



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

PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS AVANÇADOS VIA ULTRASSONIFICAÇÃO

**RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
(PIBIC/CNPq/INPE)**

Thamyres Rollemberg Aboud Arabi (UNIFESP, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: thamyresrollemberg@gmail.com

Sergio Luiz Mineiro (LABAS/COCTE/INPE, Orientador)
E-mail: sergio.mineiro@inpe.br

COLABORADORA

Vanessa Ribeiro dos Santos (UNIFESP, ex-bolsista PIBIC/CNPq)

Julho de 2019

RESUMO

A técnica da sonoquímica ou ultrassonificação 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. Em sistemas cerâmicos, quando os reagentes estão em suspensão, significativas alterações químicas e físicas podem ocorrer pelo efeito ultrassom. Estes efeitos são originários principalmente dos fenômenos de cavitação acústica. O método de ultrassom tem capacidade para alteração da morfologia superficial, da composição e da reatividade do material particulado, como é o caso dos materiais cerâmicos. Como resultado, estes materiais tornam-se mais reativos, facilitando a síntese final e tendendo a reduzir a temperatura e o tempo de tratamento térmico para a obtenção das cerâmicas, em comparação aos processos convencionais empregados. Neste trabalho é estudada a sintetização de pós de niobato de bismuto e zinco utilizando o método da ultrassonificação. O niobato de bismuto e zinco tem sido investigado devido às suas propriedades elétricas de grande interesse tecnológico como alto valor da constante dielétrica, relativas poucas perdas dielétricas e alta estabilidade em frequência. Dois tipos de fases do sistema BZN tem interesse tecnológico, a fase-alfa de estrutura cúbica ($\text{Bi}_{1,5}\text{ZnNb}_{1,5}\text{O}_7$) e a fase-beta de estrutura ortorrômbica ($\text{Bi}_2(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_7$). Foram realizadas sínteses do BZN com fase-alfa utilizando os reagentes hidróxido de nióbio, nitrato de bismuto e acetato de zinco. Duas misturas de óxidos comerciais ($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$), uma da fase-alfa e uma da fase-beta, foram processadas através de moinho de bolas, com o intuito de comparação com os resultados do material obtido com o uso do ultrassom. Os pós foram calcinados na temperatura de 960 °C por 150 min, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. As sinterizações das amostras foram realizadas em temperatura na faixa de 900 a 1000 °C em diferentes tempos de permanência. As análises por difratometria de raios X dos pós sintetizados e calcinados apresentaram as fases fase-alfa, fase-beta e fases cristalinas secundárias, como a formação de compostos Nb-Bi-O. Os pós processados via mistura de óxidos também apresentaram as fases mencionadas além de serem observadas fases relacionadas à presença dos óxidos precursores. Foi verificado que os pós sintetizados tem em sua formação a presença de partículas submicrométricas e nanométricas. Os pós processados se apresentaram na forma de aglomerados devido à alta reatividade das partículas.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	v
LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS	vi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Ondas de ultrassom	3
2.2. Técnica da sonoquímica	3
2.3. Síntese química por coprecipitação	4
2.4. Cerâmicas de niobato de bismuto e zinco	4
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	7
3.1. Síntese química dos pós pelo método de ultrassom	7
3.2. Mistura de óxidos por processamento em moinho de alta energia	8
3.3 Sinterização	9
3.4 Identificação das fases cristalinas por DRX	10
3.5 Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX)	10
3.6 Análise dos pós por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	10
4. RESULTADOS	11
4.1 Análise por MEV dos pós produzidos	11
4.2 Análise das cerâmicas sinterizadas por MEV	12
4.3 Análise dos elementos químicos por EDX	14
4.4 Caracterização por difratometria de raios X	15
5. CONCLUSÃO	19

LISTA DE FIGURAS

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: Fluxograma do processo de obtenção de α -BZN pelo método da precipitação com auxílio do processador ultrassônico	8
Figura 3.2: Procedimento empregado na síntese de BZN via mistura de óxidos através do moinho de alta energia	9
Figura 4.1: Micrografias do pó α -ULT calcinado em 960°C por 150 min.....	11
Figura 4.2: Micrografias dos pós calcinados em 960°C por 150 min.....	12
Figura 4.3: Micrografias da amostra sinterizada β -MAE por 6h.....	12
Figura 4.4: Micrografia da amostra sinterizada α -MAE por 6h.....	13
Figura 4.5: Micrografias da amostra sinterizada α -ULT por 6h.....	13
Figura 4.6: Micrografia da superfície da amostra sinterizada α -MAE com os pontos de medida da análise de EDX.....	15
Figura 4.7: Difratomogramas da amostra β -MAE calcinada e sinterizada.....	16
Figura 4.8: Difratomogramas da amostra α -MAE calcinada e sinterizada.....	17
Figura 4.9: Difratomogramas da amostra α -ULT calcinada e sinterizada.....	18

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes utilizados na síntese química através do ultrassom	7
Tabela 2: Reagentes utilizados na mistura dos óxidos em moinho.....	9
Tabela 3: Composição química teórica das fases cúbica e ortorrômbica das fases BZN ...	14
Tabela 4: Quantificação dos elementos por EDX das amostras sinterizadas.....	14

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

LABAS - Laboratório Associado de Sensores e Materiais

INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

COCTE - Coordenação de Laboratórios Associados

CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

PIBIC - Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica

°C - Graus Celsius

DRX - Difractometria de raios X

EDX - Espectroscopia por energia dispersiva de raios X

h - Hora

min - Minuto

mm - Milímetro

g - grama

% - Porcentagem

rpm - Rotações por minuto

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - Oxalato amoniacal de nióbio trihidratado

NH_4OH - Hidróxido de amônio

$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ - Acetato de zinco

$\text{BiN}_3\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - Nitrato de bismuto

Bi_2O_3 - Óxido de bismuto

ZnO - Óxido de zinco

Nb_2O_5 - Óxido de nióbio

$\text{CuK}\alpha$ - Radiação característica de raios X do cobre

kV - Kilovolt

mA - Microampere

Hz - Hertz

° - graus

θ - Ângulo característico em análise de raios X (theta)

μm - Micrômetro

nm - Nanômetro

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

ICDD - International Centre for Diffraction Data

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 as 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, 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 $-400 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ e $+200 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ para a fase ortorrômbica, o que torna este material conveniente para uso em capacitores multicamadas, capacitores de alta frequência e ressonadores de microondas ^[4-6].

Este projeto tem como objetivo a utilização do método da ultrassonificação na obtenção de cerâmicas avançadas, especificamente através das seguintes propostas apresentadas: formação de composições cerâmicas via homogeneização de misturas de pós comerciais, a redução do tamanho das partículas de pós cerâmicos e a síntese química de materiais cerâmicos. Neste trabalho relatamos a preparação de pós cerâmicos de niobato de bismuto e zinco (BZN) através da utilização de ultrassonificação. As propriedades dos pós sintetizados, como morfologia e tamanho de partículas, estado de aglomeração das partículas e as fases cristalinas obtidas, serão correlacionadas com os parâmetros adotados no processamento por ultrassom, como o tempo de operação e a potência; e com parâmetros de calcinação, como tempo e as temperaturas utilizadas no tratamento.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Ondas de 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 ^[7].

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 ^[8-10].

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 ^[11-15]. 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 ^[12,16,17].

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 [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. [19-21]. 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 [22]. 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 [23,24]. A Figura 2.1 apresenta o diagrama de fases do sistema nióbio-bismuto-zinco (a) e o destaque da região central do diagrama onde estão situadas as composições com aplicações tecnológicas (b).

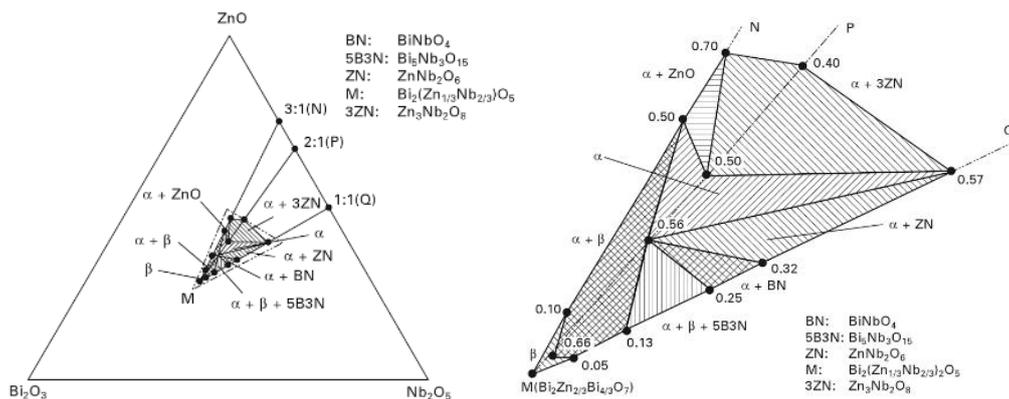


Figura 2.1: Diagrama de fases do sistema óxido nióbio-bismuto-zinco [23].

Através do uso da difração de raio 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 sitio A quanto o sitio B. As propriedades dielétricas do BZN demonstraram ser consideravelmente afetadas por tais substituições [24]. 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 BZN [23,25,26].

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Síntese química dos pós pelo método de ultrassom

A síntese do pó de $\text{Bi}_{1.5}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ (α -BZN) foi realizada através de parâmetros pré-determinados de ultrassonificação. As proporções estequiométricas dos reagentes para a obtenção da fase cúbica foram calculadas com base na seguinte reação:



O processador ultrassônico utilizado no estudo é o modelo Vibra-Cell VCX750 da marca Sonics. A Tabela 1 apresenta os reagentes utilizados na síntese do pó de niobato de bismuto e zinco. Todos os reagentes utilizados neste trabalho eram de grau analítico.

Tabela 1: Reagentes utilizados na síntese química através do ultrassom

Reagente - Fórmula	Fabricante
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

Para a utilização do oxalato amoniacal de nióbio trihidratado na síntese, uma primeira etapa de sua diluição sob agitação deve ser realizada. Ao oxalato com um pequeno volume de água deionizada foi adicionado hidróxido de amônio em solução a 28% de forma a 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 foram diluídos em água deionizada com o auxílio de agitador magnético por 5 minutos. Sob ação do ultrassom, com uma amplitude de 40% e pulso contínuo, a solução de nitrato de bismuto foi homogeneizada por 5 minutos. Foram inseridos a solução o acetato de zinco e o hidróxido de nióbio, homogeneizados sob as mesmas condições de potência, pulso e tempo de ultrassom a cada inserção, adquirindo uma mistura em solução. No total a solução foi processada por ultrassom por 15 min. Em seguida, inseriu-se lentamente à solução 30 ml hidróxido de amônio a 28%, agindo como agente precipitante da síntese. Nesta etapa, o tempo de operação do ultrassom foi alterado para 5 minutos com

amplitude de 50% com pulso 5:2. Esta operação foi repetida por três vezes. Ao final da reação, com o auxílio de uma centrífuga, a fase precipitada foi separada dos líquidos da reação por ação de forças rotacionais. Foi determinada a rotação de 5000 rpm durante 5 min. Foram realizadas uma lavagem com água deionizada e duas lavagens com álcool etílico. O processo de secagem foi realizado em dessecador, no qual o material da síntese foi mantido por um tempo de 48h para promover sua total secagem. O pó foi calcinado na temperatura de 960°C durante o tempo de 150 min, com taxa de aquecimento de 10°C/min. A amostra foi identificada como α -ULT. A Figura 3.1 apresenta o fluxograma do processamento empregado neste trabalho para a síntese do pó BZN.

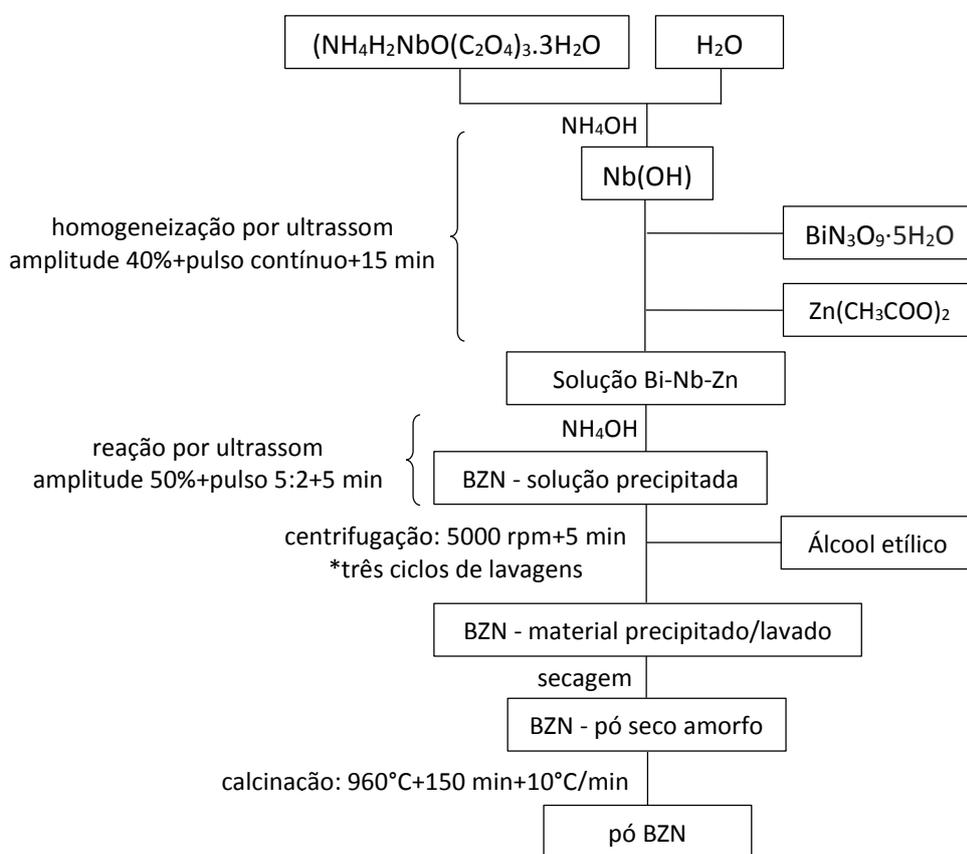


Figura 3.1: Fluxograma do processo de obtenção de α -BZN pelo método da precipitação com auxílio do processador ultrassônico

3.2. Mistura de óxidos por processamento em moinho de alta energia

Os pós BZN obtidos a partir dos reagentes óxidos foram pesados em proporções estequiométricas para a obtenção das fases estudadas: fase α ($\text{Bi}_{1.5}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$) e fase β ($\text{Bi}_2(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_7$). A mistura de óxidos foi realizada utilizando o moinho de alta

energia (MAE) com jarro e esferas de zircônia. Os reagentes utilizados para a síntese pelo método de mistura de óxidos através do moinho de alta energia estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Reagentes utilizados na mistura dos óxidos em moinho

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

Cada pó foi misturado a úmido com um pequeno volume de álcool isopropílico. Foram empregados dois ciclos de homogeneização de 30 minutos a 200 rpm. A mistura passou por uma etapa de secagem em estufa na temperatura de 80°C . A calcinação do pó obtido foi realizada na temperatura de 960°C pelo tempo de 150 min, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. As amostras foram identificadas como α -MAE e β -MAE. A Figura 3.2 ilustra o procedimento adotado.

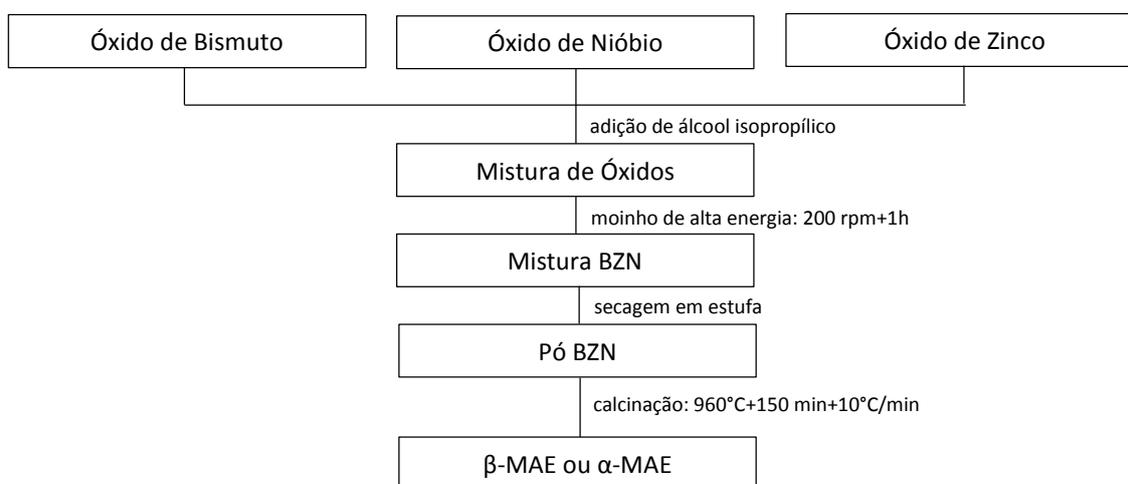


Figura 3.2: Procedimento empregado na síntese de BZN via mistura de óxidos através do moinho de alta energia.

3.3 Sinterização

A etapa de sinterização foi realizada na temperatura de 960°C com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ pelo tempo de 3h e de 6h. As amostras foram sinterizadas ao ar e o resfriamento feito de acordo com o decaimento da temperatura do forno resistivo. Previamente as amostras foram compactadas com a pressão de 100 MPa no formato de pastilhas cilíndrica de 10 mm de diâmetro.

3.4 Identificação das fases cristalinas por DRX

Os pós obtidos por ambos os métodos, coprecipitação e mistura de óxidos, foram submetidos ao ensaio de difratometria de raios X (DRX), que permite a identificação das fases cristalinas encontradas no pó cerâmico. O difratômetro utilizado é da marca Panalytical modelo X'Pert. O software X'Pert HighScore permitiu a identificação das fases presentes através de comparações com as fichas do JCPDS/ICDD, encontradas no banco de dados do programa. 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°.

3.5 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.

3.6 Análise dos pós por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura utilizando um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FESEM) Tescan Mira3 alocados no LABAS/INPE, utilizado para observação da microestrutura, morfologia e do tamanho das partículas e do estado de aglomeração dos pós.

4. RESULTADOS

4.1 Análise por MEV dos pós produzidos

O pó obtido pelo processamento por ultrassom (α -ULT), após a calcinação na temperatura de 960°C pelo tempo de 150 min, apresentou aglomerados de tamanhos micrométricos formados por partículas coalescidas (Figura 4.1). A temperatura utilizada na calcinação foi determinante para o crescimento das partículas. Como comparação, os tamanhos nanométrico e submicrométrico observados na calcinação deste pó em 700°C, a qual formou aglomerados de aspecto poroso e frágil, não foram mantidos no tratamento térmico em 960°C, conforme relatado em trabalho anterior [28]. Os pós α -MAE (Figura 4.2a) e β -MAE (Figura 4.2b) obtidos por moinho de alta energia se apresentaram na forma de aglomerados densos após a calcinação na temperatura de 960°C pelo tempo de 150 min. Apesar das partículas apresentaram uniformidade de tamanhos abaixo de 1,5 μm , resultado do processamento moinho de alta energia, os aglomerados observados para ambos os pós estão acima de 5 μm .

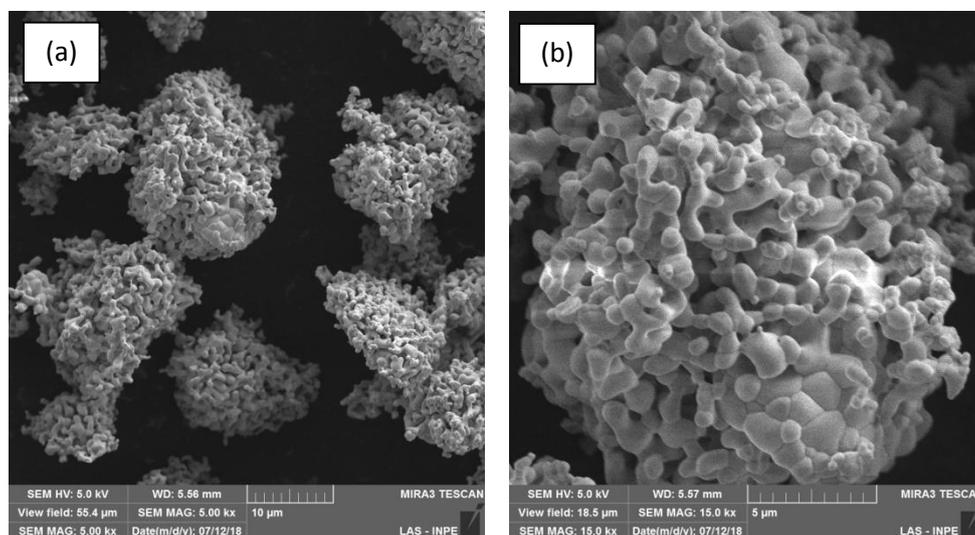


Figura 4.1: Micrografias do pó α -ULT calcinado em 960°C por 150 min: a) 5kX e b) 10kX.

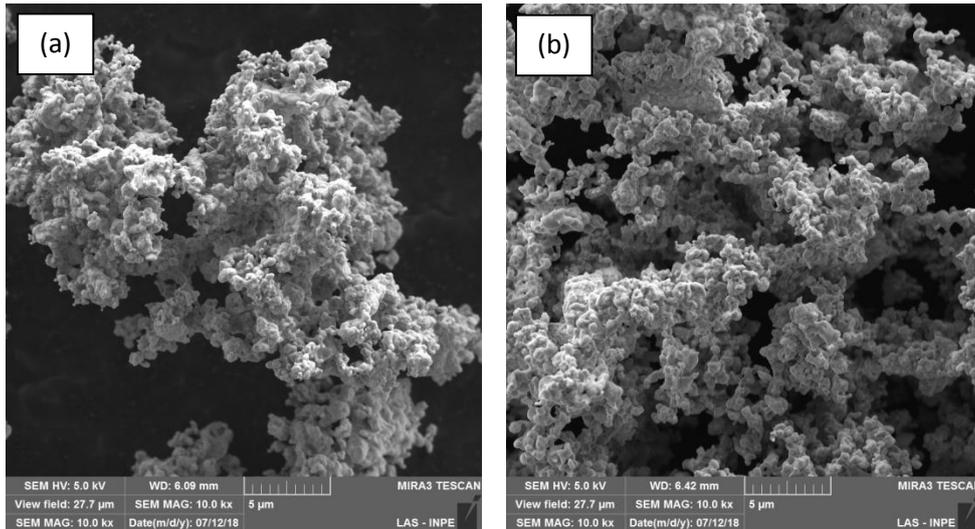


Figura 4.2: Micrografias dos pós calcinados em 960°C por 150 min: a) α -MAE e b) β -MAE.

4.2 Análise das cerâmicas sinterizadas por MEV

As superfícies das pastilhas sinterizadas na temperatura de 960 °C por 6h das amostras do sistema BZN estão apresentadas na Figura 4.3, que representa a amostra β -MAE, Figura 4.4 que representa a amostra α -MAE e a Figura 4.5 que representa a amostra α -ULT. A microestrutura da amostra β -MAE apresenta-se densificada na qual é possível a observação de grãos unidos e coalescidos, mas, também pode ser observada certa porosidade. As partículas tem tamanhos abaixo de 4 μm (Figura 4.3).

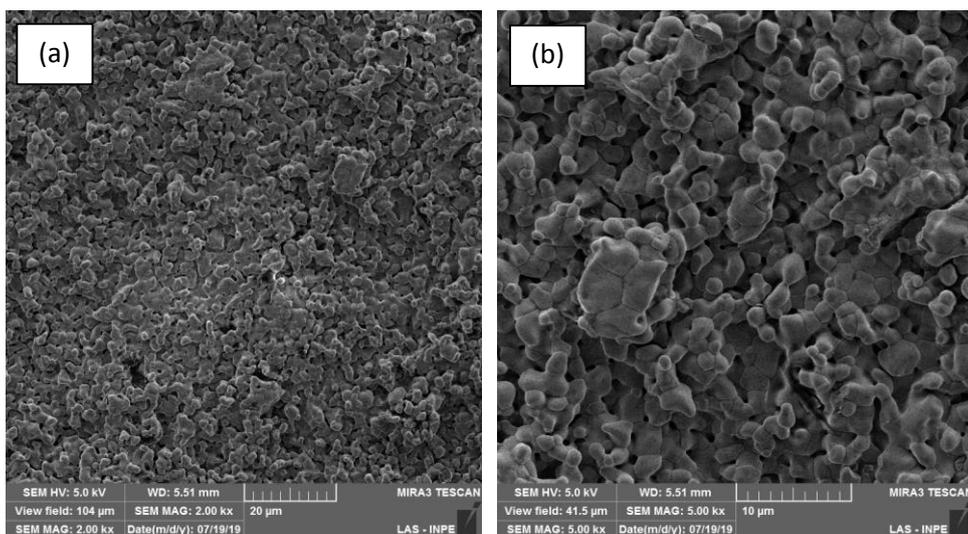


Figura 4.3: Micrografias da amostra sinterizada β -MAE por 6h - aumento de 2kX a) e 5kX b).

A amostra α -MAE tem a superfície bem densificada, não apresentando poros. Como observado na amostra β -MAE, os grãos estão com tamanhos abaixo de $4\ \mu\text{m}$ (Figura 4.4). A microestrutura da amostra α -ULT apesar do tempo de duração de 6h do tratamento de sinterização não foi suficiente para a densificação completa da amostra. A porosidade residual pode ser observada distribuída pela superfície e os poros são menores do que $1\ \mu\text{m}$ (Figura 4.5).

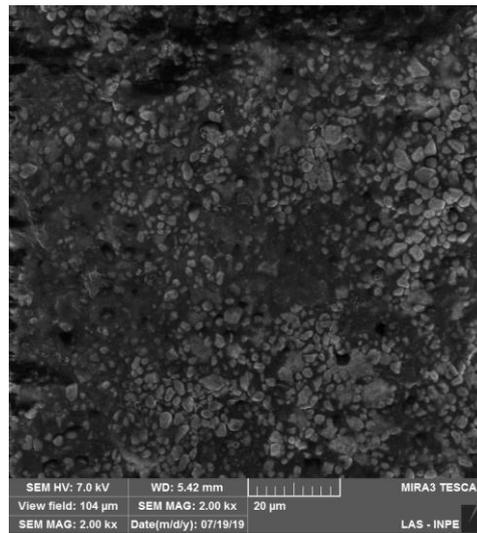


Figura 4.4: Micrografia da amostra sinterizada α -MAE por 6h - aumento de 2kX.

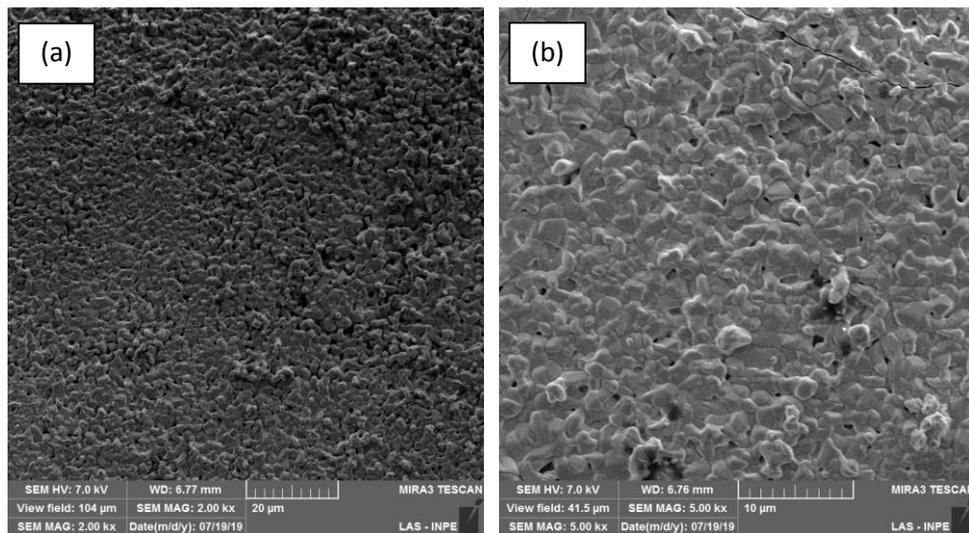


Figura 4.5: Micrografias da amostra sinterizada α -ULT por 6h - aumento de 2kX a) e 5kX b).

4.3 Análise dos elementos químicos por EDX

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

Tabela 3: Composição química teórica das fases cúbica e ortorrômbica das fases BZN.

α – BZN (cúbica)		β – BZN (ortorrômbica)	
Composto	Peso (%)	Composto	Peso (%)
$\text{Bi}_{1,5}$	49,74	Bi_2	59,93
$\text{Nb}_{1,5}$	22,11	$\text{Nb}_{4/3}$	17,76
Zn	10,38	$\text{Zn}_{2/3}$	6,25
O_7	17,77	O_7	16,06

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos na análise de EDX das amostras sinterizadas por 6h. A amostra β -MAE apresenta uma quantidade de bismuto correspondente ao valor teórico, porém, a quantidade de Nb encontrada foi menor, e a quantidade do elemento oxigênio ficou acima da quantidade calculada para esta fase. Diferente valor dos elementos pode influenciar na formação da estrutura esperada. A amostra α -MAE apresentou certa heterogeneidade nos pontos analisados. Conforme mostrado na Figura 4.6, ocorreram pontos com quantidade acima do teórico dos elementos Bi e Zn (Figura 4.6 – *spectrum 1*), porém, em outros pontos medidos os valores não estavam de acordo com o esperado (Figura 4.6 – *spectrum 2*), em que a análise apresentou teores de 9,8% de Zn e de 11% para o Bi. Neste caso, pode ter ocorrido segregação pelo tempo de permanência na sinterização ou a mistura para a homogeneização dos pós iniciais não foi adequada.

Tabela 4: Quantificação dos elementos por EDX das amostras sinterizadas por 6h

Elemento	β -MAE (%)	α -MAE (%)	α -ULT (%)
Bi	59,47	59,7	50,38
Nb	22,73	12,8	15,19
Zn	7,52	14,5	0,61
O	10,28	13,1	33,81

Para a obtenção da fase cúbica, a quantidade teórica de Bi é cerca de 50% em peso em relação ao total da amostra BZN. Na amostra α -ULT a quantidade de Bi apresentou-se bem próxima ao estabelecido. Já a quantidade de nióbio teve medida abaixo do valor teórico. O zinco encontrado teve valor bem inferior ao necessário, fato que pode estar associado à perda devido a sua obtenção por rota química.

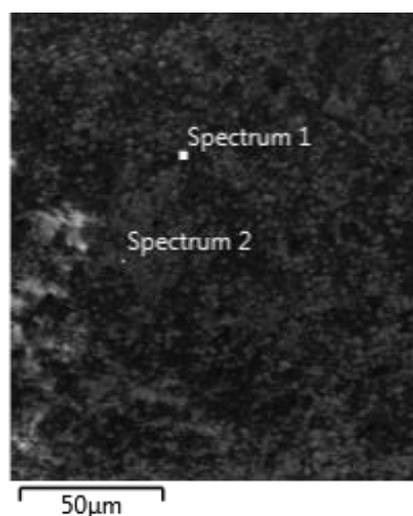


Figura 4.6: Micrografia da superfície da amostra sinterizada α -MAE com os pontos de medida da análise de EDX.

4.4 Caracterização por difratometria de raios X

A Figura 4.7 apresenta os difratogramas de raios X após a calcinação e as sinterizações da amostra β -MAE obtida por mistura de óxidos no moinho de alta energia. O difratograma da calcinação realizada na temperatura de 960°C por 150 min apresentou os principais picos relativos à fase β -BZN, de alta intensidade, identificados pela ficha padrão ICDD 00-052-0141. Porém, também foram observados picos da fase α -BZN, identificados pela ficha ICDD 00-052-1770, referente à estrutura cúbica. Foram identificados também picos característicos do composto BiNbO_4 (ICDD 00-016-0295), que pode ser uma composição intermediária ao estabelecimento da fase β -BZN. A amostra sinterizada em 960°C por 3h manteve as fases verificadas na amostra do pó calcinado, com os picos principais da fase β -BZN mais definidos e mais intensos. A cerâmica sinterizada em 960°C por 6h apresentou as fases características dos tratamentos térmicos anteriores, com os picos da fase α -BZN ficando mais proeminentes.

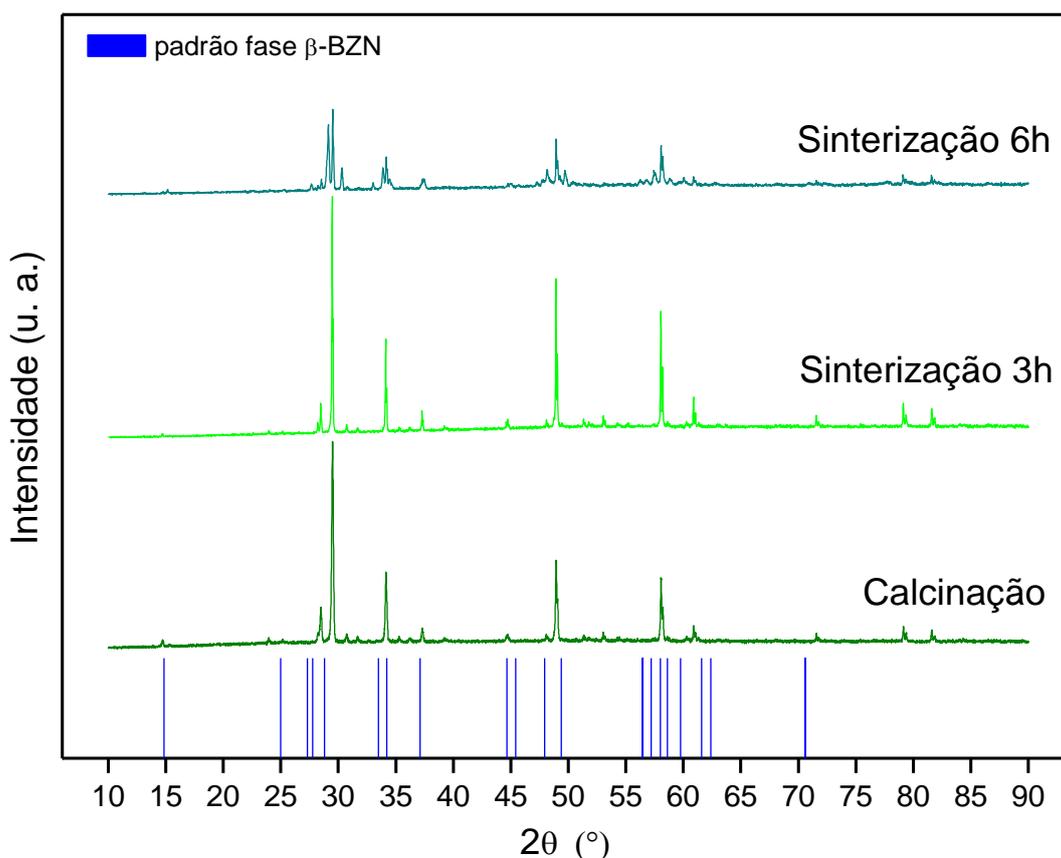


Figura 4.7: Difratomogramas da amostra β -MAE calcinada e sinterizada.

A amostra α -MAE, processada no moinho de alta energia a partir da mistura de óxidos precursores, tem os seus difratogramas mostrados na Figura 4.8. O pó calcinado em 960°C por 150 min, assim como as amostras sinterizadas na mesma temperatura por 3h e 6h, apresentaram as fases α -BZN e β -BZN, além de picos relacionados às fases do óxido de bismuto (Bi_2O_3) indexados com as fichas padrão ICDD 01-076-2478 e ICDD 00-016-0303 e do niobato de bismuto (BiNbO_4). As fases Bi_2O_3 e BiNbO_4 indicam que o processamento não foram suficientes para a completa homogeneização dos materiais. A amostra cerâmica sinterizada por 6h ainda apresentou picos do niobato de zinco (ICDD 00-018-0939), que confirmam o resultado da análise de EDX para esta amostra, que evidenciou regiões da microestrutura com alto teor de zinco em relação à quantidade estequiométrica inicial. Os picos referentes à fase cúbica apresentaram aumento em sua intensidade, bem como os picos da fase beta do sistema BZN.

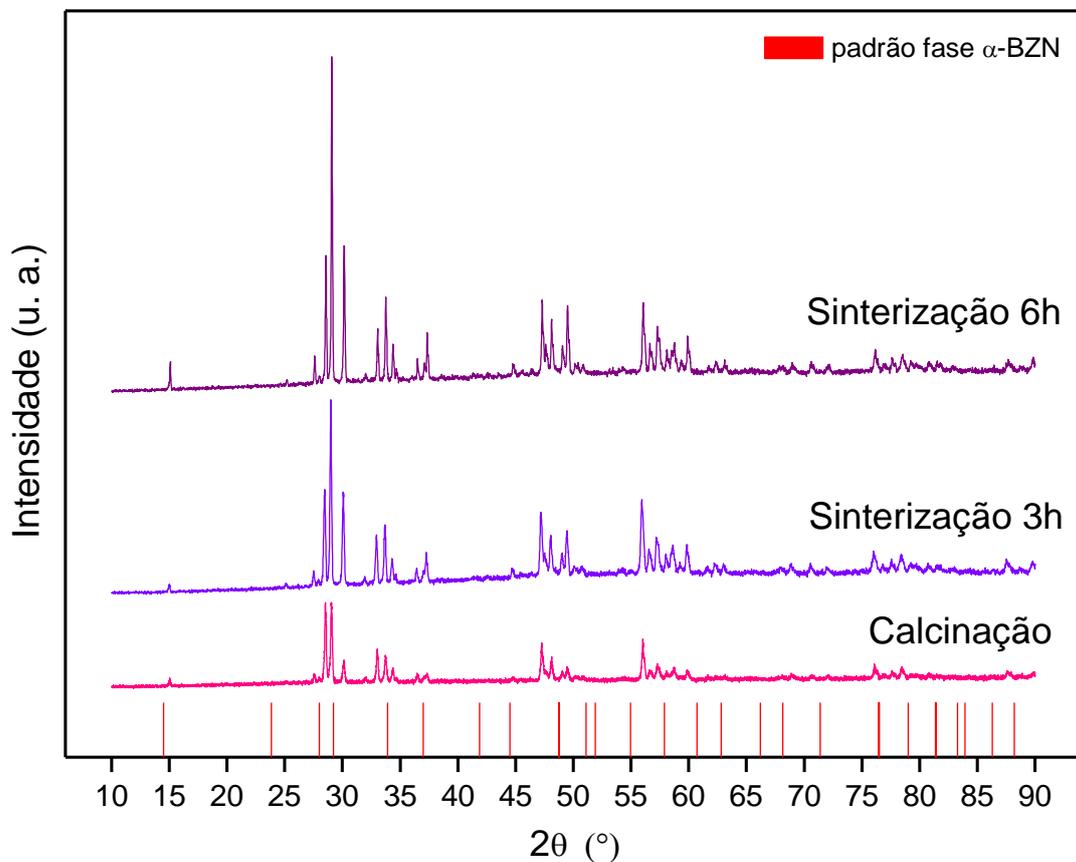


Figura 4.8: Difratogramas da amostra α -MAE calcinada e sinterizada.

Os difratogramas da amostra α -ULT processada por rota química com auxílio do método de ultrassom estão apresentados na Figura 4.9. A partir do gráfico da amostra calcinada foi possível observar a evolução das fases com os tratamentos térmicos de sinterização. O difratograma do pó após a calcinação apresentou picos identificados como sendo das fases cúbica e beta do sistema BZN. Há picos relacionados ao óxido de bismuto e do óxido de nióbio. Com a sinterização, principalmente na realizada pelo período de 6h, ficou nítida a mudança do difratograma, que apresentou menos picos e referentes principalmente à fase beta, mesmo que a fase cúbica estivesse favorecida pela estequiometria da reação.

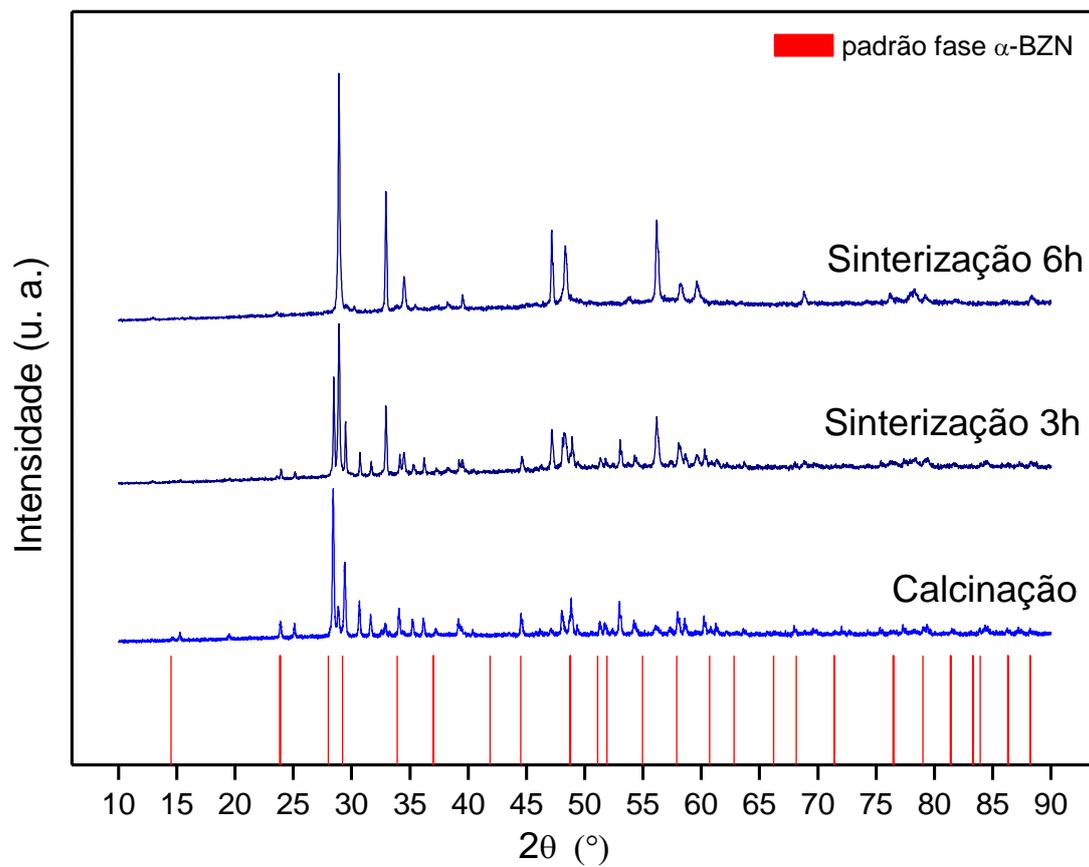


Figura 4.9: Difratomogramas da amostra α -ULT calcinada e sinterizada.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram produzidas cerâmicas do sistema BZN (niobato de bismuto e zinco) pela mistura dos pós a base dos óxidos precursores por mistura mecânica em moinho e pela rota química pelo método de coprecipitação e ultrassonificação para reação dos componentes. O objetivo foi a produção de pós das fases α -BZN e β -BZN.

As análises por difratometria de raios X indicaram que os pós sintetizados e calcinados, tanto por síntese química ou por mistura em moinho, apresentaram as fases α -BZN, β -BZN e fases cristalinas intermediárias, como a formação de compostos Nb-Bi-O, e fases relacionadas à presença de óxidos. Através de análises de microscopia foi notado que o pó sintetizado e que inicialmente era formado por partículas submicrométricas e nanométricas teve a temperatura de calcinação em 960°C determinante para o crescimento e o coalescimento das partículas e a formação de aglomerados. Os pós processados em moinho de bolas e também calcinados em 960°C se apresentaram na forma de aglomerados devido à alta reatividade das partículas. A análise por EDX mostrou que a amostra α -ULT quimicamente processada por ultrassom teve variação na composição após a sinterização, apresentando quantidades diferentes das previstas nos cálculos estequiométricos, especialmente o baixo teor de zinco. Para ambos os métodos de processamento utilizados na obtenção de pós e cerâmicas BZN o tempo e a temperatura do tratamento térmico mostrou ter grande influência nas fases cristalinas obtidas.

O estudo com diferentes parâmetros e possíveis reagentes para minimizar o estado de aglomeração é necessário para o melhor controle da formação de aglomerados e a obtenção de nanopartículas com a utilização da ultrassonificação na síntese por rota química. No processamento via mistura de óxidos a melhoria da homogeneização do pó final é condição para a obtenção majoritária das fases alfa e beta da cerâmica de niobato de bismuto e zinco (BZN).

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 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ -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 $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.92}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{6.92}$. Journal of Solid State Chemistry, v. 168, p. 69-75, 2002.
- [25] Wang H, Structure, phase relations and dielectric properties of Bi_2O_3 -ZnO- Nb_2O_5 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] da Silva, S. and Zanetti, S. Bismuth zinc niobate pyrochlore $\text{Bi}_{1.5}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ from a polymeric urea-containing precursor. Materials Chemistry and Physics, 93(2-3), pp.521-525, 2005.
- [28] Santos, V. R.; Mineiro, S. L. Processamento de materiais cerâmicos avançados via ultrassonificação. In: Seminário de Iniciação Científica e Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (SICINPE), São José dos Campos, SP, 2018.