



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS AVANÇADOS VIA ULTRASSONIFICAÇÃO

Thamyres Rollemberg Aboud Arabi

Relatório de Iniciação Científica
do programa PIBIC, orientada
pelo Dr. Sergio Luiz Mineiro.

INPE
São José dos Campos
2021



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS AVANÇADOS VIA ULTRASSONIFICAÇÃO

Thamyres Rollemberg Aboud Arabi

Relatório de Iniciação Científica
do programa PIBIC, orientada
pelo Dr. Sergio Luiz Mineiro.

INPE
São José dos Campos
2021

RESUMO

O método sonoquímico é uma área da química e da engenharia de materiais que estuda efeitos sobre sistemas químicos na presença de ondas ultrassônicas de alta frequência que são aplicados em materiais reagentes. Tal técnica consiste no emprego de ondas sonoras em reagentes no meio líquido com intuito de promover uma diminuição de tamanho das partículas, dispersão de aglomerados, homogeneização de misturas e reação parcial de compostos, formando deste modo um complexo intermediário. Esses efeitos são originados pelo fenômeno de cavitação acústica, processo que tem como característica a formação, o crescimento e o colapso implosivo de microbolhas de gás no interior do líquido. A eficiência deste processamento pode ser controlada por parâmetros ajustáveis como potência de sonificação, amplitude e frequência do ultrassom, assim como a duração do pulso e o tempo total de sonificação, permitindo a formação de nanopartículas, otimizando a reação dos componentes e favorecendo a redução da temperatura e do tempo de tratamento térmico posteriores quando comparado aos processos convencionais. Este trabalho tem como objetivo dar continuidade ao processamento de cerâmicas avançadas através da ultrassonificação, concentrando-se no processamento de pós cerâmicos de niobato de bismuto e zinco (BZN). O sistema BZN possui duas fases de interesse científico, as quais se diferenciam pela estequiometria da composição e pela estrutura cristalina formada, sendo a fase alfa ($\text{Bi}_{1,5}\text{ZnNb}_{1,5}\text{O}_7$) de estrutura cúbica e a fase beta ($\text{Bi}_2(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_7$) de estrutura ortorrômbica. O interesse no sistema BZN provém de suas propriedades elétricas, como elevada constante dielétrica, baixas perdas dielétricas e alta estabilidade em frequência com aplicações tecnológicas na faixa de trabalho de micro-ondas. Estas características possibilitam o uso em uma gama de aplicações que vão desde dispositivos de comunicação a serviços de satélite, como materiais para ressonadores e capacitores de micro-ondas. Neste período de trabalho são apresentados os resultados do método de ultrassonificação utilizado no processo de produção de pós cerâmicos, no qual foram utilizados pós cerâmicos comerciais. Também são mostrados os resultados do emprego do método de ultrassom para a síntese química de coprecipitação da composição de niobato de bismuto e zinco. Em ambos os casos a utilização do método de ultrassonificação permitiu a obtenção de pós com as fases α e β -BZN. A etapa final de sinterização das amostras indicou que a preparação da microestrutura pode ser melhorada para que os corpos cerâmicos tenham características físicas adequadas para o estudo das propriedades dielétricas do material.

Palavras-chave: cerâmicas, ultrassonificação, síntese química, homogeneização de pós, niobato de bismuto e zinco.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 - Diagrama de fases do sistema óxido nióbio-bismuto-zinco.....	5
Figura 2.2 - Estrutura BZN cúbica tipo pirocloro.	6
Figura 3.1 - Etapas do processo de precipitação do pó β -BZN com auxílio do processador ultrassônico.	8
Figura 3.2 - Etapa de processamento do ultrassom na mistura de óxidos.	10
Figura 3.3 - Etapas do processo na síntese de pós BZN via mistura de óxidos por ultrassom.....	11
Figura 4.1 - Curva ATG do pó β -BZN obtido por rota química.	15
Figura 4.2 - Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do pó β -BZN obtido por rota química.	16
Figura 4.3 - Difratogramas do pó β -BZN calcinado em 950 °C por 3h.....	18
Figura 4.4 - Micrografias da amostra sinterizada β -BZN por 3h - aumento de (a) 5kX, (b) 10kX e (c) 50kX.	19
Figura 4.5 - Gráfico da perda de massa dos pós β -BZN e α -BZN em função da temperatura de calcinação.	20
Figura 4.6 - Micrografias da amostra sinterizada β -BZN por 3h - aumento de (a) 5kX, (b) 50kX e (c) 50kX.	23
Figura 4.7 - Difratogramas do pó α -BZN após 3h após calcinação.	26
Figura 4.8 - Difratogramas do pó β -BZN após 3h após calcinação.	27

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 3.1 - Reagentes utilizados na síntese química com auxílio do ultrassom.	7
Tabela 3.2 - Reagentes utilizados na mistura dos óxidos via ultrassom.	9
Tabela 4.1 - Resultado de EDX para amostra β -BZN sinterizada produzida via síntese química.	17
Tabela 4.2 - Resultado de EDX para as amostras α -BZN sinterizadas.....	21
Tabela 4.3 - Resultado de EDX para as amostras β -BZN sinterizadas.....	22
Tabela 4.4 - Medidas de retração linear e de densidade aparente das amostras sinterizadas.	24

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

COCTE	- Coordenação de Laboratórios Associados
CNPq	- Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
DRX	- Difractometria de raios X
ICDD	- International Centre for Diffraction Data
INPE	- Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LABAS	- Laboratório Associado de Sensores e Materiais
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
PIBIC	- Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica
rpm	- Rotações por minuto

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivos	2
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1. Ultrassom.....	3
2.2. Técnica da Sonoquímica	3
2.3. Síntese Química por Coprecipitação	4
2.4. Cerâmicas de Niobato de Bismuto e Zinco	5
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	7
3.1. Síntese do niobato de bismuto e zinco (BZN)	7
3.2. Mistura de óxidos através de processamento ultrassônico	9
3.3. Identificação das fases cristalinas por DRX	11
3.4. Análise Termogravimétrica (ATG)	11
3.5. Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC	12
3.6. Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	12
3.7. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	12
3.8. Densidade Aparente	13
3.9. Perda de massa.....	14
3.10. Compactação.....	14
4. RESULTADOS	15
4.1. Pó β -BZN por síntese química.....	15
4.1.1 Análise Termogravimétrica (ATG).....	15
4.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	16
4.1.3. Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDX).....	17
4.1.4. Identificação das fases cristalinas por DRX.....	17
4.1.5. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	18
4.2 Pó BZN por mistura de óxidos	19
4.2.1 Perda de massa dos pós obtidos via mistura de óxidos	19

4.2.2. Análise dos elementos químicos por EDX.....	20
4.2.3 Microestrutura das cerâmicas sinterizadas.....	22
4.2.4 Caracterização por difratometria de raios X (DRX).....	24
5. CONCLUSÃO	28

1. INTRODUÇÃO

A irradiação de ultrassom em sínteses químicas tem-se demonstrado eficiente quanto a obtenção de uma grande variedade de materiais, inclusive nanoestruturados. Esta área é denominada sonoquímica, vertente da química que estuda o efeito de ondas ultrassônicas sobre sistemas químicos. Com a transmissão de energia, significativos efeitos ocorrem, como alterações físicas e químicas. Estes efeitos são principalmente causados pelos fenômenos de cavitação acústica, onde ocorre a formação, crescimento e colapso de microbolhas de gás no interior da solução. O colapso das bolhas gera altas tensões de cisalhamento e forças hidrodinâmicas que conseguem modificar estruturas químicas, devido às condições especiais de temperatura, de pressão e taxa de resfriamento [1]. Devido ao efeito de alta taxa de reação com condições de reação controláveis, o método de ultrassom tem capacidade de alterar a morfologia superficial na composição e na reatividade do material particulado, como é o caso dos pós cerâmicos [2,3].

As cerâmicas elétricas são de grande interesse industrial devido seu amplo espectro de aplicações. Grosso modo, este mercado pode ser dividido em vários campos de atuação: fibras ópticas, resistências e sensores, isoladores, capacitores, piezoelétricos, magnéticos, sensores semicondutores, drivers e supercondutores de alta temperatura, dentre outros. As cerâmicas eletrônicas são muitas vezes combinadas com metais e polímeros para atender a requisitos de um deles. Uma das propriedades visadas em cerâmicas elétricas é a obtenção de pequeno tamanho de partículas de escala nanométrica, este conduz a cerâmica menor porosidade e alta densidade a verde. Tais propriedades são adquiridas através do método de processamento. As nanopartículas podem facilmente agregar-se em partículas maiores devido à elevada atividade superficial e elevada adsorção superficial durante a preparação. Controlar o tamanho de partícula durante a preparação, evitar a agregação de partículas durante a secagem e a calcinação e redispersão no meio são tópicos atuais de estudo no domínio dos nanomateriais.

O niobato de bismuto e zinco compõem o sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ (BZN) e tem sido investigado desde 1970 devido às suas propriedades elétricas de grande interesse tecnológico, como o alto valor da constante dielétrica, relativas poucas perdas dielétricas e alta estabilidade em frequência. Há dois tipos de fases do sistema BZN: uma chamada de fase- α com estrutura cúbica - $\text{Bi}_{1,5}\text{ZnNb}_{1,5}\text{O}_7$ e outra, a fase- β com estrutura ortorrômbica - $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_7$. As propriedades elétricas alteram-se de acordo com a fase obtida. A fase cúbica apresenta coeficiente de capacitância pela temperatura igual -400 ppm/°C e $+200$ ppm/°C para a fase ortorrômbica, o que torna este material conveniente para uso em capacitores multicamadas, capacitores de alta frequência e ressonadores de micro-ondas [4-6].

A motivação deste projeto ocorre pela necessidade da incorporação da técnica de ultrassonificação nas pesquisas feitas pelo LABAS/COCTE, para aquisição de conhecimento das potencialidades da utilização do equipamento/método de ultrassonificação e para a obtenção de parâmetros de operação para aplicação em nos projetos do grupo, relacionados à aplicação de materiais cerâmicos para componentes espaciais.

1.1. Objetivos

Este projeto tem como objetivo a utilização do método da ultrassonificação na obtenção de cerâmicas avançadas, especificamente através das propostas abaixo apresentadas:

- Formação de composições cerâmicas via homogeneização de misturas de pós comerciais;
- Redução do tamanho das partículas de pós cerâmicos;
- Síntese química de materiais cerâmicos.

Especificamente neste relatório é apresentada a etapa de síntese química e homogeneização de pós cerâmicos de niobato de bismuto e zinco (BZN) através da utilização de ultrassonificação.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Ultrassom

Ondas de ultrassom são ondas mecânicas com frequência acima da faixa de audição humana (>20KHz), cuja velocidade de propagação da onda pela vibração depende das propriedades de cada meio. As ondas ultrassônicas são geradas quando uma corrente elétrica alternada de alta frequência é aplicada a um material piezelétrico conectado a um componente metálico, usualmente titânio. A produção de ultrassom é um fenômeno físico baseado no processo de criar, aumentar e implodir cavidades de vapor e gases, denominado cavitação, em um líquido promovendo efeitos de ativação em reações químicas. Para que haja propagação das ondas ultrassônicas é necessário que o meio de propagação tenha propriedades elásticas. O movimento de um corpo vibrando é transmitido às moléculas adjacentes, as quais, antes de retornarem à posição de equilíbrio, transmitem esse movimento para as moléculas que estão ao redor. Esse movimento periódico cria ciclos de compressão e expansão, característico do fenômeno de cavitação [7,8].

2.2. Técnica da Sonoquímica

A técnica da sonoquímica consiste no emprego de ondas sonoras em reagentes no meio líquido de forma a promover a diminuição do tamanho da partícula, homogeneizar e reagir parcialmente os compostos, formando um complexo intermediário. Tais efeitos são promovidos pelo fenômeno da cavitação acústica, processo caracterizado pela formação, crescimento e colapso de bolhas em meio líquido. A eficiência de processamento pode ser controlada através de parâmetros ajustáveis como potência de sonificação, amplitude e a frequência do campo sonoro aplicado, duração de pulso e tempo total de sonificação [9-12]. O pulso de ondas sônicas cria bolhas geradas por cavitação acústica na solução percursora, estas crescem com o decorrer do tempo até um determinado raio crítico antes do colapso, este processo é tão intenso que a estrutura líquida desta bolha é literalmente dilacerada, formando microbolhas, liberando grande quantidade de calor e pressão num curto

período de tempo e em pontos localizados do líquido. Estes ciclos continuam por toda a solução para formar uma mistura homogênea parcialmente reagida [13-15].

Em relação à síntese de novos materiais, a cavitação acústica serve como um precursor para concentrar a energia difusa do som para um conjunto único de condições, isso produz materiais com propriedades únicas, partindo dos precursores dissolvidos em solução. Em líquidos puros, a cavidade da bolha permanece esférica durante o colapso, pois ao seu redor o meio é uniforme. Já em sistemas do tipo líquido-sólido, devido à não homogeneidade do meio, a cavidade da bolha em colapso próximo a uma superfície sólida é assimétrica, uma vez que jatos líquidos de alta velocidade são impostos a sua superfície, criando danos por ondas de choque na mesma.

2.3. Síntese Química por Coprecipitação

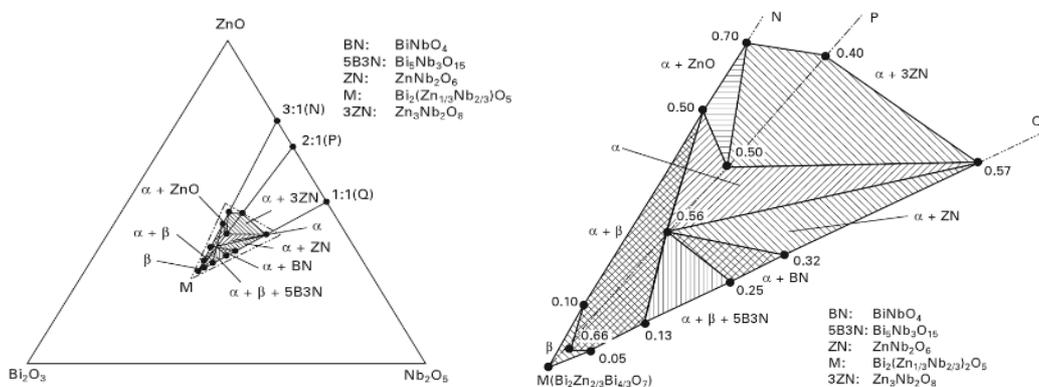
A síntese de nanomateriais é orientada principalmente no controle da forma, tamanho e composição das partículas, além da estrutura cristalina. Cada um desses aspectos é um fator chave na determinação das propriedades dos materiais que levam a diferentes aplicações tecnológicas [16-18]. Entre vários métodos químicos para a síntese de diferentes tipos de óxidos metálicos, o processo de coprecipitação tem várias vantagens em relação a outros métodos, incluindo boa homogeneidade, baixo custo, elevada pureza de produto, sem necessidade de solventes orgânicos e tratamento térmico. No método da coprecipitação para a preparação de pós precursores, a solução de cátions é misturada com uma ou mais soluções contendo o agente precipitante, tais como a amônia, a ureia e o ácido oxálico. O coprecipitado é separado do líquido da solução por filtração, por exemplo, e em seguida é lavado, seco e calcinado para a obtenção do óxido correspondente aos cátions [15,19,20]. O presente trabalho relata a síntese de particulados de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ utilizando NH_4OH como agente precipitador.

2.4. Cerâmicas de Niobato de Bismuto e Zinco

O niobato de bismuto e zinco compõem o sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ (BZN) estudado neste trabalho visa a sua utilização como substrato dielétrico cerâmico com uma permissividade dielétrica alta combinada com baixas perdas dielétricas [5]. Esses substratos podem ser empregados em dispositivos como ressoadores e filtros nos sistemas de comunicação móveis e de satélites com operação na faixa de frequência de micro-ondas.

Há dois tipos de fases do sistema BZN: uma chamada de fase α com estrutura cúbica - $\text{Bi}_{1,5}\text{ZnNb}_{1,5}\text{O}_7$ e outra, fase β com estrutura ortorrômbica - $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_7$. A fase α e a fase β puras foram determinadas em diferentes temperaturas, enquanto a fase $\alpha+\beta$ foi localizada entre a região das duas fases distintas [21,22]. A Figura 2.1 apresenta o diagrama de fases do sistema nióbio-bismuto-zinco e o destaque da região central do diagrama onde estão situadas as composições com aplicações tecnológicas.

Figura 2.1 - Diagrama de fases do sistema óxido nióbio-bismuto-zinco



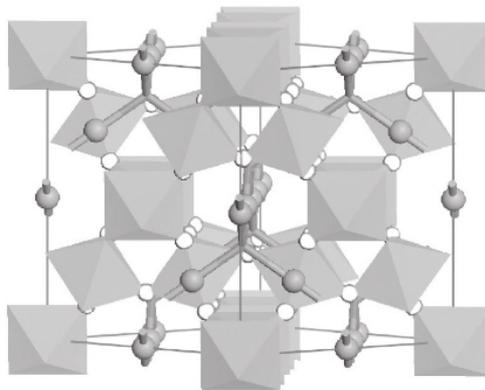
Fonte: Adaptada de [22].

Através do uso da difração de raios X e espectroscopia de Raman foi constatado que a fórmula química do $\text{Bi}_{1,5}\text{ZnNb}_{1,5}\text{O}_7$ cúbico pirocloro possui uma distribuição desordenada de cátions, de forma que o Zn^{2+} está apto para

ocupar tanto o sítio A quanto o sítio B. As propriedades dielétricas do BZN demonstraram ser consideravelmente afetadas por tais substituições [21]. Estudos mostraram que o Bi_2O_3 , o ZnO e o Nb_2O_5 não reagem em temperaturas inferiores a 450°C no sistema ternário. Observa-se compostos intermediários entre bismuto e zinco ($24\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{ZnO}$) em temperaturas entre 500 e 550°C . Desta forma, a fase α -BZN forma-se a temperaturas acima de 600°C pela reação do $24\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{ZnO}$ e Nb_2O_5 e a fase β -BZN se forma entre 650 - 750°C pela reação de $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$, ZnO e fase α . Com o aumento da temperatura de calcinação a fase β gradualmente se transforma na fase α . A Figura 2.2 revela a estrutura cúbica do niobato de bismuto e zinco – BZN [22-24].

Atualmente verifica-se um amplo estudo sobre a aplicação de BZN na produção de filmes finos via micro-ondas, aplicados como capacitores planos, guias de ondas coplanares, desfibriladores sintonizáveis, misturadores sintonizáveis e filtros sintonizáveis [25].

Figura 2.2 - Estrutura BZN cúbica tipo pirocloro.



Fonte: Adaptada de [5].

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a aquisição da fase de estrutura ortorrômbica, $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_7$ (β -BZN), a síntese do niobato de bismuto foi executada respeitando as proporções estequiométricas dos elementos da composição.

Foi utilizado para este estudo o processador ultrassônico modelo Vibra-Cell VCX750 da marca Sonics. A Tabela 3.1 apresenta os reagentes utilizados na preparação do pó de niobato de bismuto e zinco (BZN). Todos os reagentes utilizados neste trabalho eram de grau analítico.

Tabela 3.1 - Reagentes utilizados na síntese química com auxílio do ultrassom.

Reagente	Procedência
Oxalato Amoniacal de Nióbio trihidratado - $(\text{NH}_4\text{H}_2\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	CBMM
Hidróxido de Amônio - NH_4OH	IMPEX
Acetato de Zinco - $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	NEON
Nitrato de Bismuto - $\text{BiN}_3\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	DINÂMICA

Fonte: Produção do autor.

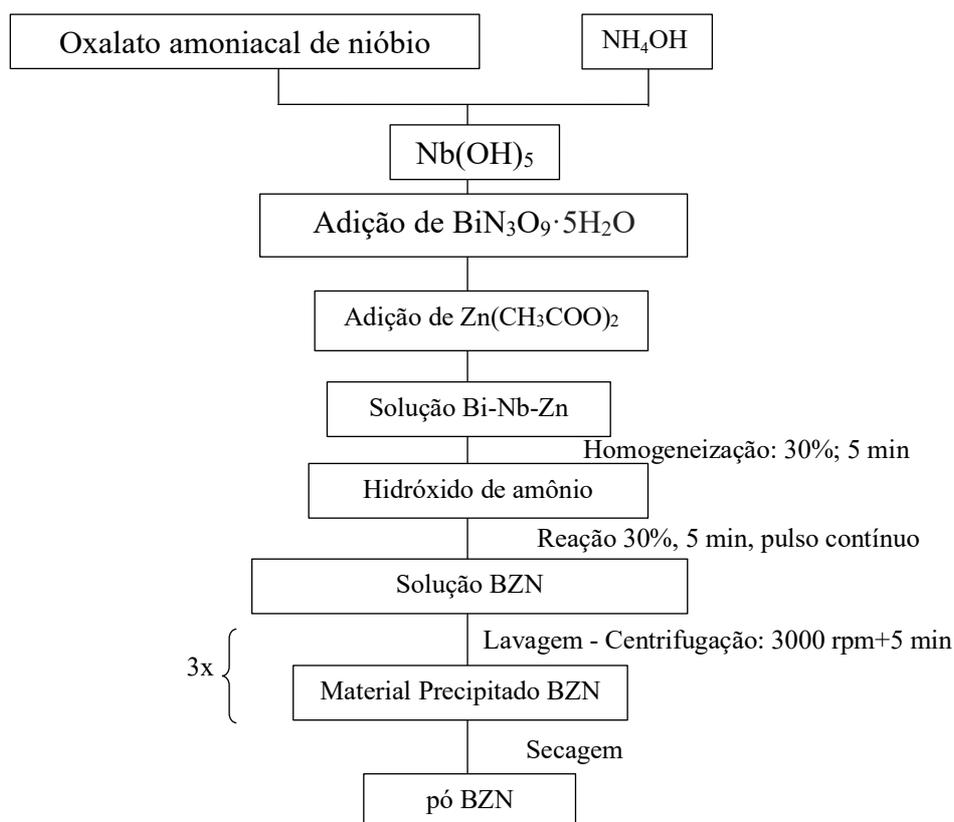
3.1. Síntese do niobato de bismuto e zinco (BZN)

O oxalato amoniacal de nióbio trihidratado foi diluído em água deionizada sob agitação. Em seguida, hidróxido de amônio em solução a 28% foi inserido com intuito de induzir a precipitação do hidróxido de nióbio, $\text{Nb}(\text{OH})_5$. Após um período de repouso de 1h, o precipitado foi filtrado em sistema a vácuo e lavado com água destilada de forma a eliminar o excesso de amônia.

Os demais reagentes, acetato de zinco e nitrato de bismuto, foram diluídos em água deionizada com o auxílio de agitador magnético por 5 minutos e acrescentados à solução de hidróxido de nióbio previamente preparada. Com o auxílio da ponta de ultrassom, empregando uma amplitude de 40% e pulso contínuo, a solução foi homogeneizada por 5 minutos. Em seguida, inseriu-se lentamente à mistura o agente precipitante hidróxido de amônio com os

mesmos parâmetros do ultrassom. O material foi filtrado para a separação preliminar da parte líquida com os constituintes da reação. Foi obtida ao final da síntese química uma solução sólida úmida de aspecto esbranquiçado. A lavagem para purificação do material precipitado foi realizada por centrifugação, cujos parâmetros foram de 3000 rpm pelo tempo de 5 minutos. O material foi submetido a três ciclos de lavagens com uso da água deionizada e um ciclo final utilizando álcool isopropílico na lavagem. Para a secagem foi utilizado um dessecador a vácuo com sílica gel, em que o produto final foi mantido até a completa secagem. A Figura 3.1 apresenta o procedimento adotado nos preparos dos pós pelo método de síntese do niobato de bismuto e zinco.

Figura 3.1 - Etapas do processo de precipitação do pó β -BZN com auxílio do processador ultrassônico.



Fonte: Produção do autor.

3.2. Mistura de óxidos através de processamento ultrassônico

A Tabela 3.2 apresenta os reagentes utilizados na preparação do pó de niobato de bismuto e zinco (BZN) via mistura de óxidos. Para a realização da mistura de óxidos da fase α e β , os pós foram pesados de acordo com a estequiometria e inseridos em um béquer pequeno. O pó foi misturado a úmido com um pequeno volume de álcool isopropílico. Foi adicionado o defloculante ácido para-amino benzóico (PABA), com a intenção de auxiliar na desaglomeração das partículas dos pós e a dispersão no meio alcoólico [26,27]. A proporção em massa foi de 1,5% de PABA em relação aos pós. O defloculante foi previamente dissolvido na quantidade de 0,5 g em 15 ml de álcool isopropílico.

Tabela 3.2 - Reagentes utilizados na mistura dos óxidos via ultrassom.

Reagente - Fórmula	Fabricante
óxido de bismuto - Bi_2O_3	NEON
óxido de zinco - ZnO	NEON
óxido de nióbio - Nb_2O_5	CBMM

Fonte: Produção do autor.

Foi utilizado o ultrassom de modelo Sonicador de Ponteira Ultrassônico com intuito de gerar energia ultrassônica de alta intensidade facilitando a homogeneização. Foram produzidas duas misturas, variando-se os parâmetros de tempo e potência do ultrassom, como apresentado na Figura 3.2. A primeira mistura de pós da fase α foi submetida ao ultrassom durante 10 minutos a uma potência de 35% com a ponteira macro. A segunda mistura foi feita com o tempo de 10 minutos e potência de 60%.

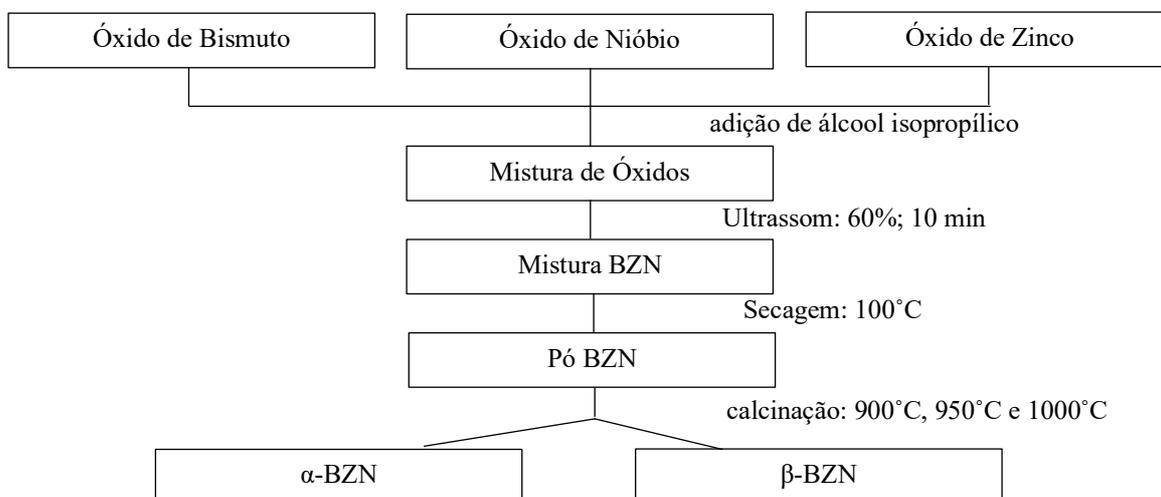
Figura 3.2 - Etapa de processamento do ultrassom na mistura de óxidos.



Fonte: Produção do autor.

Nas misturas de óxidos por ultrassom da fase β , os procedimentos foram repetidos e os parâmetros foram mantidos. A mistura da fase α e fase β passaram por uma etapa de secagem em estufa, na temperatura de 100°C até secagem completa dos pós. Após a mistura de pós secarem, os mesmos passaram por uma peneira de 100 mesh para desaglomeração, e seguiu-se para a etapa tratamento térmico em forno resistivo com atmosfera ao ar, na qual os pós α e β foram calcinados nas temperaturas de 900°C , 950°C e 1000°C respectivamente durante 3h. A Figura 3.3 apresenta o procedimento adotado nos preparos dos pós misturados pelo método de mistura de óxidos através processamento ultrassônico.

Figura 3.3 - Etapas do processo na síntese de pós BZN via mistura de óxidos por ultrassom.



Fonte: Produção do autor.

3.3. Identificação das fases cristalinas por DRX

Para a análise de fases cristalinas dos pós obtidos por coprecipitação e pela mistura de óxidos via ultrassonificação foi utilizada a técnica de difratometria de raios X (DRX). O equipamento Rigaku está alocado no campus da Unifesp/SJC. Os parâmetros estabelecidos para a análise das amostras foram: radiação K α Cu obtida em 45 kV, com corrente de filamento de 40 mA, intervalo de medição de 2θ entre 10 e 90° e varredura com passo angular de 0,02°. O software X'Pert HighScore permitiu a identificação das fases presentes através de comparações com as fichas do banco de dados do ICDD.

3.4. Análise Termogravimétrica (ATG)

Trata-se de uma técnica de análise térmica em que a variação de massa da amostra, seja perda ou ganho de massa, é medida em função da temperatura de tratamento térmico. Este ensaio permite a obtenção de informações sobre a formação e estabilidade dos compostos químicos na faixa de temperatura na qual é realizado o experimento. A análise foi feita em um equipamento Netzsch,

alocado na Unifesp/SJC, na faixa da temperatura ambiente até 1000 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C/min em atmosfera de argônio.

3.5. Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

A técnica consiste em medir a variação de energia (fluxo de calor) em função da temperatura e do tempo, monitorando as transições físicas nos materiais que envolvem a liberação de calor (processo exotérmico) e absorção de calor (processo endotérmico), sob atmosfera e taxa de aquecimento controlados. A análise foi realizada em um equipamento Netzsch, alocao na Unifesp/SJC, desde a temperatura ambiente até a temperatura 700°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera inerte de argônio.

3.6. Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A técnica de Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDX) foi utilizada para a análise semiquantitativa dos elementos químicos presentes nas amostras cerâmicas. Esta técnica é baseada na energia característica emitida por cada elemento químico, resultado da incidência de um feixe de elétrons na superfície da amostra em análise. O detector está acoplado ao Microscópio Eletrônico de Varredura por emissão de campo Tescan Mira3, alocao no COPDT/INPE.

3.7. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Técnica utilizada para a análise microestrutural de materiais, capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície observada de forma tridimensional para estudo de morfologia, tamanho de partículas, porosidade e estado de aglomeração dos pós. As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura utilizando um microscópio Tescan Vega e um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FESEM) Tescan Mira3 alocados no COPDT/INPE.

3.8. Densidade Aparente

A densidade aparente das amostras sinterizadas foi determinada pelo princípio de Archimedes, de acordo com a norma técnica da ASTM C20-87 [28]. Os cálculos se baseiam nos valores de massa das amostras medidos em diferentes condições:

- (ms) massa seca da amostra, medida após secagem na temperatura de 110°C;
- (mi) massa da amostra imersa em água, após 2 horas em ebulição e 24 horas de repouso em imersão;
- (mu) massa da amostra úmida, com a secagem da superfície para retirada do excesso de água.

O cálculo foi feito através das seguintes equações:

$$AA = [(mu - ms) / ms] \times 100 \quad (3.1)$$

$$Pa = [(mu - ms) / (mu - mi)] \times 100 \quad (3.2)$$

$$\rho_a = Pa / AA \quad (3.3)$$

Sendo que:

AA: é a absorção de água (%)

Pa: é a porosidade aparente (%)

ρ_a : é a densidade aparente

As medições foram feitas em uma balança de precisão (10^{-5} g) com um conjunto experimental específico para o método de Archimedes, contendo um tripé de suporte apoiado na balança analítica e haste de suporte da amostra com apoio no prato da balança [29].

3.9. Perda de massa

A perda de massa é um cálculo que permite a determinação de quanto da massa do material foi perdida durante o processo térmico realizado, no caso deste projeto, a calcinação. Para as pesagens utilizou-se uma balança analítica de precisão 10^{-5} g.

3.10. Compactação

Para a posterior etapa de sinterização, a compactação de amostras foi realizada em uma prensa hidráulica em matriz de aço. O pó foi conformado em prensagem uniaxial com pressão aplicada de 200 MPa produzindo compactados a verde no formato de pastilhas com dimensões aproximadas de 2 mm de espessura por 9 mm de diâmetro. A quantidade de 5 % em massa de álcool polivinílico (PVA) foi adicionada aos pós para melhorar a compactabilidade. Na matriz de aço foi utilizada estearina para lubrificação, reduzindo o atrito entre o pó cerâmico e as paredes da matriz, facilitando a ejeção da pastilha compactada.

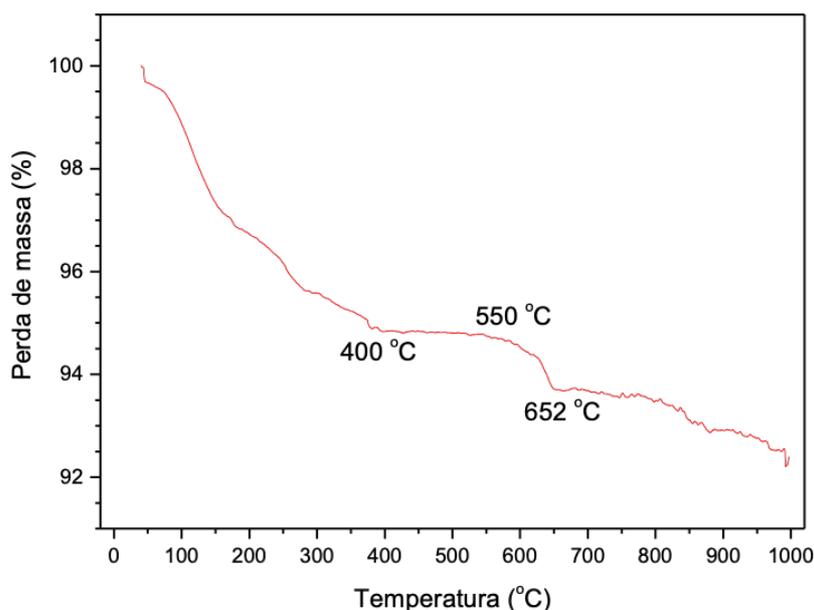
4. RESULTADOS

4.1. Pó β -BZN por síntese química

4.1.1 Análise Termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica da amostra de pó β -BZN no estado após a etapa de secagem da solução precipitada é apresentada na Figura 4.1. É possível observar na curva ATG que o processo de perda de massa ocorreu em faixas de temperatura e resultou no total de 7,60% de perda em relação à massa inicial da amostra. Desde o início, na temperatura ambiente, até por volta de 400 °C, com perda em torno de 5,0% de massa, foi a maior perda observada para o pó β -BZN sintetizado. Esta diminuição de massa pode ser associada à decomposição de material orgânico e a perda de água. De 400 °C a aproximadamente 550 °C a curva se mantém estável e a partir de 550 até 652 °C ocorreu perda em torno de 1,30% de massa. Acima da temperatura de 652 °C até o final da análise, próximo da temperatura de 1000 °C, a diminuição foi de 1,30% de massa.

Figura 4.1 - Curva ATG do pó β -BZN obtido por rota química.

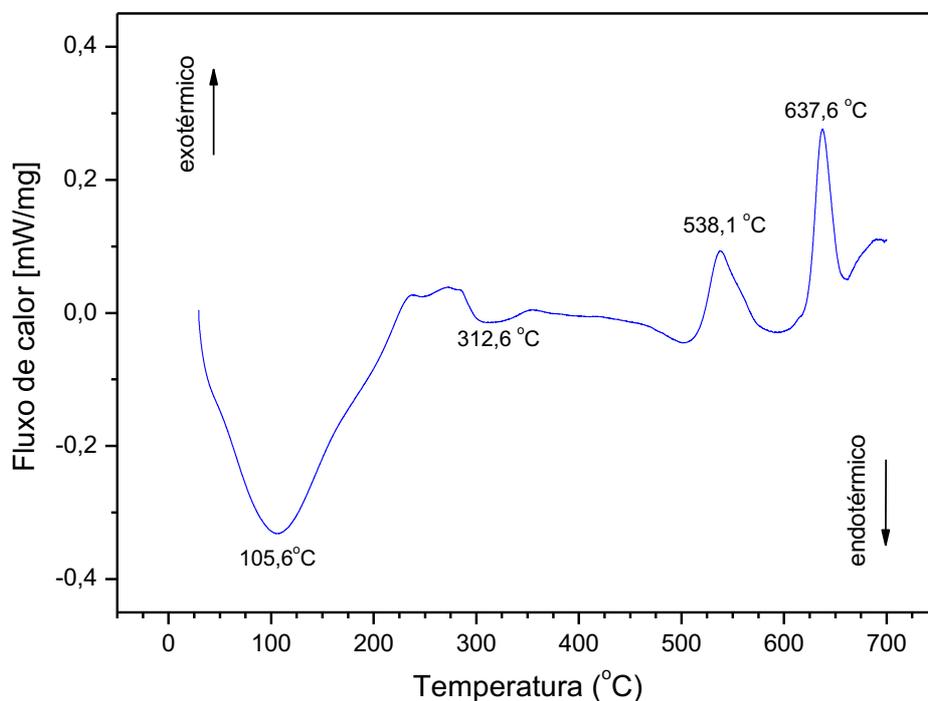


Fonte: Produção do autor.

4.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O pó precipitado por rota química foi analisado também pela técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial, conforme apresentado na Figura 4.2. O resultado revela uma sequência de reações ocorridas no aquecimento da amostra, realizado até a temperatura de 700 °C. O primeiro pico endotérmico observado na temperatura de 105,6 °C pode ser relacionado à perda de substâncias, como vaporização de água e decomposição de material orgânico. Na temperatura de 312,6 °C ocorreu outro pico de natureza endotérmica, o qual também pode ser devido à perda de substância orgânica [30-32]. Os picos exotérmicos em 538,1 °C e em 637,6 °C podem ser decorrentes da energia requerida para o processo de cristalização e formação de fase no pó BZN amorfo [30-33].

Figura 4.2 - Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do pó β -BZN obtido por rota química.



Fonte: Produção do autor.

4.1.3. Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A Tabela 4.1 apresenta o resultado obtido por EDX da cerâmica sinterizada β -BZN. As quantidades medidas dos elementos foram próximas dos valores teóricos, no entanto, foi observada uma diminuição significativa do elemento zinco. A quantidade em peso percentual de Zn ficou bem abaixo da quantidade estequiométrica e não corresponde aos valores estimados para as duas composições majoritárias identificadas no material cerâmico formado (fases α e β -BZN), conforme visto na análise da difratometria de raios X.

Tabela 4.1 - Resultado de EDX para amostra β -BZN sinterizada produzida via síntese química.

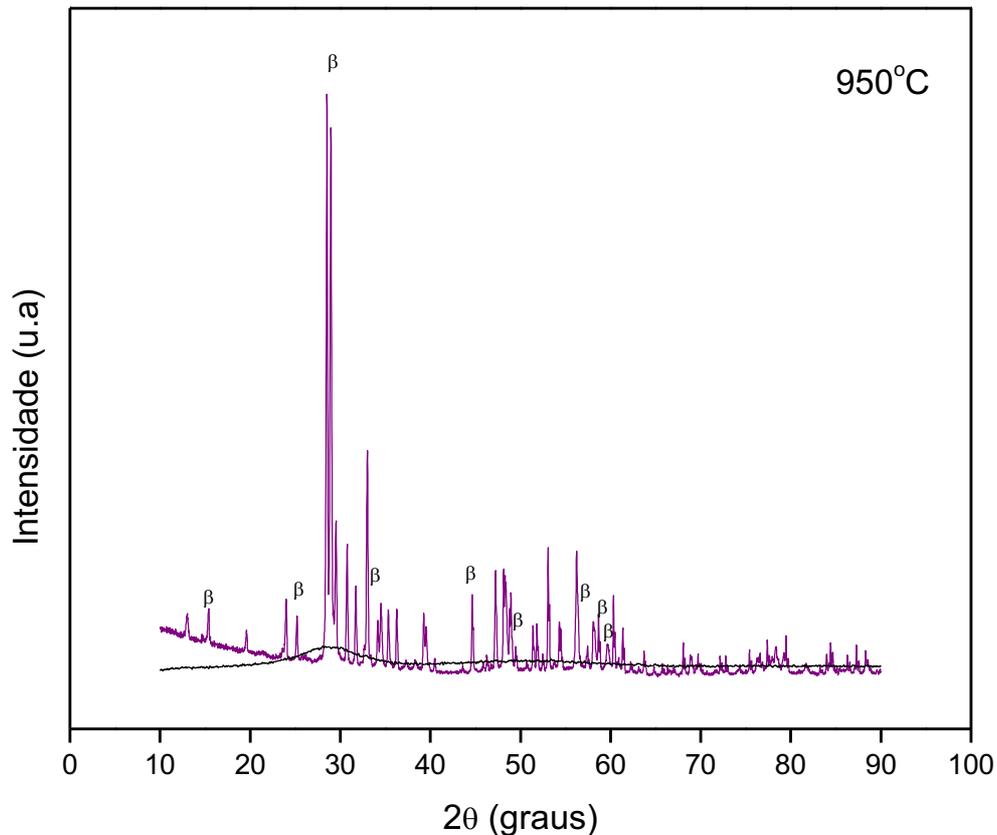
Composição	Peso (%)	
	Composição Teórica	Calcinação 950°C
Bi	59,9	56,9
O	16,1	22,2
Nb	17,8	19,7
Zn	6,2	1,3

Fonte: Produção do autor.

4.1.4. Identificação das fases cristalinas por DRX

Na Figura 4.3 pode ser observado os difratogramas da amostra do pó β -BZN. A análise do pó obtido após a síntese química, sem calcinação, apresentou somente um pico de base alargada mais intenso em aproximadamente 30° , característica de material amorfo. O difratograma da amostra calcinada em 950°C apresentou picos identificados como pertencentes a fase ortorrômbica do sistema BZN (β -BZN), conforme a ficha (ICDD 00-052-0141). A formação da fase β -BZN não ocorreu de forma majoritária. Também foram identificados picos de estruturas de niobato de bismuto e de compostos intermediários formados pelo bismuto, nióbio e zinco.

Figura 4.3 - Difratoformas do pó β -BZN calcinado em 950 °C por 3h.



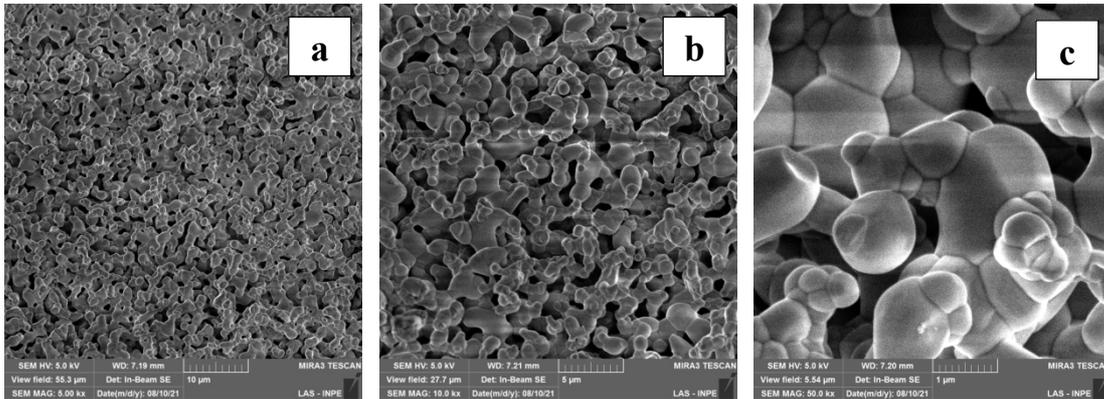
Fonte: Produção do autor

4.1.5. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

A microestrutura sinterizada da superfície de fratura da pastilha cerâmica β -BZN obtida por síntese química é apresentada na Figura 4.4. A microestrutura é formada por partículas coalescidas na faixa de 3 a 5 μm . A porosidade que permaneceu na microestrutura é evidente. Pelo cálculo realizado através do método de Arquimedes a porosidade residual ficou em cerca de 30%. A retração linear calculada para a amostra sinterizada com o pó produzido por rota química foi de 4,7%. Esses parâmetros de baixa retração e baixa porosidade aparente provavelmente ocorreram devido à temperatura e/ou tempo de processamento térmico no qual a amostra foi submetida, que foram

insuficientes para a formação de uma microestrutura densa, necessária para a aplicação da cerâmica em circuitos ressoadores.

Figura 4.4 - Micrografias da amostra sinterizada β -BZN por 3h - aumento de (a) 5kX, (b) 10kX e (c) 50kX.



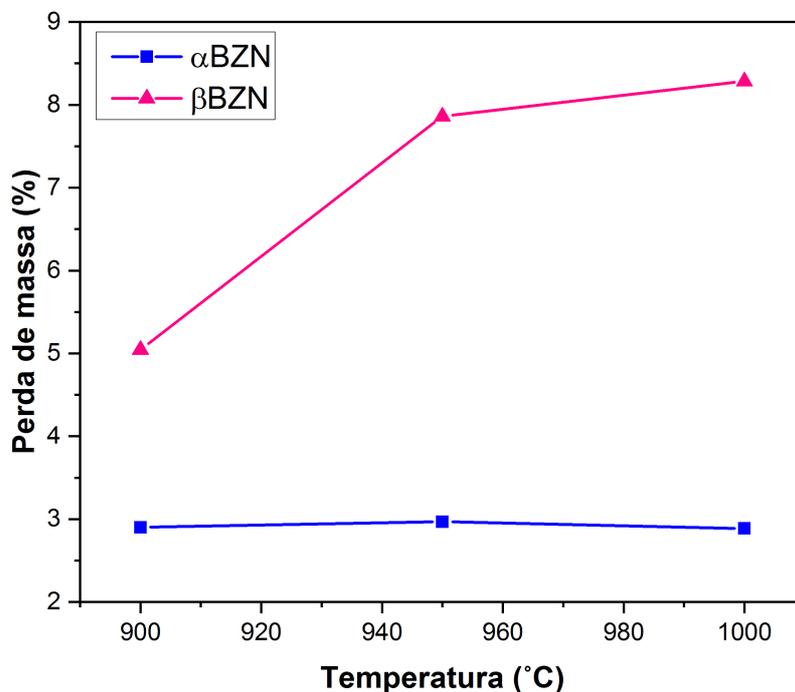
Fonte: Produção do autor.

4.2 Pó BZN por mistura de óxidos

4.2.1 Perda de massa dos pós obtidos via mistura de óxidos

Após as etapas de mistura dos óxidos as amostras foram secas e calcinadas. A perda de massa ocorreu devido à eliminação de substâncias voláteis do pó preparado, como água, álcool e defloculante, após o processo de calcinação que foi realizada com parâmetros de tempo de permanência fixado em 3 horas e taxa de aquecimento em $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, variando a temperatura de calcinação em 900°C , 950°C e 1000°C , respectivamente. No gráfico mostrado na Figura 4.5 é possível observar que houve uma maior perda de massa nas amostras da fase β ao comparar com as amostras da fase α , em todas as temperaturas estudadas. Uma pequena parte desta perda de massa pode estar relacionada com a diminuição da quantidade de bismuto observada nas análises de EDX devido às temperaturas de processamento estarem acima de 800°C [30].

Figura 4.5 - Gráfico da perda de massa dos pós β -BZN e α -BZN em função da temperatura de calcinação.



Fonte: Produção do autor.

4.2.2. Análise dos elementos químicos por EDX

Para comparação dos resultados obtidos na análise semiquantitativa dos elementos químicos por energia dispersiva de raios X (EDX), as tabelas abaixo, indicam a composição química estequiométrica do BZN em sua fase alfa de estrutura cúbica ($\text{Bi}_{1,5}\text{ZnNb}_{1,5}\text{O}_7$) e beta de estrutura ortorrômbica ($\text{Bi}_2(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_7$).

A Tabela 4.2 apresenta os resultados obtidos na análise de EDX das amostras cerâmicas da fase α -BZN sinterizados em 1000 °C por 3 horas, previamente calcinados entre 900 e 1000 °C. No geral, comparando as medidas de porcentagem atômica de cada amostra, percebe-se que as amostras não tiveram todos os seus elementos com valores esperados em comparação com o valor teórico. Para a obtenção da fase cúbica, a quantidade teórica de Bi é

cerca de 50% em peso em relação ao total da amostra BZN, e as três amostras estudadas tiveram medidas de Bi abaixo deste valor. Também houve uma diminuição do elemento Nb, sendo que a amostra calcinada em 1000°C apresenta valor e NB próximo ao estabelecido teoricamente. Para os elementos Zn e O as quantidades encontradas ficaram acima da quantidade esperada para esta fase.

Tabela 4.2 - Resultado de EDX para as amostras α -BZN sinterizadas.

Composição	Peso atômico (%)			
	Estequiometria Teórica	Calцинаção 900 °C	Calцинаção 950 °C	Calцинаção 1000 °C
Bi	49,7	38,5	45,3	44,1
O	17,8	29,3	22,9	21,8
Nb	22,1	17,0	18,8	21,7
Zn	10,4	15,2	13,0	12,4

Fonte: Produção do autor.

A Tabela 4.3 apresenta os resultados obtidos após a análise de EDX das pastilhas cerâmicas da fase β -BZN obtidos por mistura de óxidos e sinterizados em 1000 °C por 3 horas. As amostras não apresentaram quantidade satisfatória nos valores de cada elemento do sistema BZN em comparação aos valores teóricos, como foi observado para as amostras α -BZN. A quantidade dos elementos O e Zn foi observada com aumento em relação à estequiometria teórica, enquanto que a quantidade de Bi e Nb tiveram uma diminuição. A amostra calcinada em 950 °C foi a que mais se aproximou dos valores condizentes à fase β -BZN.

Diferente valor dos elementos pode interferir significativamente na formação da composição e da estrutura cristalina prevista, e certamente influenciou nas formações das diferentes fases observadas nos difratogramas de raios X das duas fases cristalinas α e β -BZN analisadas.

Tabela 4.3 - Resultado de EDX para as amostras β -BZN sinterizadas.

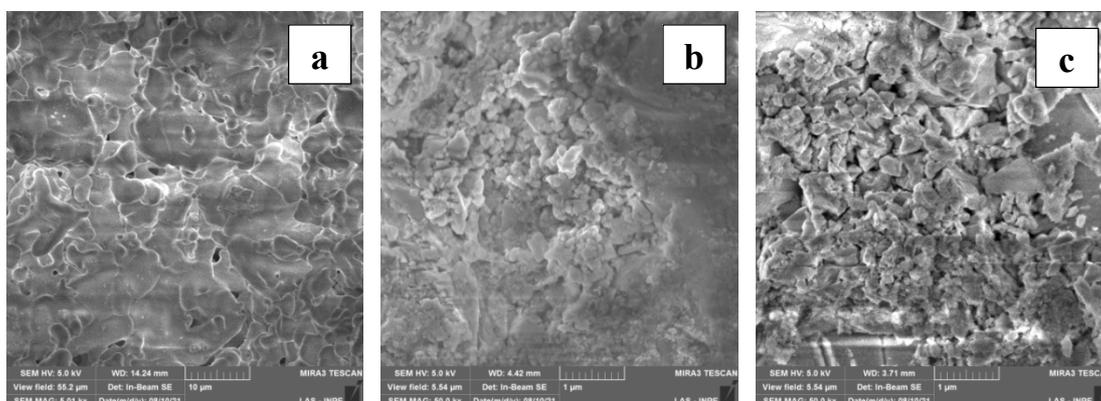
Composição	Peso (%)			
	Estequiometria Teórica	Calcinação 900 °C	Calcinação 950 °C	Calcinação 1000 °C
Bi	59,9	48,4	58,3	45,0
O	16,1	27,0	19,0	30,1
Nb	17,8	14,7	15,5	14,2
Zn	6,2	9,9	7,2	10,7

Fonte: Produção do autor.

4.2.3 Microestrutura das cerâmicas sinterizadas

As microestruturas das amostras sinterizadas em 1000 °C foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. As amostras α -BZN apresentaram em comum a superfície como sinterizada com regiões bem densificadas, mas também pode ser observada porosidade residual, conforme mostrado na Figura 4.6a e 4.6b. Essas microestruturas são da amostra que foi calcinada na temperatura de 950 °C e são semelhantes às microestruturas observadas nas amostras calcinadas em 900 e em 1000 °C. A característica da porosidade residual após a calcinação das cerâmicas α -BZN é confirmada pelas medidas de porosidade aparente calculada pelo princípio de Arquimedes, mostradas na Tabela 4.4. Os valores da porosidade ficaram acima de 20%. As amostras β -BZN, exceto a amostra calcinada em 1000 °C, apresentaram microestrutura mais densificada, fato que está de acordo com a baixa porosidade determinada para as amostras calcinadas em 900 °C e 1000 °C (Tabela 4.4). A amostra previamente tratada termicamente em 1000 °C antes da sinterização apresentou regiões superficiais bem porosas, conforme pode ser visto na Figura 4.6c. Na medida de porosidade o valor calculado foi de 10,7%.

Figura 4.6 - Micrografias da amostra sinterizada β -BZN por 3h - aumento de (a) 5kX, (b) 50kX e (c) 50kX.



Fonte: Produção do autor.

Na Tabela 4.4 também são relacionados os dados de retração linear e de densidade aparente após a etapa de sinterização. As amostras α -BZN apresentaram baixos valores de retração, independente da temperatura do tratamento de calcinação. Em comparação, nas amostras β -BZN a retração foi maior, em torno de 9% para as amostras calcinadas em 900 °C e em 950 °C, enquanto que a amostra calcinada em 1000 °C teve uma retração diametral de 6%. Estes valores estão relacionados com as medidas de porosidade de cada amostra, ou seja, quanto maior a retração medida menor o valor de porosidade aparente encontrado na microestrutura. A densidade aparente das amostras α -BZN foi medida na faixa de 5,1 g/cm³, enquanto a densidade das amostras β -BZN ficaram em torno de 7,0 g/cm³. As fases estudadas não se formaram de maneira única como estrutura cristalina, conforme indicaram as análises de difratometria de raios X, e as amostras são, portanto, uma mistura de diferentes composições e estruturas cristalinas. Apesar de cada composição ter a sua respectiva densidade, as fases cúbica (α -BZN) e ortorrômbica (β -BZN) estão presentes de forma majoritária nos difratogramas. Como as densidades teóricas destas fases são próximas, 6,96 g/cm³ para a α -BZN e 7,94 g/cm³ para a β -BZN, informadas nas fichas padrão ICDD 00-052-1770 e 00-052-0141, respectivamente, pode-se dizer que as amostras α -BZN obtiveram baixos

valores de densidade, que está de acordo com a baixa retração e alta porosidade medidas, enquanto que para as amostras β -BZN os valores calculados da densidade foram mais próximos dos valores teóricos, e também em conformidade com a maior retração e menor porosidade observadas.

Tabela 4.4 - Medidas de retração linear e de densidade aparente das amostras sinterizadas.

Parâmetro	α -BZN - Temperatura de Calcinação			β -BZN - Temperatura de Calcinação		
	900 °C	950 °C	1000 °C	900 °C	950 °C	1000 °C
Retração Linear [%]	1,2	0,6	1,1	9,1	9,3	6,0
Densidade Aparente [g/cm ³]	5,5	5,1	5,1	7,3	7,2	6,7
Porosidade Aparente [%]	21,2	27,1	25,9	0,1	0,2	10,7

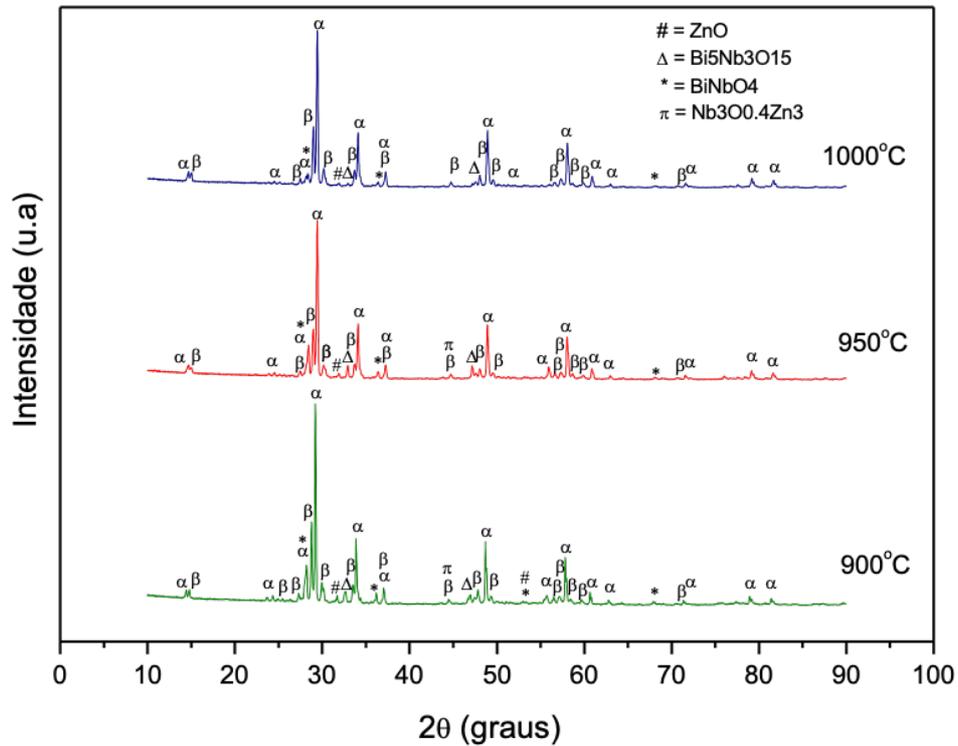
Fonte: Produção do autor.

4.2.4 Caracterização por difratometria de raios X (DRX)

A caracterização ocorreu por difratometria de raios X (DRX) nos pós obtidos pelo método de mistura de óxidos através do processamento ultrassônico para verificar a presença das fases cristalinas após calcinação do pó cerâmico. Os difratogramas das amostras foram comparados com a base de dados do ICDD. As fases cristalinas de interesse deste trabalho foram identificadas como sendo da fase cúbica (ICDD 00-052-1770), denominadas por α -BZN e da fase ortorrômbica (ICDD 00-052-0141) identificada por β -BZN.

Na Figura 4.7 pode-se observar o difratograma de raios X das amostras após as calcinações do pó α -BZN. Houve poucas variações de picos de uma temperatura para outra, sendo observada a maior presença da fase cúbica, com a identificação de seus principais picos característicos, incluindo o pico principal referente ao plano atômico [222], que se destacou pela sua maior intensidade nas três temperaturas estudadas. Foi verificada também a presença de picos cristalinos da fase β -BZN, além de picos identificados como sendo das composições $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ (ICDD 00-016-0293), BiNbO_4 (ICDD 01-082-0348) e $\text{Nb}_3\text{O}_{0,4}\text{Zn}_3$ (ICDD 00-018-0939). Estas composições são estruturas intermediárias que se formam até a completa reação entre os óxidos precursores para a obtenção final da fase α -BZN. No sistema BZN ocorre primeiramente a reação entre o Bi_2O_3 e o Nb_2O_5 que se combinam na fase BiNbO_4 que então reage com o ZnO para a formação da fase α -BZN. Também ocorre a formação da fase ortorrômbica β -BZN, a qual se transforma na fase cúbica α -BZN pela incorporação de ZnO na sua rede cristalina [23,34]. Como mesmo após a temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ essas fases permaneceram na amostra BZN, assim como o ZnO , é provável que o tempo, a temperatura ou a etapa de mistura precisam ser adequadas para a formação homogênea da fase α -BZN.

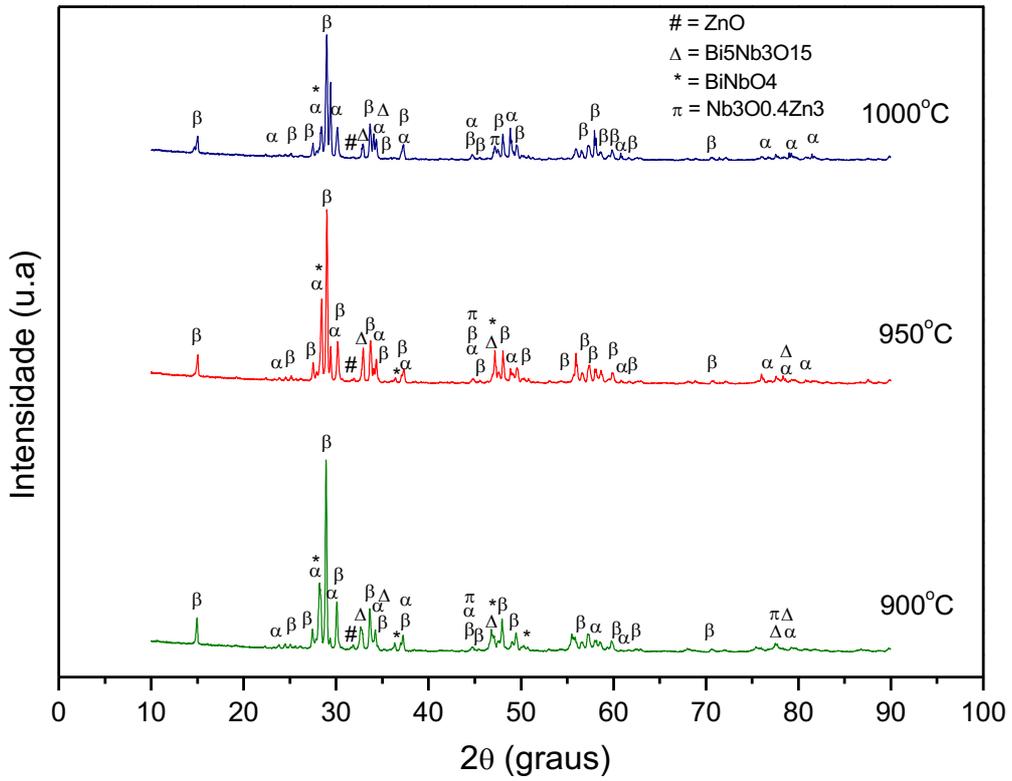
Figura 4.7 - Difratogramas do pó α -BZN após 3h após calcinação.



Fonte: Produção do autor

As análises de DRX do pó preparado estequiometricamente para resultar na fase β -BZN são apresentadas na Figura 4.8. Comparando-se os difratogramas, pode ser observado que ocorreu a formação da fase de estrutura ortorrômbica β -BZN nas temperaturas empregadas, porém, como visto nas análises da fase α -BZN houve a identificação das mesmas fases intermediárias: $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ (ICDD 00-016-0293), BiNbO_4 (ICDD 01-082-0348) e $\text{Nb}_3\text{O}_{0.4}\text{Zn}_3$ (ICDD 00-018-0939). Estas fases são transitórias e com a ação da temperatura tendem a reagir e formar o composto β -BZN previsto. Porém, foi observada a presença na estrutura da fase α -BZN, que uma vez formada, a transformação da sua fase cúbica para a fase ortorrômbica β -BZN é difícil de ocorrer e não pode ser revertida pelo aquecimento em temperaturas mais baixas [26]. A fase α -BZN é a fase mais estável em altas temperaturas [35]. O ZnO, como notado nas calcinações da fase α -BZN, também não reagiu totalmente e foi identificado nos difratogramas.

Figura 4.8 - Difratomogramas do pó β -BZN após 3h após calcinação.



Fonte: Produção do autor.

5. CONCLUSÃO

Neste projeto de iniciação científica foram produzidas cerâmicas do sistema niobato de bismuto e zinco (BZN) pela homogeneização dos óxidos a base de pós comerciais com uso de ultrassom e pela síntese química através do método de coprecipitação e ultrassonificação para reação dos componentes com intuito de produzir e analisar os pós das fases de α -BZN e β -BZN.

Na utilização do método de ultrassom na síntese química do BZN foi verificado por difratometria de raios X que o pó calcinado em 950 °C apresentou a fase β -BZN de forma não homogênea, também com identificação de fases intermediárias de niobato de bismuto. A amostra sinterizada em 1000 °C resultou em uma microestrutura com poros residuais e baixa densidade, bem como baixo valor de zinco em relação à estequiometria da fase β -BZN.

As análises por difratometria de raios X indicaram que os pós calcinados, preparados por mistura de óxidos com auxílio do ultrassom, apresentaram as fases α -BZN e β -BZN, de acordo com a respectiva composição de cada amostra, mas, fases cristalinas intermediárias, como a formação de compostos Nb-Bi-O e fases relacionadas à presença de óxidos, foram também identificadas. Pelo estudo da perda de massa foi possível verificar que a fase β -BZN teve maior perda de massa comparando com as amostras da fase α -BZN, fato que pode estar relacionado à pequena diminuição de bismuto e nióbio observada na análise de EDX das amostras. Na sinterização realizada em 1000 °C foi verificado que as amostras β -BZN tiveram maior retração, maior densidade e menor porosidade do que as amostras α -BZN.

O método de ultrassonificação permitiu tanto a síntese química como a mistura dos pós cerâmicos de niobato de bismuto e zinco para obtenção das fases α -BZN e β -BZN. Para produzir cerâmicas com a fase cristalina e microestrutura adequada ao estudo das propriedades dielétricas do material o processamento através de diferentes parâmetros, como tempo de mistura e temperatura e tempo de tratamento térmico dos pós podem ser estudados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Suslick, K. S.; Fang, M. M.; Hyeon, T.; Mdeleleni, M. M. Applications of sonochemistry to materials synthesis. *Sonochemistry and Sonoluminescence*, v. 524, p. 291-320, 1999.
- [2] Cabanas-Polo, Suslick, K. S.; Sanchez-Herencia, A. J. Effect of reaction conditions on size and morphology of ultrasonically prepared Ni(OH)₂ powders. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 18, p. 901-906, 2011.
- [3] Okkay H.; Bayramoglu M.; Oksuzomer M. F. Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} synthesis for solid oxide fuel cell electrolyte by ultrasound assisted co-precipitation method. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 20, n. 3, p. 978–983, 2013.
- [4] W. Ren, S. Trolier-McKinstry, C.A. Randall, T.S. Shrout, Bismuth zinc niobate pyrochlore dielectric thin films for capacitive application, *Journal of Applied Physics*, 89, 767–774. 2001.
- [5] Wei, J. Z.; Zhang, L. Y.; Yao, X. Melting properties of Bi₂O₃-ZnO-Nb₂O₅-based dielectric ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 82, n. 9, p. 2551-2552, 1999.
- [6] Du, H.; Yao, X. Effects of Sr substitution on dielectric characteristics in Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O₇ ceramics. *Materials Science Engineering*, v. B99, p. 437-440, 2003
- [7] Shabana, S., Sonawane, S., Ranganathan, V., Pujjalwar, P., Pinjari, D., Bhanvase, B., Gogate, P. and Ashokkumar, M. Improved synthesis of aluminium nanoparticles using ultrasound assisted approach and subsequent dispersion studies in di-octyl adipate. *Ultrasonics Sonochemistry*, 36, pp.59-69, 2017.
- [8] Mason T. J.; Lormier, J. P. An introduction to sonochemistry, *Endeavour, New Series*, Vol. 13, p. 123-128, 1989.

[9] Bang, J. and Suslick, K. Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials. *Advanced Materials*, 22(10), pp.1039-1059, 2010.

[10] Zeinodin, R; Jamali-Sheini, F. In-doped CuS nanostructures: Ultrasonic synthesis, physical properties, and enhanced photocatalytic behavior. *Physica B: Condensed Matter*. v. 570, p. 148-156, 2019.

[11] Sundaresan, P.; Gnanaprakasam, P.; Chen, S.-M.; Mangalaraja, R. V.; Lei, W.; Hao, Q. Simple sonochemical synthesis of lanthanum tungstate ($\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$) T nanoparticles as an enhanced electrocatalyst for the selective electrochemical determination of anti-scald-inhibitor diphenylamine. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 58, p. 104647, 2019.

[12] Shaikshavali, P.; Reddy, T. M; Gopal, T. V.; Venkataprasad, G.; Kotakadi, V. S.; Palakollu, V. N.; Karpoomath, R. A simple sonochemical assisted synthesis of nanocomposite (ZnO/MWCNTs) for electrochemical sensing of Epinephrine in human serum and pharmaceutical formulation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 584, p. 124038, 2020.

[13] Mason T. J.; Lormier, J. P. *Sonochemistry: theory, applications and uses of ultrasound in chemistry*, Chichester: Ellis Horwood, 1988.

[14] Hamid Reza Ghorbani, Ferdos Parsa Mehr, Hossein Pazoki and Behrad Mosavar Rahmani. Synthesis of ZnO Nanoparticles by Precipitation Method. *Oriental Journal of Chemistry*. Vol. 31, No. (2), p. 1219-1221, 2015.

[15] Nazari, M., Ghasemi, N., Maddah, H. and Motlagh, M. Synthesis and characterization of maghemite nanopowders by chemical precipitation method. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 4(2), 2014.

[16] Almessiere, M.A.; Slimani, Y.; Korkmaz, A.D.; Güner, S.; Maarouf, A.A.; Baykal A. Comparative study of sonochemically synthesized Co-Zr and Ni-Zr substituted Sr-hexaferrites: Magnetic and structural investigations. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 497, p. 165996, 2020.

- [17] Iqbal, M.Z.; Khan, A.; Numan, A.; Haider, S.S.; Iqbal, J. Ultrasonication-assisted synthesis of novel strontium based mixed phase structures for supercapattery devices. *Ultrasonics Sonochemistry*. v. 59, p. 104736, 2019.
- [18] Singh, R. Y.; Kuřitka, I.; Vilcakova, J.; Jamatia, T.; Machovsky, M.; Skoda, D.; ... Havlica, J. Impact of Sonochemical Synthesis Condition on the Structural and Physical Properties of MnFe₂O₄ Spinel Ferrite Nanoparticles. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 61, p. 104839, 2020.
- [19] Haas, P. A., Gel processes for preparing ceramics and glasses, *Chenu Eng. Prog.*, 85(4), p. 44-52, (1989).
- [20] Shubert, H.; Petzow, G., "Preparation and Characterization of Ceramic Powders ", in *Advanced Ceramics IH*, Edited by Shigueyuki Somiya, p. 45-56, 1990.
- [21] Levin, I.; Amos, T. G.; Nino, J. C.; Vanderah, T. A.; Randall, C. A.; Lanagan, M. T. Structural study of an unusual cubic pyrochlore Bi_{1.5}Zn_{0.92}Nb_{1.5}O_{6.92}. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 168, p. 69-75, 2002.
- [22] Ye, Z. *Handbook of advanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials*. Cambridge, England: Woodhead Pub. and Maney Pub. on behalf of The Institute of Materials, Minerals & Mining, 2008.
- [23] Wang X L *et al.* Structure, phase transformation and dielectric properties of pyrochlores containing bismuth, *J Am Ceram Soc*, 80(10), 2745-2748, 1997.
- [24] Wang H, Structure, phase relations and dielectric properties of Bi₂O₃-ZnO-Nb₂O₅ based ceramics, PhD Thesis, Xi'an Jiaotong University, 1998.
- [25] da Silva, S. and Zanetti, S. Bismuth zinc niobate pyrochlore Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O₇ from a polymeric urea-containing precursor. *Materials Chemistry and Physics*, 93(2-3), pp.521-525, 2005.

- [26] Silva, Silvelene Alessandra, Sergio Luiz Mineiro, Rodrigo Matos Oliveira, and Maria do Carmo Andrade Nono. Processing and Characterization of ZrO₂-TiO₂ Porous Films by Dip Coating for Application as Environmental Sensors. *Materials Science*, 930, pp. 631–636, 2018.
- [27] M. V. Gelfuso, F. S. Pereira Júnior, D. Thomazini. Influência do defloculante na deposição de alumina por eletroforese. *Cerâmica*, 49, pp. 228-231, 2003.
- [28] Annual American Standard Test Methods. Standard test methods for apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity, and bulk density of burned refractory brick and shapes by boiling water. Philadelphia, PA: ASTM C20-87, p. 5-7, 1988.
- [29] Mazali, I. O. Determinação da densidade de sólidos pelo método de Arquimedes - Vivência LQES. Métodos, processos e técnicas. Disponível em: <https://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_meprotec_densidade_arquimedes.pdf>. Acesso em 05jul2021.
- [30] Ren, Wei & Troler-McKinstry, S. & Randall, Clive & Shrout, Thomas. Bismuth Zinc Niobate Pyrochlore Dielectric Thin Films for Capacitive Applications. *Journal of Applied Physics*. Vol. 89, No. 1, 2001.
- [31] Hong Wang, Ralf Elsebrock, Theodor Schneller, Rainer Waser, Xi Yao. Bismuth zinc niobate (Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O₇) ceramics derived from metallo-organic decomposition precursor solution. *Solid State Communications*, vol. 132, pp. 481-486, 2004.
- [32] Thayer, R. & Randall, C.A. & Troler-McKinstry, S.. (2003). Medium Permittivity Bismuth Zinc Niobate Thin Film Capacitors. *Journal of Applied Physics*. Vol. 94, No.3, 2003.
- [33] Zanetti S. M. et al. Bismuth zinc niobate (Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O₇) nanopowder derived from high energy mechanical activation. *Advances in Science and Technology*. Vol. 45, pp. 315-320, 2006.

[34] Juan C. Nino, Michael T. Lanagan, and Clive A. Randall. Phase formation and reactions in the Bi₂O₃–ZnO–Nb₂O₅–Ag pyrochlore system. *J. Mater. Res.*, Vol. 16, No. 5, 2001.

[35] Wang Hong , Wang Xiaoli & Yao Xi. Phase equilibrium in Bi₂O₃-ZnO-Nb₂O₅ system. *Ferroelectrics*, vol 195, pp. 19-22, 1997.