

CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS PIEZOELÉTRICAS LIVRES DE CHUMBO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Beatriz Maria Venancio dos Santos, Instituto Militar de Engenharia, santos.beatriz@ime.eb.br. **Marcelo Henrique Prado da Silva**, Instituto Militar de Engenharia, marceloprado@ime.eb.br. **Roberto Hirsch Monteiro**, Instituto Militar de Engenharia, robertohmonteiro@ime.eb.br.
Beatriz Maria Venancio dos Santos (**santos.beatriz@ime.eb.br**)

RESUMO

A substituição de materiais piezoelétricos à base de chumbo por alternativas ambientalmente seguras é uma demanda crescente e urgente na engenharia de materiais e aplicações tecnológicas. Essa necessidade é impulsionada pelos severos impactos tóxicos associados ao PZT (Zirconato-Titanato de Chumbo), que é o material dominante nesse setor. Nesse contexto de busca por soluções sustentáveis, o niobato de sódio (NaNbO_3) surge como uma alternativa promissora e estratégica por sua estrutura cristalina do tipo perovskita, boas propriedades piezoelétricas e a ausência de elementos tóxicos em sua composição.

Este trabalho teve como objetivo principal a síntese e caracterização do NaNbO_3 por diferentes rotas, visando otimizar a conversão para a fase pura. Para isso, foram utilizados nióbio metálico (Nb) e óxido de nióbio (Nb_2O_5) como precursores, reagindo com solução de NaOH 15M sob condições controladas de tempo, temperatura e pressão. As amostras obtidas, após a reação hidrotermal em autoclave e tratamento térmico, foram detalhadamente analisadas e caracterizadas morfológicamente e estruturalmente. As técnicas de caracterização empregadas incluíram microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG), que revelou a presença de morfologias fibrosas e agulhadas, típicas da formação da fase perovskita, espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e difração de raios X (DRX). As análises de DRX confirmaram a formação da fase desejada com 100% de pureza nas rotas otimizadas, reforçando o potencial do NaNbO_3 como cerâmica piezoelétrica livre de chumbo para aplicações futuras em dispositivos eletroativos.

Palavras-chave (Máximo 5): Materiais piezoelétricos, niobato de sódio, síntese, caracterização, microscopia.

1 Introdução

Materiais piezoelétricos desempenham papel fundamental em aplicações tecnológicas que envolvem sensores, atuadores, dispositivos médicos, microgeradores e sistemas de coleta de energia (energy harvesting). Entre os materiais mais amplamente utilizados está o zirconato titanato de chumbo (PZT), que combina excelente resposta piezoelétrica com relativa estabilidade térmica e elétrica. No entanto, a presença de chumbo (Pb) em sua composição representa um risco ambiental e à saúde humana, o que tem motivado intensos esforços da comunidade científica por alternativas mais seguras [1][2].

Nesse contexto, o niobato de sódio (NaNbO_3) destaca-se como um dos sistemas mais promissores entre os materiais piezoelétricos livres de chumbo. Este composto possui estrutura cristalina do tipo perovskita, com transições de fase interessantes para aplicações ferroelétricas e piezoelétricas. Além disso, apresenta boa estabilidade térmica, resistência mecânica e ausência de metais tóxicos em sua formulação [3][4]. Apesar dessas vantagens, a síntese eficiente do NaNbO_3 é um desafio, já que a formação da fase perovskita depende de condições reacionais rigorosamente controladas.

A obtenção do NaNbO_3 pode ocorrer a partir de diferentes precursores, como o nióbio metálico (Nb) ou o óxido de nióbio (Nb_2O_5), reagindo com soluções concentradas de NaOH. No presente trabalho, optou-se por utilizar uma solução 15 mol/L de NaOH, pois estudos indicam que concentrações elevadas de metais alcalinos são necessárias para romper a camada de passivação que naturalmente se forma sobre o nióbio metálico, impedindo sua oxidação e dificultando sua reação com o meio [5][9].

Adicionalmente, os produtos obtidos por síntese em meio aquoso frequentemente apresentam fases hidratadas ou intermediárias, o que justifica a aplicação de um tratamento térmico após a reação. Essa etapa é importante para promover a desidratação das fases instáveis e a cristalização completa da fase perovskita NaNbO_3 [6].

Neste estudo, foram exploradas diferentes rotas de síntese do NaNbO_3 , utilizando nióbio metálico e Nb_2O_5 como precursores. As reações ocorreram em soluções alcalinas sob diferentes tempos, temperaturas e condições de pressão (incluindo reações em autoclave), seguidas por tratamento térmico. As amostras obtidas foram caracterizadas por

microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de raios X (DRX), permitindo avaliar a morfologia, composição química e fases cristalinas.

O desenvolvimento de cerâmicas piezoelétricas livres de chumbo, como o NaNbO_3 , é uma alternativa viável e estratégica diante das exigências ambientais e da necessidade de soluções sustentáveis em engenharia de materiais [7]. Este trabalho busca contribuir para o aprimoramento das rotas de síntese e para a caracterização detalhada desses materiais, com vistas a aplicações futuras em dispositivos eletroativos.

2 Materiais e Métodos

2.1 Preparação da solução alcalina

Nas rotas de síntese empregadas nesta pesquisa, foi utilizada uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) a 15 mol/L, preparada imediatamente antes de cada reação. Para cada 50 mL de solução, foram dissolvidos 30 g de NaOH em água destilada sob constante agitação, a solução era utilizada logo após o preparo.

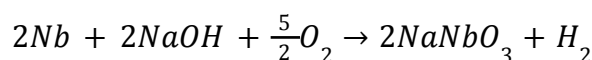
A escolha da concentração de 15 mol/L está relacionada à necessidade de romper a camada de passivação que recobre o nióbio metálico. Essa camada, formada principalmente por Nb_2O_5 , é estável em ambientes neutros e levemente alcalinos, o que impede a oxidação direta do nióbio metálico durante a síntese. Em concentrações alcalinas elevadas, especialmente acima de 10 mol/L, há formação de complexos solúveis de nióbio que facilitam sua conversão em niobato de sódio (NaNbO_3) [8]. Dessa forma, a alta alcalinidade da solução é fundamental para garantir a reatividade do precursor metálico e viabilizar a formação da fase desejada.

2.2 Rotas de síntese avaliadas em etapas iniciais

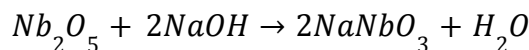
Inicialmente, foram avaliadas três rotas distintas para a obtenção do niobato de sódio (NaNbO_3), variando-se o precursor do nióbio utilizado:

- **Rota 1:** Nióbio metálico (em peça de aproximadamente 10 mm × 10 mm × 2 mm);
- **Rota 2:** Nióbio metálico em pó;
- **Rota 3:** Óxido de nióbio (Nb_2O_5) em pó.

Espera-se que o NaNbO_3 se forme a partir das seguintes reações:



para o nióbio metálico como reagente, e



partindo do óxido como reagente.

Nas rotas que partem de pós, foram utilizados 3 g do precursor e, em todas, 50 mL de solução de NaOH 15 M. A reação foi conduzida inicialmente sob aquecimento a aproximadamente 80 °C e pressão de 1 atm por 6, 12 e 24 horas, com o objetivo de avaliar o efeito do tempo de reação na conversão do material. Após a reação, os produtos foram filtrados, lavados com água destilada e secos em estufa.

As amostras obtidas foram posteriormente caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS). Essas análises permitiram observar diferenças na morfologia e na composição das amostras obtidas em cada reação, servindo de base para a otimização das rotas em etapas posteriores da pesquisa.

2.3 Reação hidrotermal em autoclave

Após a realização das sínteses em sistema aquecido a baixa temperatura ($\approx 80^\circ\text{C}$), foi conduzida uma nova etapa com condições hidrotermais, visando intensificar a conversão dos precursores em NaNbO_3 por meio do aumento de temperatura e pressão. Nesta etapa, foram novamente avaliados os três precursores de nióbio: nióbio metálico em peça, nióbio metálico em pó, óxido de nióbio (Nb_2O_5) em pó.

As reações foram conduzidas por 3 horas em um sistema fechado, gerando uma pressão de 2 atmosferas. O aumento de pressão visa permitir que a água permaneça no estado líquido acima de 100 °C. Para essa pressão ela é mantida a 121°C, no equilíbrio líquido-vapor, favorecendo a dissolução dos reagentes e a formação da fase desejada por meio de uma rota hidrotérmica acelerada [8].

O conteúdo sólido de cada síntese foi filtrado, lavado com água destilada para remoção de resíduos de NaOH e seco em estufa. Em seguida, todas as amostras foram submetidas a tratamento térmico a 400 °C por 12 horas em forno. Essa etapa tem como função promover a eliminação de fases hidratadas, que são comuns em produtos obtidos por rotas aquosas, além de favorecer a cristalinidade da fase perovskita NaNbO_3 [6][9]. Os pós resultantes foram então caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de raios X (DRX).

2.4 Caracterização por MEV-FEG, EDS e DRX

A análise em MEV permitiu a observação da microestrutura superficial dos pós cerâmicos, revelando detalhes da forma, tamanho e distribuição das partículas. Segundo estudos prévios, materiais como o NaNbO_3 , obtidos por rotas hidrotérmicas ou alcalinas, tendem a apresentar morfologias específicas — como cristais alongados, estruturas em forma de agulhas ou fios — que estão associadas à formação bem-sucedida da fase perovskita e ao crescimento anisotrópico dos cristais durante a reação [2][3]. Assim, a presença dessas estruturas é frequentemente interpretada como um indicativo positivo da conversão do precursor no composto desejado.

Complementando a análise morfológica, foi empregada a espectroscopia por dispersão de energia (EDS), acoplada ao MEV. Essa técnica fornece informações qualitativas e semiquantitativas sobre a composição química das amostras, permitindo confirmar a presença dos elementos constituintes do NaNbO_3 (sódio, nióbio e oxigênio) e identificar desvios nas proporções atômicas esperadas. A EDS também auxiliou na detecção de impurezas, resíduos de reagentes e artefatos oriundos do preparo da amostra, como a presença de ouro da metalização.

Por fim, a difração de raios X (DRX) foi utilizada para investigar as fases cristalinas presentes nos produtos sintetizados. A análise por DRX é essencial para validar a eficácia da síntese, uma vez que a presença de picos nítidos e compatíveis com os padrões da literatura confirma a formação da fase alvo com bom grau de cristalinidade.

3 Resultados

3.1. Avaliação das reações em sistemas abertos

Na fase inicial da pesquisa, foram realizadas reações em sistema aquecido convencionalmente, com temperatura controlada em torno de 80 °C, utilizando como precursores o nióbio metálico (em peça e em pó) e o óxido de nióbio (Nb_2O_5). O objetivo foi verificar a viabilidade da formação do niobato de sódio (NaNbO_3) sob condições brandas, variando o tempo de reação em 6, 12 e 24 horas.

As amostras obtidas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG). As micrografias, exibidas na figura 1, revelam que não foram observadas morfologias características da formação do NaNbO_3 , como cristais definidos ou estruturas fibrosas/agulhadas.

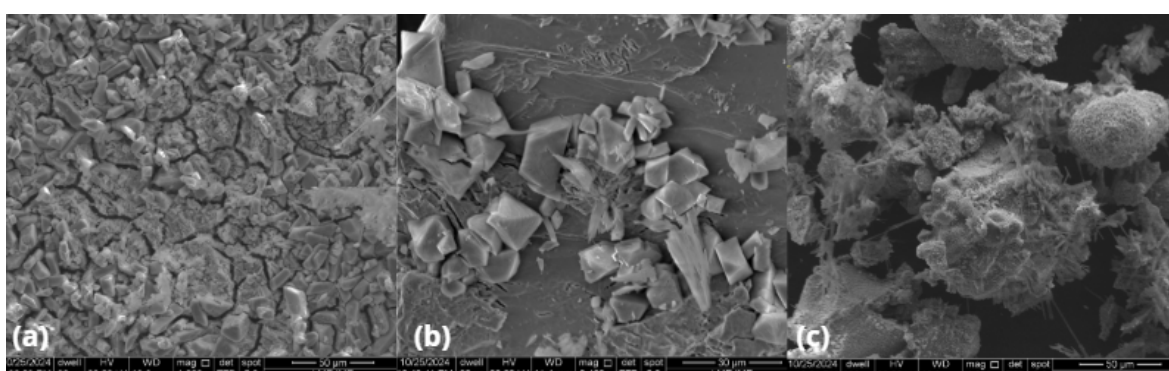


Figura 1: Produtos das reações conduzidas por 6h à 80°C a partir de: a) Nb metálico, ampliado em 1200 x; b) Nb metálico em pó, ampliado 2400 x e c) Nb_2O_5 em pó, ampliado 1200 x no microscópio eletrônico de varredura.

Em vez disso, observou-se a presença de aglomerados amorfos ou grânulos irregulares, com aparência heterogênea, o que indica baixa cristalinidade e conversão incompleta dos precursores. Por esse motivo, não foram realizadas análises de DRX nessa etapa, uma vez que a morfologia observada não indicava a presença da estrutura perovskita esperada para o NaNbO_3 [2][3].

Diante desses resultados, optou-se por conduzir as reações em condições hidrotermais, utilizando autoclave, para alcançar maiores temperaturas e pressões, aumentando assim a solubilidade dos reagentes e a taxa de nucleação e crescimento dos cristais, assim como evitar a degradação do reagente por tempo excessivo no meio reacional.

3.2. Microscopia e EDS das reações conduzidas em autoclave por 3 horas

Após os resultados limitados das reações conduzidas em sistema aberto, as mesmas três rotas foram repetidas em autoclave, por 3 horas, sob pressão e temperatura elevadas. As micrografias obtidas estão exibidas na figura 2.

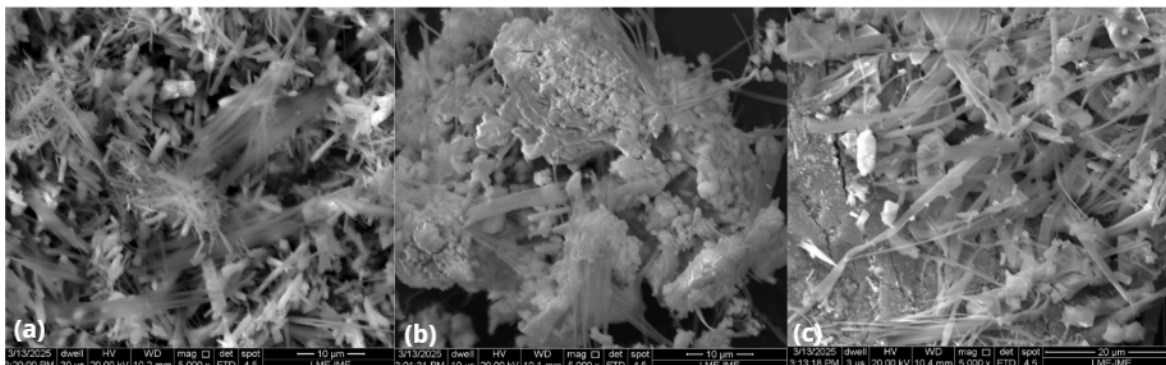


Figura 2: Produtos das reações conduzidas por 3h em autoclave a partir de: a) *Nb* metálico; b) *Nb* metálico em pó e c) Nb_2O_5 em pó, no microscópio eletrônico de varredura, ampliado em 5000x.

As imagens revelaram diferenças marcantes entre os produtos formados. A presença de estruturas fibrosas, agulhadas ou em forma de fios, principalmente nas amostras obtidas a partir do Nb_2O_5 , sugere a formação de fases intermediárias ou finais associadas ao $NaNbO_3$. Essas morfologias estão de acordo com a literatura, que descreve o crescimento anisotrópico de cristais em condições hidrotérmicas como indicativo da formação da fase perovskita [2][3].

Complementando a análise morfológica, foi realizada a espectroscopia por dispersão de energia (EDS) nas três amostras obtidas após 3 horas de reação em autoclave, com o objetivo de verificar a composição elementar dos produtos e avaliar a incorporação do sódio ao material. Os resultados obtidos para a rota 1 (a partir do *Nb* metálico) são exibidos nas figuras 3 e 4 a seguir.

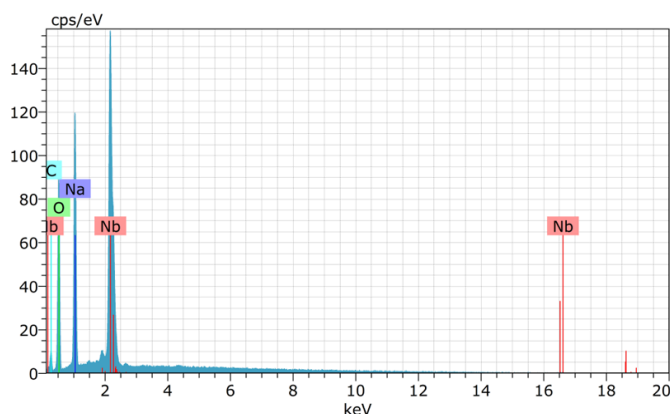


Figura 3: Gráfico dos elementos encontrados na análise EDS do produto da reação da rota 1.

Spectrum: Nb met 3h 7

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Nb	41	L-series	30.19	47.09	14.02	1.14
O	8	K-series	20.23	31.56	54.55	2.62
Na	11	K-series	10.35	16.14	19.42	0.70
C	6	K-series	3.34	5.22	12.01	0.69
Total:			64.11	100.00	100.00	

Figura 4: Proporção entre os átomos da análise EDS do produto da reação da rota 1.

Os resultados comprovam que houve incorporação de sódio à amostra. As proporções atômicas para o nióbio, o sódio e o oxigênio estão próximas da esperada para o composto NaNbO_3 .

As figuras 5, 6 e 8 trazem as análises para a rota 2, a partir do *Nb* metálico em pó.

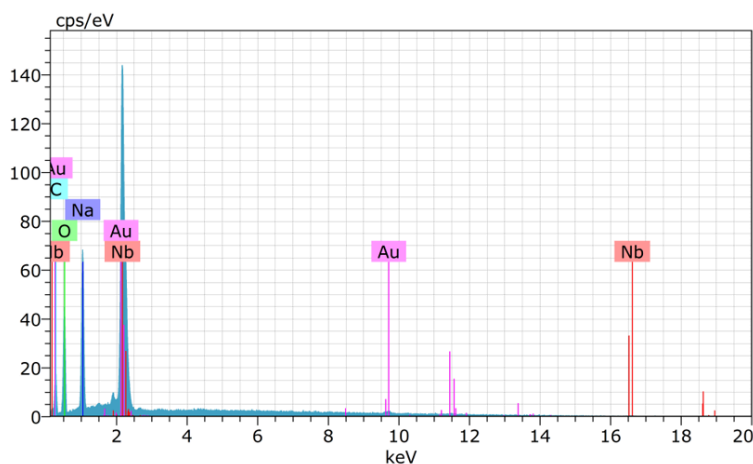


Figura 5: Gráfico dos elementos encontrados na análise EDS do produto da reação da rota 2.

Spectrum: Nb po 3h 6

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Nb	41	L-series	30.74	43.01	14.73	1.16
O	8	K-series	13.62	19.05	37.90	1.90
Au	79	L-series	11.70	16.37	2.64	0.46
C	6	K-series	8.40	11.75	31.13	1.40
Na	11	K-series	7.02	9.82	13.59	0.49
Total:			71.48	100.00	100.00	

Figura 6: Proporção entre os átomos da análise EDS do produto da reação da rota 2.

Mais uma vez, há fortes indícios da incorporação de sódio à amostra e a relação atômica estequiométrica desse elemento junto ao nióbio está bem próxima do valor almejado. A proporção de oxigênio encontra-se levemente abaixo da esperada e a presença do ouro é fruto da metalização da amostra, realizada antes da observação no MEV.

Finalmente, as figuras 7 e 8 demonstram os resultados para a rota 3, a partir do Nb_2O_5 .

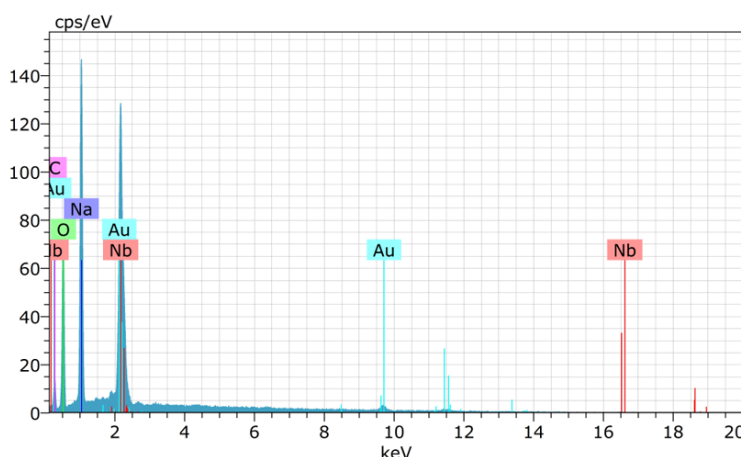


Figura 7: Gráfico dos elementos encontrados na análise EDS do produto da reação da rota 3.

Spectrum: Nb2O5 po 3h 8

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Nb	41	L-series	23.67	29.67	9.51	0.90
O	8	K-series	19.40	24.31	45.25	2.56
Au	79	L-series	15.81	19.82	3.00	0.59
Na	11	K-series	15.29	19.16	24.82	1.02
C	6	K-series	5.61	7.03	17.43	1.02
Total:			79.78	100.00	100.00	

Figura 8: Proporção entre os átomos da análise EDS do produto da reação da rota 3.

Mais um vez há a presença do sódio, porém em um proporção superior ao nióbio, assim como ainda há uma alta concentração de oxigênio, tais valores podem indicar uma conversão parcial ou que restou um excesso de reagentes. O outro é proveniente da metalização.

4.3. Difração de raio x das reações conduzidas em autoclave por 3 horas

Complementando a análise morfológica, foi realizada a difração de raios X (DRX) para avaliar a estrutura cristalina das amostras. Os difratogramas obtidos foram comparados com padrões da literatura para o NaNbO_3 .

Na amostra sintetizada a partir do nióbio metálico, a análise por DRX seguida de refinamento pelo método de Rietveld indicou a formação de 67,9% da fase NaNbO_3 , com estrutura monoclinica. Ainda foram identificadas 23,3% de Nb metálico residual e 8,8% de sódio livre ou não incorporado à estrutura cristalina. Esses dados sugerem que, apesar de haver formação significativa da fase desejada, a conversão do precursor não foi completa. O Weighted R Profile (Rwp) obtido foi 13,16 e o Goodness of Fit (GoF) foi 10,02, valores que indicam um ajuste aceitável, embora distante do ideal, refletindo a coexistência de múltiplas fases e possíveis desordens estruturais residuais. Os dados são exibidos nas figuras .

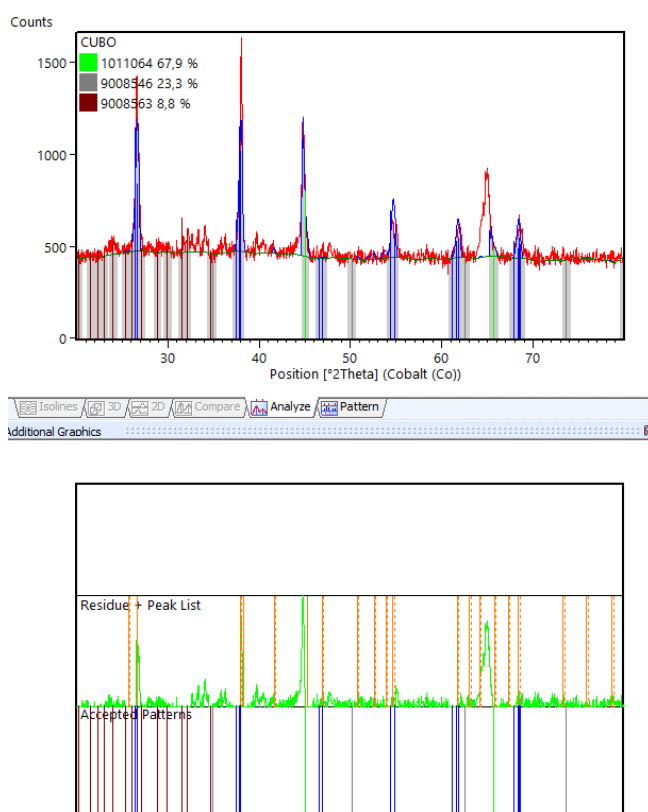


Figura 9: Gráfico de difração do produto obtido pela rota 1 por 3h em autoclave.

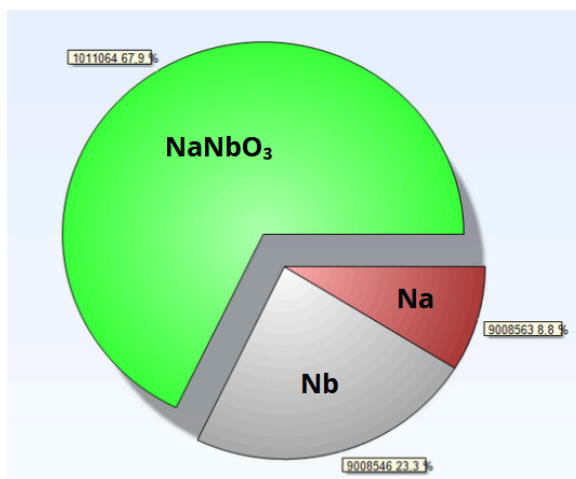


Figura 10: Quantificação do produto obtido pela rota 1 por 3h em autoclave.

Para a amostra sintetizada a partir do nióbio metálico em pó, o refinamento dos dados de difração de raios X indicou a formação de 100% da fase NaNbO₃, conforme aparece nas figuras 11 e 12, com estrutura ortorrômbica, característica da fase perovskita pura. O modelo cristalino apresentou um excelente ajuste aos dados experimentais, com Rwp de 8,28 e GoF de 2,97, valores que indicam uma boa qualidade do refinamento. A ausência de fases secundárias e a completa conversão do precursor sugerem que a maior área de contato reativo proporcionada pelo pó metálico favoreceu a eficiência da reação hidrotérmica.

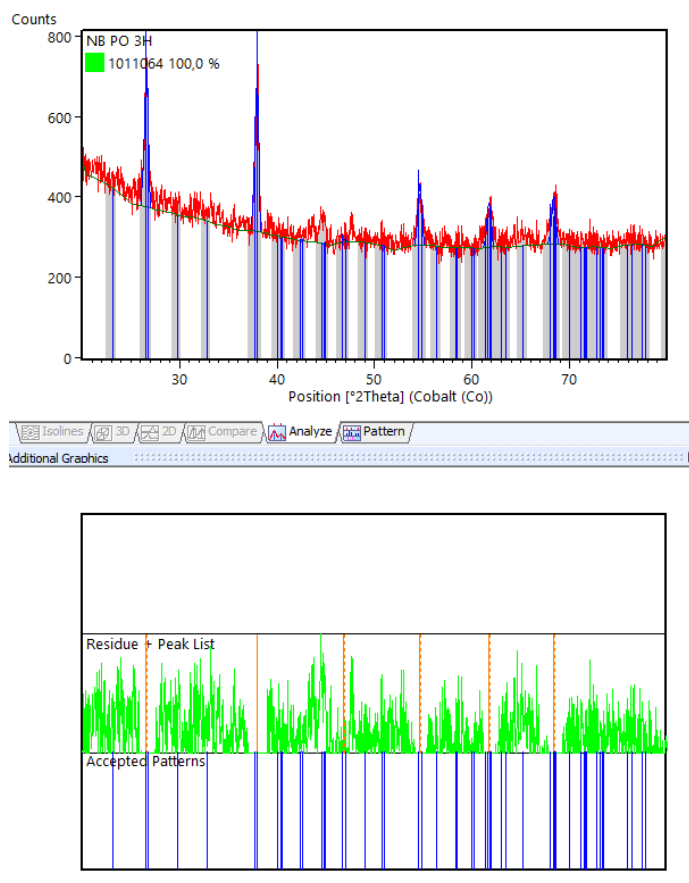


Figura 11: Gráfico de difração do produto obtido pela rota 2 por 3h em autoclave.

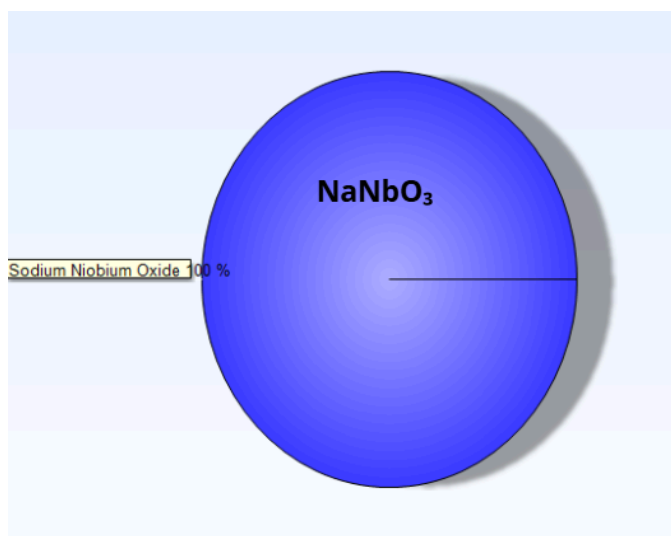


Figura 12: Quantificação do produto obtido pela rota 2 por 3h em autoclave.

Já na amostra sintetizada a partir de Nb_2O_5 , a análise seguida de refinamento indicou a formação de 100% da fase NaNbO_3 , com estrutura monoclinica. O refinamento apresentou valores de Rwp de 9,26 e GoF de 7,19, o que sugere um bom ajuste do modelo à estrutura

cristalina obtida, ainda que com menor qualidade estatística em comparação à amostra proveniente do Nb metálico em pó. A completa conversão do óxido inicial confirma a alta reatividade do Nb_2O_5 em meio altamente alcalino sob condições hidrotérmicas, reforçando sua adequação como precursor para a obtenção de NaNbO_3 em processos otimizados e sugere que as proporções elevadas de Nb e O encontradas na análise por EDS provavelmente eram excesso de reagentes.. Os resultados podem ser vistos nas figuras 13 e 14.

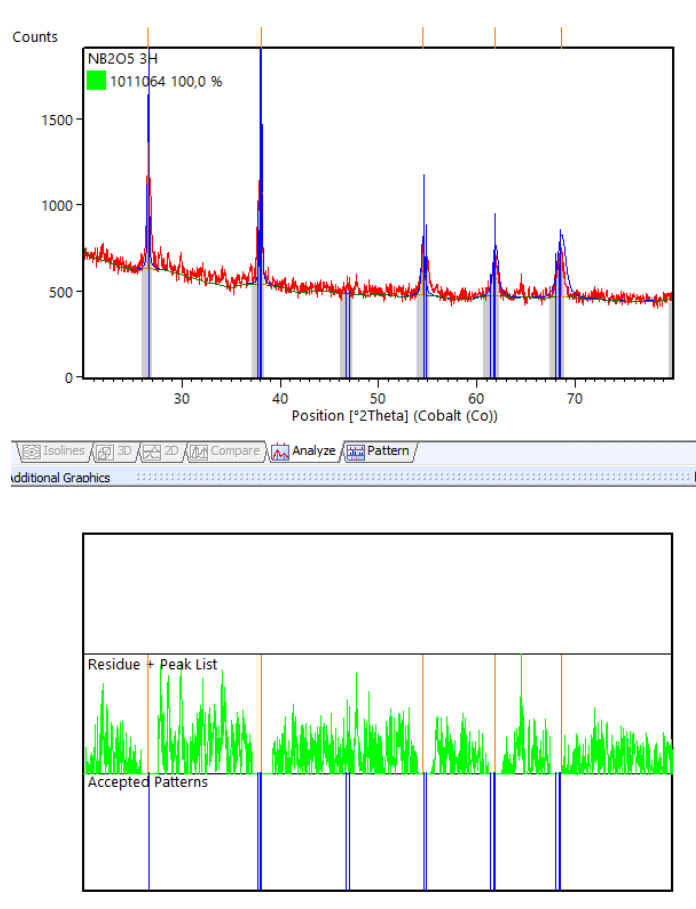


Figura 13: Gráfico de difração do produto obtido pela rota 3 por 3h em autoclave.

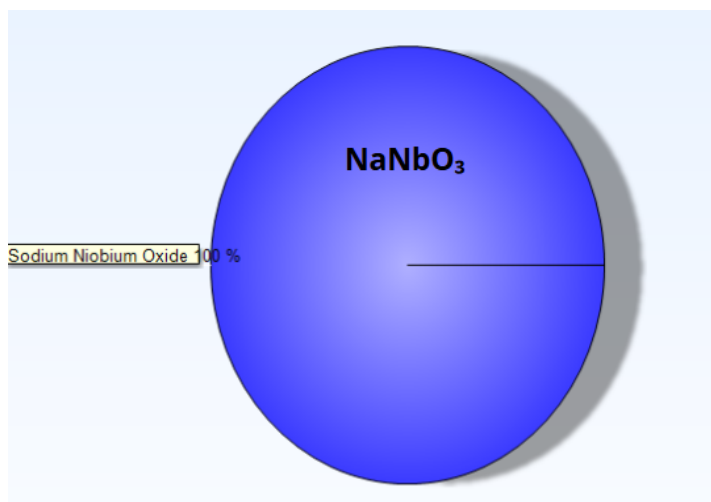


Figura 14: Quantificação do produto obtido pela rota 3 por 3h em autoclave.

4 Análise e Discussão

Os resultados obtidos, especialmente a presença de estruturas agulhadas e fibras finas nas micrografias de MEV-FEG, estão de acordo com o comportamento descrito na literatura para o NaNbO_3 sintetizado por rotas hidrotérmicas em meio alcalino [2][3]. Tais morfologias são comumente associadas ao crescimento anisotrópico de cristais da fase perovskita, cuja formação foi confirmada por análise de DRX.

Entre os precursores testados, o óxido de nióbio (Nb_2O_5) e o nióbio metálico em pó apresentaram melhor desempenho em comparação à peça metálica de Nb. No último caso, a conversão limitada foi atribuída à presença de uma camada superficial passiva, que dificulta a oxidação do metal e inibe a reação [5].

Em relação às condições reacionais, observou-se que pressão e temperatura elevadas — como as alcançadas em autoclave — favorecem significativamente a formação da fase cristalina desejada.

5 Conclusões

A rota otimizada neste estudo — baseada na utilização de Nb_2O_5 ou Nb em pó, solução de NaOH 15 M, reação hidrotérmica por 3 horas e tratamento térmico posterior — demonstra-se tecnicamente viável, alinhada à literatura e promissora para a produção de cerâmicas piezoelétricas livres de chumbo, com potencial aplicação em dispositivos eletroativos sustentáveis.

Referências

- [1] RÖDEL, J. et al. *Perspectivas sobre o desenvolvimento de piezocerâmicas isentas de chumbo*. Journal of the American Ceramic Society, v. 92, n. 6, p. 1153–1177, 2009.
- [2] ZHANG, S. et al. *Desenvolvimentos recentes em materiais piezoelétricos perovskitas livres de chumbo*. Progress in Materials Science, v. 89, p. 319–391, 2018.
- [3] YANG, Z. et al. *Cerâmicas piezoelétricas livres de chumbo à base de niobato de sódio: síntese, estrutura e propriedades elétricas*. Journal of Materials Chemistry C, v. 4, p. 2090–2103, 2016.
- [4] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 9ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- [5] TALLARIDA, M.; KOLB, D. M. *A passivação de eletrodos de nióbio em soluções alcalinas*. Electrochimica Acta, v. 51, p. 1090–1095, 2006.
- [6] GOBBO, L. A. et al. *Obtenção de NaNbO_3 via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas*. Cerâmica, v. 63, n. 365, p. 1–7, 2017.
- [7] JHA, P. et al. *Avanços recentes em materiais piezoelétricos livres de chumbo*. Journal of Materials Chemistry A, v. 8, n. 19, p. 9672–9695, 2020.
- [8] KUBOTA, T.; FUKUNAGA, O.; MUKAI, K. *Behavior of niobium in concentrated alkali solutions*.
- [9] SILVA, M. H. P. et al. *Síntese de NaNbO_3 piezoelétrico e bioativo a partir de nióbio metálico e óxido de nióbio*. Journal of Materials Research and Technology, 2020.