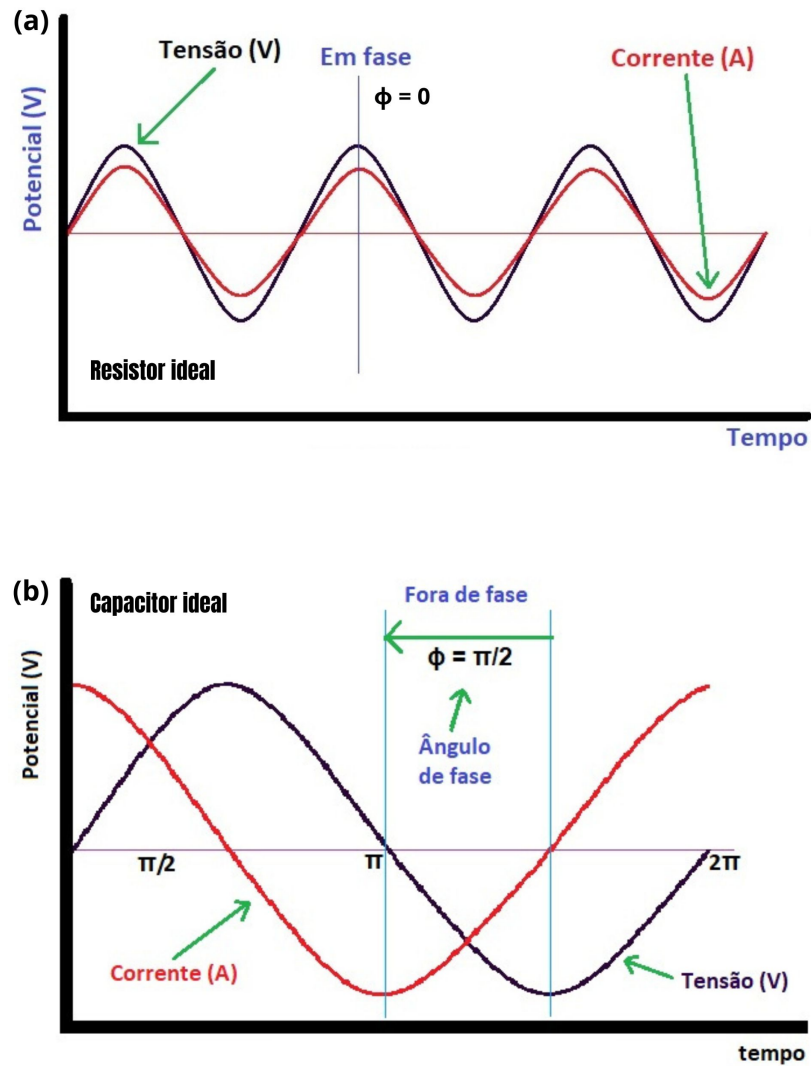
Portanto, para simplificar os fenômenos resistivos e capacitivos, o estudo é estendido para o plano complexo, ou seja, os fenômenos que envolvem apenas resistividade serão atribuídos ao eixo real e os fenômenos capacitivos são atribuídos ao eixo imaginário multiplicado pela componente imaginária $j = \sqrt{-1}$. Assim, considerando um circuito com um resistor e um capacitor ideais em série e uma tensão alternada E (Figura 9 (c)), sabe-se que

- $E_{Re} = i.R$
- $E_{Im} = -iX_C \cdot j$

A tensão total aplicada é expressa por,

$$E = E_{Re} + E_{Im} = i.R - iX_C \cdot j = i(R - X_C \cdot j) = i.Z,$$

Figura 10 – fase



Fonte: Do autor

em que $Z = R - X_C \cdot j$ é chamado de *impedância*. Pode-se ainda escrever Z como sendo

$$Z = Z_{Re} + Z_{Im} \cdot j$$

ou

$$Z = Z' + Z'' \cdot j,$$

em que seu módulo é dado por

$$|Z| = (Z')^2 + (Z'')^2$$

e o angulo de fase é determinado por

$$\tan \phi = Z' / Z'' = X_C / R = \frac{1}{\omega RC}.$$

Tem-se ainda o gráfico de *Nyquist* (Figura 11) que é a curva relacionada ao gráfico cartesiano $Z' \times -Z''$ e os gráficos em função da frequência, chamados de *espectro de Bode* (Figura 12). (BARD; FAULKNER, 2001; LIU *et al.*, 2022).

Para interpretar os dados obtidos da espectroscopia de impedância realizada em varistores, é utilizado um circuito equivalente do tipo Randles (Figura 11) (SHI *et al.*, 2022; CHEN *et al.*, 2015; GUPTA, 1990; HEMBRAM *et al.*, 2020; EDA, 1978), composto por um resistor ôhmico que representa a resistência (R_g) no grão e está em série, com um circuito paralelo que combina um capacitor que modela a capacitância (C_{gb}) do contorno de grão e um resistor que simula a resistência (R_{gb}) no contorno de grão (referenciar). A impedância total nesse circuito é dada por

$$Z = R_g - j \left(\frac{R_{gb}}{1 + R_{gb} \cdot C_{gb} \omega - j} \right).$$

Separando Z' e Z'' tem-se

$$Z' = R_g + \left(\frac{R_{gb}}{1 + (R_{gb} C_{gb} \omega)^2} \right)$$

e

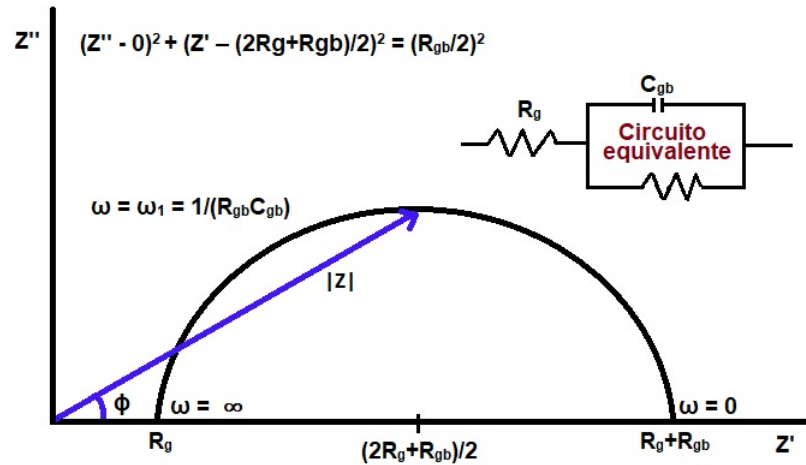
$$Z'' = R_{gb} \left(\frac{R_{gb} C_{gb} \omega}{1 + (R_{gb} C_{gb} \omega)^2} \right).$$

Isolando ω em Z' e Z'' e igualando as duas expressões resultantes, obtém-se:

$$\left(Z' - \frac{R_{gb} + 2R_g}{2} \right)^2 + (Z'' - 0)^2 = \left(\frac{R_{gb}}{2} \right)^2$$

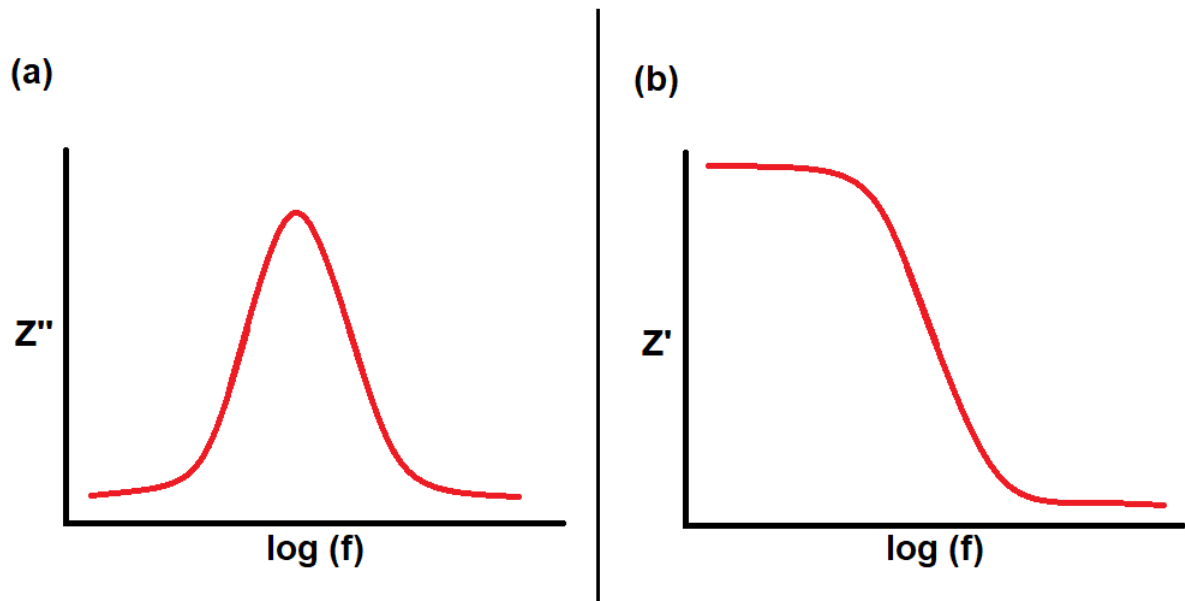
Portanto no diagrama ideal de Nyquist o ponto $(R_{gb} + 2R_g)/2$ no eixo real é o centro do semicírculo se anulando no eixo imaginário com raio igual a $R_{gb}/2$. Assim, os interceptos em alta e em baixa frequência são R_g e $R_g + R_{gb}$, respectivamente. Como R_g é muito menor que R_{gb} tem-se $1 = \tan \phi$, logo, $\omega = 1/R_{gb} C_{gb}$ (BAI *et al.*, 2017; CUI *et al.*, 2020b).

Figura 11 – Diagrama de Nyquist para circuito equivalente do tipo Randles.



Fonte: Do autor

Figura 12 – Diagrama de Bode para circuito equivalente do tipo Randles.



Fonte: Do autor

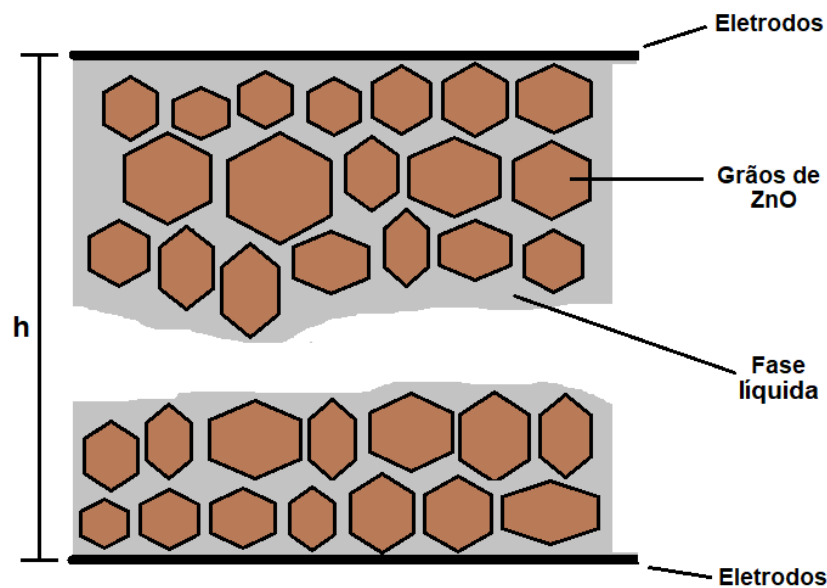
2.2 MICROESTRUTURA DO VARISTOR DE ZNO

2.2.1 Microestrutura

Embora a microestrutura dos varistores de ZnO seja complexa, acredita-se que os contornos de grãos desempenham um papel importante na formação de uma barreira à condução tridimensional entre os grãos vizinhos de ZnO (OLSSON *et al.*, 1985). O desenvolvimento da microestrutura de um varistor de ZnO determina todas as suas características elétricas, e

diversos fatores influenciam nessas características, incluindo processamento, método de síntese, matéria-prima, tipos e quantidade de aditivos e dopantes empregados no processo produtivo (MATSUOKA, 1971). A Figura 13 apresenta um esquema simples da microestrutura de um varistor, onde são destacados a espessura (d), os eletrodos, os grãos de ZnO e a fase líquida envolvendo os grãos.

Figura 13 – Esquemático da microestrutura do varistor de ZnO, destacando, a espessura (h) da amostra, os eletrodos, os grãos de ZnO e a fase líquida que os envolve.



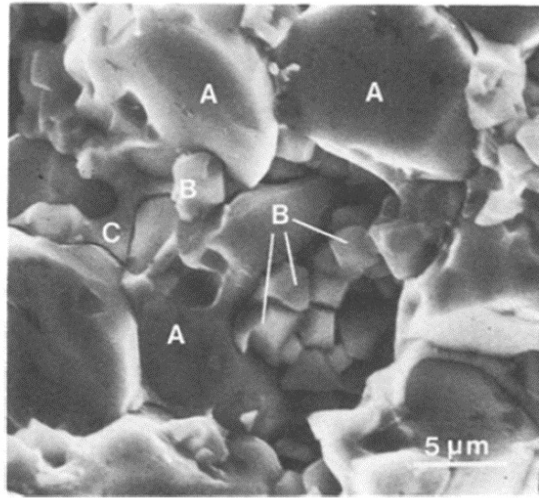
Fonte: Do autor

Desde os primeiros varistores, várias investigações foram realizadas (MYERS, January, 1953; CLARKE, 1999; SANTANA *et al.*, 2008). A dupla barreira Schottky no contorno de grão, conforme observado na seção anterior, é responsável pelo comportamento não linear do varistor. Neste trabalho (MATSUOKA, 1971), foi apresentado uma combinação de aditivos que tem sido amplamente utilizada em diversos trabalhos até hoje. Em seu estudo, são apresentadas amostras contendo várias combinações de óxidos de bismuto, antimônio, cobalto, manganês, silício, cromo e alumínio, sendo a matriz ZnO responsável por mais de 90% da composição total.

Neste estudo (OLSSON *et al.*, 1985), foi investigado a morfologia e a composição das fases presentes na microestrutura do varistor. De forma mais geral, foram encontradas as seguintes estruturas conforme a Fig. 14:

- ZnO (estrutura cristalina hexagonal);
- Fases de espinélio $Zn_7Sb_2O_{12}$;
- $\alpha - Bi_2O_3$ (estrutura cristalina monoclinica).

Figura 14 – Microestrutura geral do varistor de ZnO, sendo mostrado os componentes micro estruturais: ZnO (A), grãos de espinélio (B) e fases ricas em Bi intergranulares (C).



Fonte: (OLSSON *et al.*, 1985)

Já nos grãos de ZnO, foram encontradas pequenas quantidades de Co, Mn e Ni em solução sólida e fases de espinélio $Zn_7Sb_2O_{12}$ de até $2\mu m$, parcialmente coberta por uma fase rica em Bi (OLSSON *et al.*, 1985), localizada principalmente nos contornos dos grãos e pontos triplos (PEITEADO; FERNANDEZ; CABALLERO, 2005). Conforme a Figura 15, nas fases ricas de Bi foram encontrados:

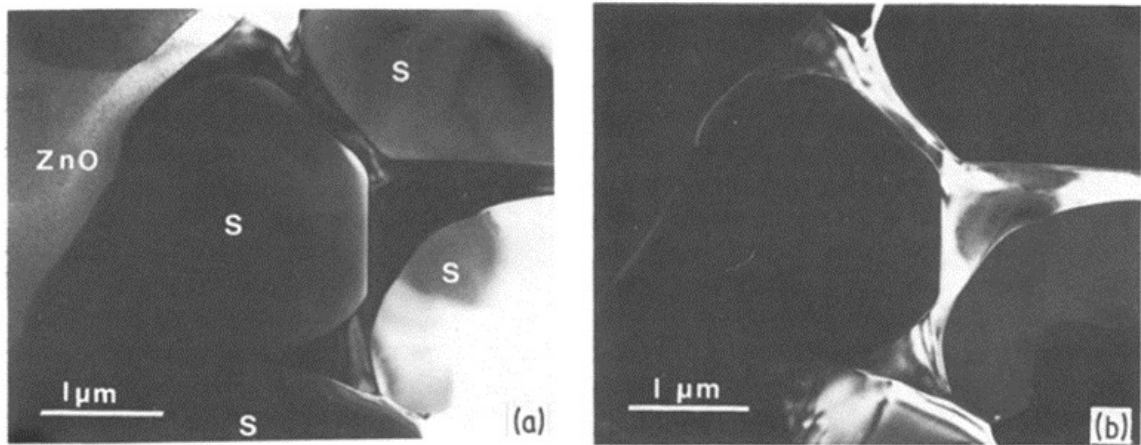
- Uma fase amorfa composta por Zn e Bi;
- $\alpha - Bi_2O_3$ imerso por uma fase amorfa;
- Pirocloro ($Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}$).

Esses resultados estão em conformidade com esses estudos (SANTHANAM; GUPTA; CARLSON, 1979), onde foi observado as mesmas estruturas.

A fase rica em bismuto é interconectada e contínua ao longo das junções de três e quatro grãos, através da microestrutura, e essa topologia é considerada por muitos como crucial para o transporte de oxigênio para o material durante o recozimento pós-sinterização (CLARKE, 1999). No sistema $ZnO - Bi_2O_3$, uma pequena fração do Bi_2O_3 pode ser dissolvida na rede ZnO (SMITH, 1948).

Foram observados filmes amorfos ricos em bismuto nos contornos dos grãos com espessura entre 1 e 2 nm (Figura 16 (a)). No entanto, alguns filmes mais espessos, variando entre 4 e 5 nm, embora compostos principalmente de material amorfo, continham regiões cristalinas isoladas ricas em bismuto (Figura 16 (b)). Segundo (ONREABROY *et al.*, 2006), esse foi o primeiro estudo a identificar a formação de cristalitos em filmes interfaciais finos entre os grãos

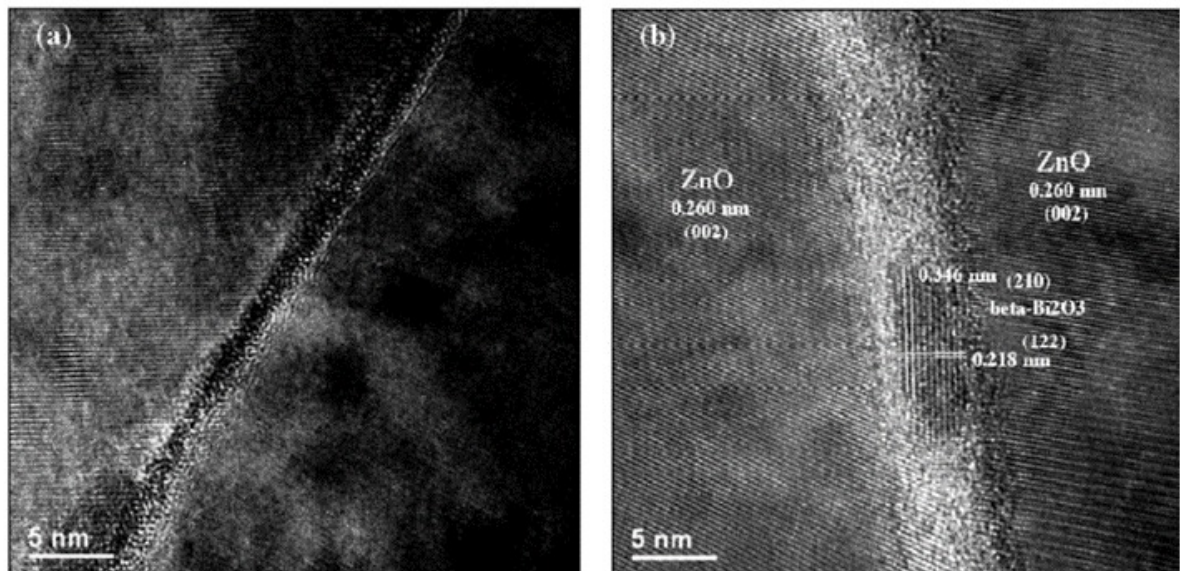
Figura 15 – Parte de grãos de espinélio (S) adjacente a grãos de ZnO imerso em uma fase rica em Bismuto: a) campo claro b) campo escuro mostrando a fase pirocloro intergranular.



Fonte: (OLSSON *et al.*, 1985)

da matriz de ZnO. No entanto, nenhum material cristalino foi observado em nenhum filme com contorno de grão abaixo da espessura entre 4 e 5 nm.

Figura 16 – (a) Região de contorno de grão amorfa, menor que 2 nm de largura entre dois grãos de ZnO e (b) Região de contorno de grão entre dois grãos de ZnO (os contornos nos grãos da matriz têm os espaçamentos dos planos atômicos de {002} ZnO).



Fonte: (ONREABROY *et al.*, 2006)

Segundo Leite, a adição de Sb_2O_3 ao sistema $ZnO - Bi_2O_3$, em uma razão Sb_2O_3/Bi_2O_3 de 2 para 1, aumenta a temperatura de formação da fase líquida devido à forma-

ção da fase pirocloro, que por sua vez, origina-se do líquido Sb_2O_3 , formando um filme nas partículas de ZnO que inibe o transporte de íons Zn^{+2} e sua decomposição leva à formação do líquido Bi_2O_3 e espinélio $Zn_7Sb_2O_{12}$ (LEITE *et al.*, 1996). A fase pirocloro ($Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}$) é responsável por dificultar o crescimento do grão (MERGEN; LEE, 1997), assim como a fase espinélio, que também inibe o crescimento dos grãos ao limitar o movimento dos contornos de grãos (OTT *et al.*, 2001). O principal mecanismo para regular o desenvolvimento de grãos quando o líquido é gerado na temperatura eutética $ZnO - Bi_2O_3$ de aproximadamente $746^\circ C$ é a fixação de partículas nos contornos dos grãos pela presença de inclusões de espinélio. O efeito de fixação do espinélio melhora o controle do desenvolvimento de grãos quando o aparecimento do líquido é adiado até que a temperatura de decomposição do pirocloro seja superior a $900^\circ C$ (PEITEADO; FERNANDEZ; CABALLERO, 2005).

2.2.2 Dopantes e aditivos

O ZnO possui propriedades elétricas bem significativas, o que confere a importância do seu uso em diversos dispositivos eletrônicos. No entanto, conforme (MATSUOKA, 1971), e segundo a Tabela 1, para que o ZnO possa adquirir boas propriedades não lineares é necessário a adição de outros óxidos, de modo a contribuir para formação da microestrutura do varistor e consequentemente melhorar suas propriedades elétricas. Em contrapartida, muitas vezes é difícil dizer qual função, os óxidos adicionados à matriz de ZnO, desempenham na obtenção das características do varistor (OTT *et al.*, 2001). Varistores feitos de até dez óxidos diferentes estão disponíveis no mercado, como, por exemplo, Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , CoO, MnO, Cr_2O_3 , SiO₂, NiO (NAHM *et al.*, 2006).

Dependendo da quantidade, localização e função, às vezes são distinguidos como dopantes e aditivos:

- **Dopantes:** São tipicamente aqueles que entram na estrutura do grão formando uma solução sólida, em que são adicionados de forma proposital e controlada para acrescentar propriedades aos mesmos.
- **Aditivos:** os aditivos segregam nos contornos de grãos durante a sinterização formando fase, que no caso específico do varistor, os mesmos são responsáveis pela formação da camada de depleção nos contornos de grãos.

Com relação aos aditivos mais comuns Bi_2O_3 e Sb_2O_3 , o sistema $ZnO - Bi_2O_3$ tem uma eutética a $750^\circ C$ (OTT *et al.*, 2001), o que dá origem à formação da fase líquida e

Tabela 1 – Aditivos, Temperatura de sinterização (T), coeficiente não linear (α) e tamanho médio do grão (Gm).

Aditivos	(mol%)	T (°C)	α	Gm
Bi_2O_3	(0,5)	1150	4	20
Sb_2O_3	(0,5)	1150	3,1	3
Bi_2O_3	(0,5)	1250	13	25
CoO	(0,5)			
Bi_2O_3	(0,5)	1350	18	30
MnO	(0,5)			
Bi_2O_3	(0,5)	1350	22	30
CoO	(0,5)			
MnO	(0,5)			
Bi_2O_3	(0,5)	1250	21	20
CoO	(0,5)			
MnO	(0,5)			
Cr_2O_3	(0,5)			
Bi_2O_3	(0,5)	1350	50	10
CoO	(0,5)			
MnO	(0,5)			
Cr_2O_3	(0,5)			
Sb_2O_3	(1,0)			

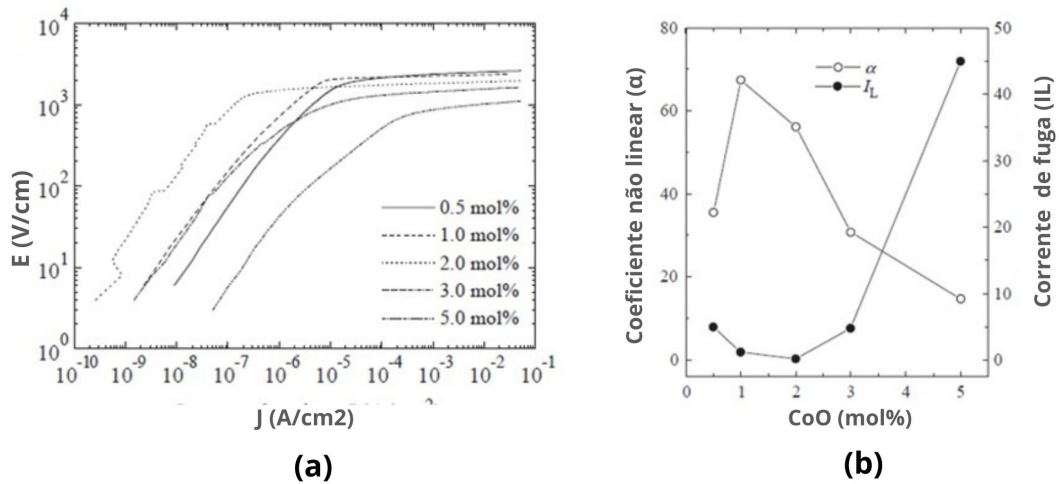
Fonte: (MATSUOKA, 1971).

consequentemente ao crescimento do grão durante a sinterização. Por outro lado, o Bi_2O_3 é crucial para a formação de barreiras, formando filmes ricos em Bi amorfos muito finos de 1 a 2 nm, ou segregação intergranular de Bi_2O_3 nos contornos dos grãos de ZnO / ZnO. Porém, as fases restantes do Bi_2O_3 são suspeitas de contribuir para a corrente de fuga e os mecanismos de degradação após o resfriamento. Já com o aumento do teor de Sb junto de um aumento do teor Bi, em uma dada razão Sb / Bi, o tamanho característico do grão diminui e isso pode ser explicado pelo aumento da quantidade de fases de espinélio, cuja formação será melhor discutida na próxima seção.

Neste trabalho (NAHM *et al.*, 2006), foi estudado os efeitos do cobalto na microestrutura e nas propriedades elétricas de varistores de ZnO à base de Pr_6O_{11} , foi observado que o CoO promove o crescimento de grão e consequentemente afetando diretamente a tensão do varistor nas características tensão-corrente fig 17 a). No entanto, houve o aumento na largura da camada de depleção para valores molares de 1% de CoO, o que pode justificar os melhores resultados para o coeficiente não linear e corrente de fuga fig 17 b).

Um sistema diferente do convencional foi estudado por (HEMBRAM *et al.*, 2021), com a ausência do antimônio em sua composição e a adição do CaO com o CoO e o Bi_2O_3 . Como ilustrado na Figura 18, a fase líquida de óxido de bismuto é organizada por um processo

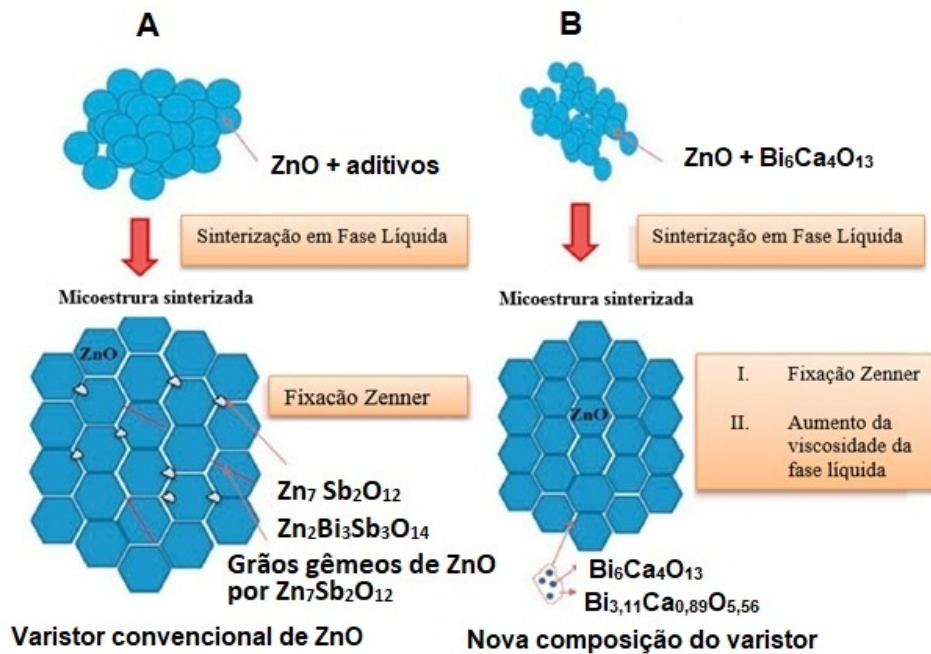
Figura 17 – Evolução da microestrutura em comparação com as propriedades elétricas relativo à dopagem do CoO.



Fonte: (NAHM *et al.*, 2006). Adaptado.

de difusão causado pela precipitação da solução e interações de contorno de grão (A). O Sb_2O_3 é comumente usado como inibidor de crescimento de grãos, pois gera espinélio $Zn_7Sb_2O_{12}$ e pirocloro ($Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}$) durante o aquecimento, e, portanto, inibe a formação de grãos de ZnO.

Figura 18 – Evolução da microestrutura com e sem o antimônio.



Fonte: (HEMBRAM *et al.*, 2021). Adaptado.

O atraso no crescimento dos grãos de ZnO no sistema proposto por (HEMBRAM *et al.*, 2020) é atribuído às fases $Ca_4Bi_6O_{13}$ e $Ca_{0,89}Bi_{3,11}O_{5,56}$ nas interfaces dos contornos

dos grãos de ZnO. De forma mais específica, a Figura 18 (B) mostra como se dá a inibição da formação de grãos de ZnO, sugerindo que é devido à presença de minúsculas partículas de soluto (5 nm), causando o aumento na viscosidade da fase líquida, dificultando o crescimento do grão. Em (HEMBRAM *et al.*, 2020), foi observado novamente a existência das fases $Ca_4Bi_6O_{13}$ e $Bi_3Zn_2O_{14}$, bem como a fase $Ca_{0,89}Bi_{3,11}O_{5,58}$, localizadas nos pontos triplos e na área de contorno de grão de ZnO. A existência dessas fases ricas em cálcio nos contornos dos grãos é devida ao fato de que o raio do íon Ca^{2+} é maior que o do íon Zn^{2+} , o que dificulta a entrada do cálcio no cristal de ZnO, implicando na segregação para o contorno do grão (WANG *et al.*, 2020).

Diante disso, os estudos realizados por (HEMBRAM *et al.*, 2020) evidenciam que existem outras possibilidades de construir uma microestrutura com propriedades varistoras sem a adição do antimônio. Além disso, o CaO mostrou-se capaz de favorecer a formação das propriedades elétricas de um varistor, otimizando-as mesmo na ausência do antimônio.

2.3 SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL E EM DUAS ETAPAS

Assim como os aditivos e dopantes desempenham um papel importante na fabricação de um varistor, as condições de sinterização têm seu destaque na formação da microestrutura de qualquer material cerâmico. De forma mais específica, as mesmas são cruciais para o desenvolvimento da microestrutura do varistor e na evolução das propriedades elétricas. Nesta seção, abordaremos dois tipos de sinterização: sinterização convencional (CS) e sinterização em duas etapas (TSS).

2.3.1 Sinterização convencional

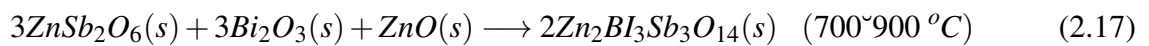
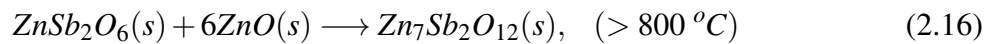
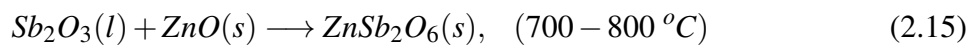
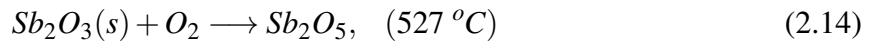
Com relação à sinterização convencional, Clarke relata em seu trabalho (CLARKE, 1999) que existem quatro estágios associados à fabricação de varistor cuja composição tem como base o Sb_2O_3 e o Bi_2O_3 :

- **No primeiro estágio**, quando as partículas são aquecidas, ocorre a formação de uma fase líquida. Produzem-se eutéticos de baixo ponto de fusão entre ZnO, Bi_2O_3 e Sb_2O_3 . Especificamente, no sistema $ZnO - Bi_2O_3$, ocorre a formação de um eutético a 735°C. No entanto, a temperatura eutética no sistema $ZnO - Sb_2O_3$ ainda não foi determinada, uma vez que o Sb_2O_3 tem um ponto de fusão de 655°C. Nesta etapa, podem surgir fases secundárias como pirocloro e espinélio, dependendo do tempo, temperatura e formulação

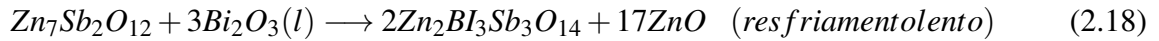
utilizados. O processo central é a dissolução dos dopantes na fase líquida, juntamente com a difusão dos dopantes nos grãos de ZnO, visando garantir a distribuição uniforme dos aditivos.

- **No segundo estágio**, para otimizar a homogeneidade composicional, a densificação e o tamanho do grão, a temperatura e a duração da sinterização são definidas.
- **No terceiro estágio**, a cristalização das fases secundárias a partir da fase líquida enriquecida em bismuto, assim como a retração da fase líquida nas junções triplas entre dois grãos, ocorre durante o resfriamento da fase líquida a temperaturas intermediárias. Na terceira etapa, Clarke observou a formação de barreiras de potencial nos contornos de grão.
- **No quarto estágio**, tem-se um aquecimento a uma temperatura intermediária entre 450 °C e 700 °C. De acordo com Clarke, o estágio de recozimento é necessário para alcançar alta não linearidade e estabilidade contra a deterioração.

Mais especificamente, em um sistema contendo Bi_2O_3 e Sb_2O_3 , (LEITE *et al.*, 1996) descreve de forma detalhada o processo de desenvolvimento da microestrutura no decorrer da sinterização. A fase espinélio aparece em uma temperatura superior a 800 °C Equação 2.16, e entre 700 °C e 900 °C a fase pirocloro é formada (Equação 2.17) .



No entanto, a ação de aditivos como CoO, MnO_2 e Cr_2O_3 pode influenciar a temperatura de formação do espinélio baixando sua temperatura de formação e no processo de resfriamento lento a fase pirocloro junto Bi_2O_3 formam novamente a fase espinélio (EDA; INADA; MATSUOKA, 1983).



(PEITEADO *et al.*, 2005) observou que o desenvolvimento microestrutural, mais especificamente a cinética de crescimento dos grãos de ZnO, é significativamente influenciado pela vaporização do Bi_2O_3 , resultando em uma diminuição do tamanho dos grãos de ZnO à medida que a vaporização do óxido de bismuto aumenta (PEITEADO *et al.*, 2005). No entanto, durante o processo de sinterização, a vaporização do óxido de bismuto leva a uma redução explícita na altura da barreira de potencial, conforme relatado por (RUBIA *et al.*, 2004). Esse fenômeno pode explicar os resultados obtidos por (NAHM, 2004), em que o aumento do tempo de sinterização resultou em uma deterioração das propriedades não lineares. Isso pode ser atribuído à redução da altura da barreira nos contornos de grão, possivelmente causada pela vaporização do Bi_2O_3 .

Como visto acima, tanto o Bi_2O_3 quanto o Sb_2O_3 desempenham papel importante quando compõem a microestrutura do varistor de ZnO, formando fases importantes para o desenvolvimento das propriedades varistoras. Em (OTT *et al.*, 2001) foi observado que quando temos a relação $\text{Sb}/\text{Bi} < 1$, todo o Sb_2O_3 é consumido na criação do pirocloro, porém, uma pequena quantidade de Bi_2O_3 líquido persiste durante o processo de sinterização e neste caso, o crescimento do grão é auxiliado pela fase líquida. Por outro lado, em baixas temperaturas, a produção de pirocloro consome todo Bi_2O_3 em proporções onde $\text{Sb}/\text{Bi} > 1$. O antimônio que não foi integrado ao pirocloro pode criar espinélio quando aquecido acima de 800 °C. Como resultado, mesmo nas fases iniciais da sinterização, o desenvolvimento de grãos é impedido em relações $\text{Sb}/\text{Bi} > 1$, resultando em maiores campos de ruptura (OTT *et al.*, 2001).

Em linhas gerais, quando se deseja microestruturas mais densas é necessário altas temperaturas. Por outro lado, isso favorece o crescimento do grão, em detrimento à diminuição do campo de ruptura, aumento da corrente de fuga e diminuição do coeficiente não linear (ROY; DAS; ROY, 2018). Deste modo, a sinterização convencional tem suas desvantagens quando comparado a outros métodos, como, por exemplo, a sinterização em duas etapas, como será visto a seguir.

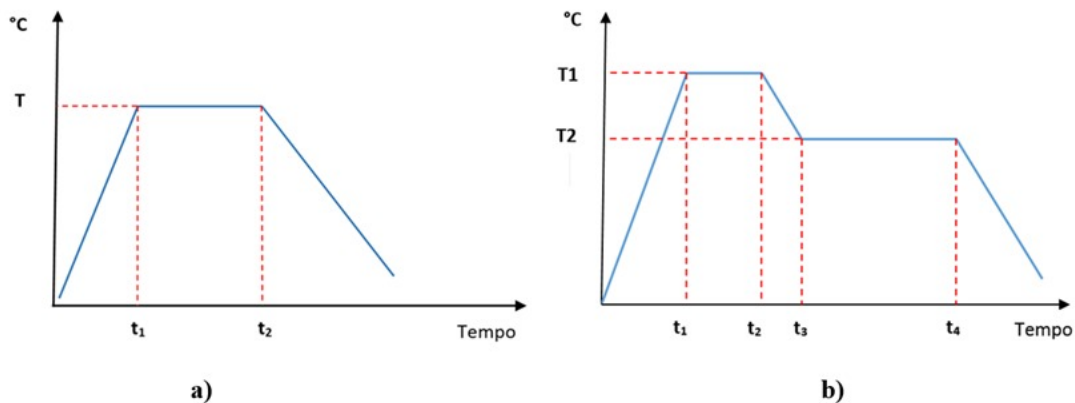
2.3.2 Sinterização em duas etapas

A técnica de sinterização em duas etapas (*Two-Steps Sintering – TSS*) foi desenvolvida por Chen e Wang visando obter óxido de ítrio (Y_2O_3) denso e nano cristalino (CHEN;

WANG *et al.*, 2000). No método convencional de sinterização para o Y_2O_3 , o pó compactado é aquecido a uma taxa específica, sendo mantido à temperatura mais alta até que a densidade máxima seja alcançada. Chen e Wang afirmam que, dependendo da composição, o tamanho final do grão varia entre 200 e 600 nm, com a maior variação ocorrendo quando a densidade ultrapassa os 80%. Por meio da sinterização em duas etapas, eles conseguiram obter Y_2O_3 cúbico totalmente denso, com um tamanho de grão de 60 nm. Esses resultados são cruciais, pois uma amostra densa exibe melhores propriedades elétricas, e o tamanho do grão está diretamente relacionado à tensão de ruptura, conforme a Equação 3.8. Portanto, é de grande importância possuir mecanismos que controlem esses parâmetros.

Na sinterização convencional (CS), a temperatura é elevada até um valor T_1 em um tempo t_1 , sendo mantida nessa temperatura até o tempo t_2 , e depois resfriada a uma taxa específica até atingir a temperatura ambiente (Figura 19 a). Por outro lado, na sinterização em duas etapas (TSS), a temperatura é elevada até T_1 em um tempo t_1 e mantida até o tempo t_2 . Em seguida, ocorre o resfriamento até uma temperatura T_2 em um tempo t_3 , sendo mantida até o tempo t_4 , seguido pelo resfriamento até a temperatura ambiente (Figura 19 b)

Figura 19 – Sinterização convencional e em duas etapas.

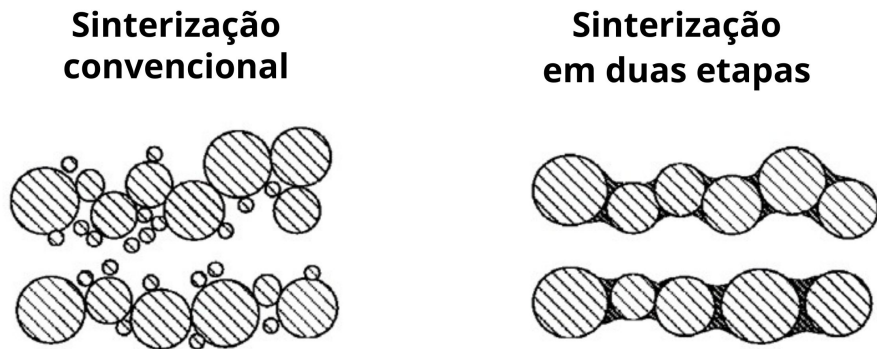


Fonte: Do autor

Com relação à sinterização em duas etapas, a escolha da temperatura T_1 é feita a partir do ponto onde a amostra atinge uma densificação entre 70 e 80%, que segundo (CHEN; WANG *et al.*, 2000), é o ponto que se deseja para ter sucesso com esse método de sinterização e está de acordo com estudos posteriores (SHAHRAKI *et al.*, 2011). O crescimento dos grãos se dá principalmente na primeira etapa da sinterização e na segunda etapa se dá com cinética mais lenta e é suficiente para atingir a densidade total, enquanto fornece o benefício de suprimir o crescimento do grão (CHEN; WANG *et al.*, 2000).

De modo geral, a microestrutura, resultado do método convencional de sinteriza-

Figura 20 – Comparativo dos métodos de sinterização convencional e em duas etapas na microestrutura.



Fonte: (LIN; JONGHE; RAHAMAN, 1997). Adaptado.

ção, possui partículas pequenas com distribuição irregular dos grãos com porosidade residual, enquanto no método em duas etapas os canais dos poros são mais suaves, apresentando uma densificação diferenciada (Fig. 20). Como no segundo estágio de sinterização em duas etapas os grãos estão “congelados”, ocorrendo apenas a densificação em fase líquida de forma lenta, tem-se como resultado, grãos menores e uma microestrutura mais densa, favorecendo o aumento do campo de ruptura e também do coeficiente não linear do varistor (LIN; JONGHE; RAHAMAN, 1997). Portanto, no presente trabalho será adotado o método de sinterização em duas etapas, por se mostrar mais eficaz no controle do crescimento dos grãos e melhor densificação da microestrutura.

2.4 SÍNTESE POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO

Nos últimos anos, a pesquisa relacionada à obtenção de materiais nanoestruturados tem experimentado um crescimento significativo. Os processos para a obtenção desse tipo de material podem ser categorizados em dois métodos principais: "Top-Down" e "Bottom-Up". No método "Top-Down", parte-se de materiais em escala maior, que são então reduzidos até atingirem a escala nanométrica. Por outro lado, no método "Bottom-Up", as moléculas ou átomos são manipulados para construir o material desejado (TOMA, 2016). No contexto presente, o método de síntese se enquadra como "top-down", já que envolve a obtenção de pós na escala nanométrica a partir de partículas macroscópicas, ou seja, reagentes em maior escala. Para a produção de pós cerâmicos finos e uniformemente nanoestruturados, uma variedade de técnicas de síntese é empregada. Isso inclui métodos como sol-gel, método Pechini, reação por combustão, entre outros. Através desses processos de síntese, é possível alcançar partículas de tamanho

nanométrico, contribuindo para a homogeneidade das partículas.

A síntese por reação de combustão é um método com poucas etapas, que envolve uma reação química exotérmica e autossustentável entre os sais desejados e um combustível orgânico adequado, geralmente ureia, chamado de reagente redutor. Esse método destaca-se por ser simples e tem como resultado, pós finos e homogêneos (COSTA *et al.*, 2006). Os combustíveis mais usados, que vão diferenciar apenas no pó e na quantidade de gases gerados são: ureia ($C_4H_{16}H_6O_6$), carbohidrazida ($CO(N_2H_3)_2$), hidrazida maléica ($C_4H_4N_2O_2$), ácido oxálico dihidrazida ($ODH - C_4H_4N_2O_2$) e a glicerina ($C_3H_8O_3$).

Visando produzir cromato, um estudo conduzido por (MANOHARAN; PATIL, 1992) resultou na obtenção de um material menos poroso ao empregar ureia. Essa redução na porosidade foi justificada pela menor dissipação de calor. Por outro lado, ao utilizar tetraformoltriazina, observou-se um aumento na porosidade do material após a sinterização. Para aplicações em varistores, é essencial que o material apresente alta densidade. A presença de uma microestrutura porosa prejudica o coeficiente de não linearidade, tornando-se um parâmetro relevante quando se busca alcançar ótimas propriedades elétricas na produção de um varistor (MANOHARAN; PATIL, 1992).

(HEMBRAM; SIVAPRAHASAM; RAO, 2011), por sua vez, empregaram sacarose como combustível para a síntese, obtendo partículas com dimensões de até 25 nm. Sua conclusão ressalta que a síntese por combustão parece ser a opção mais adequada para produção em larga escala de nanopartículas, devido à simplicidade e à baixa quantidade de etapas envolvidas no processo. Com base em critérios comerciais e de produção, essa abordagem se mostra mais viável em comparação a outros métodos de síntese (HEMBRAM; SIVAPRAHASAM; RAO, 2011).

A quantidade de combustível utilizada na mistura é um fator crucial, uma vez que é necessário alcançar a quantidade ideal para que a reação ocorra de maneira satisfatória. A reação não terá lugar se não houver combustível em quantidade suficiente. Portanto, com o intuito de determinar se a mistura apresenta um excesso ou déficit de combustível, em (JAIN; ADIGA; VERNEKER, 1981) foi desenvolvido um método simples para calcular o coeficiente estequiométrico elementar em sistemas multicomponentes.

O método se baseia nas Equações 2.19 e 2.20:

$$\Phi_e = \frac{\psi_O}{\psi_R} = \quad (2.19)$$

$$= \frac{\psi_{OE} \times v}{\psi_{OR} \times v} \quad (2.20)$$

Em que ψ_O é a composição total dos elementos oxidantes, ψ_R é a composição total dos elementos redutores na mistura, ψ_{OE} é o coeficiente dos elementos oxidantes na fórmula específica, ψ_{OR} é o coeficiente dos elementos redutores na fórmula específica e v a valência dos elementos químicos na mistura. Neste caso, quando $\Phi > 1$ a mistura é rica em combustível, por outro lado, quando $\Phi < 1$ a mistura é pobre em combustível.

Carbono e hidrogênio são considerados elementos redutores com valências de +4 e +1, respectivamente, enquanto oxigênio e nitrogênio são considerados elementos oxidantes com valências de 2 e 0. Metais com valências de +2 e +3 como zinco e bismuto também devem ser considerados elementos redutores (SOUSA *et al.*, 1999).

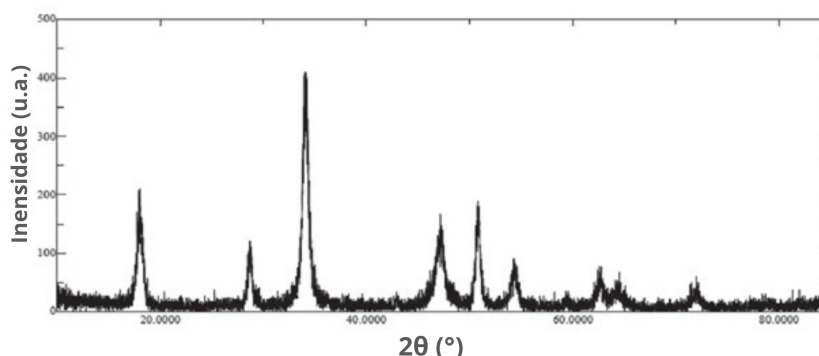
Mesmo considerando o método de síntese por combustão seguro e confiável, (SEGA-DAES; MORELLI; KIMINAMI, 1998) visando de produzir titanato de alumínio, foi descoberto que a reação acontecia mesmo quando os reagentes estavam em quantidades estequiométricas precisas, porém a síntese do titanato de alumínio não foi concluída. Conclui-se que só ocorre em temperaturas mais elevadas devido à alta energia de ativação do titanato de alumínio, e que neste cenário a síntese é efetiva desde que seja trazido um auxiliar de combustão para dentro do sistema.

2.5 A CASCA DO OVO

O consumo de ovos resulta na geração de um considerável volume de cascas de ovos como resíduo, o qual necessita ser descartado, agravando ainda mais uma questão ambiental já existente. A comercialização em larga escala de ovos apresenta vantagens financeiras, como a facilitação da conservação e do transporte. Entretanto, essa prática também leva à produção significativa de cascas, com uma estimativa de cerca de 5,92 milhões de toneladas anuais em escala global (OLIVEIRA; BENELLI; AMANTE, 2009).

A casca do ovo cru contém principalmente carbonato de cálcio (CaCO_3), que constitui o principal componente da casca. Aproximadamente 94% da casca de ovo consiste em CaCO_3 , enquanto 1% é de carbonato de magnésio, 1% é de fosfato de cálcio e 4% é de matéria orgânica. O CaCO_3 pode ser transformado em óxido de cálcio (CaO) por meio do processo de calcinação (ROHIM *et al.*, 2014).

Figura 21 – DRX obtido da casca do ovo após calcinado a 1100 °C.



Fonte: (ALSOHAIMI *et al.*, 2020). Adaptado.

Um intervalo adequado de temperatura para a calcinação da casca de ovo situa-se entre 850 °C e 900 °C, conforme demonstrado por (SREE *et al.*, 2020), que realizou uma análise termogravimétrica (TGA) para evidenciar a decomposição térmica da casca de ovo. Resultado semelhante foi obtido por (MOHADI *et al.*, 2016), que conduziu um estudo sobre a temperatura de calcinação da casca de ovo.

Tabela 2 – Composição química da casca do ovo após calcinado.

	<i>CaO</i>	<i>MgO</i>	<i>P₂O₅</i>	<i>SO₃</i>	<i>K₂O</i>	<i>SrO</i>	<i>Cl</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>CuO</i>
Amostra	97,42	1,63	0,52	0,26	0,08	0,05	0,02	0,01	0,01

Fonte: (WITOON, 2011)

O componente dominante na amostra calcinada, de acordo com (WITOON, 2011), é o CaO, representando 97,42% da composição. Outros elementos estão presentes em proporções significativamente menores, com percentagens inferiores a 1%, conforme ilustrado na Tabela 2. Esses resultados corroboram com os achados de (ALSOHAIMI *et al.*, 2020), que analisou o difratograma de raio - X (Figura 21) da amostra calcinada da casca de ovo a 1100 °C, o qual apresenta um padrão correspondente ao óxido de cálcio.

Conforme já discutido na seção anterior, o CaO tem a capacidade de contribuir de maneira positiva para a melhoria das propriedades elétricas do varistor. Além disso, com base nos resultados apresentados nesta seção, é sugerido que o CaO obtido a partir da casca de ovo processada possui potencial suficiente para substituir o CaO de origem comercial, conferindo boas propriedades elétricas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e os métodos desenvolvidos nesse trabalho.

3.1 MATERIAIS

A matéria-prima usada para a obtenção dos pós cerâmicos está mostrada na tabela 3. Além desses materiais, também foram usados:

- Peneira 325 mesh;
- Ácido nítrico para dissolução do resíduo utilizado;
- Cadinho de sílica vítrea de 30 ml para a síntese;
- Tinta condutiva de prata usada como eletrodos;
- Água deionizada;
- Ureia para servir de combustível para a reação de síntese.

Tabela 3 – Matéria-prima usada para a obtenção dos pós cerâmicos

Reagente	Fórmula	Pureza	Fornecedor
Nitrato de Zinco hexahidratados	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	> 98 %	Dinâmica
Nitrato de Bismuto pentahidratado	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	> 98 %	Sigma-Aldrich
Nitrato e cobalto hexahidratado	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	> 98 %	SP Labor
Nitrato de cálcio tetrahidratado	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	> 98 %	Synth
Casca de ovo beneficiada	-	> 99 %	-

Fonte: Dados do autor.

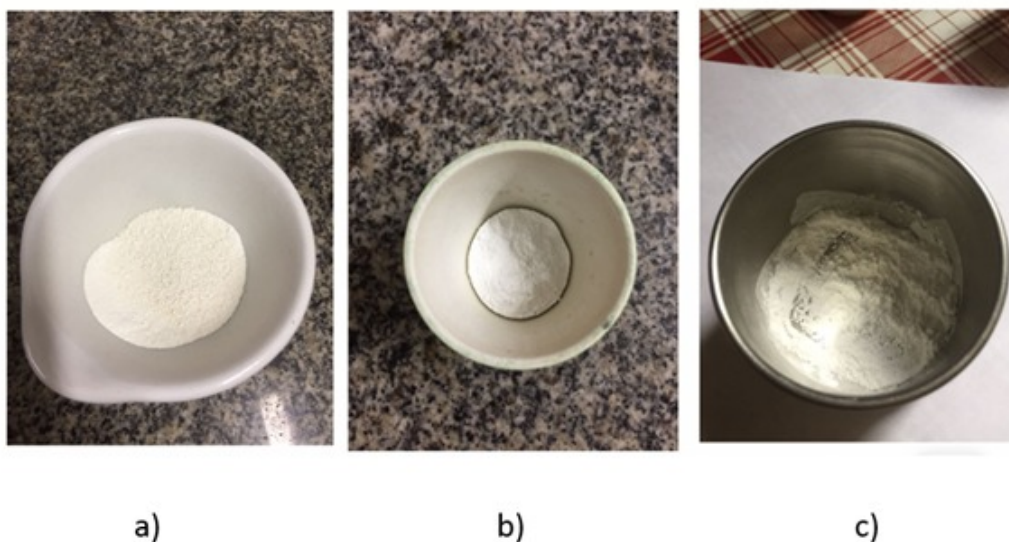
3.2 BENEFICIAMENTO DA CASCA DO OVO

3.2.1 Processamento

Para utilizar a casca de ovo como aditivo, um processo de beneficiamento foi adotado. Inicialmente, as cascas foram coletadas e submetidas a múltiplas lavagens com água deionizada

para remover impurezas. Em sequência, as cascas foram secas em estufa a uma temperatura de 100 °C durante 24 horas. Após a secagem, as cascas foram trituradas, preparando assim o material para a etapa de calcinação, a qual foi realizada a 950 °C por um período de 3 horas. O pó resultante desse processo foi então peneirado mediante uma malha de 325 mesh (Figura 22). Após a peneiração, o pó foi pronto para a etapa de síntese por reação de combustão. Nesse procedimento, o pó foi dissolvido e pesado. Em seguida, foi colocado em um recipiente contendo 3 mL de água deionizada e 0,2 mL de ácido nítrico, para formar uma solução homogênea.

Figura 22 – a) casca do ovo triturada b) casca do ovo após calcinada c) casca do ovo calcinada e peneirada.



Fonte: Do autor.

3.2.2 Caracterização da casca do ovo

3.2.2.1 Análise Termogravimétrica-TGA e Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC.

Para determinar a temperatura de calcinação da casca de ovo, foram realizadas análises termogravimétricas (TGA) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC) usando um aparelho modelo SDT650 da marca TA Instruments. O processo consistiu em uma rampa de aquecimento de 10 °C/min até atingir 1210 °C. Foram utilizados 11,892 mg da amostra, acomodados em um cadinho de alumina de 90 mL. Essas análises foram conduzidas no Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos, localizado no Centro de Energias Alternativas e Renováveis (CEAR) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

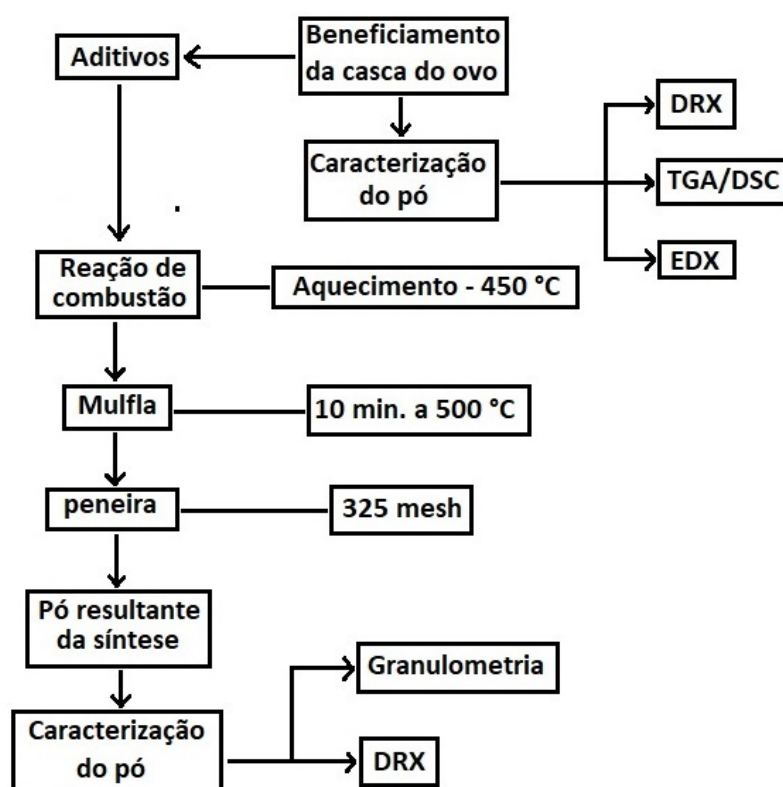
3.2.2.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio - X - EDX.

Foi realizada a análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) utilizando um equipamento modelo EDX-7000, com atmosfera de ar e colimador de 3 mm. Essa análise foi conduzida no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), visando identificar os óxidos presentes na composição da casca do ovo, tanto antes quanto após o processo de calcinação.

3.3 MÉTODO DE SÍNTESE

A Figura 23 ilustra o fluxograma do processo de síntese realizado no presente trabalho. O método empregado é o da reação por combustão, no qual os reagentes necessários para a obtenção do pó estão listados na Tabela 3, e a ureia ($CO(NH_2)_2$) é utilizada como combustível.

Figura 23 – Fluxograma do processo de síntese de combustão.



Fonte: Dados do autor.

Os reagentes foram cuidadosamente pesados para respeitar a estequiometria das valências dos íons, de modo a proporcionar uma relação oxidante/combustível igual a 1. Es-

pecificamente para os sistemas que contêm COGB como componente, a solução homogênea obtida da casca de ovo beneficiada foi combinada com os outros reagentes, conforme detalhado na Tabela 3. Após serem pesados, esses reagentes foram colocados em um cadinho e levados para uma fonte de calor com temperatura aproximada de 450 °C, em uma capela, onde ocorre a reação de combustão. O pó resultante desse processo foi então submetido a uma mufla a 500 °C por 10 minutos, a fim de eliminar eventuais resquícios orgânicos. A etapa seguinte ocorreu em temperatura ambiente, envolvendo a peneiração do pó através de uma malha de 325 mesh. Posteriormente, esse pó foi direcionado para análises de caracterização ou para ser conformado visando a subsequente sinterização. A Figura 24 mostra o pó obtido logo após a reação de combustão.

Figura 24 – Pó obtido da reação por combustão.



Fonte: Dados do autor.

3.3.1 Caracterização dos pós de síntese

3.3.1.1 Difração de Raio-X dos pós resultante da síntese e dos sinterizados

Para identificar as fases cristalinas presentes no pó resultante da síntese por combustão, nas amostras sinterizadas e nos pós da casca de ovo em estado cru e calcinado, foi conduzida uma análise de difração de raios-X. Essa análise foi realizada utilizando um difratômetro da marca SHIMADZU, modelo Lab X/XRD-6000, com tensão de 30kV e corrente de 30 mA. A fonte de radiação monocromática foi a radiação $K\alpha$ do cobre. As varreduras foram executadas

no intervalo 2θ de 10° a 80° , com um passo de $0,02^\circ$ e uma velocidade de $0,5^\circ$ por minuto. A caracterização mencionada foi realizada no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). O tamanho médio do cristalito (D) foi calculado usando a equação 3.1,

$$D = (K\lambda)/(\beta \cos\theta), \quad (3.1)$$

com $K = 0.94$ (constante) e $\lambda = 0,154$, β e θ correspondem ao comprimento de onda da radiação $CuK\alpha$, FWHM e o ângulo de Bragg, respectivamente. As micro deformações nas redes cristalinas foram calculadas usando a equação $\varepsilon = (\beta \cdot \cos\theta)/4$ em que os dados utilizados foram obtidos através do software X'PertHighScore Plus.

A distância interplanar pode ser calculada usando a lei de Brag (Equação 3.2).

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta, \quad (3.2)$$

em que d_{hkl} é a distância entre camadas atômicas em um cristal, θ ângulo de incidência, λ é o comprimento de onda do feixe de raios-X incidente. A distância interplanar pode ser calculada em função dos parâmetros de rede dos cristal e dos índices de miller conforme a Equação 3.3.

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}, \quad (3.3)$$

com a,b e c os parâmetros de rede do cristal considerado e h,k e l são os índices de Miller.

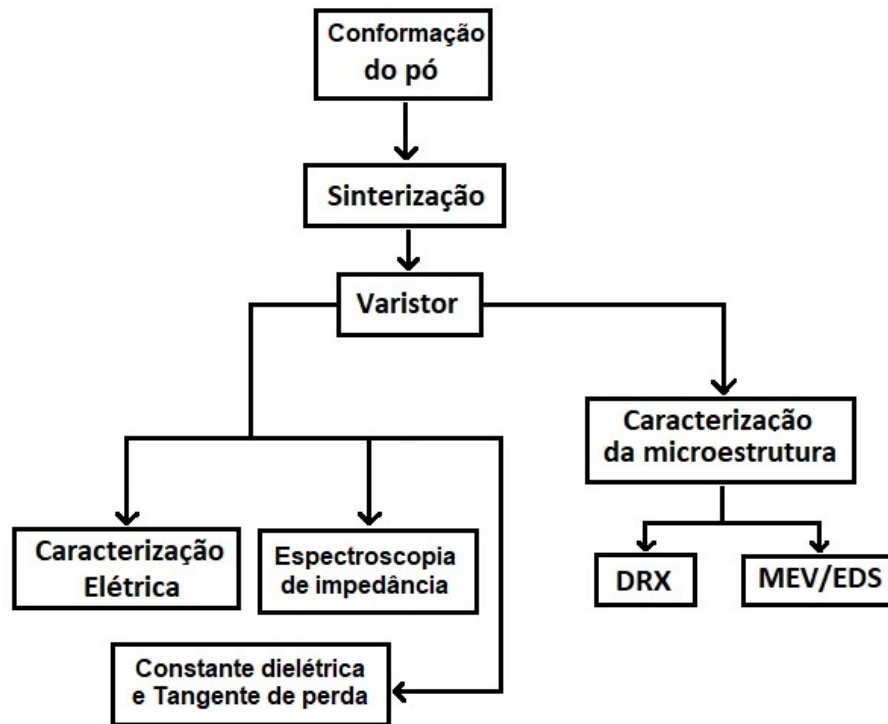
3.3.1.2 Distribuição granulométrica dos pós da síntese

A análise de distribuição granulométrica foi obtida pelo método de difração de raios laser via seco, por um granulômetro a laser modelo CILAS 1090. A mensuração da distribuição do material foi feita em uma faixa de tamanho entre $0,04 \mu m$ e $500 \mu m$. A cuba de coleta e transporte do material opera por meio de vibração, com uma frequência de 55 Hz e amplitude de 55%. As análises foram feitas no Laboratório de Materiais Metálicos -LAMAM da UFPB.

3.4 SINTERIZAÇÃO

O processo de sinterização se deu segundo o fluxograma conforme a figura 25.

Figura 25 – Fluxograma do processo de sinterização.



Fonte: Dados do autor.

3.4.1 Conformação do pó

Após peneirado em uma peneira de 325 mesh, o pó está pronto para ser conformado. Foi utilizado uma prensa uniaxial para obter as pastilhas conformadas, em que foi pesado 0,45g do pó, para em seguida ser colocada em um molde de 10 mm de diâmetro, previamente lubrificado com vaselina, para ser prensado com força de 190 MPa. Após a prensagem as amostras obtiveram em média diâmetro de 10,1 mm e 1,60 mm de espessura.

3.4.2 Condições de sinterização

Com as amostras já prensadas, foram sinterizadas usando o método de sinterização em duas etapas "*Two Sep Sintering (TSS)*", cujas condições estão descritas conforme a tabela 4. Os valores da temperatura T, variam de acordo com estudo realizado que serão melhor detalhado nos capítulos posteriores.

Depois de sinterizado, todas as amostras obtiveram o mesmo aspecto físico como mostrado na figura 26, obtendo diâmetro médio de 8,25 mm e espessura média de 1,45 mm.

Tabela 4 – Condições de sinterização.

	Temp.	Taxa	Tempo
	(°C)	(°C/min)	(min)
T1	T	5	30
T2	825	2	240
Resfriamento	50	2	10

Fonte: Dados do autor.

Figura 26 – Amostras depois de sinterizadas.

Fonte: Do do autor.

3.5 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS DISCOS SINTERIZADOS

3.5.1 Massa específica aparente e retração linear

Após concluída a sinterização, as amostras sinterizadas foram submetidas a análise de densidade pelo método de Arquimedes, calculada a Massa Específica Aparente (MEA), densidade relativa (DR) e Retração Linear (RL) conforme as equações:

$$MEA(g/cm^3) = \frac{P_q}{P_{Sat} - P_i} \cdot \rho_L \quad (3.4)$$

$$DR(\%) = MEA/\rho_z \quad (3.5)$$

$$RL(\%) = \left(\frac{D_i - D_f}{D_i} \right) \times 100 \quad (3.6)$$

Onde,

ρ_L é a densidade do meio líquido (g/cm^3);

ρ_z é a densidade teórica do ZnO (g/cm^3);

P_q é o peso da pastilha pós sinterização;

P_{Sat} é o peso úmido da pastilha;

P_i é o peso das pastilhas imerso em água;

D_i é o diâmetro da pastilha antes da sinterização;

D_f é o diâmetro da pastilha pós da sinterização.

O peso saturado das pastilhas é obtido após 24h imerso em água.

3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV e Espectroscopia por Dispersão de Elétrons - EDS.

A análise da seção transversal microestrutural foi realizada por microscopia eletrônica de varredura – MEV e espectroscopia de raios-X de dispersão de energia (EDS) acoplada modelo LEO 1430. A caracterização foi realizada no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da UFPB. As amostras para a caracterização morfológica foram fraturadas transversalmente e depois posto no porta amostra coberto por uma fina camada de ouro depositada por **sputtering**.

O software ImageJ foi usado para determinar o tamanho médio de grão (Gm) por imagens MEV. Por meio do software ImageJ, Gm foi determinado, sendo utilizado a micrografia de duas regiões distintas da micro estrutura, em que foi medido o diâmetro de uma população de 100 grãos para cada região, para finalmente ser determinado o tamanho médio dos grãos entre os valores obtidos de cada imagem.

3.6 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DAS AMOSTRAS SINTERIZADOS

3.6.1 Fixação dos eletrodos

Depois que as amostras foram sinterizadas, para fazer os ensaios elétricos foi necessário usar tinta de prata condutiva (MCN – DJ002 Mechanic), pintando uma área aproximada de $0,3\text{ cm}^2$ da superfície das pastilhas, para em seguida ser dado um tratamento térmico de 250°C por 30 minutos em uma mufla, para fixação dos eletrodos e ativação da condutividade da tinta conforme a Figura 27.

Figura 27 – Amostras sinterizadas com eletrodos fixados após tratamento térmico.

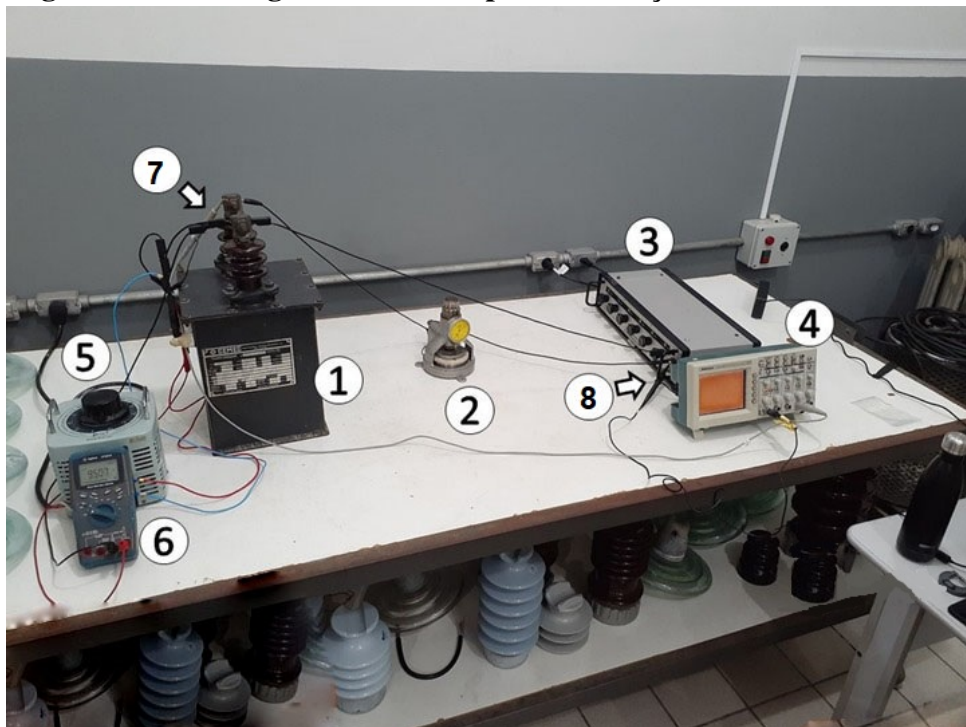


Fonte: Dados do autor.

3.6.2 Levantamento da curva J-E

Os ensaios elétricos foram realizados no Laboratório de Alta Tensão (LAT) da Unidade Acadêmica de Engenharia Elétrica da UFCG através de uma parceria com o Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV) da UFPB. Através do qual, foi possível fazer o levantamento da curva característica do varistor e o cálculo do coeficiente não linear (α), assim como a corrente de fuga (J_L). Todos os equipamentos necessários para realizar os ensaios elétricos estão descritos abaixo e ilustrados na Figura 28.

Figura 28 – Montagem do circuito para realização dos ensaios elétricos.



Fonte: Do autor.

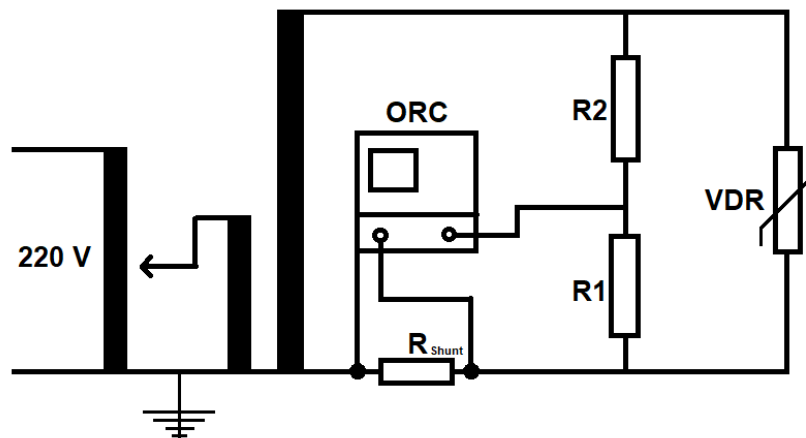
1. Transformador CEMEC 1,15KVA (220V/1910V);
2. Gap de placas paralelas onde foram alocadas as amostras dos varistores;

3. Década Resistiva TELLMES TR9408 (0-1M Ω) ajustada para ($R_{shunt} = 50K\Omega$);
4. Osciloscópio Digital Tektronix TDS 2024B 100MHz - 1GS/s;
5. Fonte de Tensão Variável (Variac);
6. Multímetro Digital;
7. Ponta de prova Tektronix P2220 - Atenuação 10 $\times$;
8. Ponta de prova Agilent 10076B- Atenuação 100 $\times$.

O circuito é basicamente composto por uma fonte de tensão regulável (Variac) conectado primário de um transformador elevador. Conectado ao secundário do transformador, estão em série à amostra do varistor a ser analisado e um resistor *shunt* para a medição da corrente de forma indireta. O resistor *shunt* foi configurado por uma década resistiva e teve como valor 50K Ω . Um voltímetro digital foi utilizado para medição de tensão nos terminais do variac para visualizar melhor os incrementos de tensão (Fig. 29).

Para obter a tensão aplicada no varistor (V_a), foi tomado os valores de tensão V_s e V_r , onde $V_a = V_s - V_r$. Os valores de V_s e V_r medidos com o osciloscópio são de tensão de pico.

Figura 29 – Diagrama do circuito usado nos ensaios elétricos.



Fonte: Apostila de caracterização elétrica de varistores elaborada pelo professor Edson Guedes da Costa.

O Campo de ruptura (E_{1mA}) foi determinado para a densidade de corrente a $J = 1 \text{ mA/cm}^2$ e a densidade da corrente de fuga J_L determinada para o campo correspondente a $0,75E_{1mA}$. O coeficiente não linear α foi determinado pela equação 3.7,

$$\alpha = \frac{\log(J_2/J_1)}{\log(E_2/E_1)}, \quad (3.7)$$

em que E_2 e E_1 são os campos elétricos para as respectivas densidades de corrente $J_2 = 5 \text{ mA/cm}^2$

e $J_1 = 0,5 \text{ mA/cm}^2$. A tensão de ruptura V_{1mA} pode ser calculado dividindo o campo de ruptura E_{1mA} , pelo espaçamento (d) entre os eletrodos. A tensão de ruptura V_{1mA} , pode ser também calculada pela equação 3.8,

$$V_{1mA} = n.V_b = h.V_b.(Gm)^{-1}, \quad (3.8)$$

em que n é o número de barreiras elétricas, h a espessura da amostra, Gm o diâmetro médio dos grãos e V_b a barreira elétrica em série entre os eletrodos das pastilhas. Conforme a equação 3.8, V_b é calculado dividindo a tensão de ruptura pelo número de barreira n cuja a unidade de medida é o Volt (V), para converter em eletrovolt (eV), multiplicamos pelo valor da carga do elétron em Coulomb, ou seja, $e = 1,60217656510^{-19} \text{ C}$.

3.6.3 Constante dielétrica e tangente de perda

A constante dielétrica e a tangente de perda foram obtidas em uma ponte schering modelo Telmes com frequência de 0 a 300 kHz e capacitância de 0 a 1100 pF. A medição da tangente de perdas foi realizada de 0 a 100%. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Alta Tensão (LAT) da Unidade Acadêmica de Engenharia Elétrica da UFCG através de uma parceria com o Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV) da UFPB.

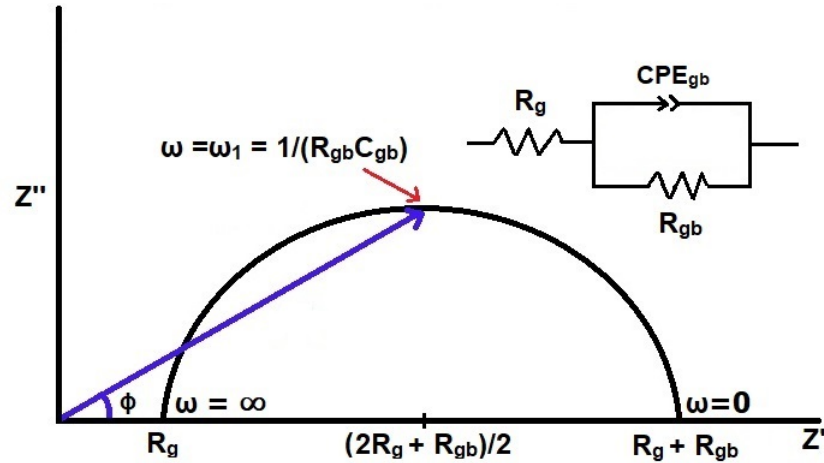
3.6.4 Espectroscopia de impedância

As propriedades elétricas das amostras sinterizadas foram estudadas por espectroscopia de impedância no ar. Os espectros de impedância foram adquiridos de 200 °C a 600 °C em condições de circuito aberto usando um medidor Hewlett Packard 4284A LCR em uma configuração de duas sondas (frequências variando de 20 Hz a 1 MHz com uma amplitude de sinal de teste de 0,5 V) realizado no laboratório da universidade de Avero - Portugal.

Os dados foram tratados pelo software Zview e para ajustá-los foi utilizado um circuito equivalente conforme a inserção na Figura 30. Os mesmos foram interpretados utilizando o diagrama de Nyquist ideal conforme mostrado na Figura 30, em que é representado o espectro de impedância como um semicírculo dado pela Equação 3.9, em que sua interseção em alta frequência corresponde a resistência no interior do grão de ZnO (R_g), a interseção em baixa frequência é a soma ($R_g + R_{gb}$), em que R_{gb} representa a resistência no contorno de grão, porém como R_g é muito menor que R_{gb} , é possível escrever $R_{gb} \approx (R_g + R_{gb})$. E por fim, CPE_{gb} é a capacitância no contorno de grão.

$$(Z'' - 0)^2 + \left(Z' - \frac{2R_g + R_{gb}}{2} \right)^2 = \left(\frac{R_{gb}}{2} \right)^2 \quad (3.9)$$

Figura 30 – Diagrama de Nyquist ideal para circuito equivalente do tipo Randles.



Fonte: Do autor

A Equação 3.10 de Arrhenius foi usada para estudar os mecanismos de condução elétrica nos contornos de grão,

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{(-E_a/kT)}. \quad (3.10)$$

Que pode ser escrita de forma linear aplicando o logaritmo natural conforme a equação 3.11,

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - (E_a/kT). \quad (3.11)$$

Em que E_a é a energia de ativação para a condução no contorno do grão, σ_0 é o fator pré-exponencial, T a temperatura absoluta e k a constante de Boltzmann.

4 ESTUDO DO COGB COMO ADITIVO NA COMPOSIÇÃO VARISTORA

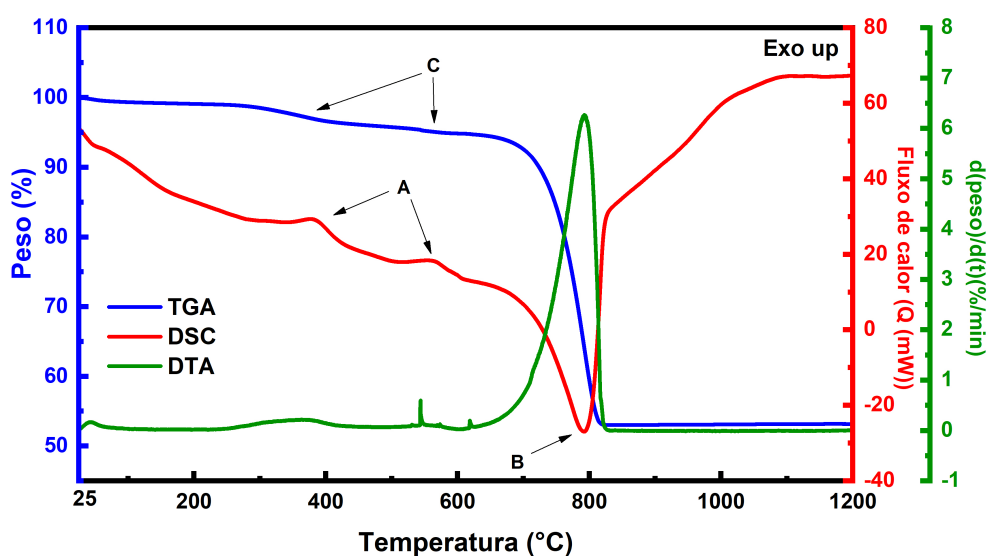
Nesta seção, serão apresentados os resultados obtidos no estudo do beneficiamento e do uso da casca do ovo (COB). Inicialmente, serão apresentados os resultados dos pós resultantes da síntese por combustão. Em seguida, serão discutidos os resultados da sinterização desses pós.

4.1 CARACTERIZAÇÕES DA CASCA DO OVO

4.1.1 Análise Termogravimétrica - TGA e Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

O resultado da Análise Termogravimétrica-TGA, como mostrado na Figura 31, inicialmente apresenta uma perda de massa em torno de 400 °C a 580 °C, evidenciada tanto pela TGA (Ponto C) quanto pelos picos exotérmicos na DSC (Pico A). Essas perdas de massa

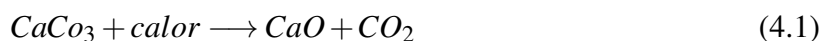
Figura 31 – Análise Termogravimétrica - TGA e Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC da casca do ovo: curva de TGA em azul; curva de DTG em vermelho e a curva de DSC em verde.



Fonte: Do autor.

podem ser justificadas pelo fato de a casca do ovo ser um resíduo com uma composição bastante variada, contendo diferentes elementos que podem passar por transformações nesse intervalo de temperaturas mencionado. A perda de massa em torno de 800 °C, coincidindo com o pico endotérmico mais proeminente na análise de Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC (Pico A), sugere a transformação do carbonato de cálcio presente na casca do ovo em óxido de cálcio,

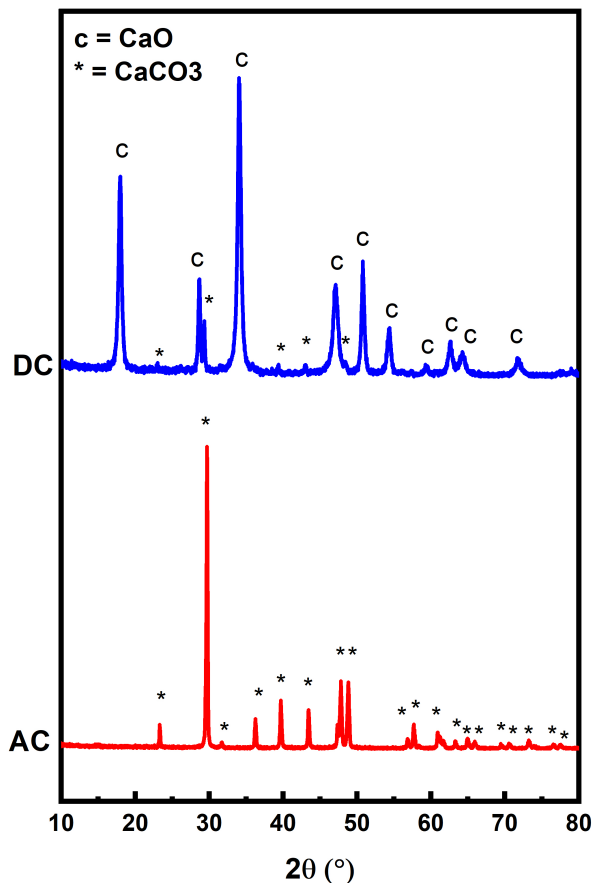
conforme indicado pela Equação 4.1 (ERVIN, 1977). Esse resultado evidencia o sucesso do processo de calcinação na conversão da calcita em óxido de cálcio. Esses resultados também estão de acordo com outros trabalhos relacionados, como mencionados por (SREE *et al.*, 2020) e (MOHADI *et al.*, 2016).



4.1.2 Difração de Raio - X da casca do ovo antes e após calcinação

Consoante a Figura 32, é possível observar que o padrão de Difração de Raio-X (DRX) da casca do ovo antes da calcinação (AC) apresenta uma única fase cristalina, referente ao CaCO_3 (cartão ICSD n° 000150). Após calcinado a uma temperatura de 950 °C (DC), o padrão de DRX mostra a presença de duas fases cristalinas: uma correspondente ao CaCO_3 (AC) e outra correspondente ao CaO (cartão ICSD n° 202222).

Figura 32 – Difratoograma das cascas do ovo antes e após calcinadas a 950 °C: (Cru) indica a casca do ovo crua e (Calcinação) indica a casca do ovo pós calcinação.



Fonte: Do autor.

Conforme evidenciado pelas análises de TGA e DSC (Figura 31), a decomposição completa do CaCO_3 ocorre em torno de 800 °C. No entanto, no padrão de DRX após a calcinação (Figura 32 DC), ainda são observados alguns picos correspondentes ao CaCO_3 , o que indica que a transformação completa da calcita, presente na casca do ovo, em CaO não ocorreu. Essa transformação exige altas temperaturas e entalpia, e é necessário que a pressão de equilíbrio do CaCO_3 seja maior do que a pressão parcial de CO_2 no sistema. Assim, a pressão parcial de CO_2 ao redor do material deve ser menor para uma descarbonatação completa e rápida. Caso contrário, a reação não acontece (KHOSA *et al.*, 2019; SILCOX; KRAMLICH; PERSHING, 1989).

Para as análises de TGA e DSC, foi utilizado um pequeno montante de 11.892 mg de pó, o que favorece as condições mencionadas acima para a descarbonatação. Entretanto, na calcinação em larga escala de 25 g de pó triturado de casca de ovo em um cadinho de 30 ml, a quantidade relativamente grande de material pode dificultar a reação devido ao CO_2 estar preso nas fendas das partículas (KHOSA *et al.*, 2019; HU; SCARONI, 1996). Esse fenômeno justifica a necessidade de utilizar temperaturas superiores às da análise de TGA e DSC para a completa transformação do CaCO_3 em CaO.

4.1.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio - X

A análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDX) identificou a presença de vários óxidos no pó da casca do ovo, tanto antes como após a calcinação a 950 °C, como mostrado na Tabela 5. É importante destacar que o aparelho utilizado na análise não é capaz de detectar o elemento carbono, dificultando mensurar o percentual exato de CaCO_3 presente na casca do ovo crua e calcinada. No entanto, a análise de difração de raios-X (DRX) (Figura 32) permitiu estimar juntamente com o EDX que a casca do ovo crua é composta por 98,3% de CaCO_3 , conforme apresentado na Tabela 5. Além do CaCO_3 , também foram encontrados óxidos de SrO , K_2O , CuO e SO_3 em ambas as amostras, porém em concentrações inferiores a 1% cada.

Após a calcinação, o óxido CaO foi encontrado em 99,3 % do material. Entretanto, é importante destacar que esse valor representa a soma do CaO e de uma pequena quantidade de CaCO_3 , como evidenciado pelo padrão de DRX (Figura 32 DC), já que não é possível distingui-los com precisão por meio dessa análise, conforme mencionado anteriormente.

Os picos correspondentes aos elementos CuO , SO_3 , SrO e K_2O não foram identificados nos padrões de DRX (Figura 32), o que pode ser explicado por sua baixa concentração,

cujos valores são menores que 1%.

Tabela 5 – Composição química da casca do ovo antes e depois da calcinação. AC - Antes da Calcinação, DC - Depois da Calcinação a 950 °C.

	<i>CaCO₃</i>	<i>CaO</i>	<i>SrO</i>	<i>K₂O</i>	<i>CuO</i>	<i>SO₃</i>
AC	98,3	0,0	0,507	0,312	0,034	0,822
DC	-	99,3	0,366	0,275	0,017	0,013

Fonte: Dados do Autor

4.2 SÍNTESE DOS SISTEMAS ZBCO, ZE E ZC.

Nesta seção, apresentaremos os resultados das caracterizações dos pós obtidos por meio da síntese por reação de combustão. No que diz respeito ao uso do COGB, foram analisados três sistemas usando os reagentes listados na Tabela 3. As amostras foram identificadas conforme a natureza do CaO empregado. Portanto, temos um sistema com CaO obtido da Casca do Ovo (ZE), outro sistema com CaO de origem comercial (ZC), e um terceiro sistema sem CaO (ZBCo), conforme detalhado na Tabela 6. É relevante destacar que os sistemas ZBCo e ZC foram pensados com o propósito de comparar o desempenho da amostra ZE, cuja composição incorpora uma fonte natural de CaO.

Tabela 6 – Sistemas investigados quanto ao uso do resíduo.

	Zn	Bi	Co	Ca	COGB
	(% mol)	(% mol)	(% mol)	(% mol)	(% mol)
ZBCO	95,25	3,0	1,75	0,0	0,0
ZC	94,25	3,0	1,75	1,0	0,0
ZE	94,25	3,0	1,75	0,0	1,0

Fonte: Dados do autor.

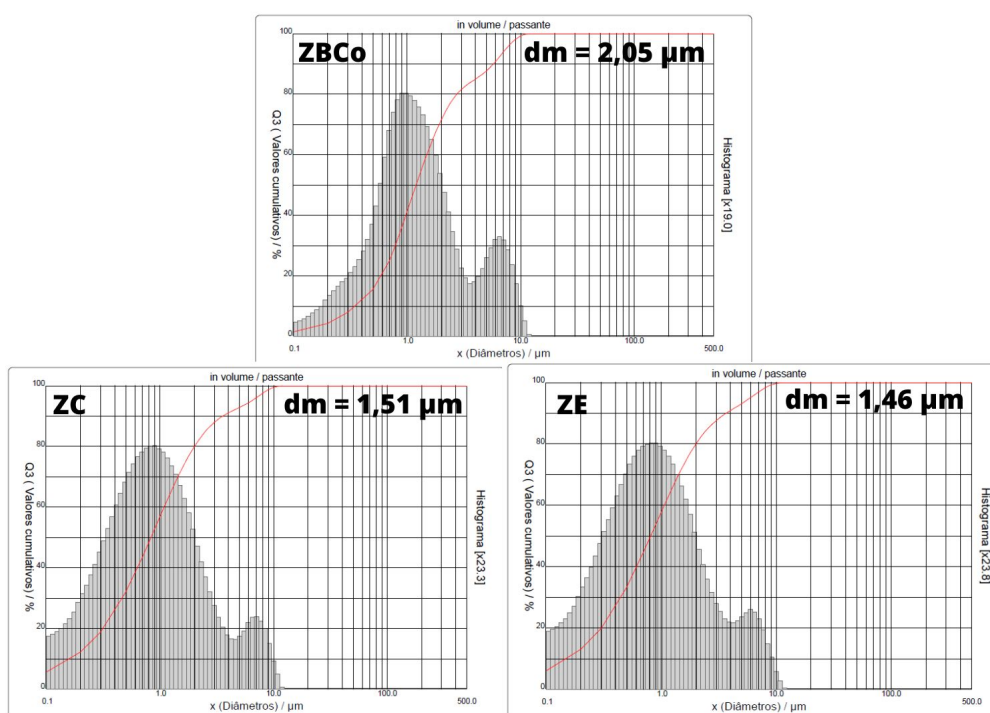
4.2.1 Granulometria dos pós da síntese dos sistemas ZBCo, ZE e ZC.

No que se refere à distribuição da população de partículas, ela é classificada conforme o número de populações presentes. Se houver apenas uma população, é denominada de distribuição monomodal; duas populações resultam em distribuição bimodal; três populações representam distribuição trimodal. Caso haja mais de três populações, a distribuição é classificada como polimodal. Com relação à estrutura granular das partículas, existem quatro classificações: simétrica, assimétrica crescente e assimétrica decrescente. Na distribuição simétrica, o número

de partículas medianas é similar ao número de partículas finas e grossas. Na distribuição assimétrica crescente, predominam as partículas grossas, seguidas por partículas medianas e finas. Já na distribuição assimétrica decrescente, predominam as partículas finas, seguidas por partículas medianas e grossas (FUNK; DINGER; JR, 1980).

A Figura 33 apresenta os histogramas da distribuição granulométrica dos sistemas ZBCo, ZE e ZC. É possível observar semelhanças nas distribuições, indicando que a adição da casca do ovo beneficiada interage de maneira similar ao nitrato de cálcio comercial.

Figura 33 – Análise granulométrica dos sistemas ZBCo, ZE e ZC.



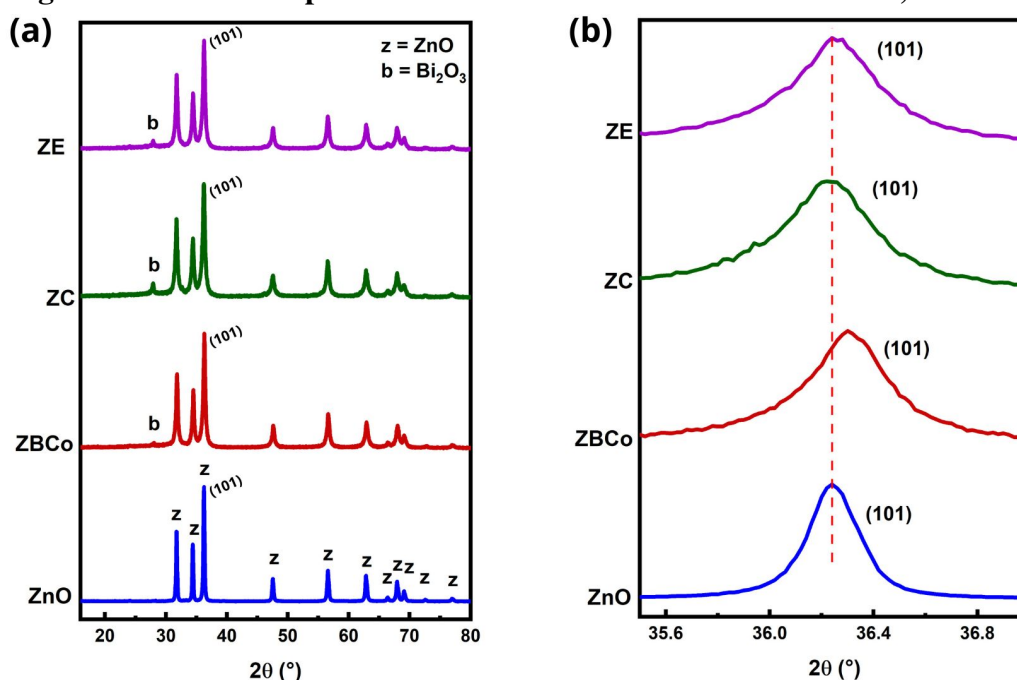
Fonte: Do autor.

É observada uma discreta diferença no padrão de distribuição de partículas na amostra ZBCo (sem CaO) em comparação com as outras amostras, indicando que o uso do nitrato de cálcio comercial e do COGB pode influenciar na distribuição granulométrica. Todos os sistemas apresentam um tipo de distribuição polimodal assimétrica decrescente, com predominância de partículas medianas seguidas de partículas grossas. O diâmetro médio (dm) das partículas nos sistemas ZE e ZC é bastante semelhante, com valores de $1,46 \mu\text{m}$ e $1,51 \mu\text{m}$, respectivamente. Em contrapartida, o sistema ZBCo exibe um diâmetro médio ligeiramente maior, de $2,05 \mu\text{m}$.

4.2.2 Difração de Raio - X dos pós de síntese dos sistemas ZBCo, ZE e ZC

Para identificar as fases presentes nas amostras ZBCo, ZE e ZC após a síntese de reação por combustão foi feita a análise de difração de raio - X, e seus resultados estão apresentados na Figura 34. Nos difratogramas de todas as amostras (Figura 34 (a)) foram identificadas fases de ZnO (ICSD: 067849) e uma fase de Bi_2O_3 (ICSD: 2374). A Figura 34

Figura 34 – DRX dos pós resultante da síntese dos sistemas ZBCo, ZE e ZC.



Fonte: Do autor.

(b) detalha o pico (101) do ZnO, mostrando um deslocamento desse pico à medida que aditivos são adicionados. Observa-se uma leve perturbação na rede cristalina do ZnO com a adição de bismuto e cobalto, visto que ocorre um deslocamento para o alto ângulo. No entanto, ao adicionar o CaO, não importando se é de origem residual ou comercial, o pico desloca-se para o baixo ângulo, retornando à posição original correspondente ao ZnO puro.

Não são identificadas fases compostas por bismuto e cálcio nas amostras ZE e ZC, conforme a literatura, pois, neste trabalho, a temperatura de calcinação não ultrapassa 500°C , o que não é suficiente para a formação de fases contendo bismuto e cálcio. A formação dessas fases foi observada em temperaturas superiores a 700°C em um estudo anterior (HEMBRAM *et al.*, 2021).

4.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E ELÉTRICA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS REFERENTE AOS SISTEMAS ZBCo, ZE E ZC.

Nesta seção serão apresentados os resultados das caracterizações provenientes das amostras sinterizadas.

Tabela 7 – Condições de sinterização dos sistemas ZBCo, ZE e ZC.

	Temp.	Taxa	Tempo
	(°C)	(°C/min)	(min)
T1	1000	5	30
T2	825	2	240
Resfriamento	50	2	10

Fonte: Dados do autor.

A Tabela 7 apresenta as condições de sinterização às quais os sistemas ZBCo, ZE e ZC foram submetidos. Nesse processo, o forno é inicialmente aquecido até atingir a temperatura T1 = 1000°C, onde permanece por 30 minutos. Posteriormente, o forno inicia um processo de resfriamento lento a uma taxa de 2°C/min até alcançar a temperatura T2 = 825°C, na qual se mantém por 240 minutos. Após esse período, o resfriamento lento continua até chegar a 50°C, momento em que a sinterização é concluída.

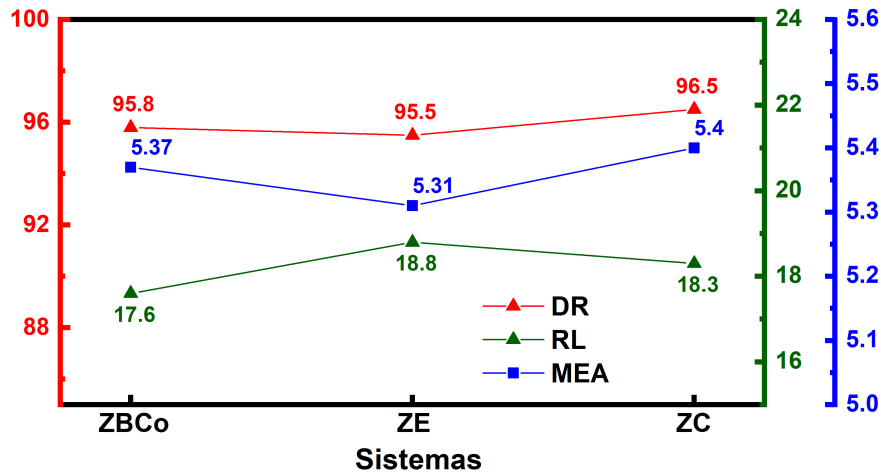
4.3.1 Propriedades tecnológicas

Após o processo de sinterização, foram calculados os valores da massa específica aparente (MEA), retração linear (RL) e densidade relativa (DR) para os sistemas ZBCo, ZE e ZC. Os resultados obtidos estão representados na Figura 35. Observa-se que todas as amostras apresentaram densidades relativa semelhantes, todas superiores a 95%, com ligeiras variações entre elas. O maior valor de densidade relativa foi obtido pelo sistema ZC (95,5%), enquanto o menor foi alcançado pelo sistema ZBCo (95,8%). Quanto à retração linear, a menor taxa foi observada no sistema ZBCo (17,6%), e a maior foi registrada no sistema ZE (18,8%).

4.3.2 Difração de Raio - X das amostras sinterizadas

Na Figura 36, são apresentados os difratogramas das amostras sinterizadas correspondentes aos sistemas ZnO puro, ZBCo, ZE e ZC. Nesses difratogramas, foi identificada uma fase correspondente ao ZnO (carta ICSD: 31052) com estrutura wurtzita hexagonal para todos

Figura 35 – Densidade relativa e retração linear das amostras ZBCo, ZE e ZC.



Fonte: Do autor.

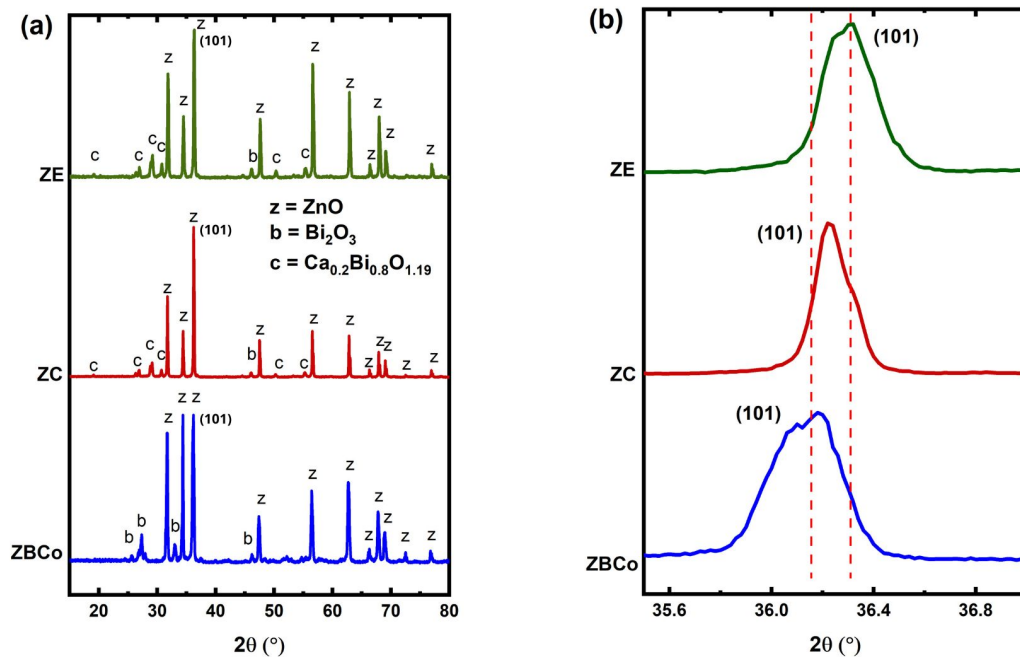
os sistemas. Além disso, foi observada uma segunda fase Bi_2O_3 (carta ICSD: 15072) no sistema ZBCo e uma segunda fase $Ca_{0,2}Bi_{0,8}O_{1,19}$ (carta ICSD: 202841) nos padrões dos sistemas ZC e ZE. A formação de soluções sólidas entre dois óxidos metálicos, conforme a regra de Hume-Rothery, requer algumas condições, como tamanhos de raio iônico semelhantes, valências compatíveis e estruturas cristalinas idênticas. No entanto, neste caso, as valências e estruturas cristalinas do cálcio e do bismuto são diferentes das do zinco. Além disso, os raios iônicos do cálcio e do bismuto também diferem significativamente do zinco. O cálcio tem um raio maior (0,106 nm) e uma estrutura cúbica de face centrada (CFC), enquanto o bismuto tem valência e estrutura diferentes. Devido a essas diferenças, tanto o cálcio quanto o bismuto têm dificuldades em formar soluções sólidas nos grãos de ZnO, resultando na segregação para os contornos de grãos e na formação de fases distintas, conforme observado nos difratogramas das amostras. No entanto, o cálcio, mesmo que em poucas quantidades, consegue adentrar na estrutura cristalina do ZnO, pois, considerando a lei de Bragg (Equação 3.2) e isolando d , obtém-se a Equação 4.2.

$$2\sin\theta = n\lambda \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}. \quad (4.2)$$

Da Equação 4.2, como $0 < \theta < \pi/2$, pode-se deduzir que quando, $a, b, c \rightarrow 0$, tem-se que $\theta \rightarrow \infty$, por outro lado, quando, $a, b, c \rightarrow \infty$, segue que $\theta \rightarrow 0$. Deste modo, isso indica que o deslocamento do pico (101) do ZnO para o alto ângulo, quando adicionado CaO residual ou comercial 36 (b), está modificando os valores dos parâmetros de rede da estrutura cristalina

do ZnO, indicando assim a presença do CaO. Com relação ao CoO, os padrões de DRX não exibem fases do mesmo, indicando uma possível formação de solução sólida na microestrutura das amostras.

Figura 36 – DRX dos pós resultante da síntese dos sistemas ZBCo, ZC e ZE.



Fonte: Do autor.

Com a adição do CaO ocorre aumento no tamanho do cristalito (D) para todas as amostras contendo CaO (ZE e ZC), que foi possivelmente ocasionado pela diminuição nas micro deformações (Tabela 36), devido à presença do Ca^{2+} na rede cristalina do ZnO (TIAN *et al.*, 2022).

Tabela 8 – Ângulo de difração (2θ), micro deformação (ϵ), FWHM (β) e tamanho de cristalito (D).

Amostras	2θ	$\epsilon (\times 10^{-4})$	β	D (nm)
ZBCo	36,193	14,13	0,341	25,61
ZC	36,2123(3)	7,8	0,188	46,45
ZE	36,297	9,49	0,229	38,15

Fonte: Dados do autor.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV e Espectroscopia por Energia Dispersiva - EDS

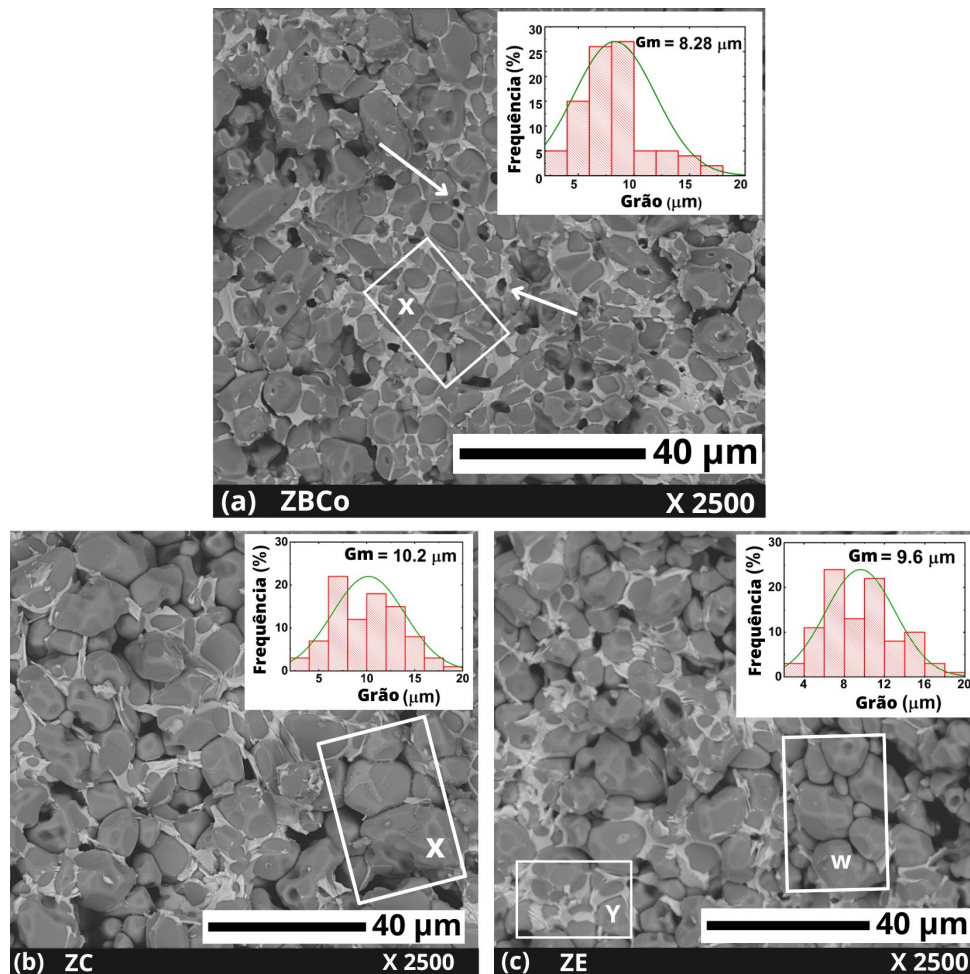
As Figuras 37 (a), (b) e (c) mostram imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos sistemas à base de ZnO preparados: (a) sem a adição de CaO, (b) com a adição de CaO e (c) com a adição de casca de ovo beneficiada (COGB). Os histogramas de distribuição de tamanho de grão, representados nas inserções dos gráficos, indicam o tamanho médio de grão (Gm) da respectiva microestrutura.

Nas imagens, é possível observar a presença de grãos de ZnO (visualizados como áreas mais escuras) cercados por uma fase líquida (áreas mais claras), que se formou durante o processo de sinterização. Essa configuração é característica de uma microestrutura varistora dopada com bismuto. Além disso, é perceptível uma pequena população de poros ao longo da microestrutura, o que pode estar relacionado às condições de sinterização. Em temperaturas mais baixas, em torno de 1000 °C, a fase líquida é induzida a preencher poros e vazios entre os grãos consolidados devido ao aumento da força capilar. Esse fenômeno contribui para a formação da microestrutura observada nas imagens.

Por outro lado, a força capilar diminui em temperaturas mais elevadas e com menor porosidade, quando o efeito da gravidade governa o fluxo da fase líquida. Esse fenômeno cria pequenos vazios nas regiões da fase líquida (indicados pelas setas na Figura 37(a)), observados principalmente no material sinterizado sem CaO, conforme ilustrado na Figura 37(a). Outra possibilidade para essa ocorrência, mencionada por (TIAN *et al.*, 2022), é que durante a sinterização das amostras, as fases geradas pelo CaO reagem com a umidade, resultando nos poros mostrados na Figura 37.

Outro ponto relevante a ser analisado são as características em relação ao tamanho de grão e à fase segregada ao redor dos grãos. Em primeiro lugar, ao comparar diferentes materiais, o sistema ZBCo (sem CaO) apresenta um tamanho médio de grão menor em relação aos materiais com CaO (ZE e ZC). Contrariando a tendência observada na literatura, a adição de CaO não resultou em uma diminuição geral do tamanho de grão (WANG *et al.*, 2020; HEMBRAM *et al.*, 2020). Na verdade, a obstrução do crescimento do grão é sugerida com base no provável efeito de bloqueio no crescimento da fase líquida que envolve os grãos de ZnO durante a sinterização (HEMBRAM *et al.*, 2021). No decorrer deste estudo, as temperaturas de sinterização não ultrapassaram 1000 °C (conforme Tabela 7), e a formação da fase líquida foi bem-sucedida em todas as composições. No entanto, é importante mencionar algumas ressalvas quanto à

Figura 37 – MEV e histograma de distribuição dos grãos das amostras (a) ZbCo,(b) ZC (c) ZE.



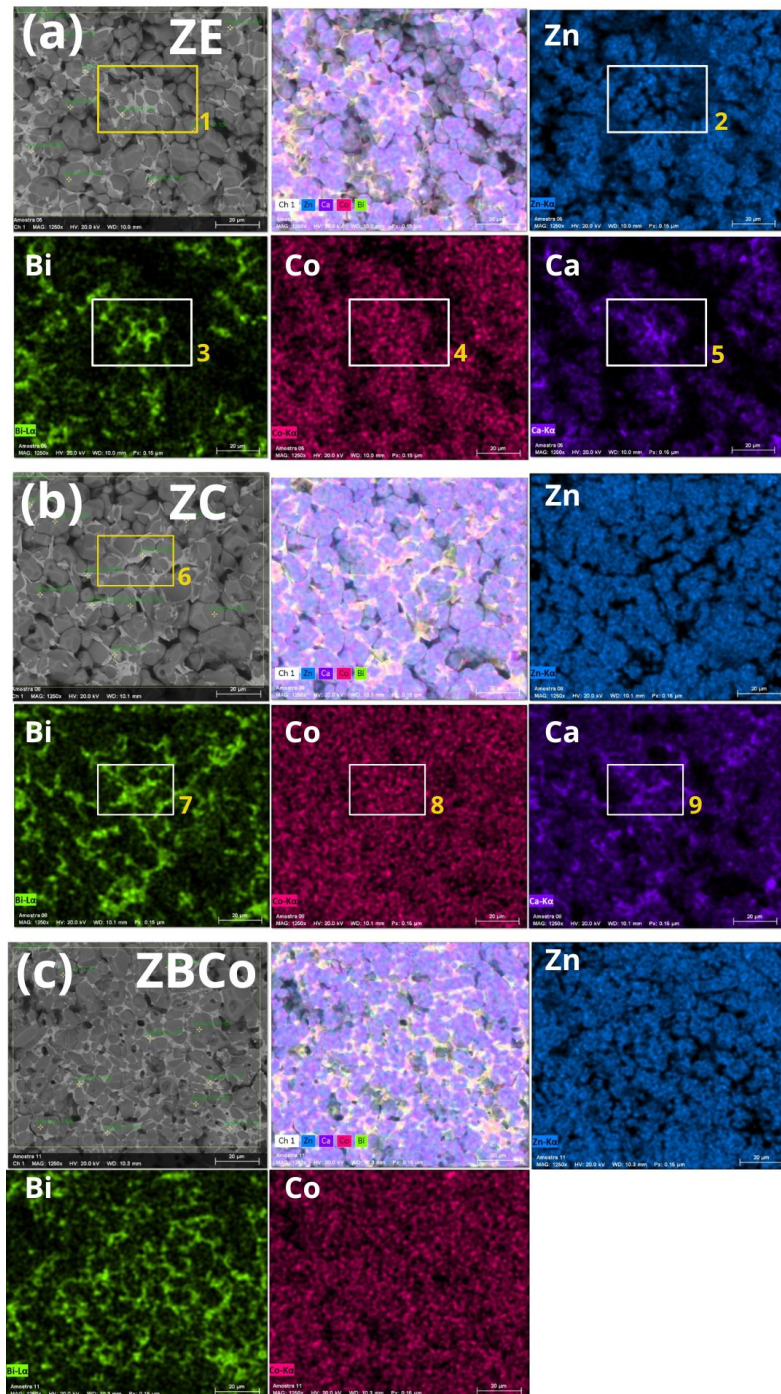
Fonte: Do autor.

distribuição da fase líquida nas junções entre grãos. Como ilustrado na Figura 37 (a), no caso do sistema ZbCo (sem CaO), os grãos estão praticamente completamente cobertos pela fase líquida (indicada pela estrutura mais clara). Por outro lado, nos sistemas com adição de CaO (ZE e ZC), conforme representado nas Figuras 37 (b) e (c), a fase líquida permanece apenas em regiões pontuais, sugerindo que a penetração mais extensa foi dificultada durante a sinterização. As explicações para esse comportamento são baseadas na baixa força capilar, combinada com a alta viscosidade da fase líquida.

Os histogramas inseridos exibem o tamanho médio de grão (Gm) e a frequência para todos os sistemas estudados. Para o sistema ZbCo, o Gm é de 8,3 μm, enquanto os materiais com CaO apresentam Gm entre 10,2 μm e 9,6 μm para os sistemas ZC e ZE, respectivamente. O tamanho médio de grão é ligeiramente maior nas regiões sem fase líquida congelada (Figura 37, regiões W e Z) e menor nas regiões secundárias ricas em fase (Figura 37, regiões X e Y),

onde o efeito de bloqueio no crescimento de grão provavelmente é mais evidente.

Figura 38 – Análise de EDS referente aos sistemas ZBCo, ZE e ZC.



Fonte: Do autor.

A Figura 38 apresenta imagens MEV/EDS dos sistemas ZE, ZC e ZBCo. As distribuições de cátions Zn e Co mostram uma homogeneidade global, mesmo com pequenas flutuações locais de brilho, indicando variações de concentração desses cátions. As distribuições das fases compostas por bismuto e cálcio aparecem de maneira heterogênea em relação aos

grãos de ZnO, exibindo tonalidade mais clara nas regiões dos contornos de grãos. De fato, apenas as espécies de Co^{2+} (raio iônico 0,082 nm) satisfazem os requisitos de tamanho para ocupar posições de substituição em relação ao Zn^{2+} (raio iônico 0,083 nm), ou até mesmo posições intersticiais na rede do ZnO, dependendo da concentração (CHANDA *et al.*, 2017). Consequentemente, espécies catiônicas menos estáveis na rede hospedeira são expelidas para as regiões dos contornos de grãos, formando as fases segregadas complexas.

Detalhando a Figura 38 (a) e (b), as regiões 1 e 6 foram marcadas, focando os grãos de ZnO identificados pela análise de EDS, observados na região 2. Neste caso, esses grãos estão circundados por uma fase mais clara, identificada como uma fase rica em bismuto (regiões 3 e 7). Nas regiões 5 e 9, nota-se que o cálcio está localizado nos contornos de grãos, juntamente com o bismuto. O cobalto é distribuído de maneira homogênea por toda a região da microestrutura (regiões 4 e 8). Esse comportamento é observado também em sistemas com matrizes diferentes de ZnO (NAHM, 2006).

4.3.4 Caracterização elétrica

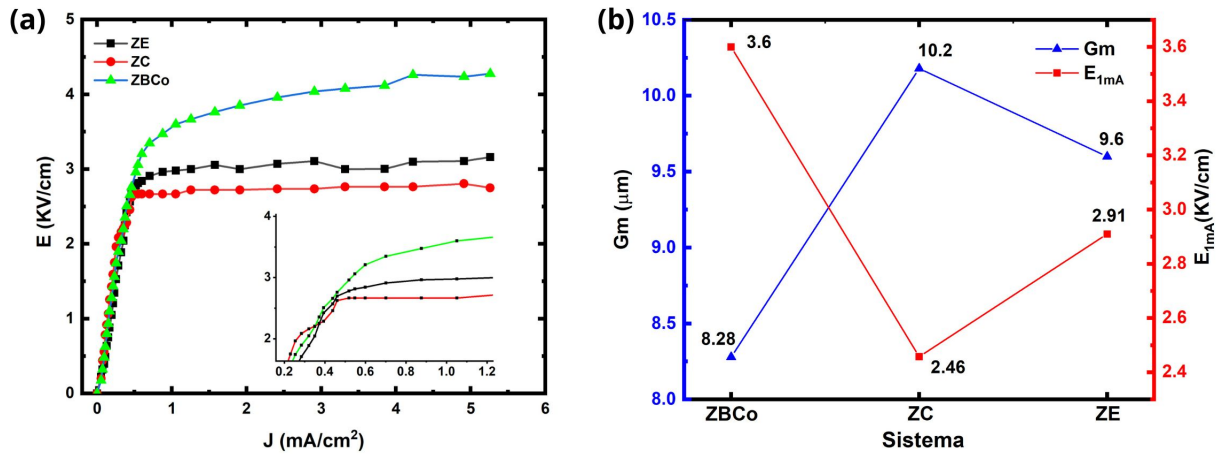
A comparação das curvas que relacionam campo elétrico e densidade de corrente é mostrada na Figura 39 (a) para os sistemas ZBCo, ZC e ZE. Observa-se que a adição de CaO de fonte residual e comercial (ZE e ZC, respectivamente) resultou em uma redução no campo de ruptura, efeito perceptível pela diminuição na altura das curvas referentes a ZE e ZC na Figura 39 (a). As regiões nas curvas estão bem definidas, permitindo a identificação da região linear, a região de pré-ruptura (ampliada na inserção) e a região de pós-ruptura, caracterizando-as como curvas características de um varistor.

O tamanho do grão está relacionado ao valor do campo de ruptura (PILLAI *et al.*, 2013; DURAN *et al.*, 2002; LIN *et al.*, 1999). De fato, conforme a Equação 4.3, Gm e o número de barreiras (n) são inversamente proporcionais, e n , por sua vez, é diretamente proporcional a E_{1mA} . Portanto, com o aumento de Gm , o número de barreiras de potencial é reduzido, resultando na diminuição do campo de ruptura (E_{1mA}) (SHEN *et al.*, 2018b; BUCHANAN, 1986; PIANARO *et al.*, 1997).

$$E_{1mA} = n \cdot V_b = h \cdot V_b \cdot (Gm)^{-1} \quad (4.3)$$

Os valores dos campos de ruptura podem ser vistos na Figura 39 (b) em comparação com o tamanho médio do grão. O campo de ruptura mais baixo foi obtido pelo sistema ZC (2,46

Figura 39 – Relativo aos sistemas ZBCo, ZC e ZE: (a) Comparação das curvas $E \times J$ (b) Grão médio x Campo de ruptura.



Fonte: Do autor.

kV/cm), cujo tamanho de grão alcançado foi de 10,2 μm, enquanto o maior valor para o campo de ruptura foi alcançado pelo sistema ZBCo (3,6 kV/cm), acompanhado de um tamanho de grão de 8,28 μm, conforme mostrado na Figura 39 (b).

Ao ampliar a região entre as regiões linear e de ruptura, é possível notar que as curvas referentes aos sistemas ZE e ZC são mais acentuadas em comparação com a curva do sistema ZBCo, como ilustrado na Figura 39 (a). Isso indica que os coeficientes não lineares (α) dos sistemas ZE e ZC são maiores do que o valor de α alcançado pelo sistema ZBCo. De fato, o sistema ZBCo obteve $\alpha = 6,8$, enquanto os sistemas ZE e ZC obtiveram $\alpha = 15$, representando um aumento de aproximadamente 120%.

A Figura 40 (a) apresenta os valores da corrente de fuga (I_L) em comparação com os valores do coeficiente não linear α para os sistemas estudados. Observa-se que a corrente de fuga do sistema ZBCo diminuiu de 0,24 mA para 0,164 mA e 0,05 mA para os materiais ZC e ZE, respectivamente. A presença de fases $Ca_{0.17}Bi_{0.8}O_{1.14}$ nos contornos de grão, evidenciada pela análise de DRX, pode aumentar a resistência nos contornos de grãos, diminuindo a corrente de fuga (CHENG *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2020).

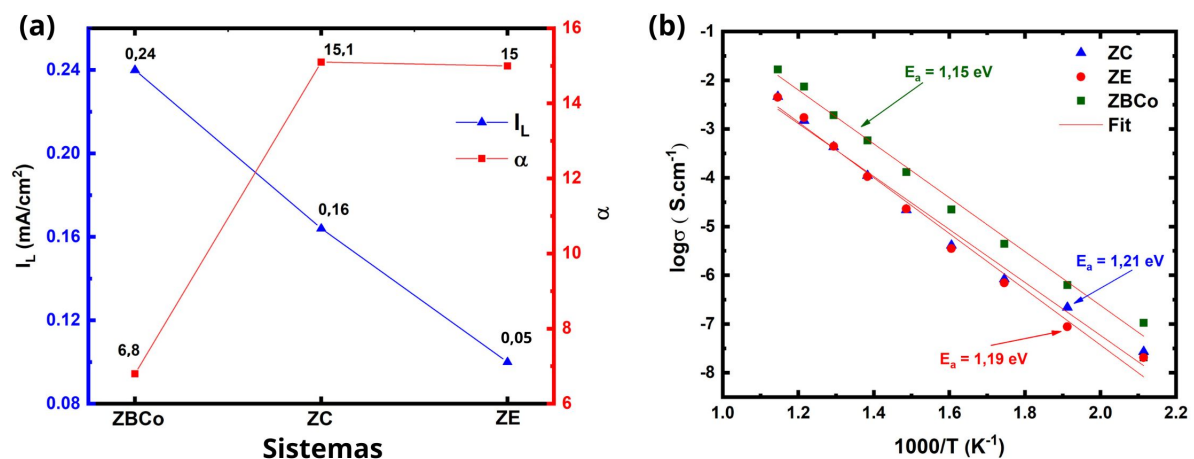
Ao observar a tendência dos valores de α e I_L , nota-se uma relação entre eles, pois à medida que α aumenta, o valor de I_L diminui. Essa conexão foi observada em outros trabalhos (LONG *et al.*, 2010; HEMBRAM *et al.*, 2020). No entanto, essa não é uma tendência que pode ser generalizada, pois nem sempre ocorre. Ao analisar detalhadamente essa correlação entre

a corrente de fuga e o coeficiente não linear, considerando seus valores em diversos estudos listados na Tabela 9, é possível obter uma melhor compreensão. A tabela apresenta uma lista de estudos com seus respectivos valores comparativos. Percebe-se que, nos estudos de (WANG *et al.*, 2020), (NIU *et al.*, 2021) e (LIN *et al.*, 2020), os valores de α e a relação J_L/I_L são inversamente proporcionais. No entanto, como mencionado anteriormente, essa tendência nem sempre se verifica. Isso pode ser observado no estudo de (LI *et al.*, 2021a), no qual, à medida que α diminui de 59,8 para 37,4, I_L diminui de 1,6 μA para 0,1 μA , respectivamente. Uma situação semelhante ocorre no estudo de (CHENG *et al.*, 2020), no qual α aumenta de 56 para 58, e suas respectivas correntes de fuga, I_L , também aumentam de 2,3 μA para 2,7 μA .

Chama a atenção um caso interessante em (CUI *et al.*, 2020a), no qual duas amostras obtêm praticamente o mesmo valor de α , sendo um 6,2 e o outro 6,7. No entanto, suas correntes de fuga, I_L , são 129,2 μA e 13,08 μA , respectivamente. Uma situação semelhante é observada em (BERNIK *et al.*, 2008), onde duas amostras têm valores de α de 32 e 29, mas apresentam discrepantes valores de I_L , 79 μA e 120 μA , respectivamente.

Diante disso, percebe-se a existência de vários fatores que podem influenciá-los direta ou indiretamente, como a resistividade nos grãos e nos contornos de grãos, bem como a natureza dos aditivos que influenciam a densidade de portadores de carga (MENG *et al.*, 2017b).

Figura 40 – Relativo aos sistemas ZBCo, ZC e ZE: (a) corrente de fuga - α (b) Energia de ativação.



Fonte: Do autor.

O mecanismo de condução no contorno de grão pode ser expressa pela Equação 4.4

Tabela 9 – Comparação entre I_L (μA) ou J_L ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) e α entre diversos trabalhos na literatura.

Bernik et al., 2008	α	46	60	46	53	38	50	32	44	29	35
	J_L	10	5	4	2	10	6	79	8	120	20
Hembram et al., 2020	α	95	65	49	50	42	-	-	-	-	-
	J_L	1,1	48	87	171	170	-	-	-	-	-
Wang et al., 2020	α	44	52	74	82	96	86	-	-	-	-
	J_L	4,18	2,07	1,25	0,36	0,11	0,25	-	-	-	-
Lin et al., 2020	α	19	27	43	31	-	-	-	-	-	-
	J_L	0,72	0,32	0,15	0,28	-	-	-	-	-	-
Ruan et al., 2020	α	37,3	46,7	35,6	38,9	-	-	-	-	-	-
	J_L	3	0,3	2	2	-	-	-	-	-	-
Cui et al., 2020	α	6,2	13,7	6,7	39,5	-	-	-	-	-	-
	J_L	129,2	31,6	13,08	2,64	-	-	-	-	-	-
cheng et al., 2020	α	52	56	57	58	-	-	-	-	-	-
	J_L	2,5	2,3	2,6	2,7	-	-	-	-	-	-
Li et al., 2021	α	59,8	37,4	18,1	35	16,3	8,8	-	-	-	-
	J_L	1,6	0,1	2,4	0,1	4,6	14	-	-	-	-
Niu et al., 2021	α	27	38	42	34	39	-	-	-	-	-
	J_L	12,5	9,87	8,05	11,5	5,29	-	-	-	-	-
Zheng et al., 2022	α	29	25	28	28	26	30	32	31	-	-
	J_L	1,7	3,7	3,7	0,8	10,4	1,2	1,0	0,3	-	-
Zhao et al., 2022	α	64	72	76	81	76	73	-	-	-	-
	J_L	0,42	0,1	0,07	0,06	0,06	0,08	-	-	-	-

Fonte: (HEMBRAM *et al.*, 2020), (BERNIK *et al.*, 2008), (WANG *et al.*, 2020), (ZHENG; SATO; YOSHIKADO, 2022), (ZHAO *et al.*, 2022), (NIU *et al.*, 2021), (LI *et al.*, 2021a), (RUAN *et al.*, 2020), (CHENG *et al.*, 2020), (LIN *et al.*, 2020), (CUI *et al.*, 2020a) .

de Arrhenius,

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{(-E_a/kT)}. \quad (4.4)$$

Em que E_a é a energia de ativação para a condução no contorno do grão, σ_0 é o fator pré-exponencial, T a temperatura absoluta, $e = 2,718$ o número aproximado de Neper e k a constante de Boltzmann. A Equação 4.4 pode ser escrita conforme a Equação 4.5,

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \left(\frac{1}{e}\right)^{(E_a/kT)}. \quad (4.5)$$

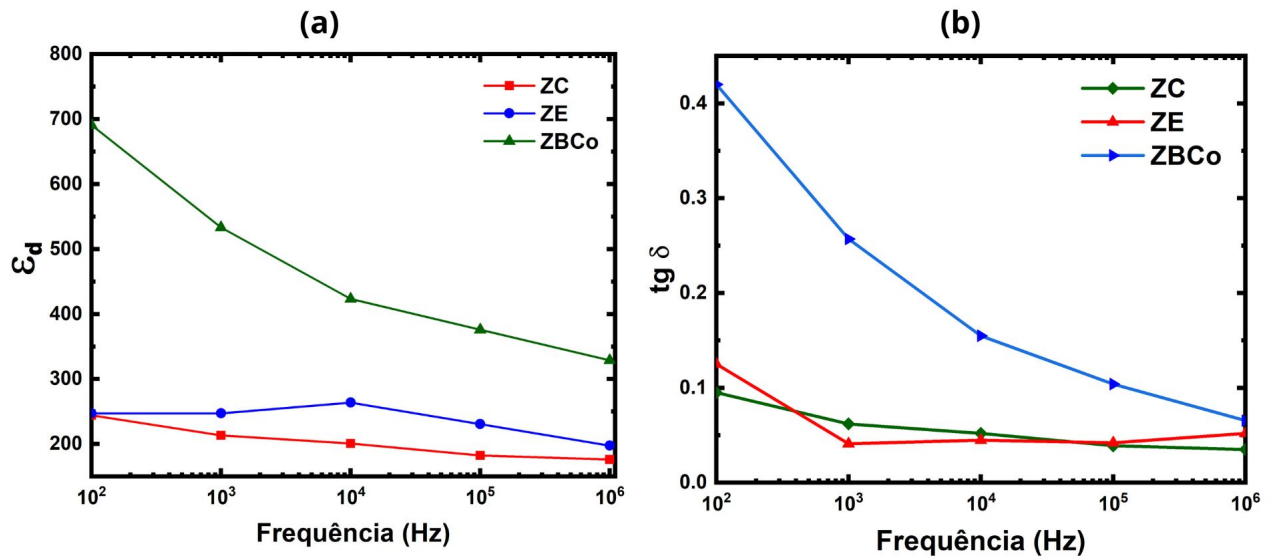
Na Equação 4.5, σ é função da variável E_a , nota-se que a mesma é uma função exponencial decrescente, assim, a medida que $E_a \rightarrow +\infty$, tem-se que $\sigma \rightarrow 0$, por outro lado, se $E_a \rightarrow -\infty$, tem-se que $\sigma \rightarrow +\infty$. Em outros termos, se a energia de ativação aumentar, a condutividade tende a diminuir, ou de maneira análoga, se E_a diminuir, a condutividade tende a aumentar. É possível linearizar a Equação 4.4 aplicando o logaritmo neperiano obtendo assim a

equação 4.6, usada na Figura 40 (b) para investigar a condutividade nos contornos de grão.

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - (E_a/kT). \quad (4.6)$$

A Figura 40 (b) apresenta os valores do logaritmo natural da condutividade em função da temperatura ($1000/T$) para os sistemas estudados. Com a adição de CaO residual (ZE) e comercial (ZC), houve um pequeno aumento na energia de ativação, passando de 1,15 eV (ZBCo) para 1,21 eV no sistema ZC e 1,19 eV no sistema ZE. As análises de DRX (Figura 36 (a)) e EDS (Figura 38) indicam a presença da fase $Ca_{0,17}Bi_{0,8}O_{1,14}$ nos contornos de grãos dos sistemas ZE e ZC, aumentando a barreira nessa região. Assim, o aumento da barreira resulta em uma diminuição na condutividade, levando ao aumento na energia de ativação para essas amostras (HEMBRAM *et al.*, 2020).

Figura 41 – Relativo aos sistemas ZBCo, ZC e ZE: (a) Constante dielétrica (b) tangente de perda



Fonte: Do autor.

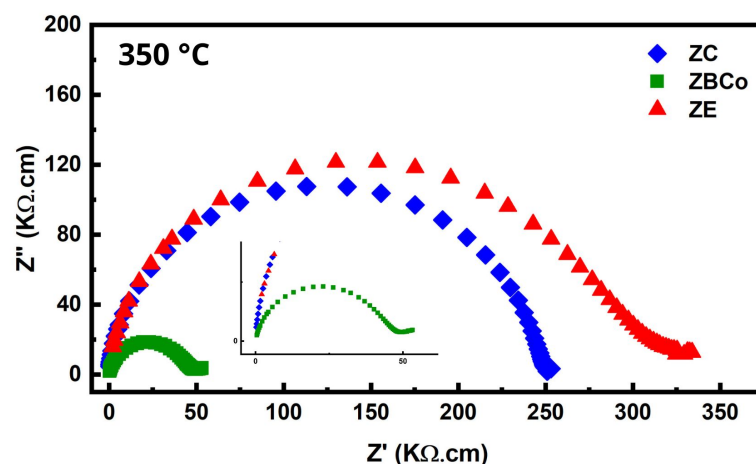
As propriedades dielétricas estão mostradas na Figura 41. É bem aceito que a constante dielétrica depende de vários fatores, tais como o tamanho médio do grão, a largura da camada de depleção e as condições de sinterização (BAI *et al.*, 2017). Os grãos de ZnO são mais condutores em comparação com os contornos de grãos de alta resistividade. Isso leva ao acúmulo de carga local no interior dos grãos de ZnO, resultando em polarização de carga espacial (CUI *et al.*, 2020b).

Em geral, todas as amostras têm a constante dielétrica seguindo a tendência de diminuir com o aumento da frequência (Figura 41 (a)). Em baixas frequências, todos os tipos de polarização, incluindo polarização iônica, eletrônica, dipolar, interfacial e a carga espacial principal, seguem bem a variação do campo elétrico aplicado. Enquanto em altas frequências, as cargas espaciais não podem seguir a frequência do campo, resultando em menor contribuição para ϵ , conseqüentemente ocorrendo sua diminuição (RAHMAN; CHOWDHURY; KHAN, 2017; MIAH; HOSSAIN, 2016).

Para o sistema ZBCo, os valores da constante dielétrica diminuem de forma mais acentuada com o aumento da frequência, conforme mostrado na Figura 41 (a), o que é causado pela diminuição dos portadores de condução devido à polarização dos dielétricos (BAI *et al.*, 2017; NAHM, 2013). O mesmo não ocorre para os sistemas dopados com CaO (ZE e ZC), pois se nota pouca alteração nos valores da constante dielétrica com o aumento da frequência. Isso nos leva a inferir que a constante dielétrica não é tão influenciada pela variação da frequência nessas amostras.

Com relação à tangente de perda, em alta frequência todos os sistemas obtiveram praticamente os mesmos valores. No entanto, em baixa frequência, houve uma redução com a adição de CaO. Esse efeito pode ser explicado pela baixa corrente de fuga (I_L) apresentada pelas amostras ZE e ZC em comparação com ZBCo (ver Tabela 17). Isso ocorre porque a tangente de perda em baixa frequência é composta principalmente de perda de calor joule devido à corrente de fuga e perda de calor por fricção devido à rotação de dipolos elétricos (CHEN *et al.*, 2014).

Figura 42 – Plot de Nyquist dos sistemas ZBCo, ZE e ZC.

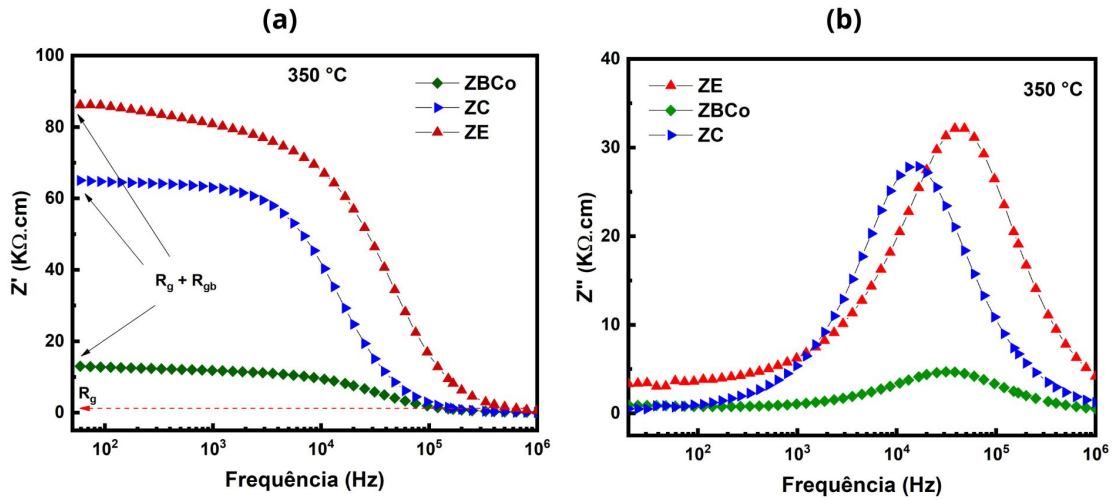


Fonte: Do autor.

A análise de impedância foi realizada para investigar os efeitos da adição de CaO

obtido a partir da casca de ovo beneficiada na microestrutura do varistor, ou seja, seu efeito nos contornos de grão.

Figura 43 – Plot de Bode



Fonte: Do autor.

Na Figura 42, tem-se o plot de Nyquist normalizado para os sistemas estudados referente à temperatura de 350 °C, sendo a que apresentou um arco completo na análise de espectroscopia de impedância. Os gráficos apresentam um único arco em que os valores em alta frequência são a resistência para o interior do grão, denotado por R_g e os valores em baixa frequência são a resistência ($R_g + R_{gb}$), com R_{gb} representando a resistência no contorno de grão, conforme discutido na seção 3.6.4 (Figura 30) e visto nas inserções do plot de Bode da Figura 43.

A fina camada que envolve os grãos de ZnO durante a sinterização, formada, em geral, pelos aditivos adicionados à composição, possui natureza resistiva, uma vez que é desorganizada no sentido atômico, deixando-a sem cristalinidade. Isso contribui diretamente para as características não lineares do varistor (MASTEGHIN; ORLANDI, 2016). No entanto, essa configuração (grão-contorno de grão-grão) atua como micro capacitores devido à natureza dielétrica dos contornos de grãos e à boa condução na interface do grão de ZnO, ou seja, nas regiões internas dos grãos de ZnO, porém próximas aos contornos de grãos (BAUERLE, 1969).

Os valores de capacitância e resistividade nos contornos de grãos podem ser vistos na Tabela 10. Observa-se que com a adição de CaO houve um aumento na resistividade de 44,5 $K\Omega.cm$ (amostra ZBCo) para 227,9 $K\Omega.cm$ (amostra ZC) e 272,8 $K\Omega.cm$ (amostra ZE). Esse

resultado indica que o CaO segregado nos contornos de grãos teve ação de limitar o movimento das cargas livres, proporcionando um aumento na barreira e melhorando a estabilidade das amostras (CHENG *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2020). O aumento na resistividade no contorno de grão está relacionado com a redução na corrente de fuga dos sistemas ZE e ZC, assim como o aumento nos valores dos coeficientes não lineares das respectivas amostras, constantes na Tabela 11 (CHEN *et al.*, 2015; CAI *et al.*, 2007; FU *et al.*, 2019). Os valores de resistividade no interior do grão (R_g) não foram relatados aqui, pois eles eram muito menores que $(R_g + R_{gb})$. Portanto, os dados obtidos foram muito imprecisos e, portanto, desconsiderados.

É da própria natureza dos capacitores armazenar carga elétrica quando submetidos a um campo elétrico. Quanto maior a capacitância, maior é a sua capacidade de armazenar carga (RESENDE, 2014). Também é inerente à microestrutura dos varistores formar micro capacitores nas regiões dos contornos de grãos, devido à camada de depleção formada nessas regiões (REZENDE, 2004). No entanto, esse efeito é indesejado, pois pode afetar o desempenho do varistor, gerando as chamadas *tensões residuais* após a aplicação de um campo elétrico. Nesse

Tabela 10 – Valores de resistividade (R_{gb}) e capacitância (C_{gb}) nos contornos de grãos e CEP1T à 350 °C para os sistemas ZBCo, ZE e ZC.

Sistemas	R_{gb} (K Ω .cm)	C_{gb} (pF)	CPE1P
ZBCo	44,5	1650	0,89
ZC	227,9	255	0,94
ZE	272,8	99,6	0,94
Hembram et al. 2021 (200 °C)	325	136	-

Fonte: Dados do autor.

contexto, é de interesse obter varistores em que esse efeito capacitivo seja diminuído, usando técnicas de dopagem, síntese e sinterização. Os valores de capacitância referentes aos contornos de grãos são mostrados na Tabela 10. Com a adição de CaO, as capacitâncias observadas foram de 99,6 pF e 255 pF para os sistemas ZE e ZC, respectivamente. Observa-se que houve uma diminuição em relação ao sistema ZBCo, cuja capacitância obtida foi de 1650 pF. O sistema que obteve melhor resultado foi o dopado com CaO obtido da casca de ovo (ZE), alcançando um menor efeito capacitivo. Para fins de comparação, têm-se valores de R_{gb} e C_{gb} obtidos por (HEMBRAM *et al.*, 2021) com composições semelhantes às do presente estudo. Observa-se que os valores obtidos pelo mesmo são ligeiramente maiores. No entanto, uma explicação para isso é que com o aumento da temperatura até certo ponto, a mobilidade das cargas tende a aumentar (REZENDE, 2004), levando a uma diminuição da resistência nos contornos de grãos.

Tabela 11 – Resumo das propriedades elétricas dos sistemas ZBCo, ZE e ZC.

Sistemas	E_{1mA} (V/cm)	i_L (mA)	Gm (μm)	α	Vb (KV/cm)	E_a (eV)
ZBCo	3,60	0,24	8,28	6.8	2,98	1,15
ZC	2,46	0,16	10,2	15.1	2,60	1,21
ZE	2,91	0,05	9,6	15.0	2,80	1,19
Hembram et al. 2021	12,88	-	1,54	12	-	0,61

Fonte: Dados do autor.

O resumo geral das propriedades elétricas dos sistemas estudados é mostrado na Tabela 11, na qual são comparados os valores das caracterizações elétricas, o tamanho médio dos grãos e a energia de ativação. Também são apresentados, para fins de comparação, alguns dados do estudo realizado por (HEMBRAM *et al.*, 2021), em que sua metodologia utilizou composições semelhantes às usadas no presente trabalho. No estudo deles, foram investigados os efeitos do CaO comercial na microestrutura e nas propriedades elétricas do varistor de ZnO, embora com um método de síntese diferente. Em geral, tanto os resultados de impedância (Tabela 10) quanto os resultados elétricos são bem semelhantes aos obtidos aqui. No entanto, o presente trabalho obteve alguns resultados significativamente melhores. Por exemplo, conseguimos um coeficiente não linear ($\alpha = 15$), enquanto no estudo anterior foi obtido $\alpha = 12$. Da mesma forma, o campo de ruptura foi de 2,91 KV/cm (sistema ZE) e 2,46 KV/cm (sistema ZC), em comparação com 12,88 KV/cm do estudo anterior. Essas discrepâncias são consistentes, pois o tamanho médio do grão obtido em nosso estudo foi de 9,6 μm e 10,2 μm para os sistemas ZE e ZC, respectivamente, em contraste com 1,54 μm no estudo anterior.

5 ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DO COGB

O CaO comercial, conforme evidenciado na literatura, é benéfico às propriedades elétricas do varistor, mesmo em composições sem a presença de antimônio. Por outro lado, a casca de ovo beneficiada (COGB), resíduo precursor do CaO, mostrou-se uma solução viável para a substituição do CaO comercial, também apresentando propriedades varistoras positivas. Utilizou-se o COGB como aditivo na composição de um varistor à base de ZnO, e o estudo focou na composição com um percentual molar de 1,0%. No entanto, é importante observar que variações na concentração do COGB na matriz de ZnO, em conjunto com concentrações fixas de CoO e Bi_2O_3 , podem causar efeitos nas propriedades elétricas. Assim, com base nas variações da concentração do COGB nas amostras, este capítulo foi dividido em duas seções: uma para as análises relacionadas ao pó resultante da síntese, denominada **Caracterização dos pós de síntese**; e outra para os resultados das análises microestruturais e das caracterizações elétricas, denominada **Caracterização Microestrutural e Elétrica das Amostras Sinterizadas referente a variação da concentração do COGB**.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE SÍNTESE

Para investigar o efeito da variação na concentração do COGB, as amostras foram compostas por ZnO, usado como matriz, CoO e Bi_2O_3 como aditivos, com suas concentrações fixas. O COGB foi adicionado em concentrações variando de 0,00% mol até 2,50% mol, sendo rotuladas de acordo com sua composição. Os rótulos utilizados foram: S0, S0.5, S1.0, S1.5, S2.0 e S2.5, correspondendo aos sistemas dopados com 0,00% mol, 0,50% mol, 1,00% mol, 1,50% mol, 2,00% mol e 2,50% mol de COGB, conforme detalhado na Tabela 12. Para analisar as características dos pós resultantes da síntese, foram realizadas análises de distribuição granulométrica das partículas e difração de raio-X.

5.1.1 Granulometria dos pós resultante da síntese referente à variação da concentração do COGB

A distribuição granulométrica das partículas, referente aos pós obtidos da síntese e correspondentes aos sistemas investigados (Tabela 12), é mostrada na Figura 44. Como pode ser observado, todos os sistemas possuem o mesmo tipo de distribuição, caracterizada como bimodal decrescente assimétrica. As inserções mostram o diâmetro médio (dm) das partículas e

Tabela 12 – Sistemas investigados quanto a variação da concentração do COGB na microestrutura do varistor.

	Zn	Bi	Co	COGB
Sistema	(% mol)	(% mol)	(% mol)	(% mol)
S0	95,25	3,0	1,75	0,00
S0.5	94,75	3,0	1,75	0,50
S1.0	94,25	3,0	1,75	1,00
S1.5	93,75	3,0	1,75	1,50
S2.0	93,25	3,0	1,75	2,00
S2,5	92,75	3,0	1,75	2,50

Fonte: Dados do autor.

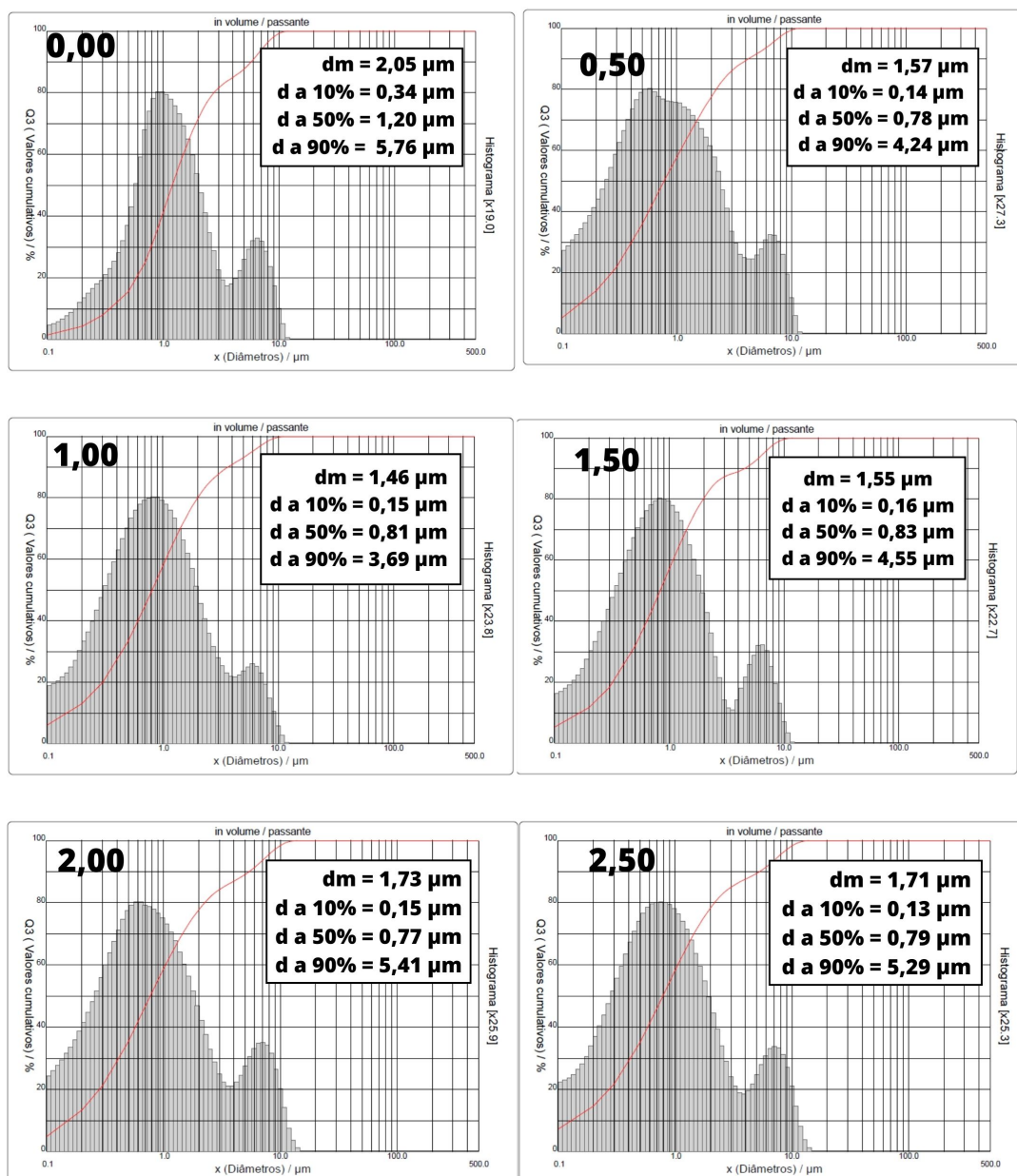
o diâmetro (d) com percentual cumulativo das populações, incluindo o diâmetro a 10%, a 50% e o diâmetro a 90%. O menor dm obtido foi de 1,46 μm para a amostra S1.0, enquanto o maior foi de 2,05 μm , alcançado pela amostra S0.

Devido à própria natureza da distribuição, todos os sistemas apresentam predominância de partículas médias. Considerando o valor cumulativo de d a 50%, a amostra com concentração de 0,00% apresentou tamanho de partícula igual a 1,20 μm , e as demais amostras apresentaram partículas ainda menores, inferiores a 0,83 μm . Por outro lado, considerando o diâmetro das partículas a 90%, ambas alcançaram tamanhos entre 3,69 μm e 5,76 μm , correspondendo às populações com maior tamanho de partícula nas distribuições granulométricas. É bem conhecido que quanto maior o número de populações, mais efetivo é o empacotamento (FUNK; DINGER; JR, 1980), o que pode favorecer a densificação das amostras durante a sinterização.

5.1.2 Difração de Raio - X dos pós de síntese correspondente a variação da composição do COGB

Após a síntese, as amostras foram submetidas à análise de Difratoograma de raio - X para identificação das fases presentes, e os resultados estão apresentados na Figura 45. As únicas fases identificadas em todas as concentrações foram ZnO (ICSD: 067849) e Bi_2O_3 (ICSD: 2374). Não foram observados picos correspondentes à fase CaO nas amostras dopadas com COGB devido à baixa temperatura (inferior a 500 °C) durante o processo de síntese, que não foi suficiente para a formação da fase CaO. Essa formação da fase CaO foi observada em outros trabalhos para temperaturas a partir de 700°C (HEMBRAM *et al.*, 2021). O pico correspondente à fase Bi_2O_3 sofre pequena variação de intensidade à medida que a concentração de COGB é variada, com maior intensidade na amostra S1.0. No entanto, esse pico diminui consideravelmente a

Figura 44 – Análise granulométrica dos pós de síntese correspondente aos sistemas x = 0,00; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 2,50.

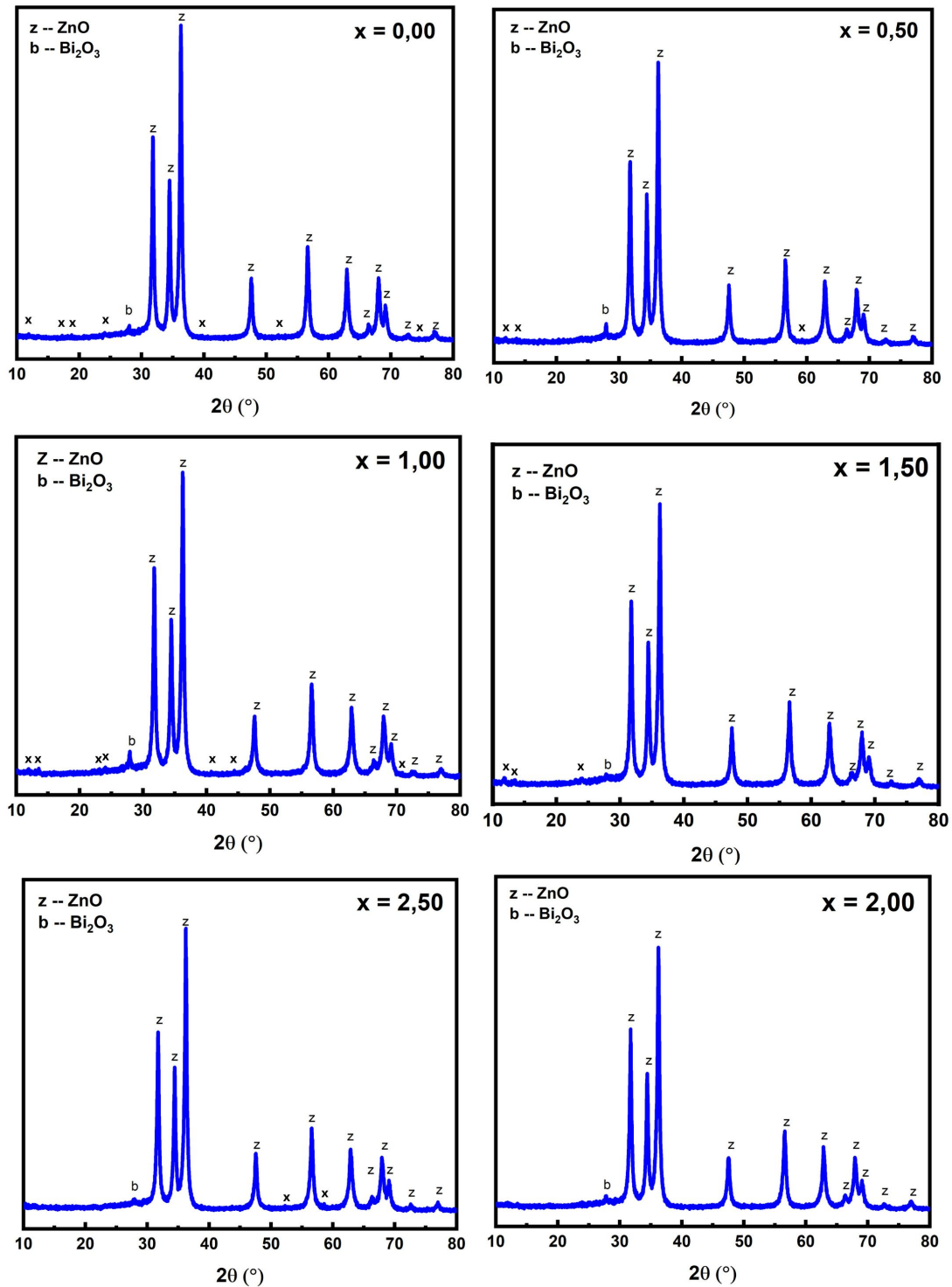


Fonte: Do autor.

partir de 1,00% mol de COGB. Os picos identificados como 'x' não correspondem a nenhum dos componentes presentes na composição, sendo atribuídos a algum resíduo gerado durante o processo de síntese.

Em detalhe, o pico (101) referente ao ZnO é observado na Figura 46. Ao comparar

Figura 45 – DRX dos pós resultante da síntese dos sistemas $x = 0,00; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 2,50$ (% mol).

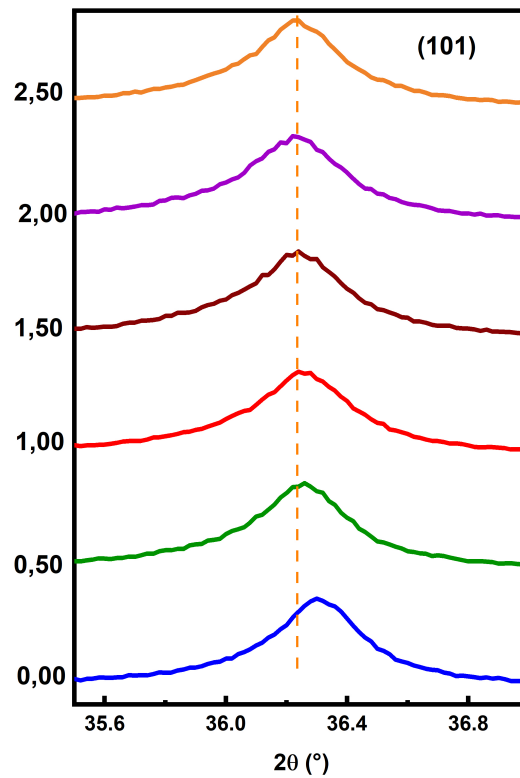


Fonte: Do autor.

cada concentração de COGB, é possível notar que todos os sistemas dopados com COGB possuem praticamente o mesmo posicionamento angular para o pico (101). No entanto, todos esses picos estão deslocados para o baixo ângulo quando comparados com o sistema dopado sem

COGB. Isso sugere que a adição do COGB perturbou sensivelmente a rede cristalina do ZnO.

Figura 46 – Comparação do pico (101) da fase ZnO referente aos pós obtidos da síntese correspondente aos sistemas $x = 0,00$; $0,50$; $1,00$; $1,50$; $2,00$; $2,50$.



Fonte: Do autor.

5.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E ELÉTRICA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS REFERENTE À VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO COGB

Após conformadas, as amostras foram sinterizadas segundo as condições de sinterização apresentados na Tabela 13, em que foi realizada em duas etapas com dois patamares de temperatura, ou seja, 1000 °C e 825 °C, com permanência de 30 min. e 240 min. e taxa de 5 °C/min e 2 °C/min, respectivamente, seguido de um resfriamento até 50 °C a 2°C/min permanecendo por 10 min. finalizando assim a sinterização.

Tabela 13 – Condições de sinterização para os sistemas x= 0,00; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 2,50.

	Temp. (°C)	Taxa (°C/min)	Tempo (min)
T1	1000	5	30
T2	825	2	240
Resfriamento	50 °C	2	10

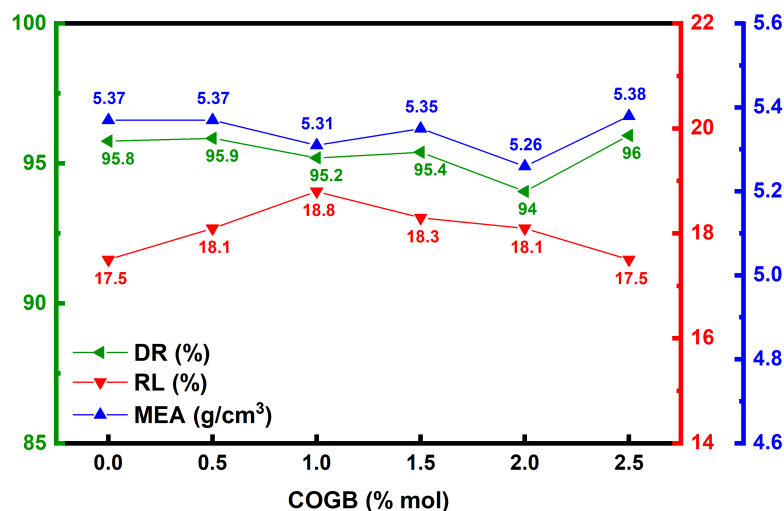
Fonte: Dados do autor.

5.2.1 Propriedades tecnológicas referentes ao estudo da variação da concentração do COGB

Os valores obtidos para a massa específica aparente (MEA), densidade relativa (DR) e retração linear (RL) das amostras sinterizadas nos sistemas S0, S0.5, S1.0, S1.5, S2.0 e S2.5 estão apresentados no gráfico da Figura 47. A menor densidade relativa obtida foi de 94%, observada no sistema S2.0, com uma MEA correspondente de 5,26 g/cm³, enquanto a maior densidade relativa foi alcançada no sistema S2.5, atingindo 96% com uma MEA de 5,38 g/cm³. Por outro lado, os menores valores de retração linear foram observados nos sistemas sem adição de COGB (x = 0.00) e com 2,5% mol de COGB, ambos alcançando uma RL de 17,5%, enquanto o valor mais alto foi registrado no sistema dopado com 1,00% mol de COGB, atingindo uma RL de 18,8%.

De maneira geral, a variação da concentração do COGB apresenta pouca influência sobre a densidade realtiva das amostras, pois, todas apresetaram densidade relativa entre 95% e 96%. No entanto, é importante mencionar que em um estudo anterior (TIAN *et al.*, 2022), foi relatado que o CaCO₃ utilizado como precursor do CaO auxiliou na difusão de massa, melhorando a densificação, com amostras sinterizadas a 1200 °C, além disso, outros estudos com composições diferentes observaram que, com o aumento da concentração de CaO comercial, houve uma diminuição da MEA para amostras dopadas com até 5,0% de CaO comercial (HEMBRAM *et*

Figura 47 – Comparação das medidas de densidade relativa (DR), retração linear (RL) e massa específica aparente MEA referente aos sistemas x= 0,00; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 2,50.



Fonte: Do autor.

al., 2020).

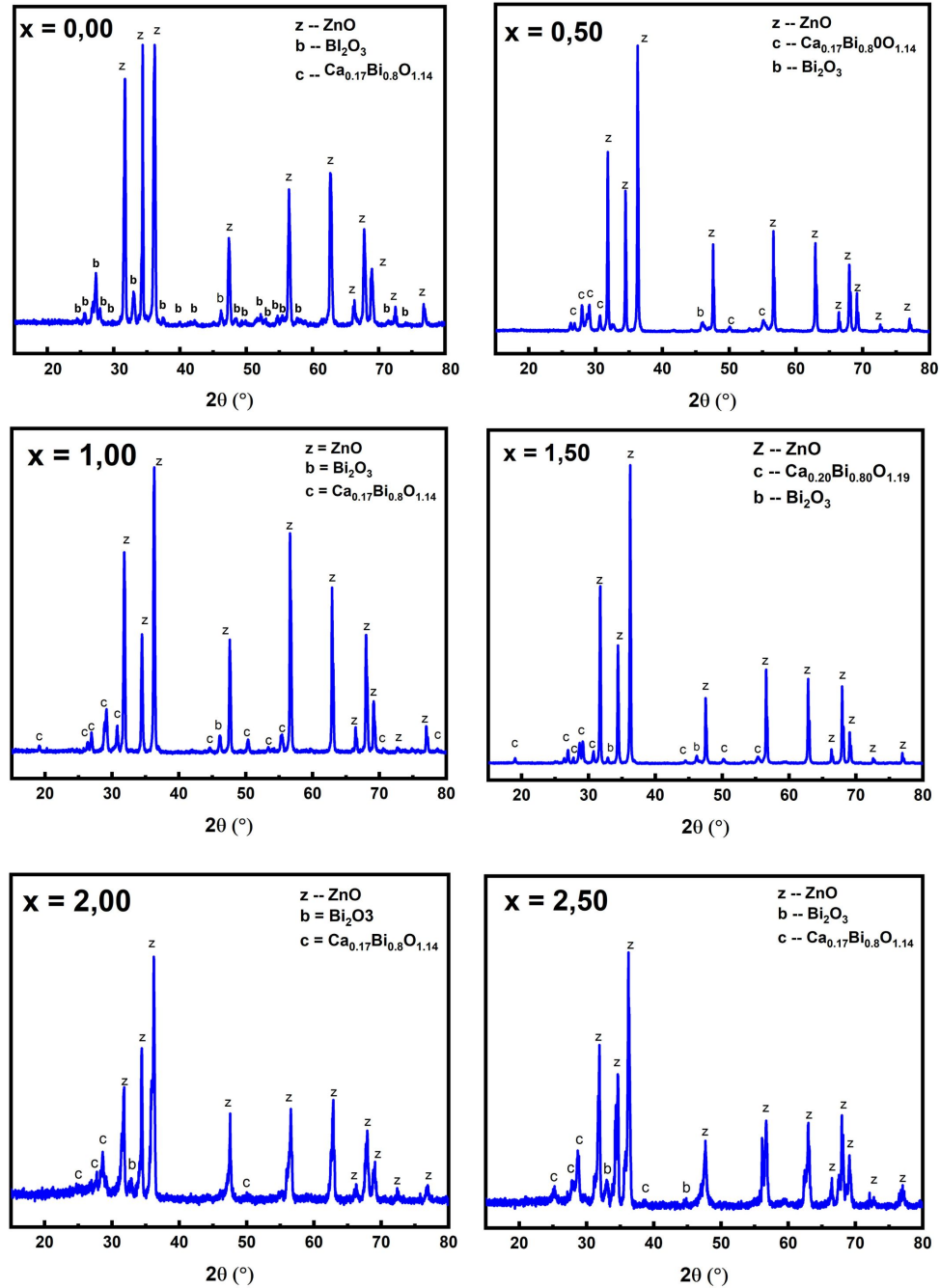
Os resultados obtidos no presente trabalho sugerem que, conforme a composição utilizada e em concentrações adequadas, o COGB pode contribuir para a densificação das amostras. No entanto, como indicam os resultados de (HEMBRAM *et al.*, 2020), a partir de uma certa concentração, o CaO pode afetar negativamente a densificação.

5.2.2 Difração de Raio - X das pastilhas sinterizadas correspondente ao estudo da variação do COGB

A difração de raio - X das amostras sinterizadas relativo aos sistemas x = 0,00; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 2,50, foram realizadas e os resultados estão mostrados na Figura 48. A princípio, além da fase de ZnO (carta ICSD: 31052), também foram identificados fases Bi_2O_3 (carta ICSD: 15072) para a amostra sem COGB e para amostras com adição do COGB foram identificadas as) fases $Ca_{0,2}Bi_{0,8}O_{1,19}$ (carta ICSD: 202841) e $Ca_{0,17}Bi_{0,8}O_{1,14}$ (carta: ICSD 40373). Fases compostas por cálcio e bismuto também foram observadas em (HEMBRAM *et al.*, 2021). A formação de fases envolvendo CaO e Bi_2O_3 com relação a diferentes concentrações é melhor explicado nesse estudo (ROTH *et al.*, 1991), em que os autores expõem um diagrama de fases detalhando todo o processo de formação das mesmas (ver Apêndice B, Figura 68). Fases envolvendo o CoO não é visto em nenhum dos padrões apresentados, indicando que o mesmo

formou solução sólida por toda microestrutura, fato também observado em (TIAN *et al.*, 2022; HEMBRAM *et al.*, 2021).

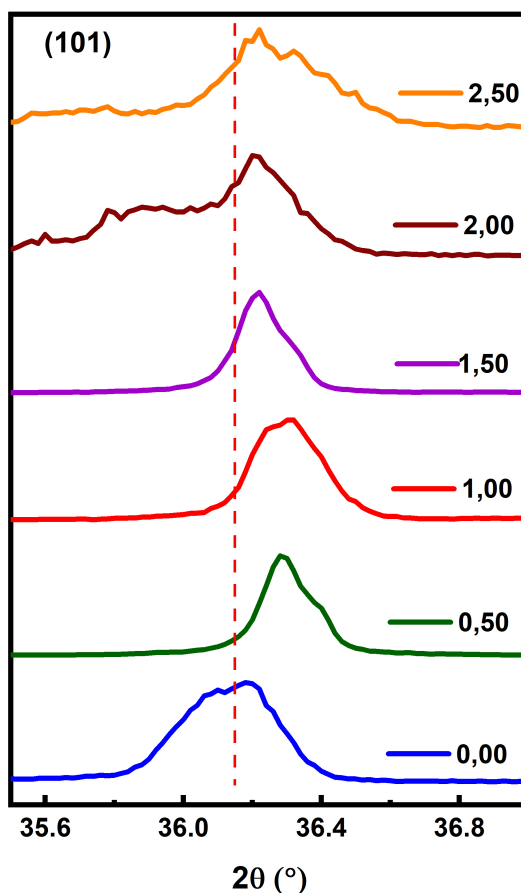
Figura 48 – DRX dos discos sinterizados correspondente ao estudo da variação do COGB



Fonte: Do autor.

A Figura 49, mostra em detalhe o pico (101) do ZnO referente aos padrões de DRX da Figura 48 e os valores correspondente ao ângulo 2θ estão exibidos na Tabela 14. O mesmo é deslocado para o alto ângulo com a adição do COGB, que conforme discutido na seção 4.3.2, seu deslocamento sugere que houve perturbações nos parâmetros de rede, possivelmente causado

Figura 49 – Pico (101) do ZnO referente ao DRX das pastilhas sinterizadas do estudo da variação das concentrações de COGB.



Fonte: Do autor.

pela presença do cátion Ca^{2+} na estrutura cristalina do ZnO. De fato, segundo (XIA; LIU; TASKINEN, 2016), para a temperatura de 1000 °C, o limite de solubilidade do CaO no ZnO é de aproximadamente 0,3 % mol, então é provável que alguma quantidade consiga entrar durante a sinterização na estrutura do mesmo.

A tabela 14, mostra os valores do tamanho médio do cristalito (D) com os respectivos FWHM (β) e as microdeformações (ϵ). Foi percebido que houve aumento em D com a adição do COGB, porém, a amostra $x=2,50$ permaneceu praticamente com o mesmo valor da amostra sem o COGB ($x = 0,00$). O acréscimo de D , pode ser causado pela redução das microdeformações, com a presença do cátion Ca^{2+} na microestrutura do ZnO, pois, essas microdeformações causam microtensões na rede cristalina do ZnO e sua redução contribui para o aumento de D (TIAN *et al.*, 2022).

Com relação às amostras compostas com 0,50 % mol (S0.5), 1,00 % mol (S1.0) e 2,50 % mol (S2.5) de COGB foi realizado refinamento pelo método Rietveld para determinação

Tabela 14 – Parâmetros referente à análise de DRX: Ângulo de difração (2θ), micro deformação (ϵ), FWHM (β) e tamanho de cristalito (D).

x	2θ (°)	ϵ ($\times 10^{-4}$)	β	D (nm)
0,00	36,193	14,13	0,341	25,61
0,50	36,272	7,40	0,180	48,53
1,00	36,297	9,49	0,229	38,15
1,50	36,216	6,63	0,174	50,19
2,50	36,219	12,97	0,313	27,90

Fonte: Dados do autor.

do quantitativo de fases presentes na microestrutura (Tabela 15). Para a amostra S0.5, tem-se que 76 % é composta pela fase referente ao ZnO, 23% corresponde a fase $Ca_{0,17}Bi_{0,8}O_{1,14}$ e 0.4% corresponde a fase Bi_2O_3 . Relativo à amostra S1.0, a fase ZnO corresponde a 78%, enquanto a fase $Ca_{0,17}Bi_{0,8}O_{1,14}$ corresponde a 21% seguido de 0,17% da fase Bi_2O_3 . Referente a amostra S2.5, a fase ZnO corresponde a 95%, enquanto a fase $Ca_{0,17}Bi_{0,8}O_{1,14}$ corresponde a 4,2%, já a fase referente ao Bi_2O_3 não foi contabilizado.

Tabela 15 – Refinamento xx referente às amostras S0.5, S1.0 e S2.5.

Amostras	ZnO (%)	$Ca_{0,17}Bi_{0,8}O_{1,14}$ (%)	Bi_2O_3 (%)	Sig
S0.5	$76,50 \pm 3,0$	$23.01 \pm 2,0$	$0.41 \pm 0,8$	6.20
S1.0	$78.6 \pm 3,0$	$21.17 \pm 2,5$	$0.17 \pm 0,7$	4.69
S2.5	$95.70 \pm 4,5$	$4.29 \pm 1,4$	-	2.50

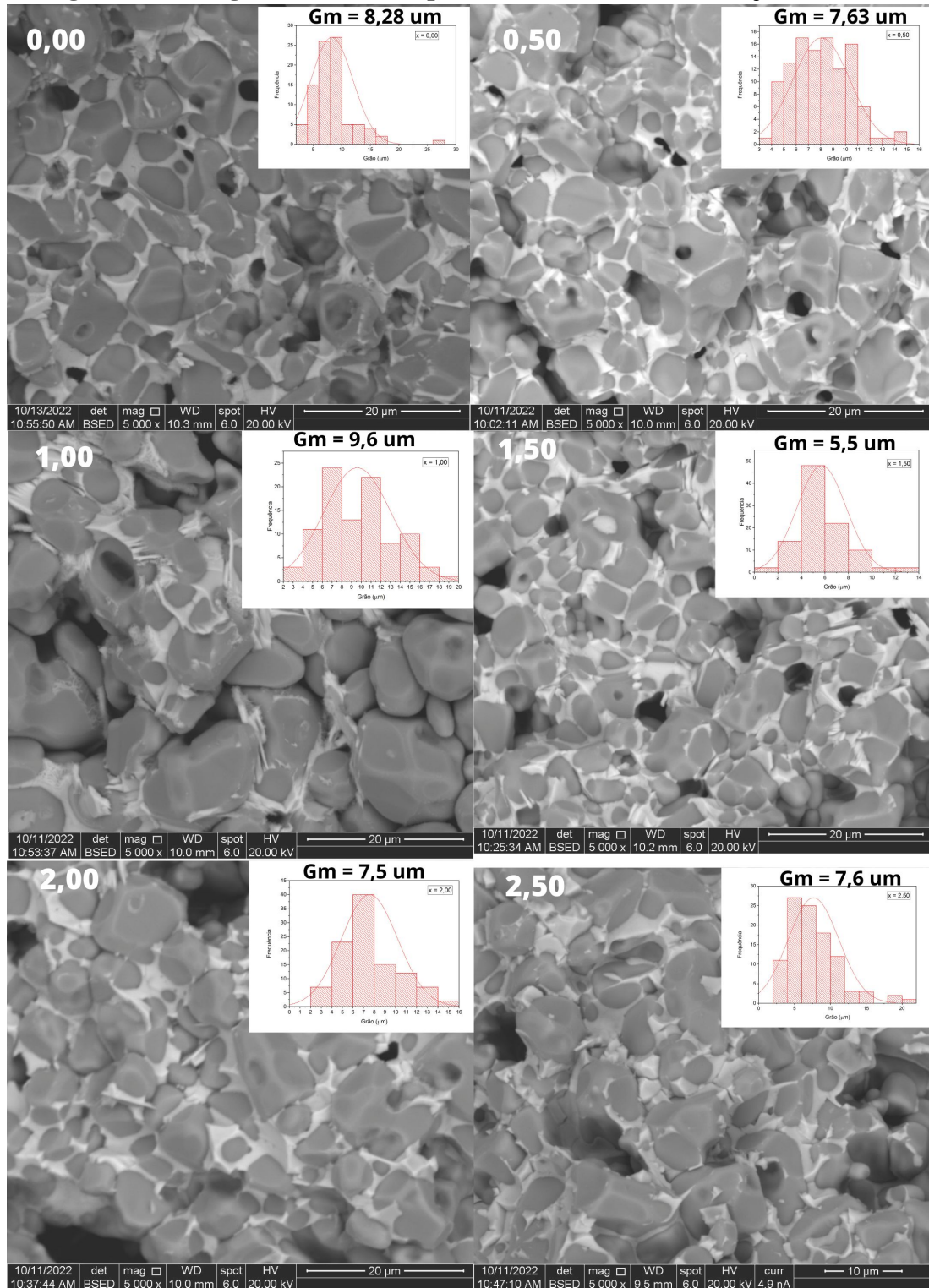
Fonte: Dados do autor.

5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva

A análise de microscopia eletrônica de varredura - MEV foi realizada para as amostras sinterizados referente aos sistemas $x = 0,00; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 2,50$, rotulados conforme suas concentrações e o resultado estão exibidos na Figura 50. As inserções são os histogramas da distribuição do tamanho das partículas com o valor do tamanho médio dos grãos (Gm) inserido. Em geral, a microestrutura das amostras apresentam dois tipos de regiões, que consoante o EDS (Figura 51 e 52), as regiões mais escuras são formadas em maior parte por grãos de ZnO e as regiões mais claras compostas principalmente por cálcio e bismuto, aspectos que serão melhor discutidos mais adiante. Com a adição do COGB até 1,00 % mol, houve aumento de $8,28 \mu m$ para $9,6 \mu m$, no entanto, com o aumento de COGB, o tamanho médio do grão (Gm) decresce obtendo valores entre $5,5 \mu m$ e $7,5 \mu m$, entre os sistemas $x = 1,50$ e $x = 2,50$, efeito também observado por (HEMBRAM *et al.*, 2021). Uma possibilidade para o ocorrido, é que com o aumento do COGB, rico em CaO, houve facilidade para a difusão

da fase líquida, que por sua vez, tendo um caráter mais viscoso, devido à presença das fases $Ca_{0,17}Bi_{0,8}O_{1,14}$ e $Ca_{0,2}Bi_{0,8}O_{1,19}$ (DRX Figura 48), dificultou o crescimento dos grãos (TIAN *et al.*, 2022; HEMBRAM *et al.*, 2021). Uma população de poros é vista em todas as amostras,

Figura 50 – Imagens MEV correspondente ao estudo da variação do COGB



Fonte: Do autor.

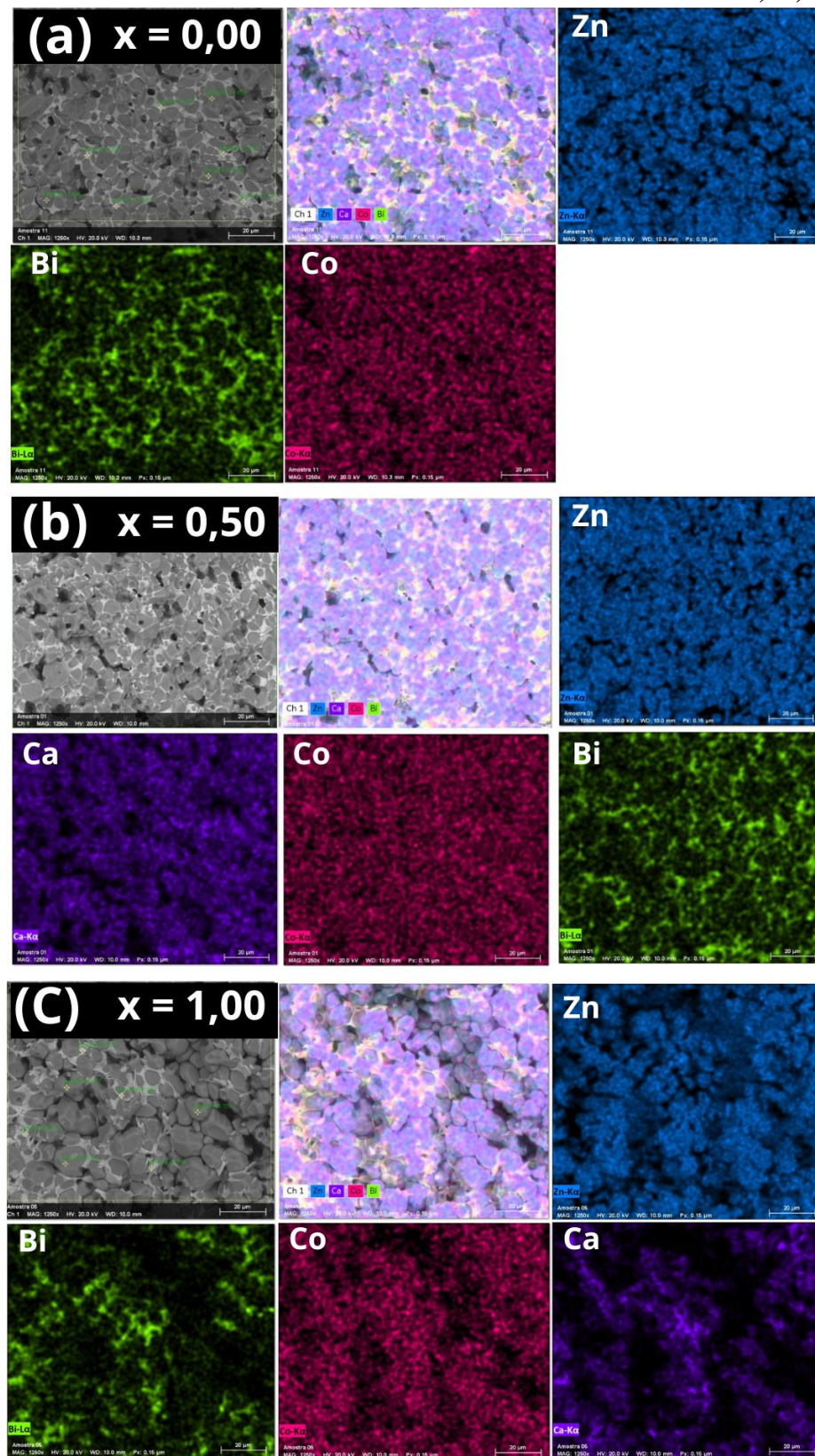
que segundo (WANG *et al.*, 2021), é atribuído a volatilização do bismuto, inevitável em certas temperaturas.

A análise de espectroscopia por energia dispersiva - EDS, foram realizados para todos os sistemas $x = 0,00; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 2,50$, para investigar a composição das fases presentes na microestrutura das amostras e a distribuição dos aditivos e dopantes nas mesmas. As imagens MEV/EDS são mostradas nas Figuras 51 e 52. A presença de cada elemento na microestrutura é indicada pelas regiões mais claras e a intensidade de brilho corresponde a intensidade dos mesmos nessas respectivas regiões.

O cátion Co^{2+} está distribuído por toda microestrutura das amostras, em que sua penetração nos grãos de ZnO é devido a sua compatibilidade em relação a sua microestrutura, tendo a mesma valência e aproximadamente o tamanho do raio iônico do Zn^{2+} , dessa forma, fases envolvendo o cobalto não são percebidas pelo DRX (Figura 48). O bismuto rotulado por Bi nas imagens MEV/EDS (Figuras 51 e 52), por ter um cátion com raio iônico um pouco maior que o cátion Zn^{2+} , encontra-se preferencialmente concentrado nos contornos de grãos.

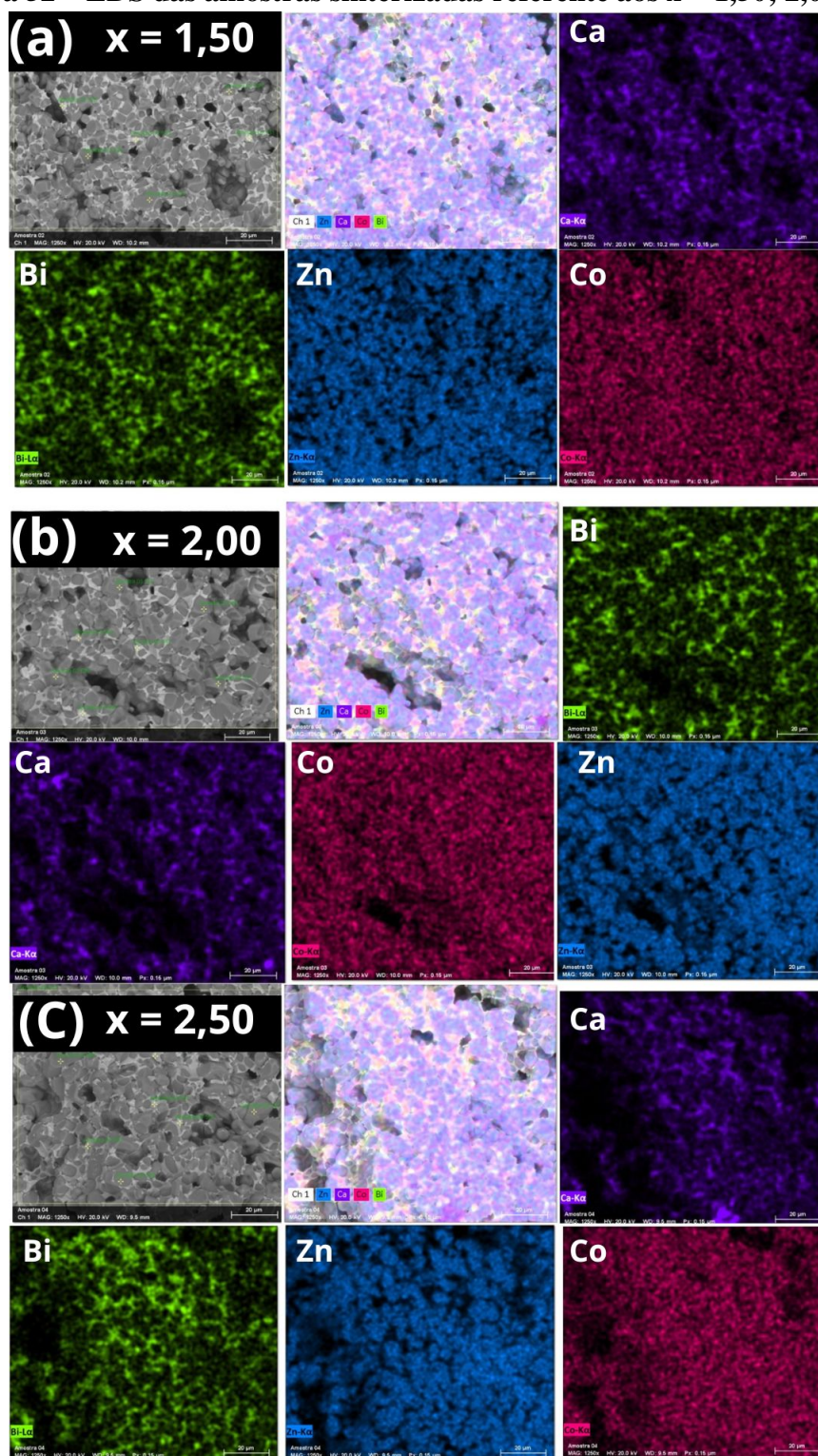
Com relação à uniformidade e à distribuição ao longo da microestrutura, não são observadas grandes diferenças com a adição do COGB, com exceção do sistema $x = 1,00$, que apresentou um espalhamento menos uniforme em relação aos demais sistemas. No entanto, as intensidades de brilho foram praticamente as mesmas para todos os sistemas. Da mesma forma que o bismuto, o cálcio também é encontrado em maior quantidade nos contornos de grãos, formando fases em conjunto com o bismuto, conforme identificado pelo DRX (Figura 48). Como já discutido nesta seção, quando distribuído uniformemente nos contornos de grãos, o cálcio é responsável por retardar o crescimento desses contornos devido ao aumento da viscosidade da fase líquida. Esse efeito pode ser notado com o aumento da adição do COGB, e os valores de Gm podem ser verificados nas inserções da Figura 50.

Figura 51 – EDS das amostras sinterizadas referente aos sistemas $x = 0,00$; $0,50$; $1,00$.



Fonte: Do autor.

Figura 52 – EDS das amostras sinterizadas referente aos $x = 1,50$; $2,00$; $2,50$..



Fonte: Do autor.

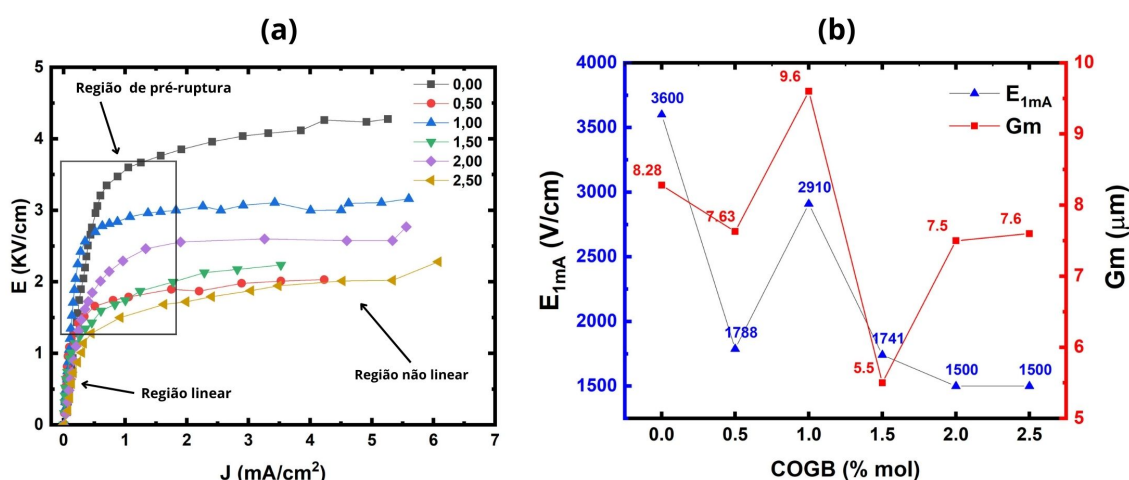
5.2.4 Caracterização elétrica

Nesta seção, apresentaremos as caracterizações elétricas correspondentes aos sistemas com valores de $x = 0,00$; $0,50$; $1,00$; $1,50$; $2,00$; $2,50$, conforme detalhado na Tabela 12.

Vamos discutir os resultados elétricos relacionados à curva característica do varistor, que mede o campo elétrico em função da densidade de corrente (J-E). Através dessa análise, obteremos os principais parâmetros estudados para o comportamento de um varistor, tais como o campo de ruptura (E_{1mA}), o coeficiente não linear (α) e a corrente de fuga (i_L), correlacionando esses parâmetros com os aspectos da microestrutura discutidos nas seções anteriores.

Os sistemas investigados apresentaram o comportamento típico de um varistor, com regiões lineares, de pré-ruptura e pós-ruptura (região não linear) bem definidas, conforme mostrado na Figura 53 (a). A correlação entre o campo de ruptura (E_{1mA}) e o tamanho médio dos grãos (Gm) é apresentada no gráfico da Figura 53 (b), onde o maior campo de ruptura foi obtido pelo sistema sem a adição do COGB ($x = 0,00$), com $Gm = 8,28 \mu m$. Com a adição do

Figura 53 – (a) Comparação das curvas E-J. (b) Campo de ruptura (E_{1mA}) e tamanho médio dos grãos (Gm)

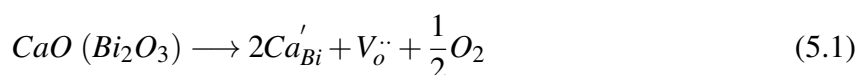


Fonte: Do autor.

COGB, observou-se uma tendência de diminuição no campo de ruptura. Os menores campos de ruptura foram obtidos pelos sistemas com $x = 2,00$ ($7,5 \mu m$) e $x = 2,50$ ($7,6 \mu m$), ambos atingindo um valor de $E_{1mA} = 1500 V/cm$. Esse efeito já foi observado em um estudo anterior por (HEMBRAM *et al.*, 2020), onde foi notado um aumento no campo de ruptura com a adição de até 1,0% mol de CaO, atingindo aproximadamente 20 KV/cm, mas a partir dessa concentração, o campo de ruptura diminuiu, alcançando aproximadamente 15 KV/cm. Por outro lado, em um estudo diferente realizado por (WANG *et al.*, 2020), foi obtido um efeito distinto com a adição do COGB, resultando em um aumento de E_{1mA} de 444 V/mm para 545 V/mm. Essas divergências nos resultados podem estar relacionadas a diferentes condições de processamento e

composições das amostras, o que pode levar a interações distintas entre esses fatores e causar as variações observadas nos resultados.

Com a adição do COGB, o coeficiente não linear (α) obteve melhor resultado com a adição de 1,00 % mol alcançando $\alpha = 15$, acompanhado da segunda mais baixa corrente de fuga (i_L) igual a 0,1 mA, como pode ser visto na Figura 54. o segundo melhor resultado foi alcançado com 0,5 % mol de COGB, obtendo $\alpha = 10,5$ e a corrente e fuga mais baixa dentre os demais sistemas investigados, ou seja, $i_L = 0,09$ mA. No entanto, a partir de 1,00 % mol de COGB, é notado que os valores de α diminuem e a corrente de fuga aumenta, esse mesmo efeito foi observado em (HEMBRAM *et al.*, 2020), em que o mesmo sugere que esses valores alcançados são devido à dopagem do CaO na matriz ZnO e nas fases de Bi_2O_3 , reduzindo a concentração de portadores de carga elétrica conforme as Equações 5.1 e 5.2.



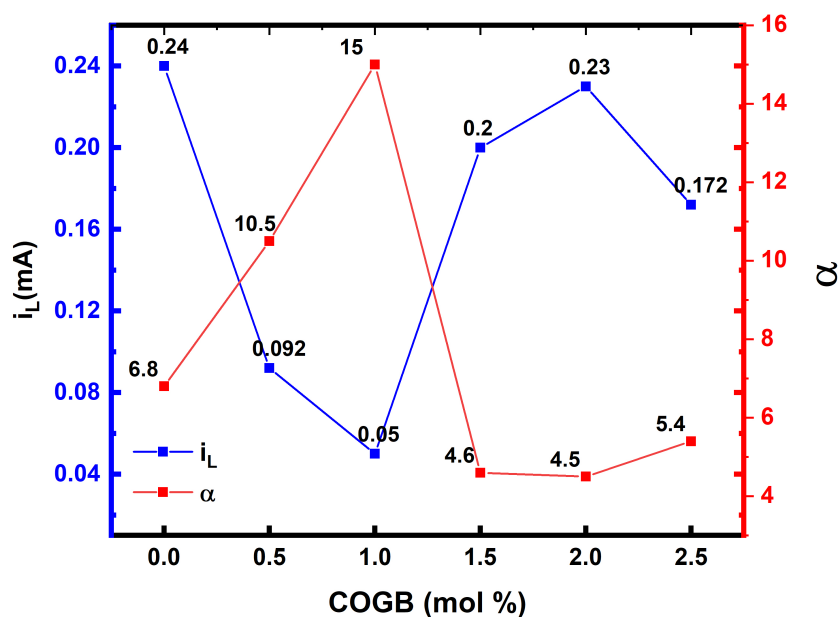
Na Equação 5.1, tem-se o Ca^{2+} substituindo cátion Bi^{3+} gerando vacâncias de oxigênio ($V_o^{\cdot\cdot}$) atuando como aceitadores tendo como consequência a diminuição de portadores de carga nos contornos de grãos, além disso, na Equação 5.2, tem-se Ca^{2+} substituindo o cátion Zn^{2+} gerando vacâncias de oxigênio nas proximidades da camada de depleção ocasionando a redução de α (HEMBRAM *et al.*, 2020; BARSOUM, 2019; KROGER, 1974).

5.2.5 Espectroscopia de impedância realizada para os sistemas investigados

O gráfico de Arrhenius é mostrado na Figura 55, para todos os sistemas analisados conforme a Tabela 12, em que são apresentadas as energias de ativação para as respectivas amostras.

É bem conhecido que as propriedades varistoras é atribuída em maior parte pela formação da camada de depleção nos contornos grãos, que por sua vez é consequência da fase formada pelo bismuto, sendo melhorada com a adição de outros aditivos, o CaO neste caso, é um desses aditivos com esse papel (CHENG *et al.*, 2008; HEMBRAM *et al.*, 2021). A adição do COGB baixou a energia de ativação de 1,15 para aproximadamente 1,05 para todas as amostras, com exceção do sistema x = 1,00 que obteve $E_a = 1,19$ eV, que foi um resultado bem acima do obtido por (HEMBRAM *et al.*, 2021), essa redução significa aumento na mobilidade das cargas no contorno de grãos com a adição do COGB a partir de 1,50 % mol. Esses resultados sugerem

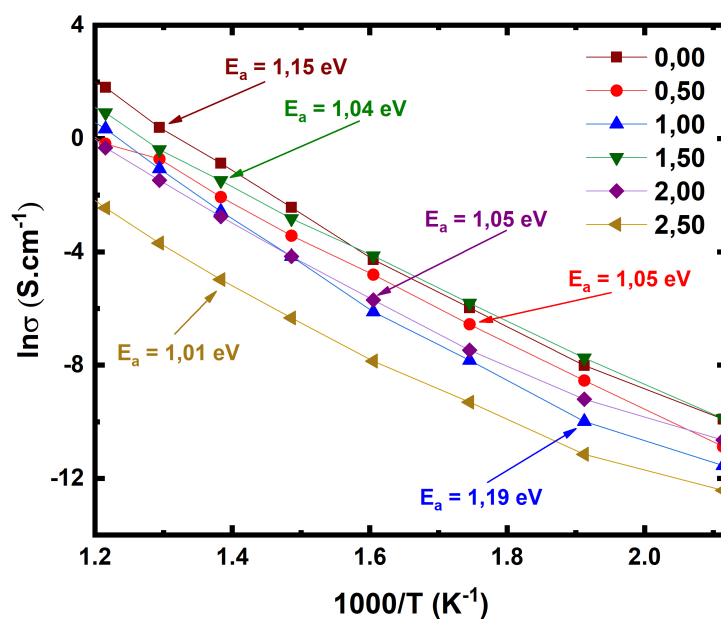
Figura 54 – Corrente de fuga - coeficiente não linear



Fonte: Do autor.

que a partir de 1,50 % mol de COGB, a energia de ativação parece não ser mais influenciada pelo mesmo, considerando que a mesma permanece praticamente constante em torno de 1,05 eV.

Figura 55 – Energia de ativação para os sistemas x= 0,00; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 2,50.

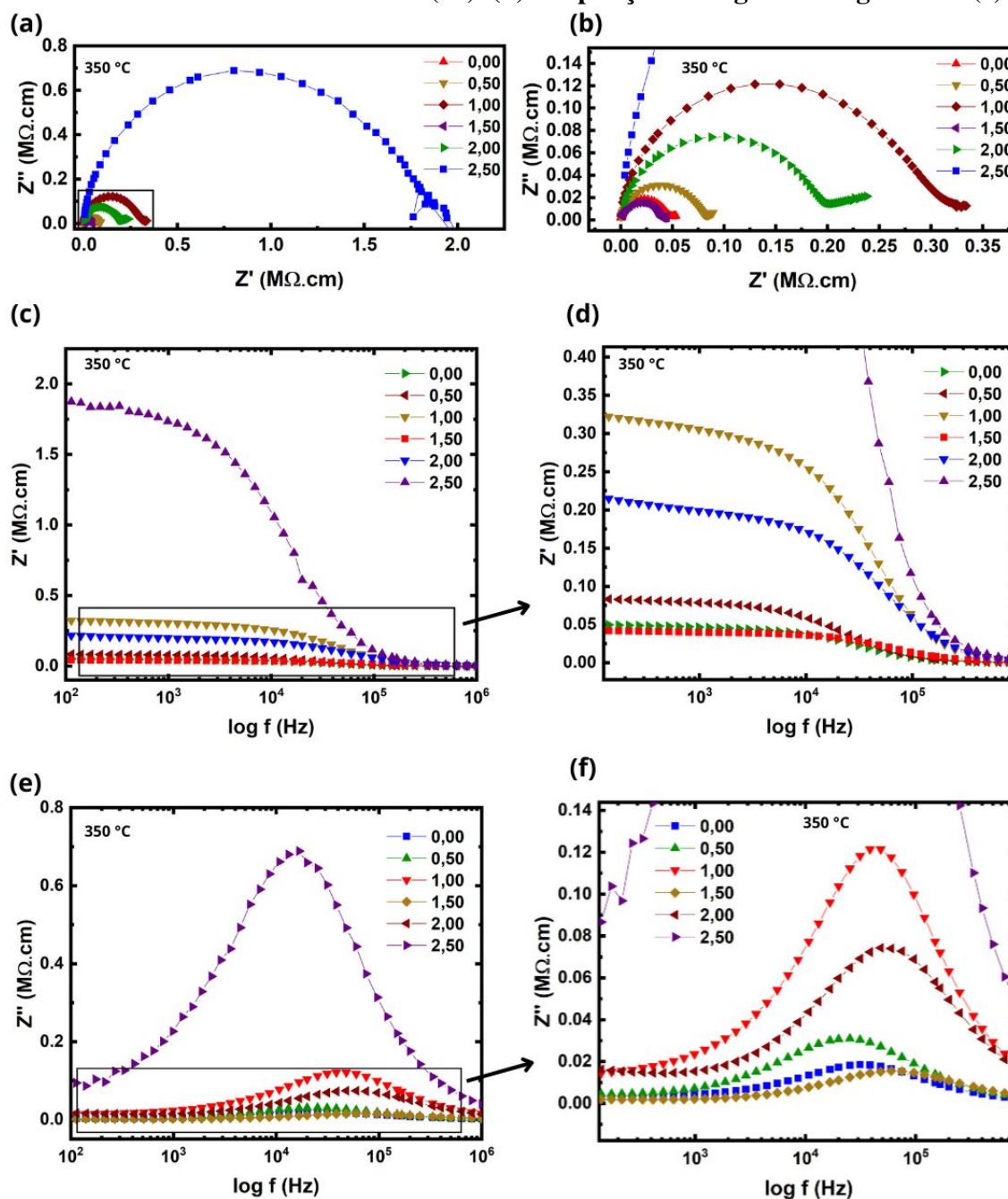


Fonte: Do autor.

Para compreender melhor o efeito de diferentes concentrações do COGB nos contor-

nos de grãos com relação à resistividade e efeitos capacitivos naturalmente gerados durante a formação da microestrutura, foi realizada a análise de impedância, em que os gráficos obtidos foram normalizados e estão expostos na Figura 56 correspondente à temperatura de 350 °C, em que os dados foram tratados usando o circuito equivalente mostrado na Figura 30.

Figura 56 – (a) Gráfico de Nyquist. (b) Ampliação da região retangular em (a). (c) Gráfico de bolde e de Bolde (Z'). (d) Ampliação da região retangular em (c):



Fonte: Do autor.

A Figura 56 (a) mostra o gráfico de Nyquist e a ampliação da região indicada pelo quadrado é apresentada em (c), em que é relacionado as componentes reais (Z') e imaginária

(Z'') da impedância. A Figura 56 (c) exibe o gráfico de Bolde com relação à parte real (Z') e a ampliação da região retangular é mostrado em (d), já a Figura 56 (e), apresenta o gráfico de Bode com relação à parte imaginária (Z'') e a ampliação da região retangular é mostrado em (f).

Como já discutido na seção 3.6.4, na Figura 56 (a) e (b), tem-se o gráfico de Nyquist em que os valores da interseção das curvas em alta frequência são a resistência para o interior do grão, denotado por R_g e os valores da interseção das curvas em baixa frequência são a resistência ($R_g + R_{gb}$), com R_{gb} representando a resistência no contorno de grão. Os valores obtidos para R_{gb} e C_{gb} estão listados na Tabela 16 em que é observado a influência do COGB nesses fatores. O valor de R_{gb} aumenta de 44,5 $K\Omega\text{cm}$ para 272 $K\Omega\text{cm}$, com a adição de até 1,00 % mol de COGB, que por ser rico em CaO, sua adição até essa concentração leva a diminuição nos portadores de carga, explicada pelas Equações 5.1 e 5.2 (HEMBRAM *et al.*, 2020), no entanto, para 1,50 % mol de COGB, houve um decréscimo na resistividade dos contornos de grãos para 38,7 $K\Omega\text{cm}$ e diferente de (HEMBRAM *et al.*, 2020), a partir de 2,00 % mol a resistividade voltou a crescer obtendo um valor máximo de 1600 $K\Omega\text{cm}$.

Com esses resultados, percebe-se que o aumento da resistividade nos contornos de grãos é favorável para o aumento de α até 1,00 % mol de COGB, em concentrações maiores, esse aumento já não é suficiente para se ter boas propriedades não lineares (TIAN *et al.*, 2022; HEMBRAM *et al.*, 2020; HEMBRAM *et al.*, 2021). A capacitância nos contornos de grãos C_{gb} por sua vez, diminui de, 1650 pF para 99,6 pF com a adição de até 1,00 % mol de COGB, porém, volta a crescer com 1,50 % e a partir daí volta a reduzir seus valores até 62 pF para a adição de 2,50 % mol de COGB.

O quantitativo de fases presentes na microestrutura, pois, como já discutido no capítulo anterior, a presença de fases compostas por cálcio e bismuto tem o efeito de aumentar a resistividade elétrica e reduzir a capacitância nos contornos de grãos. Conforme a Tabela 15 a amostra com 2,50 % mol de COGB apresentou o quantitativo de fases presentes nos contorno de grãos bem inferior, correspondendo a apenas 4,3 %, em contrapartida, as amostras com 0,50 % mol e 1,00 % mol de COGB apresentaram em média 22%. Esses resultados sugerem que a redução da fase $\text{Ca}_{0,17}\text{Bi}_{0,8}\text{O}_{1,14}$ presente na microestrutura é responsável pelos resultados discrepantes apresentados pela amostra S2.5 em relação as demais.

As propriedades elétricas e o tamanho médio dos grãos (Gm), relativo à variação da concentração do COGB encontram-se listados na Tabela 16. Gm mantém valores próximos a 9 μm com a adição de até 1,00 % de COGB, a partir daí, decresce para 7,6 μm com 2,50 % mol, mostrando que o COGB entre 1,50 % e 2,50 %, não houve mais influência do mesmo. Além

Tabela 16 – resistividade (R_{gb}), capacitância (C_{gb}) nos contornos de grãos e energia de ativação (E_a).

	R_{gb} (K Ω)	C_{gb} (pF)	CPE1P	E_a (eV)
0,00	44,5	1650	0,89	1,15
0,50	74,1	954	0,90	1,05
1,00	272,8	99,6	0,93	1,19
1,50	38,7	1280	0,87	1,04
2,00	180,8	183	0,90	1,05
2,50	1600	62	0,91	1,01

Fonte: Dados do autor.

disso, o campo de ruptura (E_{1mA}), não foi tão fortemente afetado pelas flutuações de Gm, visto que ambos são inversamente proporcionais, para alguns sistemas não é percebido esta relação entre esses parâmetros, efeito também visto em (TIAN *et al.*, 2022) para concentrações mais elevadas de $CaCO_3$. O coeficiente não linear (α) aumenta de 6,8 para 10,5 (sistema x = 0,50) e depois para 15 (sistema x = 1,00), no entanto, a partir de 1,50 % mol de COGB, o α decresce ficando em torno de 5. Deste modo, fica claro que o COGB contribui de forma positiva na melhoria das propriedades elétricas, porém, depois de um certo ponto, a concentração do COGB começa afetar algumas propriedades, assim, esse estudo mostrou-se importante na determinação desses valores.

Tabela 17 – Resumo das propriedades elétricas e Gm.

Sistemas	E_{1mA} (KV/cm)	i_L (mA)	Gm (μm)	Vb (V/cm)	α
0,00	3,60	0,24	8,28	2,98	6,8
0,50	1,79	0,09	7,63	1,32	10,5
1,00	2,91	0,10	9,6	2,80	15
1,50	1,74	0,20	5,5	1,10	4,5
2,00	1,50	0,23	7,5	1,75	4,5
2,50	1,50	0,17	7,6	1,15	5,4

Fonte: Dados do autor.

6 ESTUDO DAS CONDIÇÕES DO PATAMAR DE TEMPERATURA

As propriedades físicas dos materiais cerâmicos são influenciadas pela etapa de sinterização, o que afeta a densificação do material, a retração e a microestrutura, gerando consequências nas propriedades elétricas. Portanto, neste capítulo, serão discutidos os efeitos da variação das condições de sinterização em amostras dopadas com cobalto, bismuto e casca de ovo de galinha beneficiada (COGB). O capítulo está dividido em duas seções: a primeira abordará os resultados das análises dos pós resultantes da síntese por reação de combustão, intitulada "Análise das Caracterizações dos Pós da Síntese por Reação de Combustão". A segunda seção, denominada "Caracterização Microestrutural e Elétrica das Amostras Sinterizadas com Variação do Patamar de Temperatura", discutirá os resultados das caracterizações relacionadas à microestrutura e aos resultados elétricos.

6.1 ANÁLISE DAS CARACTERIZAÇÕES DO PÓ DA SÍNTESE DE REAÇÃO POR COMBUSTÃO

A composição utilizada para investigar os efeitos da variação de temperatura com relação ao uso COGB, constam na Tabela 18.

Tabela 18 – Sistema investigado quanto à variação da temperatura.

Sistema	Zn (% mol)	Bi (% mol)	Co (% mol)	COGB (% mol)
ZE	94,25	3,00	1,75	1,00

Fonte: Dados do autor.

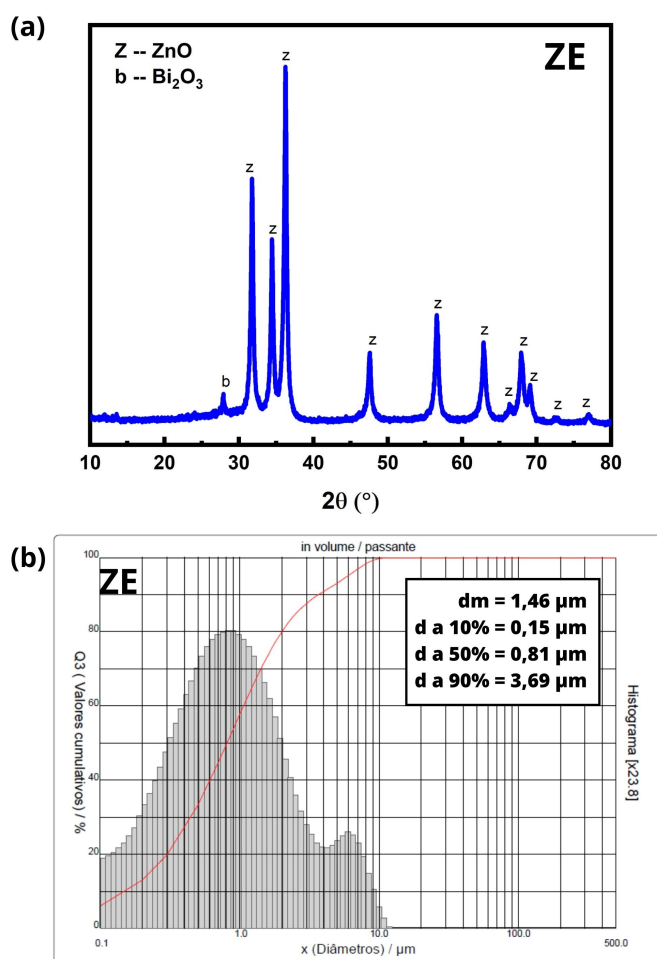
6.1.1 Granulometria e Difração de Raio - X

Vamos investigar nesta seção as análises da distribuição do tamanho das partículas dos pós, e a microestrutura por intermédio da difração de raio-X. Na difração de raio-x (Figura 57 (a)), o difratograma apresentado foi identificado as fases de ZnO (ICSD: 067849) e a fase de Bi_2O_3 (ICSD: 2374). Como já discutido na seção 4.2.2, não aparece fases envolvendo cálcio com bismuto, devido à temperatura de síntese e calcinação não superar 500 °C, não sendo o suficiente para sua formação, cuja temperatura esperada é a partir de 700°C.

Na Figura 57 (b), tem-se a distribuição granulométrica das partículas do pó resultante da síntese cuja forma é bimodal assimétrica com diâmetro médio de partícula (dm) é igual a 1.46

μm . Conforme a inserção na Figura 57 (b), foi obtido diâmetro d a 10% igual a $0,15 \mu\text{m}$, d a 50% igual a $0,81 \mu\text{m}$ e d a 90% igual a $3,69 \mu\text{m}$. como visto, o predomínio é de partículas médias seguido de partículas grande e finas.

Figura 57 – Análise do pó resultante da síntese de reação por combustão referente ao sistema ZE com relação à variação da temperatura: (a) Difração de raio-x (b) Distribuição granulométrica, a inserção fornece os valores de do tamanho de partícula (d) e tamanho médio de partícula (dm).



Fonte: Do autor.

6.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E ELÉTRICA DAS AMOSTRAS SINTE- RIZADAS COM VARIAÇÃO DO PATAMAR DE TEMPERATURA

As condições de sinterização para o estudo da temperatura constam na Tabela 19. O estudo foi feito fixando a temperatura T_2 em 825°C , variando a temperatura T_1 a partir de 900°C até 1100°C com degrau de acréscimo de 50°C , ou seja, tem-se $T_1 = 900^\circ\text{C}$, 950°C , 1000°C , 1050°C , 1100°C .

Tabela 19 – Condições de sinterização em duas etapas para a amostra estudadas com $T_1 = 900^\circ\text{C}$, 950°C , 1000°C , 1050°C , 1100°C

	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Taxa ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	Tempo (min)
T_1	T	5	30
T_2	825	2	240
Resfriamento	50	2	10

Fonte: Dados do autor.

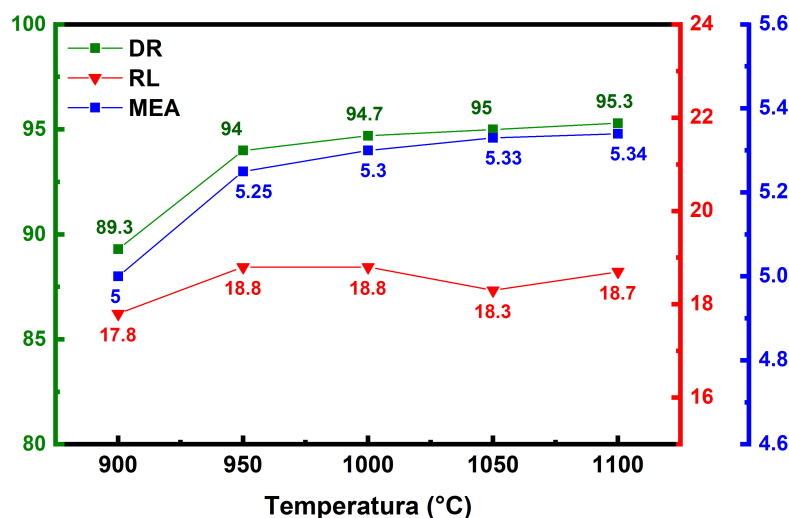
6.2.1 Propriedades tecnológicas correspondente ao estudo dos patamares de sinterização

O processo de densificação é uma etapa importante para garantir boas propriedades elétricas em um varistor. Neste caso, considerando as condições de sinterização mencionadas na Tabela 19, a densificação ocorre em duas etapas. Quando a temperatura atinge $T_1 = 1000^\circ\text{C}$, espera-se que a amostra alcance uma densificação entre 70% e 80% (CHEN; WANG *et al.*, 2000), o que é fundamental para o sucesso desse método. A completa densificação ocorre na segunda etapa da sinterização, com a temperatura T_1 atingindo 825°C . Nessa temperatura, os grãos de ZnO ficam praticamente "congelados", impedindo o crescimento dos grãos, enquanto a densificação ocorre por espalhamento da fase líquida formada pelo bismuto e CaO (HEMBRAM *et al.*, 2018; HEMBRAM *et al.*, 2021). Por se tratar de uma temperatura relativamente baixa em comparação com as condições de sinterização de outros estudos (CHEN *et al.*, 2021), nos quais temperaturas de até 1200°C foram investigadas, a densificação ocorre de forma mais lenta. Portanto, essa fase exige mais tempo do que o convencional para alcançar a máxima densificação possível da microestrutura (CHEN; WANG *et al.*, 2000).

Na Figura 58, os valores da densidade relativa (DR), massa específica aparente (MEA) e retração linear (RL) são apresentados. Comparando os parâmetros RL e DR, todos obtiveram comportamentos semelhantes em diferentes condições de temperatura, com exceção da transição da temperatura de 1050°C para 1100°C , na qual a retração linear aumentou e a densidade reduziu. Esse comportamento semelhante entre RL e DR é esperado, já que uma maior retração favorece a densificação da amostra.

Valores mais baixos de densidade e retração linear foram obtidos para a temperatura $T = 900^\circ\text{C}$, apresentando valores para $\text{DR} = 89,3\%$ (correspondendo a $\text{MEA} = 5,0\text{ g/cm}^3$) e $\text{RL} = 17,8\text{ }\mu\text{m}$, sendo a menor retração linear obtida dentre as demais amostras analisadas. Para valores tão baixos de sinterização, não é suficiente para ocorrer o fechamento de boa parte dos poros, o que resulta em uma densidade mais baixa (LIU *et al.*, 2022). Os valores mais altos de DR e RL foram alcançados para as temperaturas a partir de 950°C , com DR superior a 94 % e

Figura 58 – Densidade relativa e Retração Linear (RL) para diferentes valores de T_1 .



Fonte: Do autor.

MEA = 5,2 g/cm^3 .

Com uma composição análoga à usada no presente trabalho, (HEMBRAM *et al.*, 2021) obteve valores semelhantes. Especificamente, em seu estudo, foi usado o método de sinterização em duas etapas com as temperaturas referentes a T_2 sendo 825 °C, 1000 °C e 1100 °C, obtendo valores para o MEA de 5,21 g/cm^3 , 5,32 g/cm^3 e 5,01 g/cm^3 , respectivamente.

Além disso, com uma composição distinta da usada no presente trabalho, (LIU *et al.*, 2022) também obteve resultados muito próximos em densidade, utilizando variações nas condições de temperatura em uma etapa com valores de 920, 950 °C, 980 °C e 1010 °C, alcançando valores de 5,20 g/cm^3 , 5,38 g/cm^3 , 5,41 g/cm^3 e 5,10 g/cm^3 , respectivamente. E a redução entre 980 °C e 1010 °C foi justificada pelo aumento de poros. No entanto, em (METZ *et al.*, 2000b), a redução da densidade em torno de 1100 °C é devida à perda de massa do bismuto, podendo chegar até 50%, o que será discutido mais detalhadamente posteriormente.

6.2.2 Difração de Raio-X das amostras sinterizadas conforme as temperaturas $T = 900^\circ\text{C}$, 950°C , 1000°C , 1050°C , 1100°C .

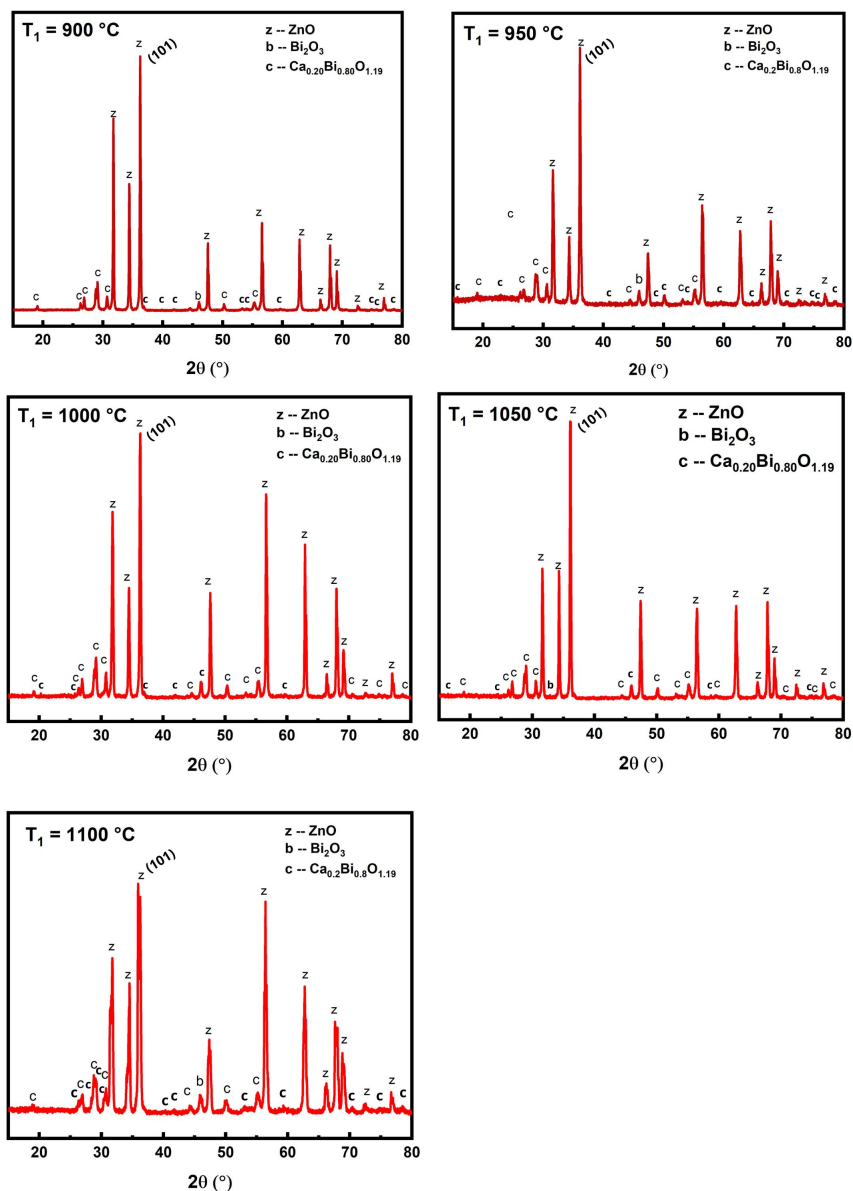
Os padrões de Raio - X das amostras sinterizadas nas temperaturas $T = 900^\circ\text{C}$, 950°C , 1000°C , 1050°C e 1100°C estão mostrados na Figura 59, e a ampliação em detalhe do pico (101), correspondente ao pico de maior intensidade do ZnO, é apresentada na Figura 60. Foram identificadas fases correspondentes ao ZnO (carta ICSD: 31052) com estrutura

wurtzita hexagonal em todos os sistemas, uma segunda fase Bi_2O_3 (carta ICSD: 15072) e a fase $Ca_{0,2}Bi_{0,8}O_{1,19}$ (carta ICSD: 202841) para todas as temperaturas de sinterização. Conforme os padrões apresentados, a formação da fase $Ca_{0,2}Bi_{0,8}O_{1,19}$ se confirma a partir de 900 °C, o que era esperado, pois, conforme discutido no Capítulo 4, fases envolvendo CaO e Bi_2O_3 se formam em temperaturas acima de 740 °C (HEMBRAM *et al.*, 2021). É bem conhecida a contribuição das fases nos contornos de grãos para a melhoria das propriedades não lineares dos varistores, mais especificamente, fases ricas em oxigênio ajudam a melhorar o tunelamento e a comutação de portadores de carga através da dupla barreira de Schottky (STUCKI; GREUTER, 1990; GREUTER, 1995). Assim, a formação da fase $Ca_{0,2}Bi_{0,8}O_{1,19}$ nessas temperaturas de sinterização é importante para o aumento do desempenho do varistor.

Como já discutido em capítulos anteriores, tanto o Ca^{2+} quanto o Bi^{3+} , pela sua própria natureza, tem preferência em migrar para contornos de grãos durante a sinterização, devido a sua incompatibilidade com a estrutura cristalina do ZnO. No entanto, com o aumento da temperatura de sinterização (Figura 60), nota-se o deslocamento do pico (101), para o alto ângulo e também para o baixo ângulo, o que indica está havendo uma perturbação na estrutura do ZnO causando distorção na rede, possivelmente provocado pela incorporação dos cátions Ca^{2+} , mediante aumento da temperatura (XIA; LIU; TASKINEN, 2016). Essas distorções na rede do ZnO, pode também ser percebida pelas microdeformações mostradas na Tabela 20, evidenciando seu aumento a medida que a temperatura de sinterização também aumenta.

O tamanho médio do cristalito também é mostrado na Tabela 20, em que pode ser visto sua diminuição com a elevação da temperatura, isso se deve a presença das fases geradas pelo COGB, durante a sinterização, nos contornos de grãos gerando microdeformações, que por sua vez se amplia com o aumento da temperatura de sinterização ocasionando como consequência o decréscimo do tamanho do cristalito (HEMBRAM *et al.*, 2021; TIAN *et al.*, 2022). No entanto, outra possibilidade para a diminuição no tamanho do cristalito é que possivelmente cátions Ca^{2+} pode estar penetrando na rede cristalina do ZnO, ocupando posições intersticiais, causando distorções por ter um raio iônico maior que o Zn^{2+} (SHAIKUDIN *et al.*, 2021).

Figura 59 – Difração de Raio-X dos discos sinterizados nas temperaturas $T = 900^{\circ}\text{C}$, 950°C , 1000°C , 1050°C e 1100°C .



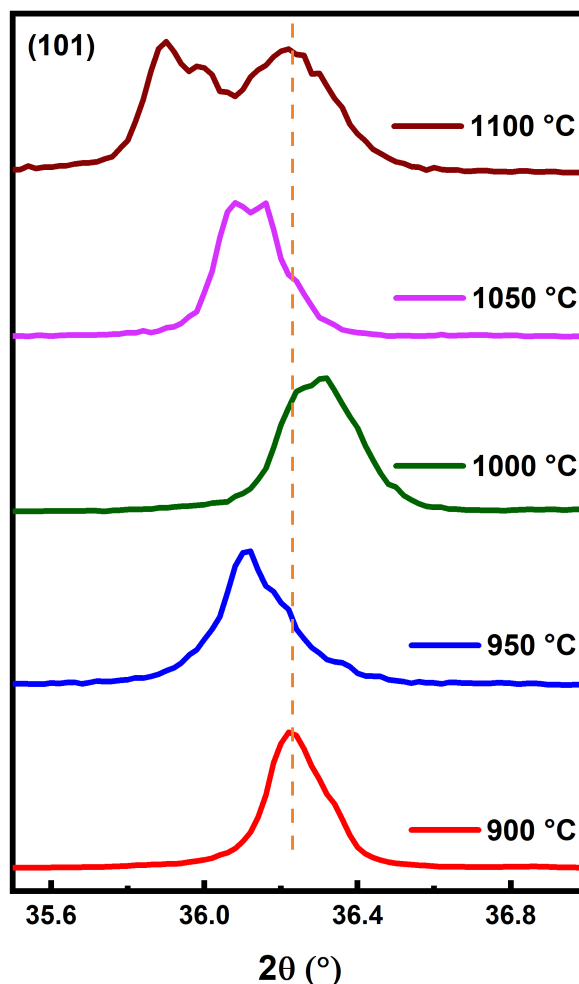
Fonte: Do autor.

Tabela 20 – Ângulo de difração (2θ), microdeformação (ϵ), FWHM (β) e tamanho de cristalito (D).

Sistemas	2θ	$\epsilon (\times 10^{-4})$	β	$D \text{ (nm)}$
900 °C	36,224	7,08	0,171	51,07
950 °C	36,110	7,9	0,191	45,71
1000 °C	36,297	9,49	0,229	38,15
1050 °C	36,120	8,21	0,198	44,10
1100 °C	36,215	12,89	0,311	28,08

Fonte: Dados do autor.

Figura 60 – Comparação do pico (101) correspondente ao ZnO para as temperaturas $T = 900^{\circ}\text{C}$, 950°C , 1000°C , 1050°C , 1100°C



Fonte: Do autor.

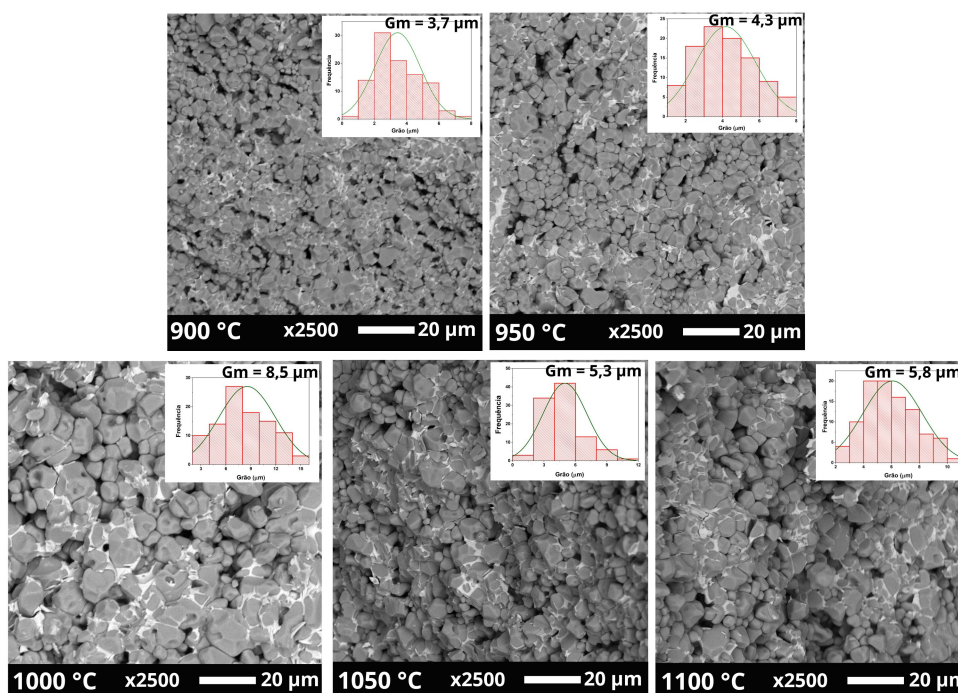
6.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV e Espectroscopia por Energia Dispersiva - EDS correspondente as temperaturas $T_1 = 900^{\circ}\text{C}$, 950°C , 1000°C , 1050°C e 1100°C .

As imagens das micrografias obtidas por meio da análise de microscopia eletrônica de varredura estão disponíveis na Figura 61, correspondente às amostras sinterizadas nas temperaturas $T_1 = 900^{\circ}\text{C}$, 950°C , 1000°C , 1050°C e 1100°C . As inserções nas imagens correspondem ao histograma referente ao tamanho médio dos grãos de ZnO, no qual consta os respectivos tamanhos médios dos grãos (Gm). Para todas as temperaturas, as micrografias apresentam dois tipos de fases bem definidas: uma fase mais escura correspondente aos grãos de ZnO e uma fase mais clara, composta em sua maior parte de bismuto e cálcio, já evidenciada

pelo DRX (Figura 59), localizada nos contornos de grãos.

Percebe-se ainda uma população de poros em todas as amostras, porém, é vista com mais intensidade para as temperaturas de 900 °C e 950 °C, sugerindo que essas temperaturas são insuficientes para o fechamento desses poros. Temperaturas a partir de 1000 °C já parecem ser uma boa temperatura de sinterização, contudo, ainda são vistas populações de poros para temperaturas iguais ou superiores a 1000 °C, o que sugere ter sido causado pela heterogeneidade na distribuição da fase líquida composta por bismuto e cálcio ao longo dos contornos de grãos, como é claramente percebido nas micrografias para cada temperatura analisada. Como discutido anteriormente, em temperaturas tão baixas como 900 °C e 950 °C, a fase líquida não tem força suficiente para se distribuir de forma homogênea por toda a microestrutura, e esse efeito é intensificado ainda mais com a presença do cálcio, tornando a fase líquida mais viscosa e dificultando esse espalhamento pela microestrutura das amostras (HEMBRAM *et al.*, 2021).

Figura 61 – MEV dos discos sinterizados para cada temperatura estudada T1= 900°C, 950°C, 1000°C, 1050°C, 1100 °C.



Fonte: Do autor.

No entanto, essa população de poros também é vista, embora com menos intensidade, em temperaturas superiores a 1000 °C. Neste caso, a completa densificação e a distribuição da fase líquida são prejudicadas pela vaporização do bismuto, efeito percebido em outros trabalhos (CAO *et al.*, 2023; CHIANG; KINGERY; LEVINSON, 1982) com composições diferentes, indicando ser uma característica própria do Bi_2O_3 . De fato, a vaporização do bismuto relatada

por alguns pesquisadores citados é anteriormente observada em temperaturas de sinterização até 1100 °C, com perda de massa do Bi_2O_3 de até 50 %. Isso também pode afetar diretamente a densidade da microestrutura, já que a densidade do material é de 9 g/cm^3 , e sua perda pode implicar em uma intensa redução na densidade geral das amostras sinterizadas (METZ *et al.*, 2000b).

O crescimento dos grãos também é observado com o aumento da temperatura de sinterização, obtendo valores de $3,7 \text{ }\mu\text{m}$ a 900 °C, com um aumento expressivo para $8,5 \text{ }\mu\text{m}$ a 1000 °C. Isso ocorre possivelmente por ser uma temperatura ainda baixa o suficiente para permitir um melhor espalhamento da fase líquida, mas não alta o suficiente para cobrir todos os grãos, permitindo que aqueles grãos que não estão cobertos por uma fase líquida cresçam livremente. Esses argumentos são corroborados pela redução de Gm a 1050 °C, obtendo $5,3 \text{ }\mu\text{m}$, e um pequeno aumento a 1100 °C, alcançando $5,8 \text{ }\mu\text{m}$. Isso confirma que o aumento da temperatura favoreceu um melhor espalhamento da fase líquida, resultando em uma redução no tamanho médio dos grãos.

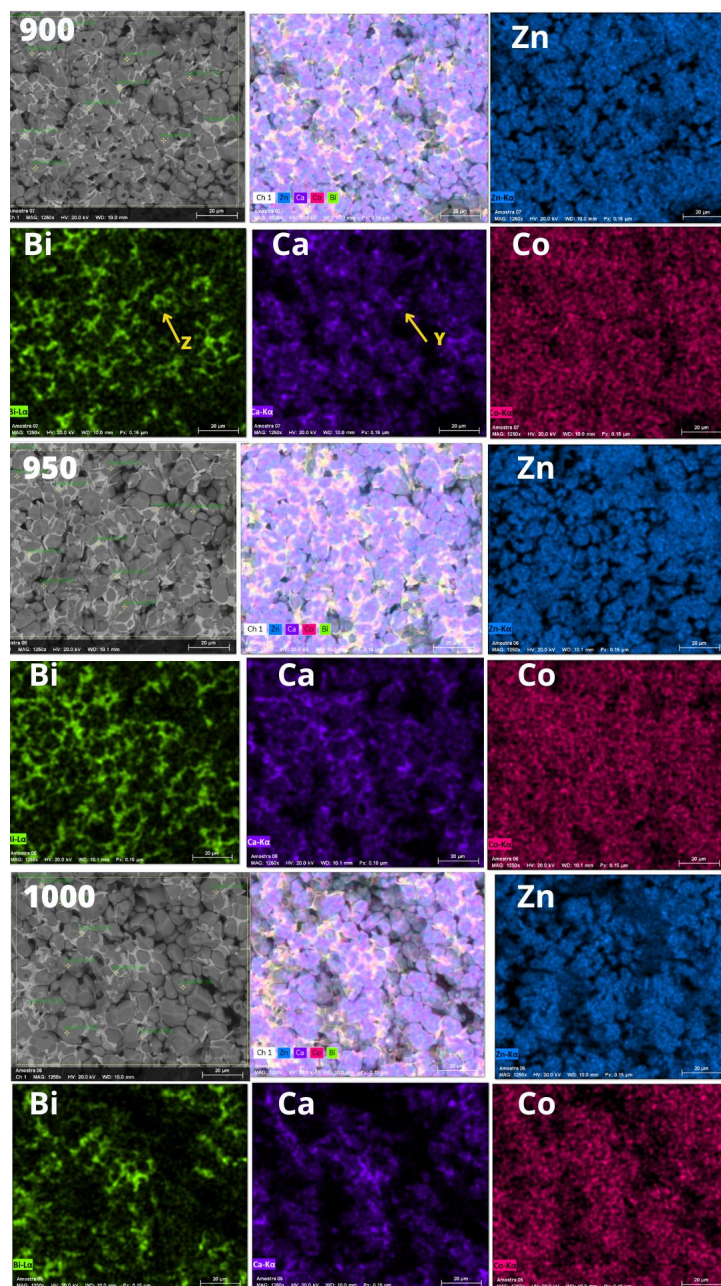
Além da temperatura, outros fatores como tipos de aditivos usados na composição, também favorecem para o crescimento do grão, como, por exemplo, o bismuto, porém, o cobalto parece não ter o mesmo efeito, pois (ONREABROY *et al.*, 2006) obteve tamanho de grão aproximadamente de $50 \text{ }\mu\text{m}$ em uma composição contendo 95 % de ZnO e 5% de bismuto e valores muito próximos a esses foram obtidos com o acréscimo de 0,75 % de cobalto. Os resultados obtidos por (ONREABROY *et al.*, 2006), nos sugere que a adição do CaO obtido da casca do ovo (COGB), tem forte efeito na redução do tamanho de grão, pois, considerando que os maiores valores obtidos neste trabalho com a adição do COGB foram no máximo 8,5 %.

As Figuras 62 e 63 mostram as micrografias das análises de espectroscopia por energia dispersiva - EDS para as temperaturas de sinterização investigadas correspondentes ao sistema ZE dopado com casca de ovo beneficiada (COGB). As regiões escuras nas temperaturas de 1050 °C e 1100 °C identificadas por "X", é apenas uma má leitura realizada pelo equipamento devido ao relevo não uniforme das amostras, que se apresentam de forma mais perceptível para essas temperaturas mencionadas. Analisando as micrografias, a princípio, nota-se que o cobalto encontra-se espalhado por toda microestrutura para cada temperatura, identificado pelos pequenos pontos mais claros nas imagens referente ao Co, o que é coerente com o DRX, considerando que nenhuma fase foi identificada pelos padrões exibidos na Figura 59. Nas micrografias rotuladas por Bi tem-se a localização do bismuto nas regiões mais claras indicadas como exemplo pela seta Z, que por sua vez encontra-se nos contornos de grãos devido sua

natureza incompatível com a estrutura do ZnO, mencionados com mais detalhes na seção 4.3.3.

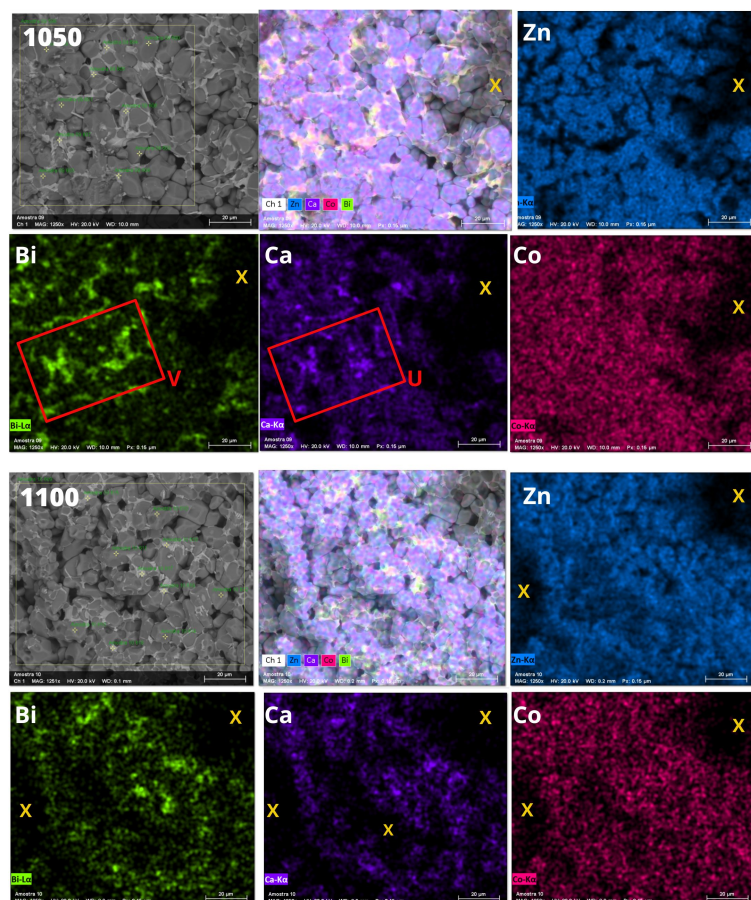
Com relação ao cálcio, têm-se as micrografias rotuladas por Ca nas figuras mencionadas, constata-se que para cada temperatura investigada, o cálcio concentra-se com mais intensidade nos contornos de grãos com o bismuto, corroborando com os padrões de DRX constantes na Figura 59 indicando a presença da fase $Ca_{0,2}Bi_{0,8}O_{1,19}$ nos contornos de grãos. Naturalmente, em temperaturas acima de 1000 °C, o cálcio vai se concentrando em maior quantidade em regiões onde o bismuto está em abundância (Figura 63 regiões U e V).

Figura 62 – EDS dos discos sinterizados do estudo das concentrações. Parte 1



Fonte: Do autor.

Figura 63 – EDS dos discos sinterizados do estudo das concentrações. Parte 2



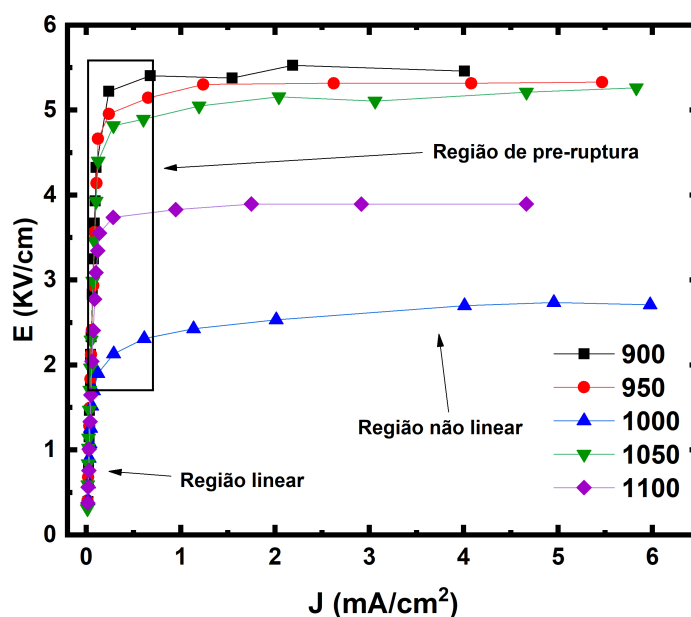
Fonte: Do autor.

6.2.4 Caracterização elétrica

Os resultados das caracterizações elétricas relacionados à variação de temperatura nas condições de sinterização serão tratados nesta seção. As curvas J - E são apresentadas na Figura 64, na qual são extraídos os campos de ruptura, coeficientes não lineares e correntes de fuga para cada temperatura estudada. As curvas apresentam regiões características bem definidas, como a região linear, a região de pré-ruptura e a região não linear, indicando que as amostras sinterizadas para todas as temperaturas têm a configuração necessária para um varistor.

Com o aumento da temperatura de sinterização T_1 , os campos de ruptura das respectivas amostras estudadas diminuem, como pode ser visto na Figura 65 (a). Como já discutido na seção 4.3.4, o campo de ruptura é inversamente proporcional ao tamanho médio dos grãos (PIANARO *et al.*, 1997). Logo, o responsável pelo decréscimo no campo de ruptura é o aumento no tamanho dos grãos conforme a temperatura de sinterização é aumentada. A vaporização do

Figura 64 – Campo elétrico x Densidade da corrente



Fonte: Do autor.

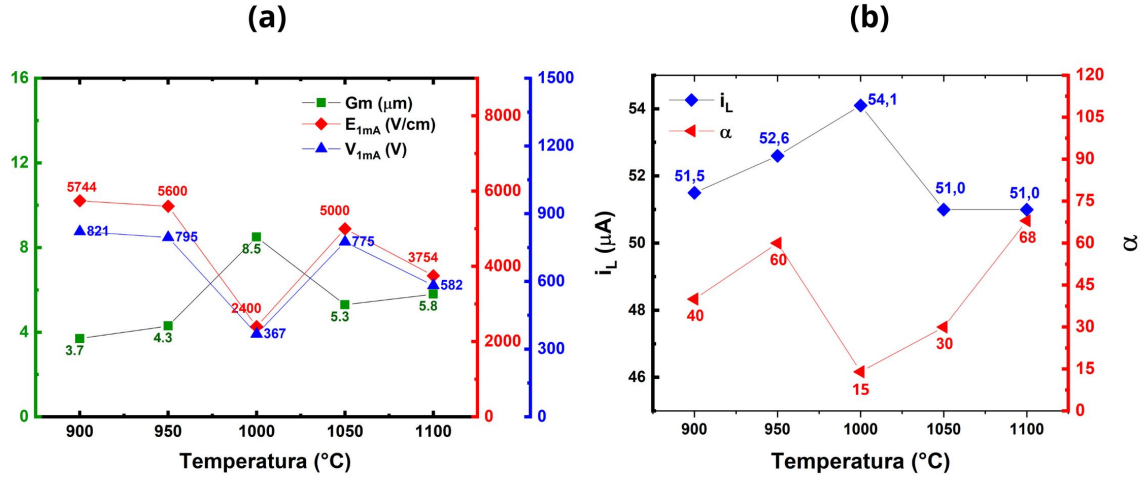
bismuto também favorece o crescimento dos grãos, pois, como vimos pela análise EDS (Figura 63), ocorre perda do bismuto à medida que a temperatura de sinterização aumenta, e os grãos de ZnO, na ausência de uma fase líquida, tendem a crescer (ONREABROY *et al.*, 2006).

O menor valor alcançado para o campo de ruptura foi de 2400 V/cm, com um tamanho de grão correspondente de 8,5 μm , referente à temperatura $T_1 = 1000\text{ }^\circ\text{C}$, por outro lado, o maior valor observado foi $E_{1mA} = 5744\text{ V/cm}$, correspondente à temperatura de 900 $^\circ\text{C}$, com um tamanho de grão igual a 3,7 μm . Esses resultados fornecem claras evidências da forte influência das condições de sinterização nas propriedades elétricas do varistor.

A Figura 65 (b) exibe os valores da corrente de fuga para as temperaturas estudadas com seus respectivos coeficientes não lineares (α). As amostras sinterizadas nas temperaturas de 950 $^\circ\text{C}$ e 1100 $^\circ\text{C}$ são as que obtiveram os melhores coeficientes não lineares, iguais a 60 e 68, respectivamente, enquanto as amostras com menor corrente de fuga foram as sinterizadas a 1050 $^\circ\text{C}$ e 1100 $^\circ\text{C}$, por outro lado, houve uma redução do coeficiente não linear em 1000 $^\circ\text{C}$, alcançando $\alpha = 15$, e um aumento da corrente de fuga, obtendo $i_L = 54,1\text{ }\mu\text{A}$. Esse efeito sugere uma correlação entre o tamanho médio dos grãos e o coeficiente não linear.

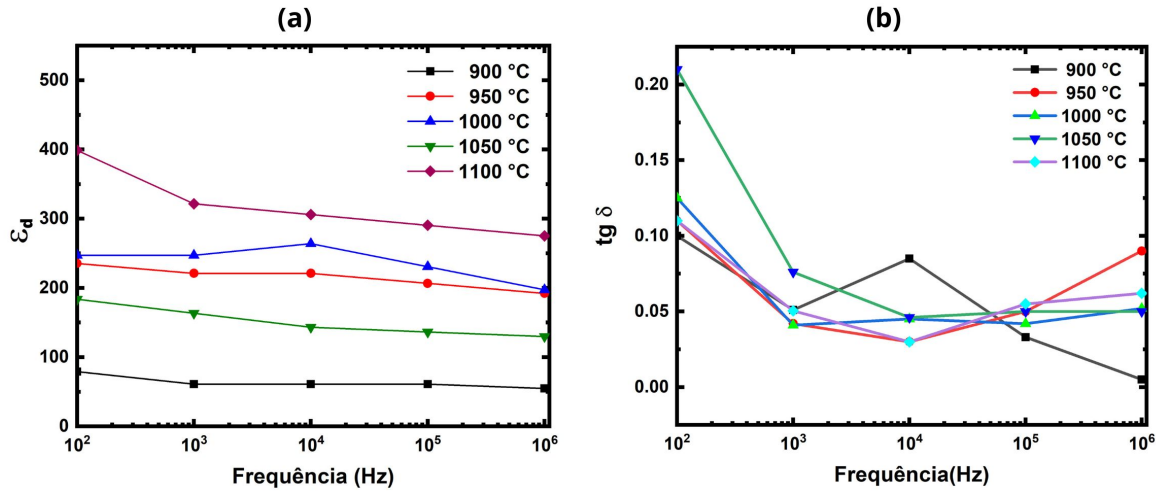
As investigações das propriedades dielétricas são mostradas na Figura 66, na qual são exibidos os valores para a constante dielétrica e a tangente de perda dielétrica em função da frequência medida em hertz (Hz). Conforme a Figura 66 (a), a constante dielétrica apresenta

Figura 65 – (a) Campo de ruptura $\times$ Tamanho médio do grão (Gm). (b) Corrente de fuga $i_L \times$ Coeficiente não linear (α)



Fonte: Do autor.

Figura 66 – (a) Constante dielétrica (ϵ). (b) Tangente de perda ($\tan \delta$)



Fonte: Do autor.

pouca variação em relação à frequência, e isso é percebido para cada temperatura de sinterização analisada, o que pode estar relacionado com a adição do COGB, oferecendo uma melhor estabilidade ao varistor (SHI *et al.*, 2022). A constante dielétrica é influenciada por vários fatores, como o tamanho médio de grão G_m , a largura da camada de depleção t_{gb} e as condições de sinterização, conforme a Equação 6.1,

$$\epsilon \approx \epsilon_{gb} \frac{G_m}{t_{gb}}, \quad (6.1)$$

na qual ϵ_B é a constante dielétrica da camada do contorno de grão (BAI *et al.*, 2017). Assim, a

diferença nos valores das constantes dielétricas para cada temperatura é justificada pela variação do valor de G_m , e é possível inferir que, mesmo sem medir os valores de t_{gb} e ε_B , eles também estão variando com a evolução da temperatura.

A tangente de perda está associada à energia de dissipação no meio dielétrico. Em baixa frequência, isso ocorre devido à alta resistividade elétrica nos contornos de grãos, pois é necessária mais energia para a troca de elétrons entre os íons, consequentemente a perda dielétrica torna-se mais alta (RAYSSI *et al.*, 2018; BUYUKBAS-ULUSAN *et al.*, 2019). Isso justifica os valores um pouco mais elevados para todas as amostras em 10^2 Hz (Figura 66 (b)). Por outro lado, é observada menor perda dielétrica entre 10^3 e 10^6 Hz, que se mantém praticamente constante, com exceção de algumas flutuações, entre as temperaturas de 900 °C e 950 °C. A relaxação dielétrica na região de alta frequência tem origem principalmente na polarização iônica e eletrônica. Nesse caso, a perda dielétrica é causada pela relaxação dos dipolos, o que resulta em uma baixa resistividade entre os grãos, necessitando assim de menos energia para a transferência de elétrons entre os íons (BATOO; ANSARI, 2012; BUYUKBAS-ULUSAN *et al.*, 2019).

Tabela 21 – Resumo das propriedades elétricas e G_m relacionado ao segundo ensaio elétrico.

Sistemas	E_{1mA} (KV/cm)	i_L (μ A)	G_m (μ m)	α	Tensão (V)
900	5,4	51,5	3,7	40	820
950	5,2	52,6	4,3	60	790
1000	2,4	54,1	8,5	15	364
1050	5,04	51,0	5,3	30	766
1100	3,8	51,0	5,8	68	581

Fonte: Dados do autor.

Um resumo das propriedades elétricas e do tamanho médio de grão é apresentado na Tabela 21, referente às investigações da variação da temperatura de sinterização. O maior campo de ruptura foi observado para a temperatura de 900 °C, com um pequeno decréscimo à medida que a temperatura foi aumentada. Por outro lado, o valor máximo para o tamanho médio de grão (8,5 μ m) foi obtido para a temperatura de 1000 °C, e o menor valor (3,7 μ m) foi registrado na temperatura de 900 °C. Os maiores coeficientes não lineares foram obtidos em 950 °C ($\alpha = 60$) e 1100 °C ($\alpha = 68$). Já a corrente de fuga teve seu maior valor registrado para 1000 °C (54,1 μ A) e o menor valor para 1050 °C e 1100 °C (51 μ A). Dessa forma, fica claramente evidenciado o impacto das condições de sinterização nas propriedades elétricas e microestruturais da amostra dopada com COGB, tendo a temperatura de 1100 °C como a melhor temperatura de sinterização, consoante os resultados obtidos.

7 CONCLUSÃO

A pesquisa realizada possibilitou o desenvolvimento de um varistor cuja composição utilizada possui a casca de ovo beneficiada de galinha (COGB) como precursora do CaO. Essa substituição do antimônio resultou em sucesso, inibindo o crescimento do grão e alcançando ótimas propriedades elétricas.

A abordagem de sinterização em duas etapas permitiu a redução da temperatura de sinterização, mantendo uma densificação mínima de 94% e alcançando valores tão altos quanto 95,3%.

A utilização de menos aditivos e dopantes na composição das amostras não comprometeu as propriedades essenciais que caracterizam um varistor. Observaram-se coeficientes não lineares muito acima do esperado, chegando a valores comparáveis aos apresentados na literatura, mesmo com composições menores do que aquelas utilizadas em outros estudos.

As amostras dopadas com COGB (ZE) mostraram um desempenho elétrico superior em relação às aquelas cuja composição foi produzida sem CaO (ZBCo). De fato, com a adição do COGB, o coeficiente não linear (α) aumentou de 6,8 para 15, quase o dobro, e a corrente de fuga reduziu pela metade, chegando a $i_L = 0,05$ mA. A amostra ZE obteve o mesmo valor de α que a amostra dopada com CaO de origem comercial (ZC) e apresentou uma corrente de fuga menor. Esses resultados indicam que a adição do COGB melhora as propriedades elétricas, evidenciando que seu uso em uma composição varistora é perfeitamente viável.

As amostras dopadas com 3% mol de bismuto, 1,75% mol de cobalto e x% mol de COGB, onde x varia de 0,00 a 2,50, atingiram boa densificação em média de 95%, com tamanhos de grão variando entre 5 μm e 8 μm . A investigação da variação da concentração do COGB permitiu perceber sua interação com os outros aditivos e dopantes da composição, influenciando na formação da microestrutura e no desenvolvimento das propriedades elétricas.

Entre as amostras analisadas, aquelas dopadas com 0,5% mol e 1,00% mol de COGB alcançaram as melhores propriedades elétricas. Elas atingiram campos de ruptura de aproximadamente 1,8 KV/cm e 2,9 KV/cm, com coeficientes não lineares (α) iguais a 10,5 e 15, respectivamente, e correntes de fuga praticamente iguais a $i_L = 0,1$ mA. Foi possível observar que a adição de COGB, até 1,00% mol, resultou em ótimos resultados elétricos. No entanto, acima dessa concentração, até 2,50% mol, houve uma queda no desempenho das amostras, conforme já indicado pela literatura.

O estudo da variação do patamar de temperatura permitiu compreender melhor o

efeito de diferentes temperaturas nas propriedades elétricas e na microestrutura das amostras dopadas com COGB, buscando relacionar os melhores resultados entre eles. Com a evolução da temperatura de 900 °C para 1100 °C, o tamanho médio do grão aumentou, porém, seguindo o esperado, o campo de ruptura diminuiu de 5,4 KV/cm para 3,8 KV/cm, respectivamente. Em 1100 °C, foi obtido um valor de α (coeficiente não linear) igual a 68, significativamente acima dos valores relatados na literatura para essas composições, com uma corrente de fuga igual a 54 μ A. Desta forma, considerando os parâmetros analisados, as temperaturas que obtiveram os melhores resultados foram 950 °C e 1100 °C, onde foram alcançados os melhores coeficientes não lineares, com valores de 60 e 68, respectivamente.

Contudo, a utilização da casca do ovo beneficiada, que seria provavelmente descartada no processo de fabricação de um varistor, apresenta vantagens tanto do ponto de vista ambiental quanto tecnológico, com potencial de levar a uma redução de custos no processo de fabricação. Além disso, seu uso como matéria-prima na produção de varistores, conforme os resultados expostos, demonstra claramente seu impacto positivo quando adicionado à composição varistora.

7.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Uso da casca do ovo crua em vez de calcinada, no processo de produção das amostras.
- Estudo das condições de sinterização em duas etapas, sobre a temperatura T_2 , que no presente trabalho foi fixada em 825 °C.
- Análise sobre o acréscimo de outros aditivos na composição utilizadas no presente trabalho.
- Investigação da tensão residual correlacionando com degradação do varistor e a capacitância nos contornos de grãos.

REFERÊNCIAS

- ADOR, J. M. Use of thyrite in power transformers. **Electrical Engineering**, IEEE, v. 69, n. 1, p. 52–52, 1950.
- ALIM, M. A.; SEITZ, M. A.; HIRTHE, R. W. Complex plane analysis of trapping phenomena in zinc oxide based varistor grain boundaries. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 63, n. 7, p. 2337–2345, 1988.
- ALSOHAIMI, I. H.; NASSAR, A. M.; ELNASR, T. A. S.; CHEBA, B. amar. A novel composite silver nanoparticles loaded calcium oxide stemming from egg shell recycling: a potent photocatalytic and antibacterial activities. **Journal of Cleaner Production**, Elsevier, v. 248, p. 119274, 2020.
- ATASHBAR, M. Z.; WLODARSKI, W. Design, simulation and fabrication of doped tio₂-coated surface acoustic wave oxygen sensor. **Journal of intelligent material systems and structures**, TECHNOMIC PUBLISHING CO., INC. 851 New Holland Ave., Box 3535, Lancaster, PA . . . , v. 8, n. 11, p. 953–959, 1997.
- AYODELE, T.; ALAO, M.; OGUNJUYIGBE, A. Recyclable resources from municipal solid waste: Assessment of its energy, economic and environmental benefits in nigeria. **Resources, conservation and recycling**, Elsevier, v. 134, p. 165–173, 2018.
- BAI, H.; LI, M.; XU, Z.; CHU, R.; HAO, J.; LI, H.; CHEN, C.; LI, G. Influence of sio₂ on electrical properties of the highly nonlinear zno-bi₂O₃-mno₂ varistors. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 37, n. 13, p. 3965–3971, 2017.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. Potential sweep methods. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**, John Wiley & Sons, Inc. New York, v. 2, p. 226–260, 2001.
- BARSOUM, M. **Fundamentals of ceramics**. [S.l.]: CRC press, 2019.
- BATOO, K. M.; ANSARI, M. S. Low temperature-fired ni-cu-zn ferrite nanoparticles through auto-combustion method for multilayer chip inductor applications. **Nanoscale research letters**, Springer, v. 7, p. 1–14, 2012.
- BAUERLE, J. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Elsevier, v. 30, n. 12, p. 2657–2670, 1969.
- BERNIK, S.; BRANKOVIĆ, G.; RUSTJA, S.; ŽUNIĆ, M.; PODLOGAR, M.; BRANKOVIĆ, Z. Microstructural and compositional aspects of zno-based varistor ceramics prepared by direct mixing of the constituent phases and high-energy milling. **Ceramics international**, Elsevier, v. 34, n. 6, p. 1495–1502, 2008.
- BUCHANAN, R. C. **Ceramics materials for electronics - Processing, properties and applications**. 2 ed. Marcel Dekker Inc. New York, p. 532.
- BUCHANAN, R. C. **Ceramic materials for electronics: processing, properties, and applications**. [S.l.]: Marcel Dekker Ltd, 1986.
- BUENO, P.; CAMARGO, E.; LONGO, E.; LEITE, E.; VARELA, J. Effect of cr₂O₃ in the varistor behaviour of tiO₂. **Journal of Materials Science Letters**, v. 15, p. 2048–2050, 1996.

BUYUKBAS-ULUSAN, A.; TAŞCIOĞLU, İ.; TATAROĞLU, A.; YAKUPHANOĞLU, F.; ALTINDAL, S. A comparative study on the electrical and dielectric properties of al/cd-doped zno/p-si structures. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, Springer, v. 30, p. 12122–12129, 2019.

CAI, J.; LIN, Y.-H.; LI, M.; NAN, C.-W.; HE, J.; YUAN, F. Sintering temperature dependence of grain boundary resistivity in a rare-earth-doped zno varistor. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley Online Library, v. 90, n. 1, p. 291–294, 2007.

CALLISTER, J. W. D. **Ciências e engenharia de Materiais: Uma introdução**. Grupo Gen-LTC, 1999.

CAO, W.; GUO, Y.; SU, J.; LIU, J. Effect of sintering temperature on the microstructural evolution of zno varistors. **Journal of Electronic Materials**, Springer, v. 52, n. 2, p. 1266–1273, 2023.

CHANDA, A.; GUPTA, S.; VASUNDHARA, M.; JOSHI, S. R.; MUTTA, G. R.; SINGH, J. Study of structural, optical and magnetic properties of cobalt doped zno nanorods. **RSC advances**, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 80, p. 50527–50536, 2017.

CHEN, B.-h.; WANG, B.-w.; GAO, P.-z.; ZHANG, P.; CHEN, H.-h. Effects of raw particle size and annealing on microstructure, electrical and mechanical behaviors of zno-based varistors. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 872, p. 159638, 2021.

CHEN, G.-h.; LI, J.-l.; CHEN, X.; KANG, X.-l.; YUAN, C.-l. Sintering temperature dependence of varistor properties and impedance spectroscopy behavior in zno based varistor ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, Springer, v. 26, p. 2389–2396, 2015.

CHEN, G.-h.; LI, J.-l.; YUAN, C.-l.; YANG, Y. The nonlinear electrical behavior of zno-based varistor ceramics with casio 3 addition. **Journal of Materials Science**, Springer, v. 49, p. 758–765, 2014.

CHEN, I.; WANG, X.-H. *et al.* Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 404, n. 6774, p. 168–171, 2000.

CHENG, J.-J.; WU, J.-M. Effect of mn on the electrical properties of (ba, bi, nb)-added tio2 ceramics prepared by the sol-precipitation method. **Materials chemistry and physics**, Elsevier, v. 48, n. 2, p. 129–135, 1997.

CHENG, L.; LI, G.; YUAN, K.; MENG, L.; ZHENG, L. Improvement in nonlinear properties and electrical stability of zno varistors with b2o3 additives by nano-coating method. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley Online Library, v. 95, n. 3, p. 1004–1010, 2012.

CHENG, P.; LI, S.; ZHANG, L.; LI, J. Characterization of intrinsic donor defects in zno ceramics by dielectric spectroscopy. **Applied Physics Letters**, American Institute of Physics, v. 93, n. 1, p. 012902, 2008.

CHENG, X.; LU, Z.; LIU, X.; YI, W.; CHEN, Z.; WANG, X. Improvement of surge current performances of zno varistor ceramics via c3n4-doping. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 40, n. 6, p. 2390–2395, 2020.

CHIANG, Y.-M.; KINGERY, W.; LEVINSON, L. M. Compositional changes adjacent to grain boundaries during electrical degradation of a zno varistor. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 53, n. 3, p. 1765–1768, 1982.

CLARKE, D. R. Varistor ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley Online Library, v. 82, n. 3, p. 485–502, 1999.

COSTA, A.; LULA, R.; KIMINAMI, R.; GAMA, L.; JESUS, A. D.; ANDRADE, H. Preparation of nanostructured NiFe_2O_4 catalysts by combustion reaction. **Journal of materials science**, Springer, v. 41, n. 15, p. 4871–4875, 2006.

CUI, B.; NIU, J.; PENG, P.; SHI, L.; DU, S.; LIU, J.; XU, D. Flash sintering preparation and electrical properties of $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{M}$ ($\text{M} = \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{MnO}_2$ or Co_2O_3) varistor ceramics. **Ceramics International**, Elsevier, v. 46, n. 10, p. 14913–14918, 2020.

CUI, F.; XU, Z.; CHU, R.; LI, G. Improving electrical properties of $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{MnO}_2$ varistors by doping with pre-synthesized $\text{Bi}-\text{Si}-\text{O}$ phase. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 836, p. 154692, 2020.

DAIGO, I.; KIYOHARA, S.; OKADA, T.; OKAMOTO, D.; GOTO, Y. Element-based optimization of waste ceramic materials and glasses recycling. **Resources, Conservation and Recycling**, Elsevier, v. 133, p. 375–384, 2018.

DULUB, O.; DIEBOLD, U.; KRESSE, G. Novel stabilization mechanism on polar surfaces: ZnO (0001)- Zn . **Physical review letters**, APS, v. 90, n. 1, p. 016102, 2003.

DURAN, P.; CAPEL, F.; TARTAJ, J.; MOURE, C. A strategic two-stage low-temperature thermal processing leading to fully dense and fine-grained doped- ZnO varistors. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 14, n. 2, p. 137–141, 2002.

EDA, K. Conduction mechanism of non-ohmic zinc oxide ceramics. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 49, n. 5, p. 2964–2972, 1978.

EDA, K.; INADA, M.; MATSUOKA, M. Grain growth control in ZnO varistors using seed grains. **Journal of applied physics**, American Institute of Physics, v. 54, n. 2, p. 1095–1099, 1983.

ERVIN, G. Solar heat storage using chemical reactions. **Journal of solid state chemistry**, Elsevier, v. 22, n. 1, p. 51–61, 1977.

FROSCH, C. Improved silicon carbide varistors. **Bell Lab Rec**, v. 32, p. 336, 1954.

FU, Z.; HE, J.; LU, J.; FANG, Z.; WANG, B. Investigation of dielectric relaxation and degradation behavior of two-step sintered ZnO varistors. **Ceramics International**, Elsevier, v. 45, n. 17, p. 21900–21909, 2019.

FUNK, J.; DINGER, D.; JR, J. F. Coal grinding and particle size distribution studies for coal-water slurries at high solids content. **Final Report, Empire State Electric Energy Research Corporation (ESEERCO)**, 1980.

GREUTER, F. Electrically active interfaces in ZnO varistors. **Solid State Ionics**, Elsevier, v. 75, p. 67–78, 1995.

GREUTER, F.; BLATTER, G. Electrical properties of grain boundaries in polycrystalline compound semiconductors. **Semiconductor Science and Technology**, IOP Publishing, v. 5, n. 2, p. 111, 1990.

GRONDAHL, P. H. G. L. O. A new electronic rectifier. **Phys. Rev.**, A. I. E. E. Winter Convention, New York, n. 27, p. 813, June 1926.

GUIMARÃES, J. L. C.; XISTO, J. B. Estudo bibliográfico sobre a evolução do perfil dos dispositivos de proteção contra surtos elétricos baseado nas normas técnicas. 2019.

GUPTA, T. K. Application of zinc oxide varistors. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley Online Library, v. 73, n. 7, p. 1817–1840, 1990.

HEMBRAM, K.; RAO, T.; RAMAKRISHANA, M.; SRINIVASA, R.; KULKARNI, A. Influence of cao doping on phase, microstructure, electrical and dielectric properties of zno varistors. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 817, p. 152700, 2020.

HEMBRAM, K.; RAO, T.; RAMAKRISHNA, M.; SRINIVASA, R.; KULKARNI, A. A novel economical grain boundary engineered ultra-high performance zno varistor with lesser dopants. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 38, n. 15, p. 5021–5029, 2018.

HEMBRAM, K.; RAO, T.; SRINIVASA, R.; KULKARNI, A. Cao doped zno–bi₂O₃ varistors: Grain growth mechanism, structure and electrical properties. **Ceramics International**, Elsevier, v. 47, n. 1, p. 1229–1237, 2021.

HEMBRAM, K.; SIVAPRAHASAM, D.; RAO, T. Combustion synthesis of doped nanocrystalline zno powders for varistors applications. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 31, n. 10, p. 1905–1913, 2011.

HOZER, L. **Semiconductor ceramics - Grain boundary effects**. Ellis Horwood, West Sussex., p. 200.

HU, N.; SCARONI, A. W. Calcination of pulverized limestone particles under furnace injection conditions. **Fuel**, Elsevier, v. 75, n. 2, p. 177–186, 1996.

JAIN, S.; ADIGA, K.; VERNEKER, V. P. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. **Combustion and flame**, Elsevier, v. 40, p. 71–79, 1981.

KHOSA, A. A.; XU, T.; XIA, B.; YAN, J.; ZHAO, C. Technological challenges and industrial applications of caco₃/cao based thermal energy storage system—a review. **Solar Energy**, Elsevier, v. 193, p. 618–636, 2019.

KROGER, F. A. The chemistry of imperfect crystals. **Imperfection. Chemistry of Crystalline Solids**, North Holland Publishing Co, v. 2, p. 14, 1974.

LABORATORIES, B. T.; MILLMAN, S. **A History of Engineering and Science in the Bell System: Physical Sciences (1925-1980)**. [S.l.]: At & T Bell Laboratories, 1983.

LEITE, E.; NOBRE, M. A. L.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Microstructural development of zno varistor during reactive liquid phase sintering. **Journal of Materials Science**, Springer, v. 31, n. 20, p. 5391–5398, 1996.

LEVINE, J. D. Theory of varistor electronic properties. **Critical Reviews in Solid State and Material Sciences**, Taylor & Francis, v. 5, n. 4, p. 597–608, 1975.

LI, J.; TANG, K.; YANG, S.; ZHU, D. Effects of sb₂O₃ on the microstructure and electrical properties of zno–bi₂O₃-based varistor ceramics fabricated by two-step solid-state reaction route. **Ceramics International**, Elsevier, v. 47, n. 14, p. 19394–19401, 2021.

LI, J.; YANG, S.; PU, Y.; ZHU, D. Effects of pre-calcination and sintering temperature on the microstructure and electrical properties of zno-based varistor ceramics. **Materials Science in Semiconductor Processing**, Elsevier, v. 123, p. 105529, 2021.

- LIN, F. J.; JONGHE, L. C. D.; RAHAMAN, M. N. Microstructure refinement of sintered alumina by a two-step sintering technique. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley Online Library, v. 80, n. 9, p. 2269–2277, 1997.
- LIN, W.; XU, Z.; WANG, Z.; YANG, J.; ZHU, C.; CHU, R. Influence of $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ pre-synthesis phase on electrical properties of the $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ based varistor ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 834, p. 155070, 2020.
- LIN, Y.; ZHANG, Z.; TANG, Z.; YUAN, F.; LI, J. Characterisation of ZnO -based varistors prepared from nanometre precursor powders. **Advanced Materials for Optics and Electronics**, Wiley Online Library, v. 9, n. 5, p. 205–209, 1999.
- LIU, J.; LI, Z.; LIU, S.; XU, R.; CHEN, J.; SU, J.; LI, L.; CAO, W. The influence of sintering temperature on the structure and electrical properties of ZnO varistors. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, Springer, v. 33, n. 15, p. 12104–12112, 2022.
- LIU, W.; ZHANG, L.; KONG, F.; WU, K.; LI, S.; LI, J. Enhanced voltage gradient and energy absorption capability in ZnO varistor ceramics by using nano-sized ZnO powders. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 828, p. 154252, 2020.
- LONG, W.; HU, J.; LIU, J.; HE, J. Effects of cobalt doping on the electrical characteristics of Al -doped ZnO varistors. **Materials letters**, Elsevier, v. 64, n. 9, p. 1081–1084, 2010.
- MANOHARAN, S. S.; PATIL, K. C. Combustion synthesis of metal chromite powders. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley Online Library, v. 75, n. 4, p. 1012–1015, 1992.
- MASTEGHIN, M. G.; ORLANDI, M. O. Grain-boundary resistance and nonlinear coefficient correlation for SnO_2 -based varistors. **Materials Research**, SciELO Brasil, v. 19, p. 1286–1291, 2016.
- MATSUOKA, M. Nonohmic properties of zinc oxide ceramics. **Japanese Journal of Applied Physics**, IOP Publishing, v. 10, n. 6, p. 736, 1971.
- MENG, P.; LYU, S.; HU, J.; HE, J. Indium tailors the leakage current and voltage gradient of multiple dopant-based ZnO varistors. **Ceramics International**, Elsevier, v. 43, n. 5, p. 4127–4130, 2017.
- MENG, P.; LYU, S.; HU, J.; HE, J. Indium tailors the leakage current and voltage gradient of multiple dopant-based ZnO varistors. **Ceramics International**, Elsevier, v. 43, n. 5, p. 4127–4130, 2017.
- MENG, P.; ZHAO, X.; FU, Z.; WU, J.; HU, J.; HE, J. Novel zinc-oxide varistor with superior performance in voltage gradient and aging stability for surge arrester. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 789, p. 948–952, 2019.
- MERGEN, A.; LEE, W. Microstructural relations in $\text{Bi}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - ZnO mixtures. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 17, n. 8, p. 1049–1060, 1997.
- METZ, R.; DELALU, H.; VIGNALOU, J.; ACHARD, N.; ELKHATIB, M. Electrical properties of varistors in relation to their true bismuth composition after sintering. **Materials Chemistry and Physics**, Elsevier, v. 63, n. 2, p. 157–162, 2000.
- METZ, R.; DELALU, H.; VIGNALOU, J.; ACHARD, N.; ELKHATIB, M. Electrical properties of varistors in relation to their true bismuth composition after sintering. **Materials Chemistry and Physics**, Elsevier, v. 63, n. 2, p. 157–162, 2000.

MIAH, M.; HOSSAIN, A. A. Magnetic, dielectric and complex impedance properties of x Ba_{0.95} Sr_{0.05} TiO₃–(1– x) BiFe_{0.9} Gd_{0.1} O₃ multiferroic ceramics. **Acta Metallurgica Sinica (English Letters)**, Springer, v. 29, p. 505–517, 2016.

MOHADI, R.; ANGGRAINI, K.; RIYANTI, F.; LESBANI, A. Preparation calcium oxide from chicken eggshells. **Sriwijaya Journal of Environment**, v. 1, n. 2, p. 32–35, 2016.

MYERS, L. S. C. C. F. Principles of electricity applied to telephone and telegraph work. **American Telephone and Telegraph Company**, Ellis Horwood, West Sussex., p. 200, January, 1953.

NAHM, C.-W. Effect of sintering time on varistor properties of Dy₂O₃-doped ZnO–Pr₆O₁₁-based ceramics. **Materials letters**, Elsevier, v. 58, n. 26, p. 3297–3300, 2004.

NAHM, C.-W. Influence of CoO on stability of nonlinear electrical properties and dielectric characteristics in Pr₆O₁₁-based ZnO varistor ceramics. **Materials Science and Engineering: B**, Elsevier, v. 133, n. 1-3, p. 91–97, 2006.

NAHM, C.-W. Effect of erbium on varistor characteristics of vanadium oxide-doped zinc oxide ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, Springer, v. 24, p. 27–35, 2013.

NAHM, C.-W.; SHIN, B.-C.; PARK, J.-A.; YOO, D.-H. Effect of CoO on nonlinear electrical properties of praseodymia-based ZnO varistors. **Materials Letters**, Elsevier, v. 60, n. 2, p. 164–167, 2006.

NIU, J.; SHE, H.; LIU, Z.; CHENG, M.; XU, J.; LIU, J.; CHEN, G.; TANG, B.; XU, D. A current-controlled flash sintering processing leading to dense and fine-grained typical multi-element ZnO varistor ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 876, p. 160124, 2021.

OLIVEIRA, D.; BENELLI, P.; AMANTE, E. Valorização de resíduos sólidos: casca de ovos como matéria-prima no desenvolvimento de novos produtos. **Key elements for a sustainable world: energy, water and climate change**, São Paulo, 2009.

OLSSON, E.; FALK, L.; DUNLOP, G.; ÖSTERLUND, R. The microstructure of a ZnO varistor material. **Journal of materials science**, Springer, v. 20, n. 11, p. 4091–4098, 1985.

ONREABROY, W.; SIRIKULRAT, N.; BROWN, A.; HAMMOND, C.; MILNE, S. Properties and intergranular phase analysis of a ZnO–CoO–Bi₂O₃ varistor. **Solid State Ionics**, Elsevier, v. 177, n. 3-4, p. 411–420, 2006.

OTT, J.; LORENZ, A.; HARRER, M.; PREISSNER, E. A.; HESSE, C.; FELTZ, A.; WHITEHEAD, A.; SCHREIBER, M. The influence of Bi₂O₃ and Sb₂O₃ on the electrical properties of ZnO-based varistors. **Journal of electroceramics**, Springer, v. 6, n. 2, p. 135–146, 2001.

PEITEADO, M.; FERNANDEZ, J.; CABALLERO, A. Processing strategies to control grain growth in ZnO based varistors. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 25, n. 12, p. 2999–3003, 2005.

PEITEADO, M.; RUBIA, M. De la; VELASCO, M.; VALLE, F.; CABALLERO, A. Bi₂O₃ vaporization from ZnO-based varistors. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 25, n. 9, p. 1675–1680, 2005.

PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; OLIVI, P.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Effect of Bi_2O_3 addition on the microstructure and electrical properties of the SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 varistor system. **Journal of Materials Science Letters**, London: Chapman and Hall, c1982-2003., v. 16, n. 8, p. 634–638, 1997.

PILLAI, S. C.; KELLY, J. M.; RAMESH, R.; MCCORMACK, D. E. Advances in the synthesis of ZnO nanomaterials for varistor devices. **Journal of Materials Chemistry C**, Royal Society of Chemistry, v. 1, n. 20, p. 3268–3281, 2013.

RAHMAN, K.; CHOWDHURY, F.-U.-Z.; KHAN, M. Influence of Al^{3+} substitution on the electrical resistivity and dielectric behavior of $\text{Ni}_0.25\text{Cu}_0.20\text{Zn}_0.55\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ferrites synthesized by solid state reaction technique. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Elsevier, v. 443, p. 366–373, 2017.

RAYSSI, C.; KOSSI, S. E.; DHAHRI, J.; KHIROUNI, K. Frequency and temperature-dependence of dielectric permittivity and electric modulus studies of the solid solution. **Rsc Advances**, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 31, p. 17139–17150, 2018.

RESENDE, S. M. **Ciências e engenharia de Materiais: Uma introdução**. 3ª edição, São Paulo, Editora Livraria da Física, 2014.

REZENDE, S. M. **Materiais e dispositivos eletrônicos**. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2004.

ROHIM, R.; AHMAD, R.; IBRAHIM, N.; HAMIDIN, N.; ABIDIN, C. Z. A. Characterization of calcium oxide catalyst from eggshell waste. **Adv Environ Biol**, v. 8, n. 22, p. 35–38, 2014.

ROTH, R. S.; HWANG, N. M.; RAWN, C. J.; BURTON, B. P.; RITTER, J. J. Phase equilibria in the systems CaO – CuO and CaO – Bi_2O_3 . **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley Online Library, v. 74, n. 9, p. 2148–2151, 1991.

ROY, S.; DAS, D.; ROY, T. K. Influence of sintering temperature on microstructure and electrical properties of Er_2O_3 added ZnO - V_2O_5 - MnO_2 - Nb_2O_5 varistor ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 749, p. 687–696, 2018.

RUAN, X.; REN, X.; ZHOU, W.; CHENG, Q.; YAO, Z.; YU, W.; JIN, L.; SHI, L. Effects of dispersant content and pH on dispersion of suspension, microstructures and electrical properties of ZnO varistors. **Ceramics International**, Elsevier, v. 46, n. 9, p. 14134–14142, 2020.

RUBIA, M. De la; PEITEADO, M.; FERNANDEZ, J.; CABALLERO, A. Compact shape as a relevant parameter for sintering ZnO – Bi_2O_3 based varistors. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 24, n. 6, p. 1209–1212, 2004.

SAFAJOU, H.; GHANBARI, M.; AMIRI, O.; KHOJASTEH, H.; NAMVAR, F.; ZINATLOO-AJABSHIR, S.; SALAVATI-NIASARI, M. Green synthesis and characterization of rGO/Cu nanocomposites as photocatalytic degradation of organic pollutants in waste-water. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier, v. 46, n. 39, p. 20534–20546, 2021.

SANTANA, M.; SANTOS, F. D.; SOUSA, V.; CHUI, Q. Variability sources of dc voltage–current measurements in the study of TiO_2 -based varistors. **Measurement**, Elsevier, v. 41, n. 10, p. 1105–1112, 2008.

SANTHANAM, A.; GUPTA, T.; CARLSON, W. Microstructural evaluation of multicomponent ZnO ceramics. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 50, n. 2, p. 852–859, 1979.

SCHWERTZ, F.; STEINBACK, R. Nonlinear resistors in logical switching circuits. In: **Proceedings of the February 4-6, 1953, western computer conference**. [S.l.: s.n.], 1953. p. 174–186.

SEBRAE. Problemas elétricos que causam grandes prejuízos podem ser evitados. <https://sebrae.com.br/sites/PortalSebrae/problemas-eletricos-que-causam-grandes-prejuizos-podem-ser-evitados,f67d9532cc417810VgnVCM1000001b00320aRCRD>>. Acesso em 25/06/2023, 2015.

SEGADAES, A. M.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. G. Combustion synthesis of aluminium titanate. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 18, n. 7, p. 771–781, 1998.

SHAHRAKI, M. M.; SHOJAEI, S. A.; SANI, M. A. F.; NEMATI, A.; SAFAEE, I. Two-step sintering of zno varistors. **Solid State Ionics**, Elsevier, v. 190, n. 1, p. 99–105, 2011.

SHAFUDIN, M. S.; GHAZALI, M. S. M.; KAMARUZZAMAN, W. M. I. W. M.; ABDULLAH, W. R. W.; KASSIM, S.; ISMAIL, N. Q. A.; SA'AT, N. K.; ZAID, M. H. M.; FEKERI, M. F. M.; MATORI, K. A. Synergistic effects of pr6o11 and co3o4 on electrical and microstructure features of zno-batio3 varistor ceramics. **Materials**, MDPI, v. 14, n. 4, p. 702, 2021.

SHEN, J.; ZHANG, Y.; LI, M.; BAO, R.; SHEN, M.; HUANG, C.; ZHANG, G.; KE, Y.; LI, H.; JIANG, S. Effects of fe and al co-doping on the leakage current density and clamp voltage ratio of zno varistor. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 747, p. 1018–1026, 2018.

SHEN, J.; ZHANG, Y.; LI, M.; BAO, R.; SHEN, M.; HUANG, C.; ZHANG, G.; KE, Y.; LI, H.; JIANG, S. Effects of fe and al co-doping on the leakage current density and clamp voltage ratio of zno varistor. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 747, p. 1018–1026, 2018.

SHI, M.; LIU, J.; CUI, B.; JIANG, M.; CHENG, Z.; JIU, Y.; TANG, B.; XU, D. Effects of in2o3 doping on microstructure and electrical properties of zno low-voltage varistor. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, Springer, v. 33, n. 24, p. 19242–19251, 2022.

SILCOX, G. D.; KRAMLICH, J. C.; PERSHING, D. W. A mathematical model for the flash calcination of dispersed calcium carbonate and calcium hydroxide particles. **Industrial & engineering chemistry research**, ACS Publications, v. 28, n. 2, p. 155–160, 1989.

SMITH, C. Introduction to grains, phases, and interfaces: an interpretation of microstructure. **Trans. AIME**, v. 175, n. 15, 1948.

SOARES, K. R.; XIMENES, L. F. Produção de ovos. Banco do Nordeste do Brasil, 2022.

SOUSA, V.; SEGADAES, A.; MORELLI, M.; KIMINAMI, R. Combustion synthesized zno powders for varistor ceramics. **International Journal of Inorganic Materials**, Elsevier, v. 1, n. 3-4, p. 235–241, 1999.

SREE, G. V.; NAGARAJ, P.; KALANIDHI, K.; ASWATHY, C.; RAJASEKARAN, P. Calcium oxide a sustainable photocatalyst derived from eggshell for efficient photo-degradation of organic pollutants. **Journal of Cleaner Production**, Elsevier, v. 270, p. 122294, 2020.

STUCKI, F.; GREUTER, F. Key role of oxygen at zinc oxide varistor grain boundaries. **Applied Physics Letters**, American Institute of Physics, v. 57, n. 5, p. 446–448, 1990.

TIAN, T.; ZHENG, L.; PODLOGAR, M.; MAN, Z.; RUAN, X.; SHI, X.; BERNIK, S.; LI, G. Influence of ca-doping on the nonlinear properties of novel zno-cr2o3-based varistor ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 42, n. 5, p. 2268–2273, 2022.

TOMA, H. E. **Nanotecnologia Molecular: Materiais e Dispositivos Coleção de Química Conceitual**. Química Conceitual, Edgard Blucher, 1^a Ed., v. 6, 2016.

VASILEVSKIY, K.; WRIGHT, N. Historical introduction to silicon carbide discovery, properties and technology. **Advancing Silicon Carbide Electronics Technology II: Core Technologies of Silicon Carbide Device Processing**, Materials Research Forum LLC, v. 69, p. 1, 2020.

VIDYA, C. S.-N.; SHETTY, R.; VACULÍKOVÁ, M.; VACULÍK, M. Antimony toxicity in soils and plants, and mechanisms of its alleviation. **Environmental and Experimental Botany**, Elsevier, v. 202, p. 104996, 2022.

WANG, H.; QI, S.; ZHOU, Y.; ZHAO, H. An economical dopant for improving the comprehensive electrical properties of zno varistor ceramics. **Materials Letters**, Elsevier, v. 279, p. 128471, 2020.

WANG, H.; ZHAO, H.; LIANG, W.; FAN, S.; KANG, J. Effect of sintering process on the electrical properties and microstructure of ca-doped zno varistor ceramics. **Materials Science in Semiconductor Processing**, Elsevier, v. 133, p. 105880, 2021.

WANG, Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. **Journal of physics: condensed matter**, IOP Publishing, v. 16, n. 25, p. R829, 2004.

WITOON, T. Characterization of calcium oxide derived from waste eggshell and its application as CO_2 sorbent. **Ceramics International**, Elsevier, v. 37, n. 8, p. 3291–3298, 2011.

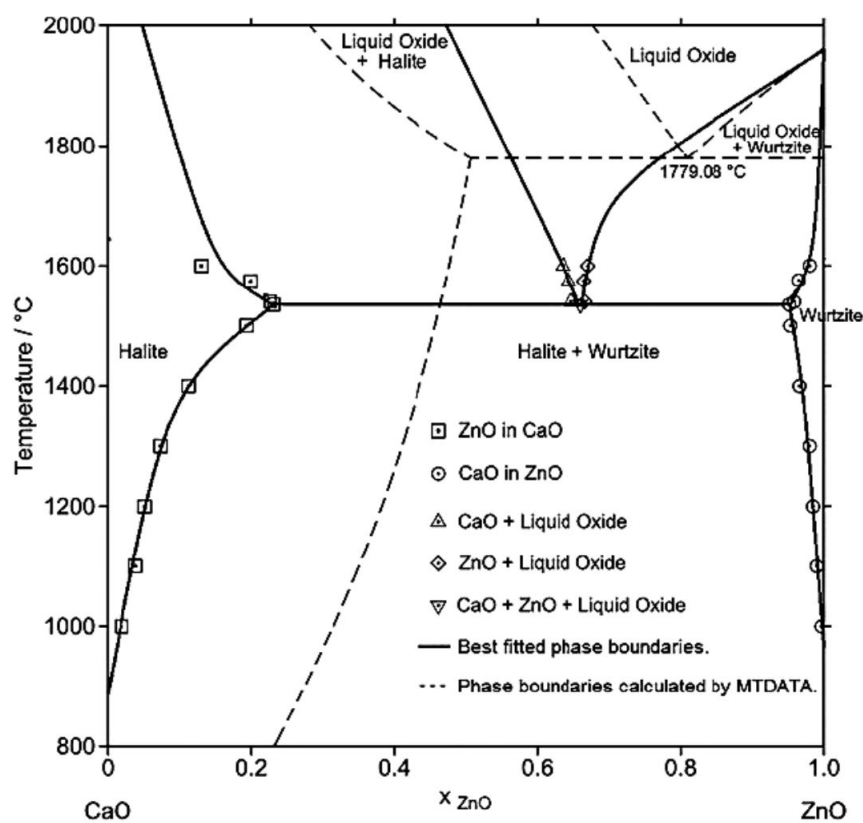
XIA, L.; LIU, Z.; TASKINEN, P. Phase equilibrium study of the cao–zno system. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley Online Library, v. 99, n. 11, p. 3809–3815, 2016.

ZHAO, X.; GUO, M.; ZHANG, Z.; SHI, W.; ZHANG, B.; LYU, X.; WEN, R.; LI, Y. Enhancement in the long-term stability of zno varistor ceramics against dc aging by controlling intergranular phases. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 894, p. 162543, 2022.

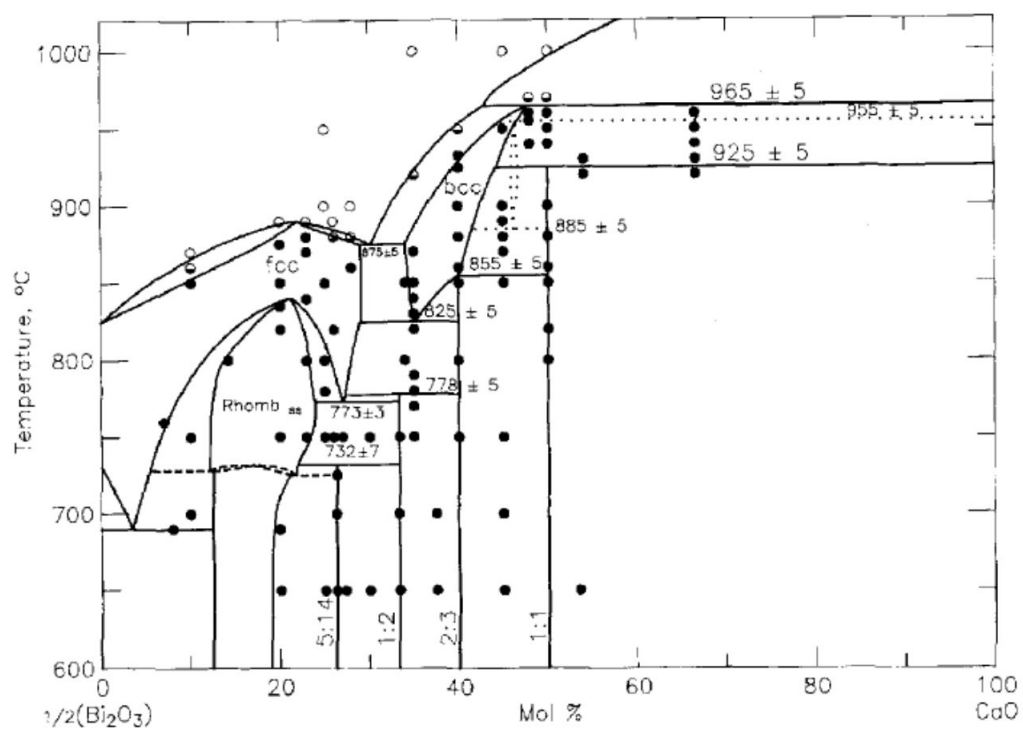
ZHENG, Y.; SATO, Y.; YOSHIKADO, S. Effects of boron oxide addition on electrical properties of yttrium-doped bismuth-based zinc oxide varistors. **Materials Chemistry and Physics**, Elsevier, v. 276, p. 125390, 2022.

ANEXOS

ANEXO A – Diagrama de fases CaO-ZnO.

Figura 67 – Diagrama de fases CaO-ZnO.

Fonte: (XIA; LIU; TASKINEN, 2016).

ANEXO B – Diagrama de fases $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO}$.**Figura 68 – Diagrama de fases $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$.**Fonte: (ROTH *et al.*, 1991).