



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
2022



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
2022

RESUMO

A técnica da ultrassonificação ou sonoquímica consiste na inserção de ondas ultrassônicas em sistemas químicos para estudar os efeitos de sua energia, a qual tem a capacidade de provocar alterações químicas e físicas pelo efeito de ultrassom. Em suspensões de materiais cerâmicos o intuito do emprego do ultrassom é de promover a diminuição do tamanho da partícula e homogeneizar os reagentes em processos de síntese. O efeito do ultrassom se baseia nos ciclos de compressão e rarefação alternados, originários pelo efeito de cavitação acústica, caracterizado pela formação, o crescimento e o colapso de bolhas em meio líquido. O colapso de bolhas fornece energia que reagirá parcialmente ao sistema, tornando mais fácil a síntese final e reduzindo a temperatura e tempo de tratamento térmico em comparação aos processos convencionais empregados. Para a eficiência desse processo é possível controlar alguns parâmetros, como a potência de sonificação, a duração do pulso, a amplitude e, por fim, o tempo total de sonificação. Através do método de ultrassom é possível alterar a morfologia superficial, da composição e da reatividade do material particulado, como é o caso dos materiais cerâmicos. Neste trabalho é apresentado a sintetização de pós cerâmicos do sistema niobato de bismuto e zinco (BZN) através do método da ultrassonificação, tendo em vista a aquisição da fase alfa de estrutura cúbica ($\text{Bi}_{1,5}\text{ZnNb}_{1,5}\text{O}_7$) e a fase beta de estrutura ortorrômbica ($\text{Bi}_2(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_7$). Este composto é bastante investigado devido às suas propriedades elétricas como alto valor da constante dielétrica, relativas poucas perdas dielétricas e alta estabilidade em frequência, sendo empregado em uma variedade de aplicações que vão desde dispositivos de comunicação a serviços de satélite como materiais para ressonadores e capacitores de micro-ondas. No processamento dos pós cerâmicos foi utilizado o método de ultrassonificação para a homogeneização do sistema BZN. Os pós preparados apresentaram as fases alfa, beta e fases cristalinas secundárias identificadas no difratograma de raios X. O material sintetizado é composto por partículas com certa aglomeração. A técnica utilizada para obtenção dos pós cerâmicos do sistema BZN teve influência na formação das fases cristalinas pelo tempo de mistura e temperatura de calcinação, podendo ser aprimoradas para que tenham características físicas adequadas para a preparação de amostras cerâmicos 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 - Procedimento empregado na síntese de BZN via mistura de óxidos através do moinho de alta energia.	8
Figura 3.2 - Mistura de óxidos via ultrassom.....	9
Figura 3.3 - Etapas do processo na síntese de pós BZN via mistura de óxidos por ultrassom.....	10
Figura 4.1 - Gráfico da perda de massa dos pós β e α BZN em função da temperatura de calcinação.	12
Figura 4.2 - Micrografias da amostra sinterizada α -BZN por 4h: 850°C (a) 1kX, (b) 5kX; 930°C (c) 1kX, (c) 5kX.	13
Figura 4.3 - Micrografias das amostras sinterizada β -BZN por 4h: 850°C (a) 1kX, (b) 5kX; 930°C (c) 1kX e (d) 5kX.	14
Figura 4.4 - Micrografias das amostras calcinada β -MAE por 4h: 850°C (a) 1kX, 930°C (b) 1kX; α -MAE 850°C (c) 1kX, 930°C (d) 1kX.....	15
Figura 4.5 - Micrografias das amostras calcinadas por 4h: β -MAE 850°C (a) 1kX; β -BZN 850°C (b) 1kX.	16
Figura 4.6 - Difrátogramas do pó α -BZN calcinados após 3h.....	17
Figura 4.7 - Difrátogramas do pó β -BZN calcinados após 4h.....	18
Figura 4.8 - Difractometria das amostras calcinadas por 3h a 1050°C: β -BZN (a) 850°C; β BZN (b) 930°C.	19
Figura 4.9 - Difractometria das amostras calcinadas por 3h a 1050°C: α -BZN (a) 850°C; α -BZN (b) 930°C.	20

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 3.1 - Reagentes empregados na mistura dos pós α e β -MAE	7
Tabela 3.2 - Reagentes utilizados na mistura dos óxidos via ultrassom.....	8

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

COPDT	Coordenação de Pesquisa Aplicada e Desenvolvimento Tecnológico
CNPQ	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
DRX	Difratometria de raios X
ICD	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 Mistura de óxidos α -BZN e β -BZN através do moinho de alta energia	7
3.2. Mistura de óxidos através de processamento ultrassônico.....	8
3.3. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	10
3.4. Identificação das fases cristalinas por DRX.....	10
3.5. Perda de massa.....	11
4. RESULTADOS	12
4.1. Perda de massa dos pós obtidos via mistura de óxidos por ultrassom .	12
4.2. Análise da morfologia dos pós por MEV	13
4.3. Caracterização por difratometria de raios X (DRX).....	16
5. CONCLUSÃO	21
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	22

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 no Laboratório de Materiais Cerâmicos do COPDT, 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 mistura para a 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 à 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

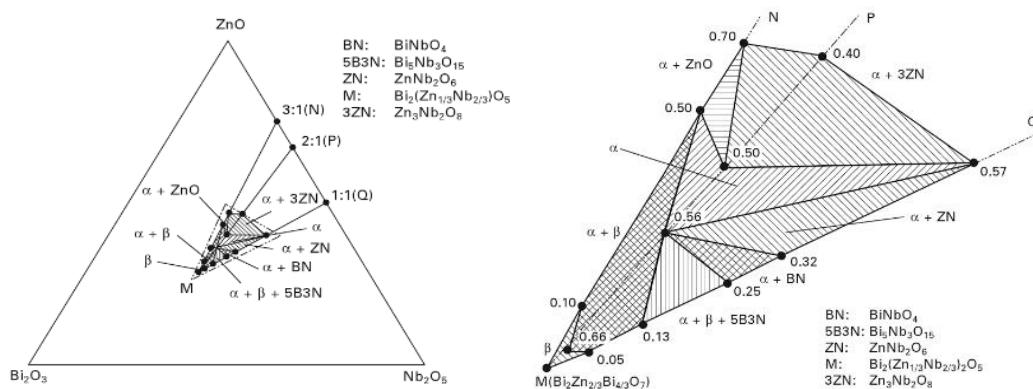
A síntese de nanomateriais é orientada principalmente no controle da forma, tamanho e composição das partículas, além da estrutura cristalina. Cada um desses aspectos é um fator chave na determinação das propriedades dos materiais que levam a diferentes aplicações tecnológicas [16-18]. Entre vários métodos 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, o qual 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



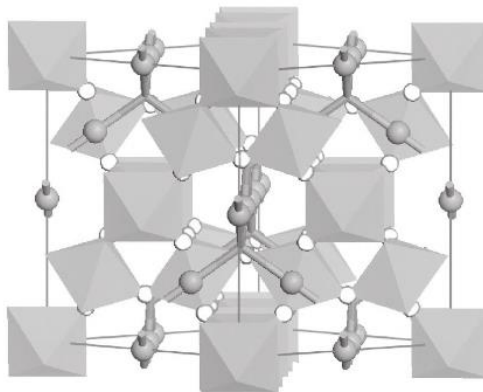
Fonte: Adaptada de [22].

Através do uso da difração de raios X e espectroscopia de Raman foi constatado que a formula 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.



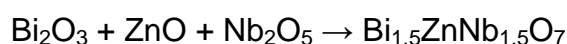
Fonte: Adaptada de [5].

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

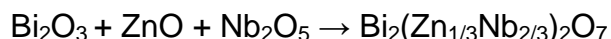
3.1 Mistura de óxidos α -BZN e β -BZN através do moinho de alta energia

A mistura dos materiais em moinho de alta energia foi feita com o intuito de comparar a obtenção dos pós. As proporções estequiométricas dos óxidos para a obtenção de cada fase foram calculadas com base na seguinte reação global:

Fase α de estrutura cúbica:



Fase β de estrutura ortorrômbica:



Para a realização da mistura de óxidos foi utilizado o moinho de alta energia (MAE) PM100 da marca Retsch. Os reagentes utilizados para a síntese de α -BZN e β -BZN pelo método de mistura de óxidos através do moinho de alta energia estão apresentados na Tabela 3.1.

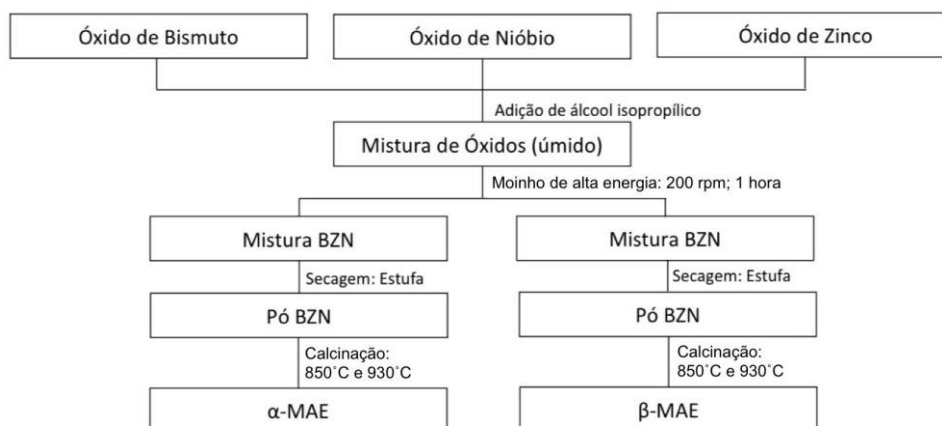
Tabela 3.1 - Reagentes empregados na mistura dos pós α e β -MAE

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.

Os pós foram homogeneizados e inseridos no moinho de alta energia com esferas de zircônia de 10 mm de diâmetro. O pó foi misturado a úmido com um pequeno volume de álcool isopropílico. Para uma melhor homogeneização dos pós foi feito dois ciclos de 30 minutos a 200 rpm. A mistura passou por uma etapa de secagem na estufa na temperatura de 80°C. A calcinação do pó obtido foi realizada nas temperaturas de 850°C e 930°C pelo tempo de 4 horas. A Figura 3.1 ilustra o procedimento adotado.

Figura 3.1 - Procedimento empregado na síntese de BZN via mistura de óxidos através do moinho de alta energia.



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 [26-28]. 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.

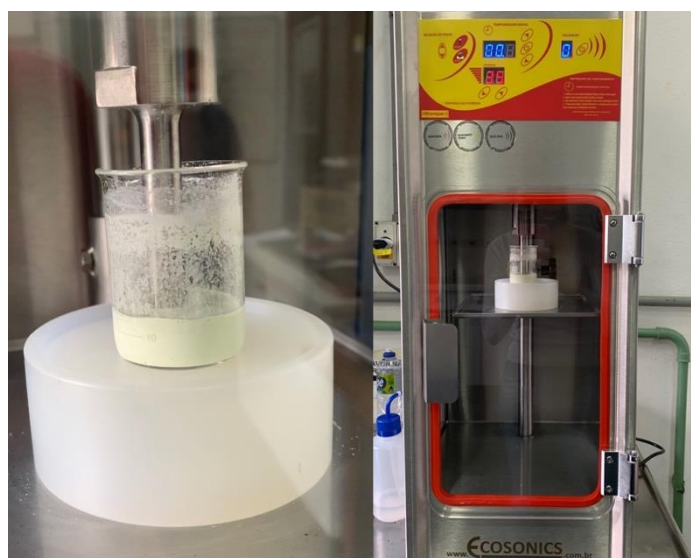
Reagente - Fórmula	Fabricante
óxido de bismuto - Bi_2O_3	NEON
óxido de zinco - ZnO	NEON
óxido de nióbio - Nb_2O_5	CBMM

Fonte: Produção do autor.

Foi utilizado o processador ultrassônico da marca Ecosonics com frequência de 20 kHz 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%.

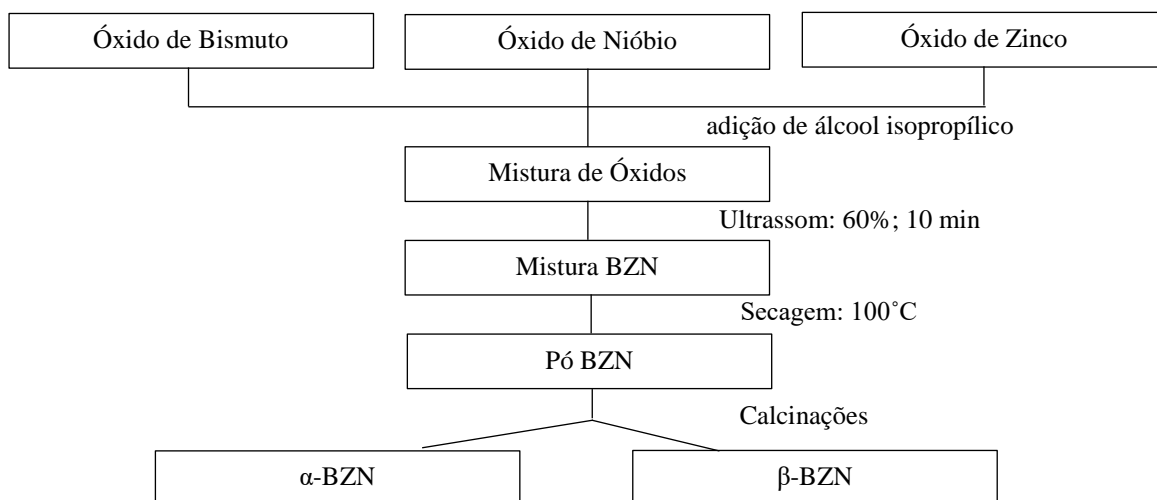
Figura 3.2 - Mistura de óxidos via ultrassom.



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 850°C e 930°C durante 4h e nas temperaturas de 900°C, 950°C e 1000°C por 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. 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.

3.4. 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 $K\alpha Cu$ 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.

3.5. Perda de massa

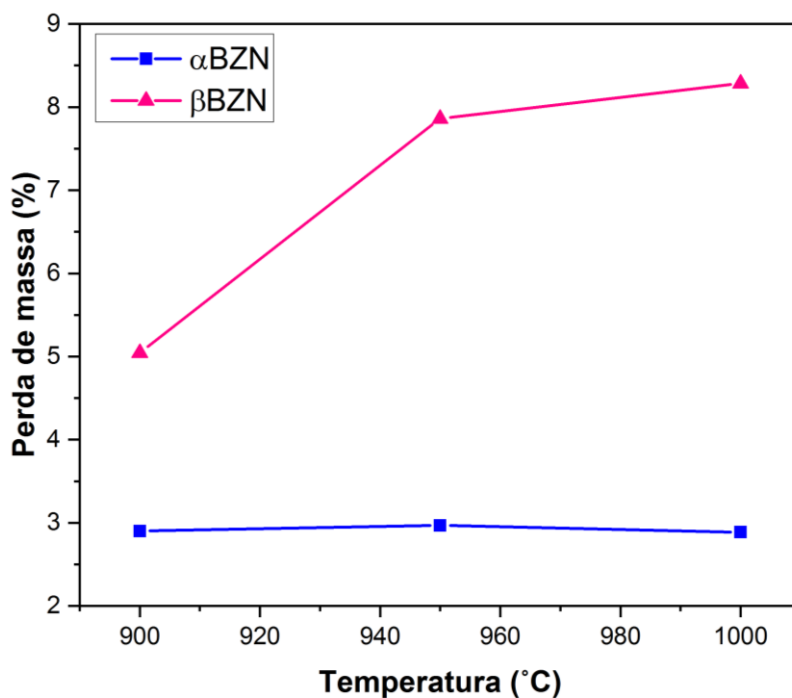
A perda de massa é um cálculo que permite a determinação de quanto da massa do material foi perdida durante o processo térmico realizado, no caso deste projeto, a calcinação. Para as pesagens utilizou-se uma balança analítica de precisão 10^{-3} g.

4. RESULTADOS

4.1. Perda de massa dos pós obtidos via mistura de óxidos por ultrassom

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°C/min, variando a temperatura de calcinação em 900°C, 950°C e 1000°C, respectivamente. No gráfico mostrado na Figura 4.1 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 [29,30].

Figura 4.1 - Gráfico da perda de massa dos pós β e α BZN em função da temperatura de calcinação.

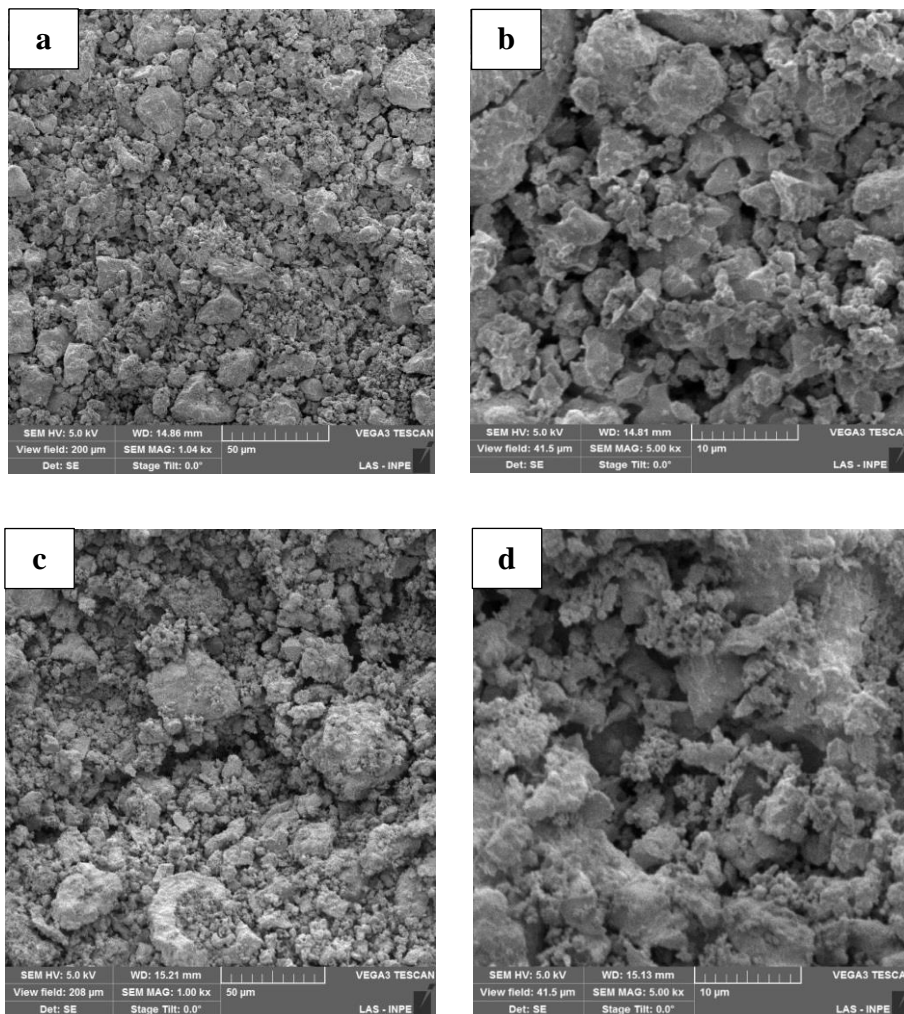


Fonte: Produção do autor.

4.2. Análise da morfologia dos pós por MEV

As imagens obtidas por MEV dos pós α -BZN obtidos pelo método de ultrassonificação após a calcinação nas temperaturas de 850°C e 930°C por 4 horas estão apresentadas na Figura 4.2. É possível observar partículas inicialmente coalescidas com tamanhos inferiores a 5 μm , Figura 4.2a e 4.2b. O aumento de temperatura, Figura 4.2c e 4.2d, apresentou partículas de formatos mais arredondados, mas com maior porosidade em comparação a amostras calcinadas em 850°C.

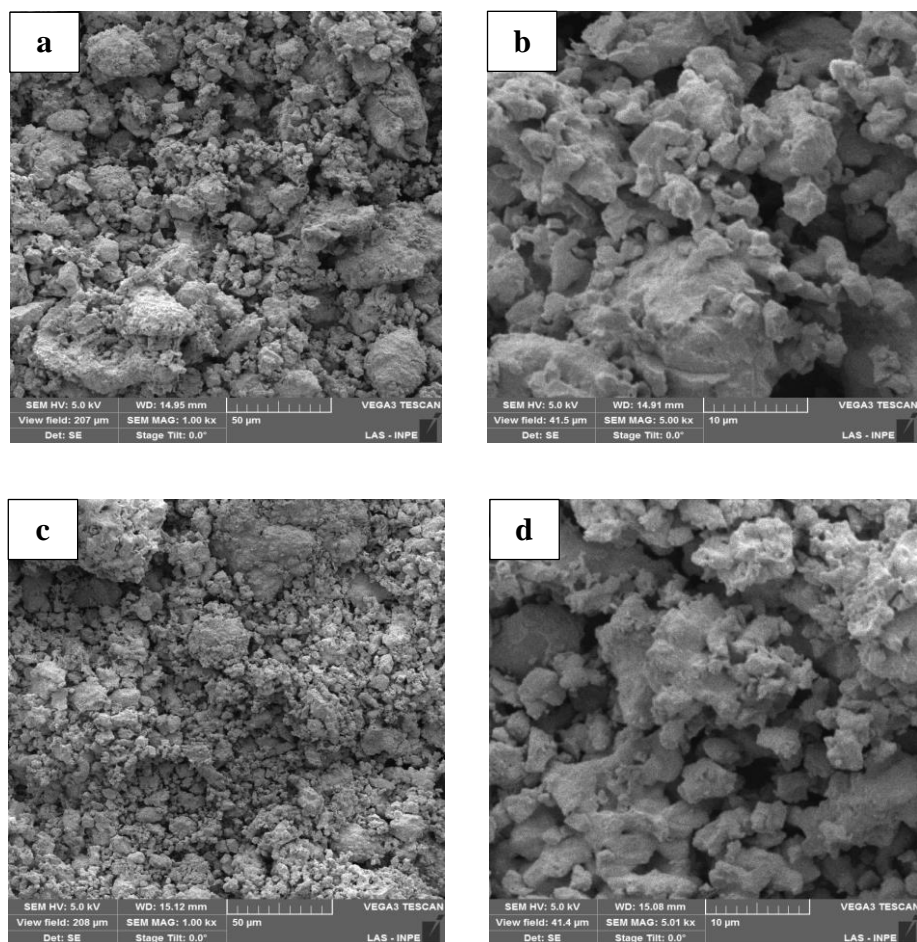
Figura 4.2 - Micrografias da amostra sinterizada α -BZN por 4h: 850°C (a) 1kX, (b) 5kX; 930°C (c) 1kX, (c) 5kX.



Fonte: Produção do autor.

As imagens obtidas por MEV dos pós de β -BZN obtidos pelo método de ultrassonificação após a calcinação nas temperaturas de 850°C e 930°C por 4 horas estão apresentadas na Figura 4.3. O pó de β -BZN após a calcinação na temperatura de 850°C apresentou aglomerados de tamanhos micrométricos entre aproximadamente 3 a 7 μm e uma morfologia irregular sendo perceptível a diferença no formato (Figura 4.3a e 4.3b). As Figuras 4.3c e 4.3d mostram micrografias do pó após serem calcinados em 930°C. É possível observar partículas com formatos mais arredondados com partículas bastante unidas. Dessa forma, independente da temperatura de tratamento térmico em que o pó foi submetido há um grande estado de aglomeração formado observado nos pós calcinados.

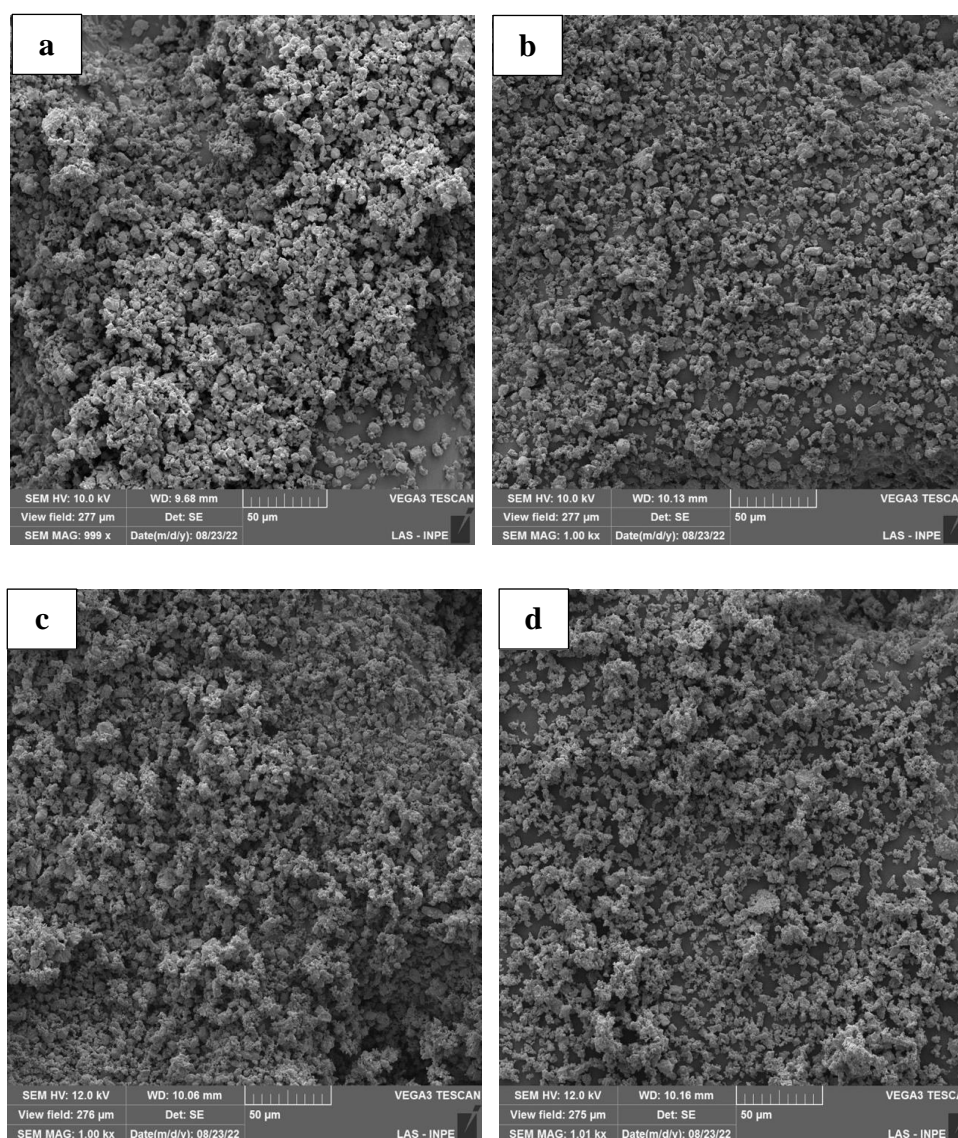
Figura 4.3 - Micrografias das amostras sinterizada β -BZN por 4h: 850°C (a) 1kX, (b) 5kX; 930°C (c) 1kX e (d) 5kX.



Fonte: Produção do autor.

As imagens obtidas por MEV dos pós de β -MAE (Figura 4.4a e 4.4b) e α -MAE (Figura 4.4c e 4.4d) obtidos pelo método de moinho de alta energia após a calcinação nas temperaturas de 850°C e 930°C por 4 horas estão apresentadas na Figura 4.4. É possível observar grãos unidos e coalescidos com partículas de tamanho na faixa entre 1 a 3 μm . A morfologia das partículas não obteve alterações significativas diante das fases analisadas apesar de diferentes temperaturas.

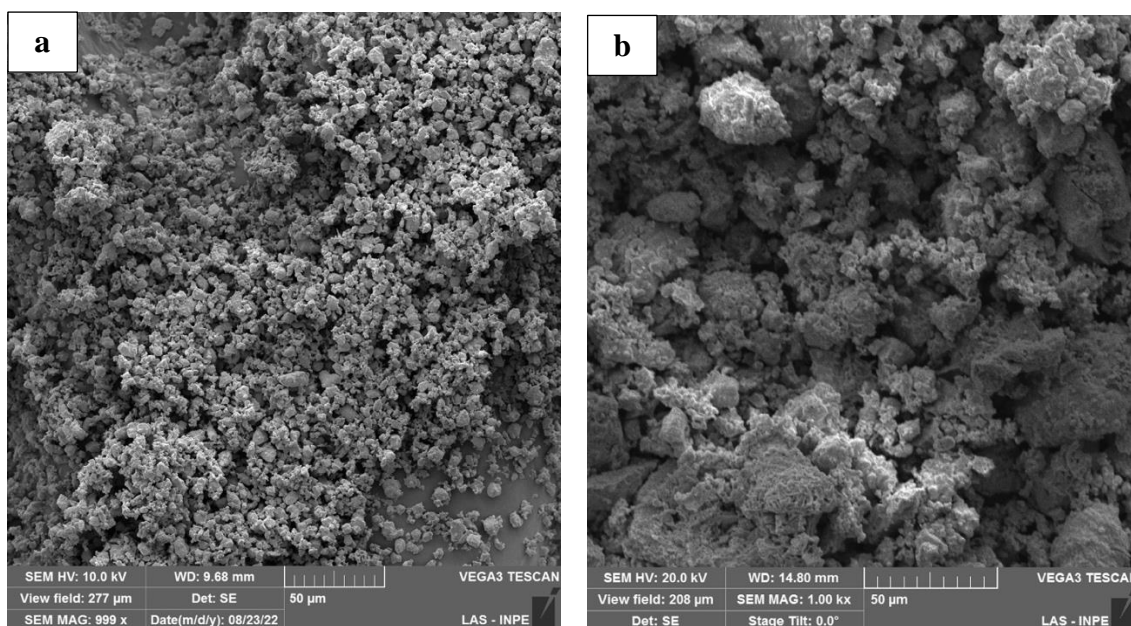
Figura 4.4 - Micrografias das amostras calcinada β -MAE por 4h: 850°C (a) 1kX, 930°C (b) 1kX; α -MAE 850°C (c) 1kX, 930°C (d) 1kX.



Fonte: Produção do autor.

Ao comparar os métodos de obtenção dos pós de BZN, Figura 4.5, é possível observar que em ambos os procedimentos geraram aglomerados e tamanhos micrométricos, mas nos pós obtidos com moinho de alta energia é notório que os tamanhos de partículas se encontram mais fragmentados, facilitando desse modo, a separação das partículas nas etapas seguintes à calcinação.

Figura 4.5 - Micrografias das amostras calcinadas por 4h: β -MAE 850°C (a) 1kX; β -BZN 850°C (b) 1kX.



Fonte: Produção do autor.

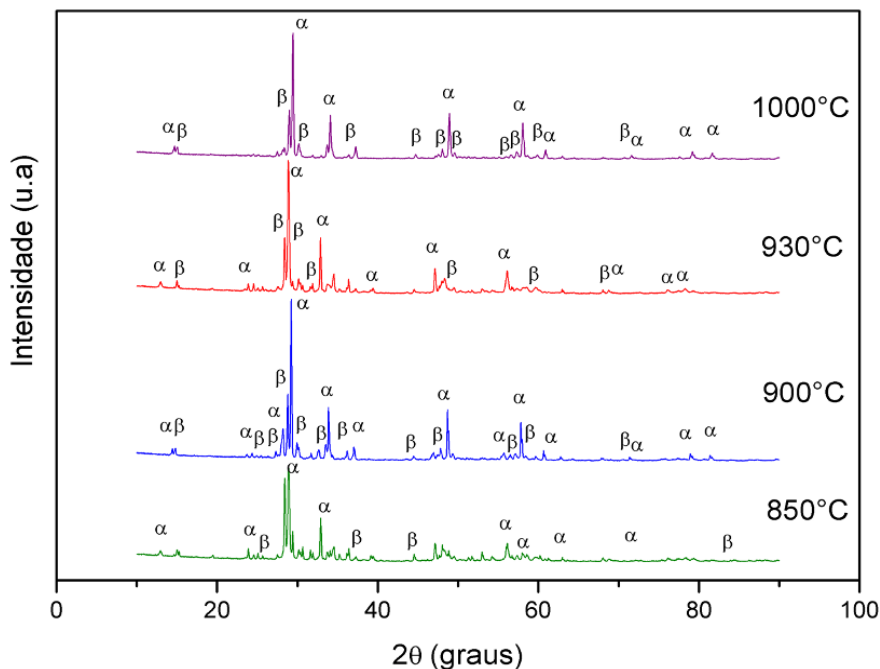
4.3. Caracterização por difratometria de raios X (DRX)

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 a 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 4.6 pode-se observar o difratograma de raios X das amostras após as calcinações do pó α -BZN em quatro temperaturas para uma melhor análise

de cada pico. Houve poucas variações de picos de uma temperatura para outra, sendo possível verificar a maior presença da fase cúbica, com a identificação de seus principais picos característicos, incluindo o pico principal referente ao plano atômico [222] na posição $2\theta = 29,194^\circ$, pode-se destacar pela sua maior intensidade nas temperaturas analisadas. Foi verificada também a presença de picos cristalinos da fase β -BZN, além de picos intermediários não sinalizados no difratograma, mas que apresentaram picos de reações 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 em sequência 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]. É provável que o tempo, a temperatura ou a etapa de mistura precisam ser adequadas para a formação homogênea da fase α -BZN.

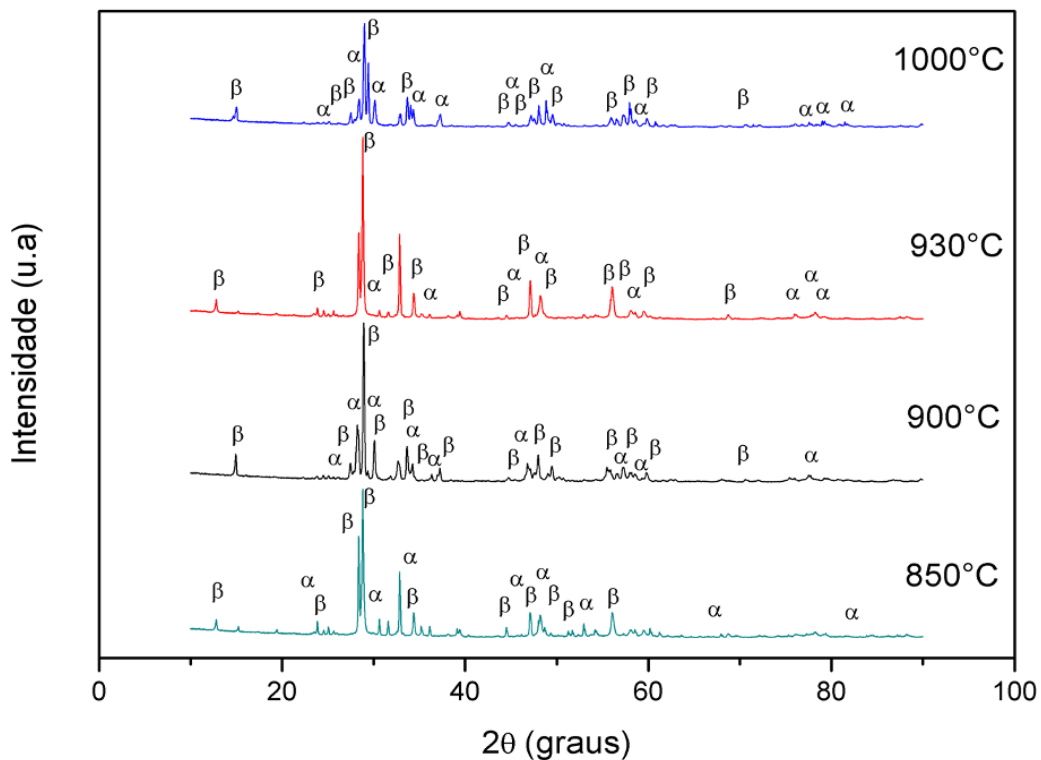
Figura 4.6 - Difratogramas do pó α -BZN calcinados após 3h.



Fonte: Produção do autor.

A Figura 4.7 revela a caracterização por difratometria de raios X dos pós cerâmicos calcinados obtidos via mistura de óxidos para a fase de β -BZN. Os símbolos α e β se referem, respectivamente, as fases cúbica e ortorrômbica do BZN. Comparando os difratogramas, foi observado a formação da fase de estrutura ortorrômbica β -BZN nas temperaturas empregadas. Pode ser observado que conforme o aumento da temperatura de calcinação ocorre pequenas mudanças e diminuições de picos, possivelmente devido à formação de novas fases intermediárias entre os óxidos de bismuto, nióbio e zinco. Estas fases são transitórias e com a atuação da temperatura, essas fases tendem a reagir e formar o composto β -BZN previsto. Porém, também foi identificado 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].

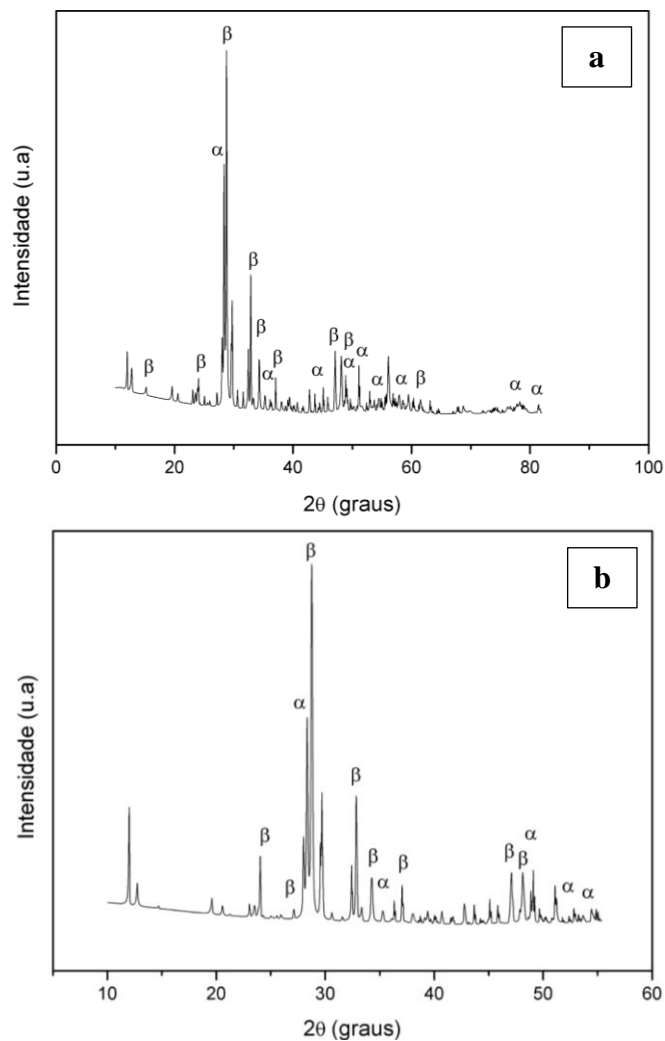
Figura 4.7 - Difratogramas do pó β -BZN calcinados após 4h.



Fonte: Produção do autor.

Na Figura 4.8 é apresentada a caracterização por DRX dos pós cerâmicos β -BZN calcinados primeiramente em 850°C e 930°C e que foram submetidos por mais 3 horas de tratamento térmico na temperatura de 1050°C, para verificar a evolução das fases cristalinas. Ao analisar os difratogramas, Figura 4.8a e 4.8b, foi possível observar o surgimento de novos picos ao comparar com os difratogramas iniciais. Estes picos são relacionados às fases intermediárias, como o BiNbO_4 . O pico característico da fase beta é destacado na amostra de 930°C, Figura 4.8b, com o de maior intensidade nos difratogramas na posição $2\theta = 28,842^\circ$.

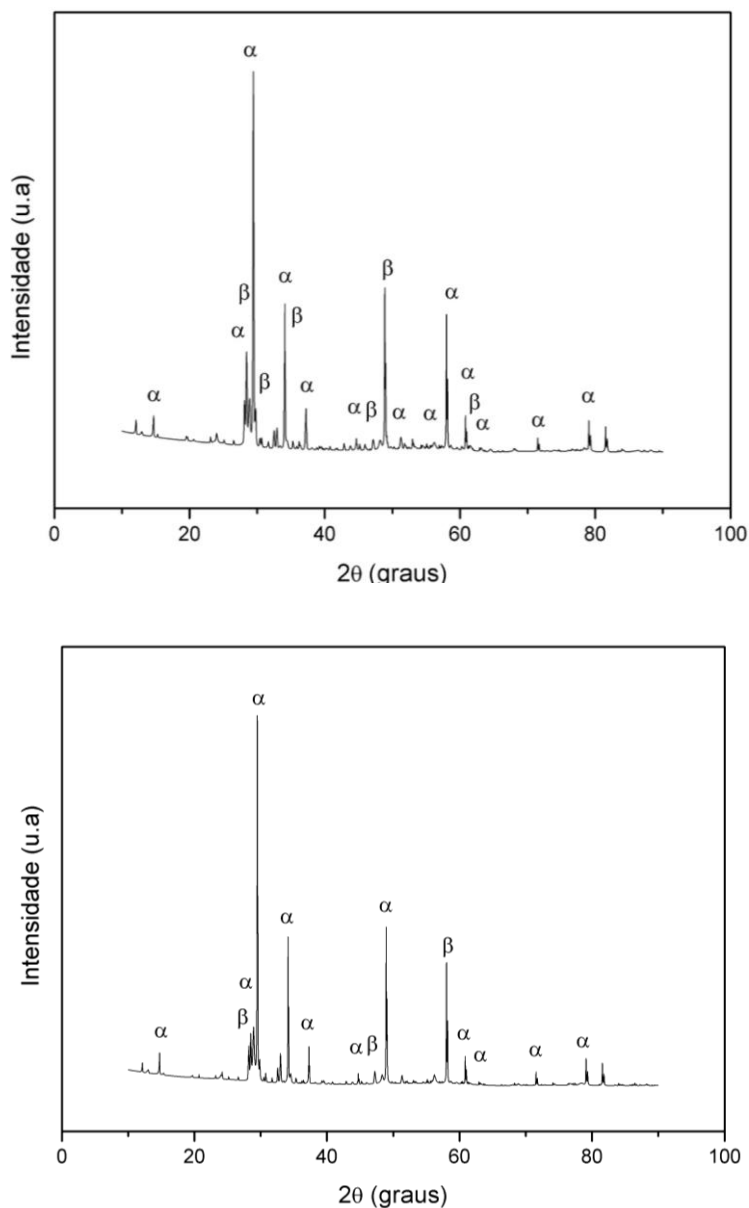
Figura 4.8 - Difractometria das amostras calcinadas por 3h a 1050°C: β -BZN (a) 850°C; β BZN (b) 930°C.



Fonte: Produção do autor.

É observado na Figura 4.9 a caracterização do difratograma de raio X dos pós cerâmicos calcinados por 3 horas na temperatura de 1050°C para as fases α -BZN na temperatura de 850° e 930°C, respectivamente. É possível observar semelhanças de picos entre os difratogramas, Figura 4.9a e Figura 4.9b, demonstrando que não houve variações significativas entre as temperaturas utilizadas.

Figura 4.9 - Difratomia das amostras calcinadas por 3h a 1050°C: α -BZN (a) 850°C; α -BZN (b) 930°C.



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 por moinho de alta energia para reação dos componentes com intuito de produzir e analisar os pós das fases de α -BZN e β -BZN.

As amostras alfa e beta BZN obtidas através do método de ultrassonificação e por moinho de alta energia apresentaram aglomerados e morfologias irregulares, assim como partículas bastante coalescidas. Comparando ambos os métodos, foi possível observar que no moinho de alta energia as partículas constam mais fragmentadas, diferenciando do processo de ultrassonificação. Porém, não é um fator determinante, visto que através do processo de ultrassonificação a desfragmentação de partículas pode obter o mesmo resultado.

Na utilização do método de ultrassom do BZN foi verificado por difratometria de raios X que os pós calcinados apresentaram fases α -BZN e β -BZN em suas respectivas composições para cada amostra, mas também constaram a presença de fases intermediárias como a formação de compostos Nb-Bi-O e fases relacionadas à presença de óxidos, foram também identificadas.

O método de ultrassonificação permitiu tanto a mistura por moinho de alta energia 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.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Suslick, K. S.; Fang, M. M.; Hyeon, T.; Mdleleni, 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 (2001) 767–774.
- [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] Costa, Bruna Carolina. Processamento Sonoquímico de Materiais Mesoestruturados de Óxido de Zinco Dopados com Terras Raras. S. 2014. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2014.
- [8] Mason T. J.; Lormier, J. P. An introduction to sonochemistry, *Endeavour, New Series*, Vol. 13, p. 123-128, 1989.

- [9] 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
- [10] Suslick, K. and Doktycz, S. ChemInform Abstract: The Sonochemistry of Zn Powder. *ChemInform*, 20(24), 1989.
- [11] Suslick, K. Sonochemistry. *Science*, 247(4949), pp.1439-1445, 1990.
- [12] Bang, J. and Suslick, K. Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials. *Advanced Materials*, 22(10), pp.1039-1059, 2010.
- [13] Xu, B.W. Zeiger, K.S. Suslick, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 2555. Swatilekha Ghosha, Sagar Mitrab, Prabeer Barpandaa,. "Sonochemical Synthesis of Nanostructured Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Negative Insertion Material for Li-ion and Na-ion Batteries.
- [14] Swatilekha Ghosha, Sagar Mitrab, Prabeer Barpanda, Sonochemical Synthesis of Nanostructured Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Negative Insertion Material for Li-ion and Na-ion Batteries.
- [15] Lorimer, J. P. In *Sonochemistry: the uses of ultrasound in chemistry*. Mason, T. S., Ed.; The Royal Society of Chemistry; Cambridge, 1990, cap. 2, p. 9.
- [16] Mason, T. J.; Lormier, J. P. *Sonochemistry: theory, applications and uses of ultrasound in chemistry*, Chichester: Ellis Horwood, 1988.
- [17] Martines, M. A. U., Davolos, M. R., Jafelicci Jr., M. O Efeito do Ultrassom em Reações Químicas. Instituto de Química - Universidade Estadual Paulista - UNESP - CP 355 - 14801-970 - Araraquara – SP (1999).

- [18] 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).
- [19] 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.
- [20] Haas, P. A., Gel processes for preparing ceramics and glasses, *Chenu Eng. Prog.*, 85(4), p. 44-52, (1989).
- [21] Shubert, H.; Petzow, G., "Preparation and Characterization of Ceramic Powders ", in *Advanced Ceramics IH*, Edited by Shigueyuki Somiya, p. 45-56 (1990).
- [22] Wei J, Zhang L, Yao X. Melting Properties of Bi₂O₃-ZnO-Nb₂O₅-Based Dielectric Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. (1999)
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] Wang H, Structure, phase relations and dielectric properties of Bi₂O₃-ZnO-Nb₂O₅ based ceramics, PhD Thesis, Xi'an Jiaotong University, 1998.
- [26] Wang X L *et al.* Structure, phase transformation and dielectric properties of pyrochlores containing bismuth, *J Am Ceram Soc*, 80(10), 2745-2748, 1997.
- [27] 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.

[28] M. V. Gelfuso, F. S. Pereira Júnior, D. Thomazini. Influência do defloculante na deposição de alumina por eletroforese. *Cerâmica*, 49, pp. 228-231, 2003.

[29] Ren, Wei & Trolier-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.

[30] Arabi, T. Processamento de materiais cerâmicos avançados via ultrassonificação. *Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais*, 33, pp. 20-22, 2021.