



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
2020



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
2020

RESUMO

O ultrassom é uma forma de energia que pode ser transmitida a qualquer meio físico. 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, em que ocorre a formação, o crescimento e o colapso implosivo de microbolhas de gás no interior do líquido. Durante o colapso das bolhas são geradas altas tensões de cisalhamento e forças hidrodinâmicas que têm a capacidade de modificar estruturas químicas, devido às condições especiais de temperatura, de pressão e de taxa de resfriamento obtidos. Por causa deste efeito único de alta taxa de reação com condições de reação controláveis, o método de ultrassonificação tem capacidade para alteração da morfologia superficial, na composição e na reatividade do material particulado, como é o caso dos pós cerâmicos. Como consequência, estes materiais tornam-se mais reativos, facilitando a síntese final e podendo reduzir a temperatura e o tempo de tratamento térmico para a obtenção das cerâmicas, quando comparado aos processos convencionais. O processamento químico por ultrassonificação permite a formação de nanopartículas, além de usos importantes na área de química e de engenharia de materiais, que abrangem aplicações na mistura, dispersão, redução do tamanho de partículas e reações químicas. O método de ultrassonificação foi utilizado no processo de produção de pós cerâmicos pela homogeneização de composições, no qual foram utilizados pós cerâmicos comerciais, e na sintetização de pós cerâmicos através de reagentes químicos para a produção dos óxidos metálicos. As atividades do projeto se concentraram no processamento de pós cerâmicos de niobato de bismuto e zinco (BZN). Este composto é um material dielétrico com aplicações tecnológicas na faixa de trabalho de micro-ondas, sendo amplamente utilizados em uma variedade de aplicações que vão desde dispositivos de comunicação a serviços de satélite como materiais para ressonadores e capacitores de micro-ondas. A técnica de ultrassonificação mostrou-se satisfatória na obtenção do material pretendido, sendo produzidos materiais precursores pela síntese química o qual serão empregados na posterior etapa de calcinação, bem como foram preparados pós de niobato de bismuto e zinco nas fases alfa e beta pela homogeneização de óxidos de bismuto, zinco e nióbio.

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

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 da síntese do pó BZN.	8
Figura 3.2 - Fluxograma do processo de síntese por precipitação com auxílio do processador ultrassônico.	9
Figura 4.1 - Difratoograma do pó α -BZN após a etapa de secagem.	11
Figura 4.2 - Difratoogramas do pó homogeneizado α -BZN após calcinações.	11
Figura 4.3 - Difratoogramas do pó homogeneizado β -BZN após calcinação.	12

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 3.1 - Reagentes empregados na síntese de BZN através do ultrassom.	7
Tabela 3.2 - Reagentes empregados na homogeneização de óxidos por processamento ultrassônico.	10

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	4
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	6
3.1 Síntese Química do Niobato de Bismuto e Zinco (BZN).....	7
3.2 Homogeneização de Óxidos Através de Processamento Ultrassônico	9
4 RESULTADOS.....	10
5 CONCLUSÃO.....	12
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	13



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 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 ($>20\text{KHz}$), 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 precursora, 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 pon-



tos 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.

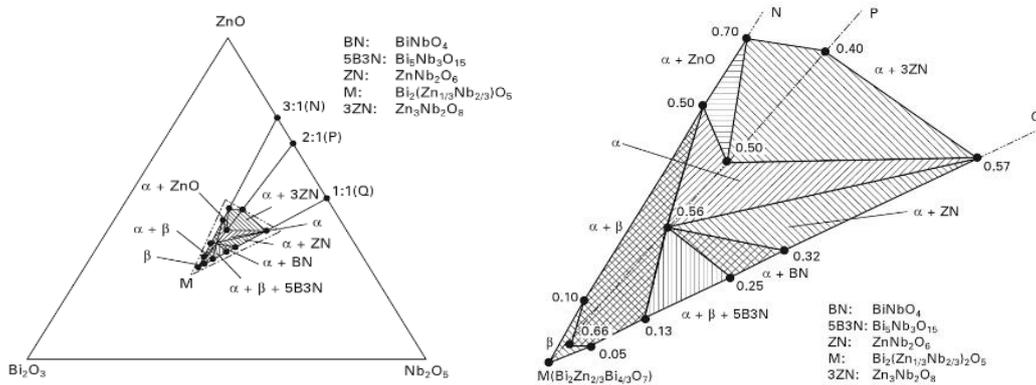
2.4 Cerâmicas de Niobato de Bismuto e Zinco

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.



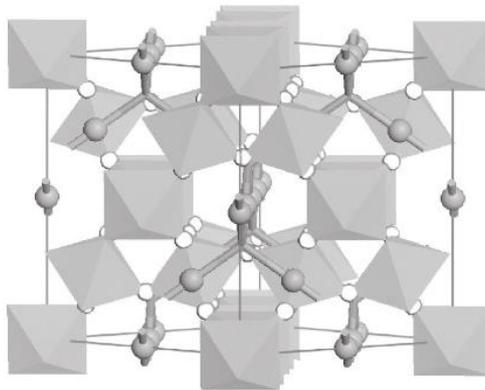
Fonte: Adaptada de [22].

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.



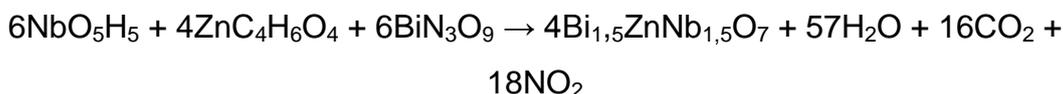
Fonte: Adaptada de [5].

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As atividades no período compreenderam a produção de pós de niobato de bismuto e zinco através da síntese por ultrassom. Foram sintetizados quimicamente pós das fases alfa e beta do niobato de bismuto e zinco e pós deste material cerâmico por mistura/homogeneização de pós comerciais, também com a utilização do processador ultrassônico. A revisão bibliográfica sobre o tema do projeto, método de ultrassonificação aplicado ao processamento de materiais cerâmicos, também fez parte das atividades da aluna.

3.1 Síntese Química do Niobato de Bismuto e Zinco (BZN)

Para a aquisição da fase β de estrutura ortorrômbica, a síntese do niobato de bismuto foi executada respeitando as proporções estequiométricas da equação geral:



As proporções estequiométricas dos reagentes para a obtenção da fase cúbica α foram calculadas com base na seguinte reação global:



O equipamento utilizado foi o processador ultrassônico modelo Vibra-Cell VCX750 da Sonics. A Tabela 3.1 apresenta os reagentes de grau analítico utilizados na elaboração do pó de niobato de bismuto e zinco.

Tabela 3.1 - Reagentes empregados na síntese de BZN através do ultrassom.

Reagente	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	SYNTH
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
álcool isopropílico	DINÂMICA

Fonte: Produção do autor.

Primeiramente foi feita a solução de hidróxido de nióbio. Com o uso do agitador magnético o oxalato amoniacal de nióbio tri-hidratado foi diluído em água deionizada durante 5 minutos. Posteriormente, hidróxido de amônio em solução a 28% foi inserido favorecendo a precipitação do hidróxido de nióbio, $\text{Nb}(\text{OH})_5$. O precipitado foi filtrado em sistema a vácuo e lavado com água destilada, para eliminar resíduos de amônia.

Os reagentes acetato de zinco e nitrato de bismuto foram então diluídos em água deionizada com auxílio de agitador magnético e acrescentados à solução de hidróxido de nióbio previamente preparada. Sob a ação do ultrassom, com uma amplitude de 30% em pulso contínuo, a mistura BZN foi homogeneizada por 5 minutos. Em seguida, inseriu-se lentamente à mistura o agente precipitante hidróxido de amônio com parâmetros do ultrassom inalterados. O material foi então filtrado para a separação preliminar da parte líquida com os constituintes da reação. Ao final da síntese foi obtida uma solução de aspecto esbranquiçado, conforme mostrado na Figura 3.1a. A lavagem para purificação do material precipitado foi realizada por centrifugação, cujos parâmetros foram de 3000 rpm pelo tempo de 5 minutos. A cada etapa de centrifugação o material foi submetido a três ciclos de lavagens utilizando água deionizada e a um ciclo utilizando álcool isopropílico na lavagem final. Na Figura 3.1b e 3.1c são mostrados o material disposto na centrífuga para processamento e o tubo de ependorf com a separação da fase líquida do material sólido após o ciclo de centrifugação, respectivamente. A secagem foi realizada em um dessecador à vácuo, no qual o produto da síntese foi mantido por um tempo de 48h para promover a secagem, conforme mostrado na Figura 3.1d.

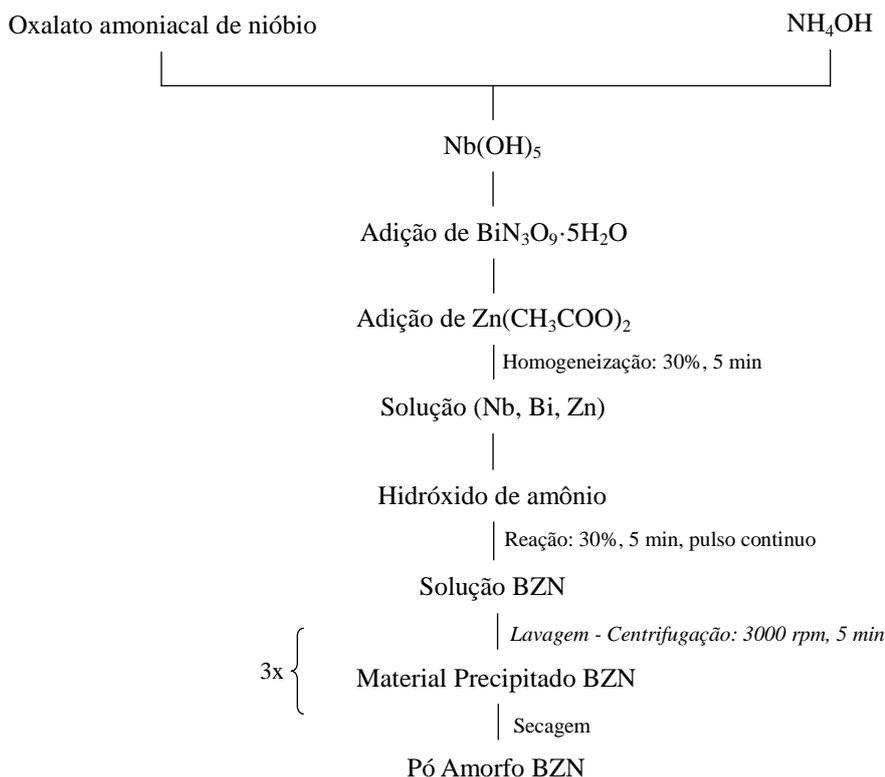
Figura 3.1 - Etapas da síntese do pó BZN: filtragem inicial (a), centrifugação (b), material após centrifugação (c) e material após secagem (d).



Fonte: Produção do autor.

A Figura 3.2 apresenta o fluxograma do processo de síntese por coprecipitação adotado no processamento dos pós cerâmicos de niobato de bismuto e zinco.

Figura 3.2 - Fluxograma do processo de síntese por precipitação com auxílio do processador ultrassônico.



Fonte: Produção do autor.

3.2 Homogeneização de Óxidos Através de Processamento Ultrassônico

Os pós óxidos de origem comercial foram misturados por ultrassom. A mistura foi realizada à úmido com álcool isopropílico durante 5 minutos a uma amplitude de 30% para as duas fases estudadas. Esta operação foi realizada por três vezes, para evitar o aumento de temperatura da solução. A secagem foi realizada em um rotoevaporador, com o banho de água na temperatura de aproximadamente 95°C até a secagem completa do pó. Os reagentes empregados na mistura de óxidos estão apresentados na Tabela 3.2. Os pós foram calcinados em temperaturas entre 750 e 950°C durante 3h.

Tabela 3.2 - Reagentes empregados na homogeneização de óxidos por processamento ultrassônico.

Reagentes	Fabricante
óxido de bismuto (Bi_2O_3)	NEON
óxido de zinco (ZnO)	NEON
óxido de nióbio (Nb_2O_5)	CBMM
álcool isopropílico	DINÂMICA

Fonte: Produção do autor.

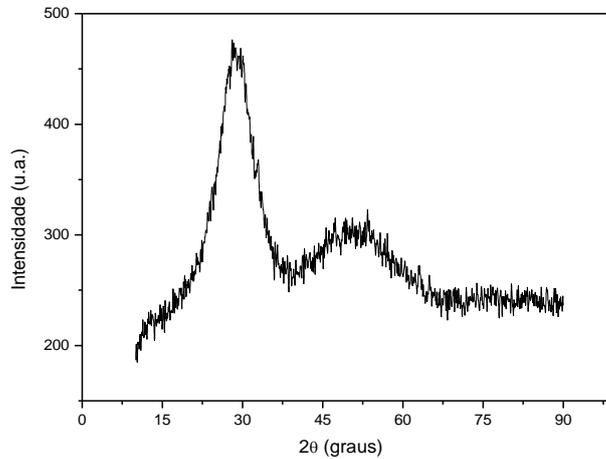
4 RESULTADOS

Os pós obtidos através do método de precipitação foram submetidos à análise de difratometria de raios X (DRX), para verificar a ocorrência de fases cristalinas antes da calcinação no pó cerâmico. O difratômetro utilizado foi o da marca Panalytical modelo X'Pert. O software utilizado para a identificação das fases presentes foi o X'Pert HighScore. Os parâmetros utilizados para a análise das amostras no difratômetro foram radiação $\text{K}\alpha\text{Cu}$ 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°. Na Figura 4.1 pode ser observado o difratograma para a amostra do pó α -BZN, que tem um pico mais intenso em aproximadamente 29° e outro largo e de baixa intensidade em 50°. Estes picos podem estar relacionados ao início de formação de fase cristalina, embora o difratograma tenha características de material ainda amorfo.

O pó preparado estequiometricamente para resultar na fase alfa-BZN, por mistura no ultrassom, foi calcinado em diferentes temperaturas e as análises de DRX são apresentadas na Figura 4.2. Os picos são formados inicialmente pelos respectivos óxidos no pó somente homogeneizado. Pode ser observado que à medida que a temperatura de calcinação foi acrescida ocorreu uma mudança e diminuição dos picos cristalinos devido à formação de novas fases intermediárias entre os óxidos de bismuto, nióbio e zinco. No difratograma da

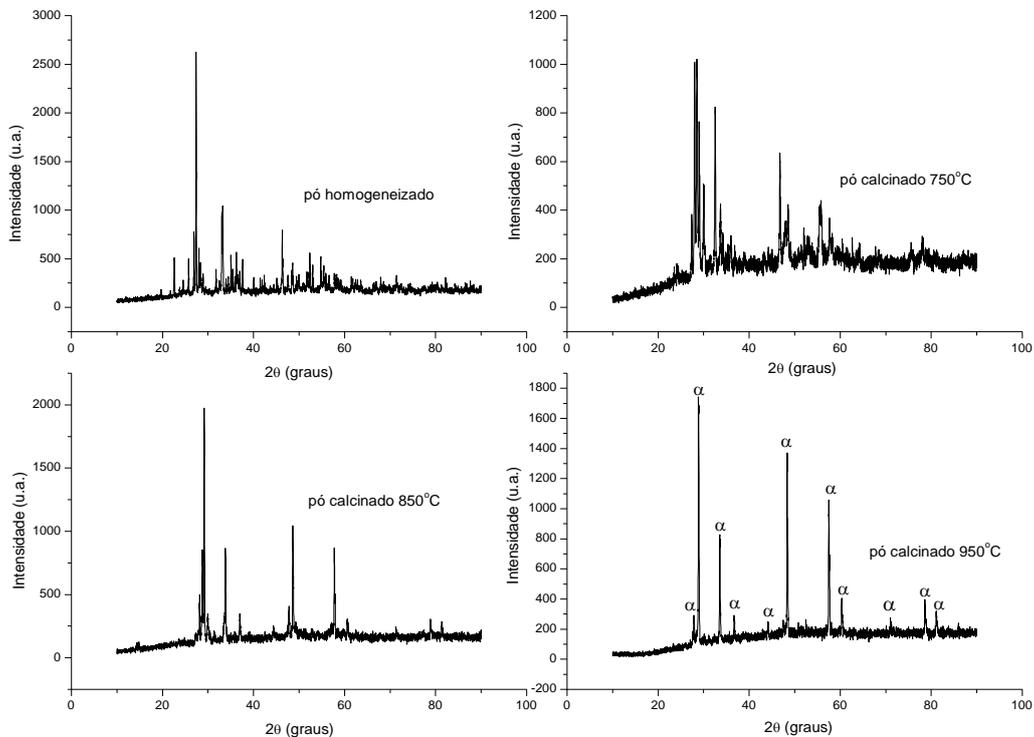
calcinação em 950°C a fase cúbica α foi identificada. A identificação foi feita por comparação com os dados da ficha (ICDD 00-052-1770).

Figura 4.1 - Difratoograma do pó α -BZN após a etapa de secagem.



Fonte: Produção do autor.

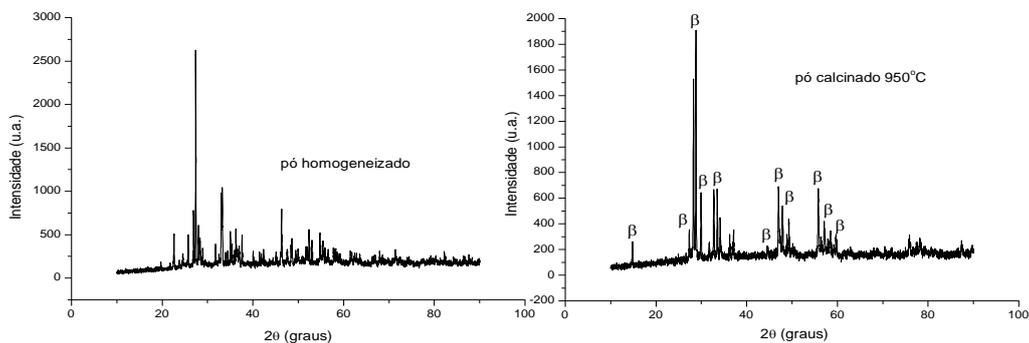
Figura 4.2 - Difratoogramas do pó homogeneizado α -BZN após calcinações.



Fonte: Produção do autor.

O pó da fase beta-BZN foi calcinado em 950°C e apresentou os picos da fase ortorrômbica, identificados pela ficha padrão ICDD 00-052-0141. No difratograma mostrado na Figura 4.3 os picos característicos da fase beta-BZN estão indexados (símbolo β), porém, picos secundários também são observados. A temperatura ou o tempo utilizado na calcinação podem não ter sido suficiente para a completa formação da fase beta-BZN.

Figura 4.3 - Difratogramas do pó homogeneizado β -BZN após calcinação.



Fonte: Produção do autor.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho o método de processamento ultrassônico foi utilizado para a obtenção de pós cerâmicos do sistema niobato de bismuto e zinco (BZN) por síntese química e por homogeneização de pós cerâmicos comerciais. Em ambos os processamentos foram obtidas composições nas fases alfa, de estrutura cristalina cúbica, e beta, de estrutura cristalina ortorrômbica. Na síntese por precipitação adotada o material após a secagem foi analisado por difratometria de raios X e apresentou características de material amorfo. As fases de interesse serão obtidas na complementação do estudo na etapa de calcinação dos pós. No processamento dos óxidos para homogeneização de sua mistura, tanto o pó preparado da fase alfa como o da fase beta tiveram as respectivas fases cristalinas identificadas nos respectivos difratogramas. A temperatura de calcinação influenciou na obtenção das fases. A temperatura de 950°C durante o tempo de 3h foi suficiente para a formação das fases alfa e beta, apesar de que a amostra do pó beta ainda tenha apresentado fase



secundária. O método de ultrassonificação foi adequado para a mistura dos pós cerâmicos de niobato de bismuto e zinco.

7 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, 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



(La₂(WO₄)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.; Karpoornath, 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 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ based ceramics, PhD Thesis, Xi'an Jiaotong University, 1998.

[25] 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.

São José dos Campos, 31 de agosto de 2020

Bolsista: Thamyres Rollemberg Aboud Arabi

Orientador: Sergio Luiz Mineiro