

**MINISTÉRIO DA DEFESA  
EXÉRCITO BRASILEIRO  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**SUZANA NORONHA FERREIRA RIBEIRO**

**SÍNTESE DE NIOBATOS DE SÓDIO E POTÁSSIO (KNN) BIOATIVOS**

**RIO DE JANEIRO  
2023**

SUZANA NORONHA FERREIRA RIBEIRO

SÍNTESE DE NIOBATOS DE SÓDIO E POTÁSSIO (KNN) BIOATIVOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Marcelo Henrique Prado da Silva, D.C.  
Amal Elzabuir Eltom, D.C.

Rio de Janeiro

2023

©2023

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

Ribeiro, Suzana Noronha Ferreira.

SÍNTESE DE NIOBATOS DE SÓDIO E POTÁSSIO (KNN) BIOATIVOS /

Suzana Noronha Ferreira Ribeiro. – Rio de Janeiro, 2023.

129 f.

Orientador(es): Marcelo Henrique Prado da Silva e Amal Elzabuir Eltom.

Tese (doutorado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciência dos Materiais, 2023.

1. Materiais piezoelétricos; perovskita; sol-gel; reação em estado sólido;  
SPS. i. Prado da Silva, Marcelo Henrique (orient.) ii. Eltom, Amal Elzabuir  
(orient.) iii. Título


**SUZANA NORONHA FERREIRA RIBEIRO**


**SÍNTESE DE NIOBATOS DE SÓDIO E POTÁSSIO  
(KNN) BIOATIVOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

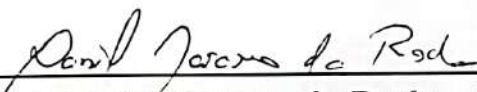
Orientador(es): Marcelo Henrique Prado da Silva e Amal Elzabuir Eltom.

Aprovado em Rio de Janeiro, 25 de maio de 2023, pela seguinte banca examinadora:


  
\_\_\_\_\_  
Prof. Marcelo Henrique Prado da Silva - D.C. do IME - Presidente

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Amal Elzabuir Eltom - D.C. do IME

  
\_\_\_\_\_  
Prof. José Brant de Campos - D.C. da UERJ

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Daniel Navarro da Rocha - D.C. da R-Crio

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Valdir Florêncio da Veiga Junior - D.C. do IME

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Alaelson Vieira Gomes - D.C. do IME

Rio de Janeiro  
2023

*Este trabalho é dedicado à Deus, ao meu esposo, pais e irmã.  
Também é dedicado àquela menina que,  
quando pequena, sonhava ser a Barbie cientista.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, acima de tudo, à Deus, por todas as bênçãos e oportunidades fornecidas. Pela sua maravilhosa graça que me basta. Pelo sustento e provisão. Por cada sim e cada não. Pela força, coragem e perseverança para continuar até o fim. Pelos dias fáceis e difíceis. Porque por Ele, para Ele e dEle são todas as coisas.

Aos meu esposo, Pedro Victor, por dividir essa jornada comigo. Por me puxar quando pensei em desistir, pelos abraços e conversas motivacionais. Por me alimentar enquanto pernoitava no laboratório. Por abrir mão de finais de semana descansando para me ajudar e por tantas outras coisas que não caberiam aqui, amo você.

Aos meus pais, Noemi e Neto, os maiores incentivadores desse sonho. Eles não tiveram a possibilidade de se graduar mas lutaram por cada um dos meus sonhos. Pelas orações, por chorarem junto quando essa filha ligava desesperada dizendo que o experimento tinha dado errado de novo. Obrigada pela dedicação de vocês que me possibilitaram estudar e alcançar essa graduação. Por isso e muito mais, a vocês, meu agradecimento!

A minha doce menina, Adrianinha. A irmã mais doce e incentivadora. Seu amor e admiração me motivam a ser melhor. Pelos nossos pais e por você, sempre!

Aos meus avós Adália, Antônio e Teresinha. Pelo amor, carinho, orações e a delícia de ter vocês por perto para dividir momentos como esse. Aos meus sogros e cunhada, seu Carlos, dona Joelma e Priscila que me adotaram como filha de oração em seus corações.

Ao meu professor e orientador Marcelo Prado (D.Sc.) e à minha coorientadora Amal. Obrigada por acreditarem em mim, incentivarem, apoiarem, pelas palavras duras quem me fizeram crescer e pelo acolhimento quando, aos prantos, eu chegava falando que o experimento não tinha dado certo. Que um dia eu possa ser 50% dos pesquisadores que vocês são. Pelo profissionalismo, ética e a forma magnífica na qual conduzem sua profissão. A humanidade de vocês me inspira. Por tudo, muito obrigada!

Aos meus amigos de laboratório e da pós, que dividimos tantas vivências, apoiando uns aos outros como uma grande família. Em especial Gislayne, Wendell, Ulisses, Michelle, Clara, Mônica, Isabella, Dyanni, Juliana, Daysianne, Danúbia, Marvin, Isaque, Nahima, Anira, Matheus, Isadora.

Às amigas e irmãs queridas que oraram comigo e por mim e alegraram meus dias, em especial Daniella, Maria Júlia, Natalhya, Paloma e Thiago, Débora, Barbara Sathler, Barbara Veloso, Mariana, Tassiane. Bem como a igreja Presbiteriana de Botafogo que me adotou e fez morada nesses últimos 6 anos.

Agradeço ao IME pela estrutura e experiência vivida. Assim como ao IPqM, USP,

UERJ, UENF, CBPF e R-Crio por todo apoio, estrutura e portas que me foram abertas. Obrigada a todos os pesquisadores dessas instituições que me auxiliaram na tese. Em especial ao Rubens (IPqM), Foluke (IPqM), Francisco (USP), professora Izabel (USP), Talita, Thaissa e Juliana (IME), Geovana (UENF), Andreia (CBPF), Daniel (R-Crio) e professor Brant (UERJ).

A todos os professores e funcionários do IME, que participaram de forma direta ou indireta, muito obrigado! A todos amigos e familiares, minha eterna gratidão.

A CAPES, pela bolsa de estudo concedida para o desenvolvimento do presente trabalho.

*“Mas os que esperam no Senhor renovam as suas forças.  
Voam alto como águias;  
correm e não ficam exaustos,  
andam e não se cansam.”  
(Bíblia Sagrada, Isaías 40:31)*



## RESUMO

O estudo de materiais substitutos das cerâmicas piezoelétricas à base de chumbo (Lead zirconate titanate-PZT) tem crescido devido às preocupações com a toxicidade do chumbo. Os niobatos de potássio e sódio (KNN) têm sido estudados como alternativas, devido às suas propriedades similares aos PZTs. A síntese desses niobatos geralmente é feita por reação de estado sólido. Entretanto, a fácil volatilização dos elementos precursores alcalinos pode afetar a composição estequiométrica da cerâmica. Neste estudo, foram comparados os efeitos de diferentes processos de síntese (por sol-gel e por reação em estado sólido) e sinterização (convencional e SPS) nas propriedades físicas, químicas, morfológicas, piezoelétricas e bioativas das cerâmicas KNN. Foram obtidas amostras com fase única de KNN com temperaturas abaixo do esperado pela literatura. A morfologia das amostras produzidas por SPS apresentou formatos cúbicos com extremidades arredondadas, tanto nas amostras produzidas por sol-gel quanto por RS. A sinterização por SPS apresentou maior compactação em relação à sinterização convencional. A densificação influenciou diretamente o resultado do coeficiente piezoelétrico. As amostras produzidas por reação em estado sólido e sinterizadas por "Spark Plasma Sintering" apresentaram os melhores resultados em termos de coeficiente piezoelétrico e densidade. Todas as amostras de KNN foram bioativas, livres de citotoxicidade e reabsorvíveis, principalmente quando polarizadas e submetidas a meio de cultura McCoy por 14 dias.

**Palavras-chave:** Materiais piezoelétricos; perovskita; sol-gel; reação em estado sólido; SPS.

## ABSTRACT

The study of substitute materials for lead-based piezoelectric ceramics (Lead zirconate titanate-PZT) has grown due to concerns about lead toxicity. Potassium and sodium niobates (KNN) have been studied as alternatives, due to their similar properties to PZTs. The synthesis of these niobates is usually done by solid-state reaction. However, the easy volatilization of the alkali precursor elements can affect the stoichiometric composition of the ceramic. In this study, the effects of different synthesis processes (sol-gel and solid-state reaction) and sintering techniques (conventional and SPS) on the physical, chemical, morphological, piezoelectric, and bioactive properties of KNN ceramics were compared. Samples with a single phase of KNN were obtained at temperatures lower than expected by the literature. The morphology of the samples produced by SPS presented cubic shapes with rounded edges, both in samples produced by sol-gel and RS. Sintering by SPS showed greater compaction compared to conventional sintering. Densification directly influenced the result of the piezoelectric coefficient. The samples produced by solid-state reaction and sintered by Spark Plasma Sintering showed the best results in terms of piezoelectric coefficient and density. All KNN samples were bioactive, cytotoxicity-free, and resorbable, particularly when polarized and subjected to McCoy culture medium for 14 days.

**Keywords:** Piezoelectric materials; Perovskite; Sol-gel; Solid-state reaction; SPS.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Arranjo da estrutura óssea em macro e nano-escala. . . . .	25
Figura 2 – Origem da piezoeletricidade: (a) No cristal em equilíbrio o momento de dipolo elétrico total é nulo; (b) O dipolo elétrico resultante da deformação não é nulo. . . . .	30
Figura 3 – A célula unitária da perovskita cúbica ideal do $ABO_3$ . . . . .	32
Figura 4 – Diagrama de fases do sistema $KNbO_3 - NaNbO_3$ . . . . .	36
Figura 5 – Micrografia da interface osso/implante dos cilindros KNN (a1), MPZs (b1) e HA (c1), respectivamente. . . . .	38
Figura 6 – Micrografia (MEV) da partícula sintetizada na presença de surfactante a 200°C por 4h. . . . .	39
Figura 7 – Micrografia (MEV) dos pós de KNN calcinadas a diferentes temperaturas de 600 a 900°C e tempos de moagem em moinho de bola por 4 e 8h, respectivamente. . . . .	40
Figura 8 – Deposição de apatita em KNN de diferentes modos polarizados. Micrografias MEV de apatita depositada em (a) KNN não polarizado, (b) KNN polarizado negativamente e (c) KNN polarizado positivamente em SBF por 7 dias. . . . .	41
Figura 9 – Proliferação celular (ensaio CCK-8) após cultivo com as amostras de KNN por 1d, 4d e 7d, respectivamente. . . . .	42
Figura 10 – Representação esquemática dos fenômenos básicos que ocorrem durante o processo de sinterização. . . . .	44
Figura 11 – Curva típica de retração linear e evolução microestrutural durante o processo de sinterização. . . . .	45
Figura 12 – Curva de densificação de amostras de zircônia obtidas por sinterização convencional e SPS. . . . .	47
Figura 13 – Representação esquemática do processo de sinterização por SPS e SPT. . . . .	49
Figura 14 – Fluxograma da síntese do KNN pelo método RS. . . . .	51
Figura 15 – Fluxograma da síntese do KNN pelo método sol-gel. . . . .	52
Figura 16 – Fluxograma do forno de "spark plasma sintering"(SPS). . . . .	54
Figura 17 – Representação esquemática de sinterização por SPS. . . . .	54
Figura 18 – Ciclo térmico realizado por SPS. . . . .	55
Figura 19 – Amostra do precursor de KNN sintetizado por sol-gel. (a) TGA e DTG e (b) TGA, DTG e DTA. . . . .	64
Figura 20 – Amostra do precursor de KNN sintetizado por sol-gel. (a)TGA e DSC e (b)TGA, DTG, DTA e DSC. . . . .	65

Figura 21 – Amostra do precursor de KNN sintetizado por RS. (a)TGA e DTG e (b)TGA, DTG e DTA. . . . .	66
Figura 22 – Curvas de dilatométrica das amostras de KNN obtidas por: (a) Sol-gel; (b) RS. . . . .	67
Figura 23 – Difratoograma dos pós calcinados: (a) KNN e (b) destaque da região para ângulos $2\theta$ entre $20^\circ$ e $40^\circ$ . Perfis do refinamento pelo método de Rietveld das amostras: (c)KNN por RS e (d)KNN por sol-gel. . . . .	69
Figura 24 – Espectro Raman dos pós de KNN calcinados. . . . .	71
Figura 25 – Micrografia (MEV) dos pós calcinados obtidos por (a) e (b) Sol-gel; (c) e (d) RS. . . . .	73
Figura 26 – Micrografia (MEV) e tamanho de partículas dos pós calcinados obtidos por (a) e (b) Sol-gel; (c) e (d) RS. . . . .	74
Figura 27 – Micrografia (MEV) e espectro de energia dispersiva (EDS) dos pós calcinados obtidos por (a) e (b) Sol-gel; (c) e (d) RS. . . . .	74
Figura 28 – Difratoograma das amostras de KNN obtidas por sol-gel e sinterização convencional: (a) KNN-SG e (b) destaque da região para ângulos $2\theta$ entre $20^\circ$ e $40^\circ$ . Perfis de refinamento pelo método de Rietveld das amostras: (c)KNN por sol-gel à $1050^\circ\text{C}$ ; (d)KNN por sol-gel à $1110^\circ\text{C}$ ; (e) KNN por sol-gel à $1130^\circ\text{C}$ ; (f) KNN por sol-gel à $1150^\circ\text{C}$ . . . . .	76
Figura 29 – Difratoograma das amostras de KNN obtidas por RS e sinterização convencional: (a) KNN-RS e (b) destaque da região para ângulos $2\theta$ entre $20^\circ$ e $40^\circ$ . Perfis de refinamento pelo método de Rietveld das amostras: (c)KNN por RS à $1050^\circ\text{C}$ ; (d)KNN por RS à $1110^\circ\text{C}$ ; (e) KNN por RS à $1130^\circ\text{C}$ . . . . .	78
Figura 30 – Micrografia (MEV) das amostras de KNN obtidos por sol-gel e sinterização convencional. Sinterizados a: (a) e (b) $1050^\circ\text{C}$ ; (c) e (d) $1110^\circ\text{C}$ . . . . .	80
Figura 31 – Micrografia (MEV) das amostras de KNN obtidos por sol-gel e sinterização convencional. Sinterizados a: (a) e (b) $1130^\circ\text{C}$ ; (c) e (d) $1150^\circ\text{C}$ . . . . .	81
Figura 32 – Micrografia (MEV) das amostras de KNN obtidos por RS e sinterização convencional. Sinterizados a: (a) e (b) $1050^\circ\text{C}$ ; (c) e (d) $1110^\circ\text{C}$ ; (e) e (f) $1130^\circ\text{C}$ . . . . .	82
Figura 33 – Micrografia (MEV) e tamanho de grão das amostras de KNN obtidos por sol-gel e sinterização convencional. Sinterizados a: (a) e (b) $1050^\circ\text{C}$ ; (c) e (d) $1110^\circ\text{C}$ . . . . .	83
Figura 34 – Micrografia (MEV) e tamanho de grão das amostras de KNN obtidos por sol-gel e sinterização convencional. Sinterizados a: (a) e (b) $1130^\circ\text{C}$ ; (c) e (d) $1150^\circ\text{C}$ . . . . .	84

Figura 35 – Micrografia (MEV) e tamanho de grão das amostras de KNN obtidos por RS e sinterização convencional. Sinterizados a: (a) e (b)1050°C;(c) e (d) 1110°C; (e) e (f) 1130°C. . . . .	85
Figura 36 – Micrografia (MEV) e espectro de energia dispersiva (EDS) das amostras de KNN obtidos por sol-gel e sinterização convencional. Sinterizados a: (a) e (b)1050°C;(c) e (d) 1110°C. . . . .	86
Figura 37 – Micrografia (MEV) e espectro de energia dispersiva (EDS) das amostras de KNN obtidos por sol-gel e sinterização convencional. Sinterizados a: (a) e (b)1130°C;(c) e (d) 1150°C. . . . .	87
Figura 38 – Micrografia (MEV) e espectro de energia dispersiva (EDS) das amostras de KNN obtidos por RS e sinterização convencional. Sinterizados a: (a) e (b)1130°C;(c) e (d) 1150°C; (e) e (f) 1130°C. . . . .	88
Figura 39 – Curvas térmicas da sinterização por SPS. . . . .	89
Figura 40 – Difratoograma das amostras de KNN sinterizadas por SPS: (a) KNN-RS e KNN-SG e (b) destaque da região para ângulos $2\theta$ entre 20° e 40°. Perfis de refinamento pelo método de Rietveld das amostras: (c)KNN por RS e (d)KNN por sol-gel . . . . .	91
Figura 41 – Micrografia (MEV) das amostras de KNN obtidos por SPS à 1050°C. Sintetizados por: (a) e (b) Sol-gel;(c) e (d) RS. . . . .	93
Figura 42 – Micrografia (MEV) e tamanho de grão das amostras de KNN obtidos por SPS à 1050°C. Sintetizados por: (a) e (b) Sol-gel;(c) e (d) RS. . . . .	94
Figura 43 – Micrografia (MEV) e espectro de energia dispersiva (EDS) das amostras de KNN obtidos por SPS à 1050°C. Sintetizados por: (a) e (b) Sol-gel;(c) e (d) RS. . . . .	96
Figura 44 – Comparação entre as densidades relativas. . . . .	97
Figura 45 – Comparação entre medida do coeficiente piezoelétrico (d33). . . . .	98
Figura 46 – Padrão de Precipitação das pastilhas de KNN obtidas por sol-gel e sinterização convencional imersas em SBF por: 7 dias e sinterizadas à: (a)1110°C, (c)1130°C e (e)1150°C; 14 dias e sinterizadas à: (b)1110°C, (d)1130°C e (f)1150°C. . . . .	101
Figura 47 – Espectro de energia dispersiva (EDS) das amostras de KNN obtidos por sol-gel e sinterização convencional imersas em SBF por: 7 dias e sinterizadas à: (a)1110°C, (c)1130°C e (e)1150°C; 14 dias e sinterizadas à: (b)1110°C, (d)1130°C e (f)1150°C. . . . .	102
Figura 48 – Padrão de Precipitação das pastilhas de KNN obtidas por SPS. Imersas em SBF por: 7 dias (a) e (c); 14 dias (b) e (d). . . . .	103
Figura 49 – Espectro de energia dispersiva (EDS) das amostras de KNN obtidos por SPS. Imersas em SBF por: 7 dias (a) e (c); 14 dias (b) e (d). . . . .	103
Figura 50 – Teste de viabilidade celular, após cultivo das amostras de KNN por 24h.	104

Figura 51 – Fluorescência de raios x (FRX) das soluções analisadas em 3 e 7 dias. . 106

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição do tecido ósseo Murugan e Ramakrishna(1) . . . . .	24
Tabela 2 – Tipos de enxertos biológicos e as desvantagens atreladas ao seu uso no tratamento de lesões ósseas. Rao e Stegemann(2) . . . . .	26
Tabela 3 – Tipos de perovskitas e algumas aplicações do material. Wermuth(3) . . . . .	33
Tabela 4 – Propriedades piezoelétricas do KNN Bakken(4). . . . .	36
Tabela 5 – Reagentes utilizados na síntese do KNN. . . . .	50
Tabela 6 – Quantidade em grama dos compostos para obtenção de 10g de KNN. . . . .	51
Tabela 7 – Condições de processamento do SPS . . . . .	55
Tabela 8 – Mudança de peso esperada da volatilização estequiométrica de $CO_2$ de diferentes carbonatos durante a calcinação de pós KNN (Thong et al.(5)). . . . .	66
Tabela 9 – Comportamentos térmicos das amostras de KNN. . . . .	68
Tabela 10 – Resultados quantitativos das fases presentes nas amostras calcinadas. . . . .	70
Tabela 11 – Parâmetros obtidos do refinamento pelo método de Rietveld dos perfis de difração de raios X das amostras calcinadas de KNN por sol-gel e por RS. . . . .	70
Tabela 12 – Frequências observadas e atribuições dos modos Raman nas amostras calcinadas de KNN-SG e KNN-RS. . . . .	72
Tabela 13 – Tamanho médio de partículas das amostras de KNN calcinadas obtidas por sol-gel e por RS. . . . .	73
Tabela 14 – Parâmetros obtidos do refinamento pelo método de Rietveld dos perfis de difração de raios X das amostras de KNN obtidos por sinterização convencional. . . . .	77
Tabela 15 – Resultados quantitativos das fases presentes nas amostras de KNN obtidos por sinterização convencional. . . . .	78
Tabela 16 – Parâmetros obtidos do refinamento pelo método de Rietveld dos perfis de difração de raios X das amostras de KNN obtidos por sinterização convencional. . . . .	79
Tabela 17 – Tamanho médio de grão das amostras de KNN obtidos por sol-gel e RS, por sinterização convencional. . . . .	85
Tabela 18 – Resultados quantitativos das fases presentes nas amostras de KNN sinterizadas por SPS. . . . .	92
Tabela 19 – Parâmetros obtidos do refinamento pelo método de Rietveld dos perfis de difração de raios X das amostras de KNN sinterizadas por SPS. . . . .	92
Tabela 20 – Tamanho médio de grão das amostras de KNN obtidos por SPS. . . . .	95
Tabela 21 – Média de densidade e porosidade aparente das amostras de KNN. . . . .	96

Tabela 22 – Resumo das propriedades piezoelétricas das amostras de KNN obtidas por sol-gel e RS por sinterização convencional e não-convencional. . . .	98
Tabela 23 – Composição do meio de cultura de McCoy. . . . .	105
Tabela 24 – Fluorescência de raios x (FRX) das soluções analisadas em 3 e 7 dias. .	105



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
abnTeX	ABsurdas Normas para TeX
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
DRX	Difração de Raio-X
GOF	Goodness of Fit
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
FTIR	Espetroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
IME	Instituto Militar de Engenharia
TGA	Análise Termogravimétrica
IPqM	Instituto de Pesquisas da Marinha
UERJ	Universidade Estadual do Rio de Janeiro
BT	titanato de bário
KNN	niobato de sódio e potássio
RS	reação em estado sólido
PT	titanato de chumbo
PZT	titanato zirconato de chumbo
PLZT	titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio
PMN	niobato de magnésio e chumbo
BZT-BCT	titânio bário-zirconato-titanato de cálcio e bário
Tc	temperatura de Curie
Nb	nióbio
CFM	contorno de fase morfotrópico
Kp	Constante de acoplamento piezoelétrico
HA	Hidroxiapatita

NN	Niobato de sódio
TSS	“Two-Step Sintering”
SPS	Spark Plasma Sintering (Sinterização por Plasma de Centelha)
UFSCAR	Universidade de São Carlos
USP	Universidade de São Paulo
UENF	Universidade Estadual Norte Fluminense
CBPF	Ceentro Brasileiro de Pesquisas Físicas
SPT	Spark Plasma Texturing
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Derivada termogravimétrica
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EPUSP	Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database.

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\epsilon$	campo elétrico aplicado
$P$	polarização induzida
$R$	deformação
$d$	constante piezoelétrica
$s$	coeficiente elástico
$\epsilon_0$	permissividade elétrica do vácuo
$X\epsilon$	susceptibilidade elétrica
$\rho_F$	densidade do fluido
$\rho_A$	densidade aparente
$E$	campo elétrico
$V$	tensão elétrica
$l$	espessura
$\mu\text{m}$	micrômetro
$\text{\AA}$	Angstrom

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>21</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>23</b>
2.1	OBJETIVO GERAL	23
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>24</b>
3.1	TECIDO ÓSSEO	24
3.2	BIOMATERIAIS	26
3.3	MATERIAIS PIEZOELÉTRICOS	28
3.4	ESTRUTURA PEROVSKITA	31
3.5	NIOBATO DE SÓDIO E POTÁSSIO (KNN)	34
3.6	MÉTODOS DE SÍNTESE DO KNN	38
3.6.1	MÉTODO REAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO (RS)	40
3.6.2	MÉTODO SOL-GEL	42
3.7	SINTERIZAÇÃO DE PÓS CERÂMICOS	43
3.7.1	"SPARK PLASMA SINTERING"(SPS)	46
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>50</b>
4.1	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	50
4.1.1	SÍNTESE DE KNN POR REAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO (RS)	50
4.1.2	SÍNTESE DE KNN POR SOL-GEL	52
4.1.3	SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL	53
4.1.4	SINTERIZAÇÃO NÃO-CONVENCIONAL (SPS)	53
4.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	55
4.2.1	ANÁLISE TÉRMICA (TG/DTG/DTA/DSC)	55
4.2.2	DILATOMETRIA	56
4.2.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	57
4.2.3.1	REFINAMENTO PELO MÉTODO DE RIETVELD	57
4.2.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN	57
4.2.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	58
4.2.6	ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDS)	58
4.2.7	DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS	59
4.2.8	ANÁLISE DA DENSIDADE	59
4.2.9	POLARIZAÇÃO DAS PASTILHAS DE KNN	60

4.2.10	DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE PIEZOELÉTRICO LONGITUDINAL - D33 . . . . .	61
4.2.11	ENSAIOS BIOLÓGICOS <i>IN VITRO</i> . . . . .	61
4.2.11.1	TESTE DE BIOATIVIDADE . . . . .	61
4.2.11.2	TESTE DE CITOTOXICIDADE INDIRETA . . . . .	61
4.2.11.3	ANÁLISE ESTATÍSTICA . . . . .	62
4.2.12	ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX) . . . . .	62
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO . . . . .</b>	<b>63</b>
5.1	ANÁLISE DOS PÓS CALCINADOS DE KNN PELO MÉTODO SOL-GEL E RS. . . . .	64
5.1.1	ANÁLISE TÉRMICA (TG/DTG/DTA/DSC) . . . . .	64
5.1.2	DILATOMETRIA . . . . .	66
5.1.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) . . . . .	68
5.1.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN . . . . .	70
5.1.5	ANÁLISE MORFOLÓGICA . . . . .	72
5.2	SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL . . . . .	75
5.2.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) . . . . .	75
5.2.2	ANÁLISE MORFOLÓGICA . . . . .	79
5.3	SINTERIZAÇÃO NÃO CONVENCIONAL (SPS) . . . . .	88
5.3.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) . . . . .	90
5.3.2	ANÁLISE MORFOLÓGICA . . . . .	92
5.4	RELAÇÃO ENTRE DENSIFICAÇÃO E COEFICIENTE PIEZOELÉTRICO LONGITUDINAL - D33 . . . . .	95
5.5	ENSAIOS BIOLÓGICOS <i>IN VITRO</i> . . . . .	100
5.5.1	TESTE DE BIOATIVIDADE . . . . .	100
5.5.2	TESTE DE CITOTOXICIDADE INDIRETA . . . . .	104
5.6	ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX) . . . . .	105
5.7	CONSIDERAÇÕES FINAIS . . . . .	106
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO . . . . .</b>	<b>110</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS . . . . .</b>	<b>111</b>
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>112</b>
	<b>A – PUBLICAÇÕES GERADAS DA PESQUISA . . . . .</b>	<b>129</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Embora o Brasil seja um país em desenvolvimento, e tenha apresentado notável progresso em vários aspectos, projeções anuais indicam que as fraturas de quadril por osteoporose têm atingido níveis alarmantes (6). Esses números são alarmantes, especialmente quando consideramos a quantidade de enxertos ósseos necessários para atender a essa demanda (7)(8). Assim, a prática clínica atual busca adotar terapias regenerativas ósseas que envolvam a substituição de tecidos ósseos doentes ou lesionados por enxertos que favoreçam a regeneração.

Os avanços recentes na engenharia de tecidos têm se concentrado em usar sinais bioquímicos e físico-químicos para desencadear respostas celulares específicas e incentivar uma melhor interação biológica entre o implante e o tecido vivo. Estudos mostram que a utilização de estímulos elétricos durante o processo natural de cicatrização e regeneração de tecidos pode ser benéfica. Essa observação levou ao desenvolvimento e uso de estímulos elétricos exógenos no tratamento de fraturas ósseas em diferentes partes do sistema esquelético humano. Embora uma quantidade considerável de evidências clínicas tenha sido gerada sobre os benefícios dos estimuladores exógenos de crescimento ósseo, a eficácia clínica e a segurança desses métodos ainda não são conclusivas devido à falta de estudos clínicos randomizados e bem controlados suficientes (9).

Como resultado, há um interesse significativo no desenvolvimento de biomateriais inteligentes que podem gerar estímulos elétricos *in situ* para acelerar o reparo ósseo, cicatrização e regeneração. Esses biomateriais inteligentes são materiais que contêm componentes eletricamente ativos ou materiais que podem ser polarizados. As cerâmicas piezoelétricas com estrutura perovskita são as mais adequadas para esse tipo de aplicação (9, 10, 11).

A utilização de cerâmica piezoelétrica pode ser uma solução para a funcionalização de implantes ósseos. Estes materiais apresentam propriedades elétricas geradas mecanicamente, e estudos *in vitro* indicam uma maior biocompatibilidade e capacidade de indução óssea em superfícies de cerâmica piezoelétrica (12, 10). Embora as cerâmicas piezoelétricas à base de chumbo tenham os maiores coeficientes piezoelétricos, elas são tóxicas devido ao alto conteúdo de chumbo. Entre os sistemas sem chumbo, o titanato de bário (BT) e o niobato de sódio e potássio (KNN) são considerados promissores para substituição óssea (13, 9).

Embora o KNN não seja amplamente estudado devido à volatilidade dos reagentes, vários estudos têm explorado a síntese de KNN utilizando métodos como reação em estado sólido (RS) e hidrotermal, juntamente com outras técnicas de produção para obter KNN

com características nanométricas refinadas, como a utilização de pulverizador e laser. Estes processos são utilizados para diminuir a temperatura de sinterização e evitar volatilização. Embora a maioria dos estudos se concentre em aplicações ópticas, eletrônicas e sonares, há um número crescente de estudos que exploram as possibilidades do KNN como biomaterial (14, 15).

A sinterização convencional é uma etapa importante na obtenção de cerâmicas de niobato de sódio e potássio (KNN) densas. No entanto, a estreita faixa de temperatura de sinterização e a volatilidade dos álcalis podem ter efeitos coletivos, como a formação de fases secundárias, composição química inadequada, microestrutura não homogênea e baixa densidade, o que torna difícil a produção de cerâmicas de KNN monofásicas, densas e com propriedades piezoelétricas significativas usando técnicas de sinterização convencionais (16, 17, 18, 19). No entanto, técnicas de fabricação não convencionais, como Spark Plasma Sintering (SPS), prensagem a quente ou sinterização por aquecimento por indução de alta frequência, têm sido bem-sucedidas na obtenção de alta densificação (20, 21, 22, 23).

A microestrutura é diretamente afetada pela atmosfera de sinterização. A atmosfera de oxigênio promove o crescimento de grãos indesejáveis e exagerados de KNN devido aos contornos de grão atômica e facetados. A baixa pressão parcial de oxigênio suprime a evaporação dos álcalis. O SPS promove a densificação por três fatores: aplicação de campo elétrico, taxa de aquecimento rápida e compressão uniaxial. A alta pressão, o pouco tempo em temperaturas elevadas e a baixa presença de oxigênio não apenas suprimem o crescimento de grãos, mas também minimizam a volatilização do álcali (24, 25).

Neste trabalho, serão utilizados dois métodos para produzir o niobato de sódio e potássio (KNN): o método sol-gel e o método de reação em estado sólido (RS). O tratamento térmico será realizado por meio de métodos convencionais e não convencionais, incluindo a sinterização por "Spark Plasma Sintering" (SPS), para avaliar o comportamento da microestrutura, os níveis de densificação e as propriedades piezoelétricas e de biocompatibilidade em meio biológico. Será feito o controle desses parâmetros a fim de determinar uma síntese ideal que facilite estudos posteriores de aplicação dessa cerâmica *in vivo*.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

O objetivo da presente pesquisa é desenvolver um biomaterial cerâmico piezoelétrico e bioativo, utilizando niobato de sódio e potássio (KNN) como base. Serão avaliadas as variações em suas propriedades físicas, químicas, morfológicas, piezoelétricas e sua bioatividade mediante modificações no processo de síntese e diferentes técnicas de sinterização.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar o niobato de sódio e potássio (KNN) pelo método sol-gel e por reação em estado sólido (RS);
- Produzir o niobato de sódio e potássio (KNN) por diferentes técnicas de sinterização, convencional e não-convencional (SPS);
- Caracterizar os pós de KNN calcinados através de técnicas como análise térmica de termogravimetria (TGA, DTG, DTA, DSC), dilatometria, difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), medição do tamanho de partículas e espectroscopia de energia dispersiva (EDS);
- Caracterizar as pastilhas sinterizadas através de técnicas como difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), medição do tamanho de partículas, espectroscopia de energia dispersiva (EDS), densidade de Arquimedes e coeficiente piezoelétrico ( $d_{33}$ );
- Realizar um refinamento estrutural pelo método de Rietveld a fim de observar variações na estrutura do niobato de sódio e potássio e comparar as amostras obtidas por diferentes rotas de síntese e diferentes técnicas de sinterização;
- Realizar estudos de citotoxicidade, proliferação celular e viabilidade celular a fim de compreender como a variação do processo de obtenção do KNN pode afetar as propriedades piezoelétricas e *in vitro*.



## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 TECIDO ÓSSEO

O tecido ósseo é um tipo de tecido conjuntivo que se destaca por ser um dos tecidos mais rígidos e resistentes do corpo humano, graças à funcionalidade de suas diferentes fases: matriz orgânica, matriz inorgânica e células, que trabalham em conjunto. Esse tecido é composto pelas interações entre a matriz óssea extracelular calcificada e as células. A matriz inorgânica, constituída por íons de cálcio e fósforo (fosfatos de cálcio/hidroxiapatita), confere elevada dureza e resistência (26). Já a matriz orgânica é formada por células, colágeno tipo 1 e proteínas não colagênicas. As fibras de colágeno tipo 1 conferem certa elasticidade ao tecido e também capacidade de resistência (27, 28). A Tabela 1 apresenta a composição das fases orgânicas e inorgânicas do tecido ósseo e sua porcentagem em peso. A hidroxiapatita biológica representa cerca de 60% em peso do esqueleto humano (1).

Tabela 1 – Composição do tecido ósseo Murugan e Ramakrishna(1)

FASE INORGÂNICA	% EM PESO	FASE ORGÂNICA	% EM PESO
Hidroxiapatita	≈ 60	Colágeno	≈ 20
Carbonato	≈ 4	Água	≈ 9
Citrato	≈ 0,9	Proteínas não colagênicas	≈ 3
Sódio	≈ 0,7	Outros (Polissacarídeos, lipídeos, células ósseas primárias)	—
Magnésio	≈ 0,5	—	—
Outros ( $Fe^{2+}$ , $K^+$ , $Zn^{2+}$ , $Cl^-$ )	≈ 0,5	—	—

As células responsáveis pela produção e manutenção do tecido ósseo são os osteoblastos, osteócitos e osteoclastos. Os osteoblastos desempenham o papel de produzir e mineralizar a parte orgânica do tecido ósseo; os osteócitos são responsáveis pela manutenção dos componentes químicos da matriz óssea; e os osteoclastos têm a função de reabsorver a matriz óssea (29). Além de oferecer suporte para as partes moles do corpo e proteger os órgãos vitais, o tecido ósseo também fornece apoio aos músculos esqueléticos, transformando as contrações em movimentos úteis. Além disso, o tecido ósseo serve como reservatório de cálcio, fosfato e outros íons, que são liberados de maneira controlada para a manutenção do tecido (26).

O tecido ósseo é dividido microscopicamente em dois tipos: compacto cortical e esponjoso (Figura 1). O compacto cortical é formado por lâminas finas e delgadas sobrepostas umas às outras, constituindo aproximadamente 80% do esqueleto. Ele forma

a camada externa dos ossos longos, proporcionando proteção e suporte, e resistindo às forças impostas pelo peso e movimento. Já o esponjoso corresponde a 20% do esqueleto, e é formado pelas mesmas lâminas sobrepostas de maneira a deixar cavidades entre elas. Essas cavidades ou poros são preenchidos por medula óssea vermelha, responsável pela produção ativa de células sanguíneas e mesenquimais. Por esse motivo, o tecido esponjoso é metabolicamente mais ativo que o compacto cortical (30, 27, 31).

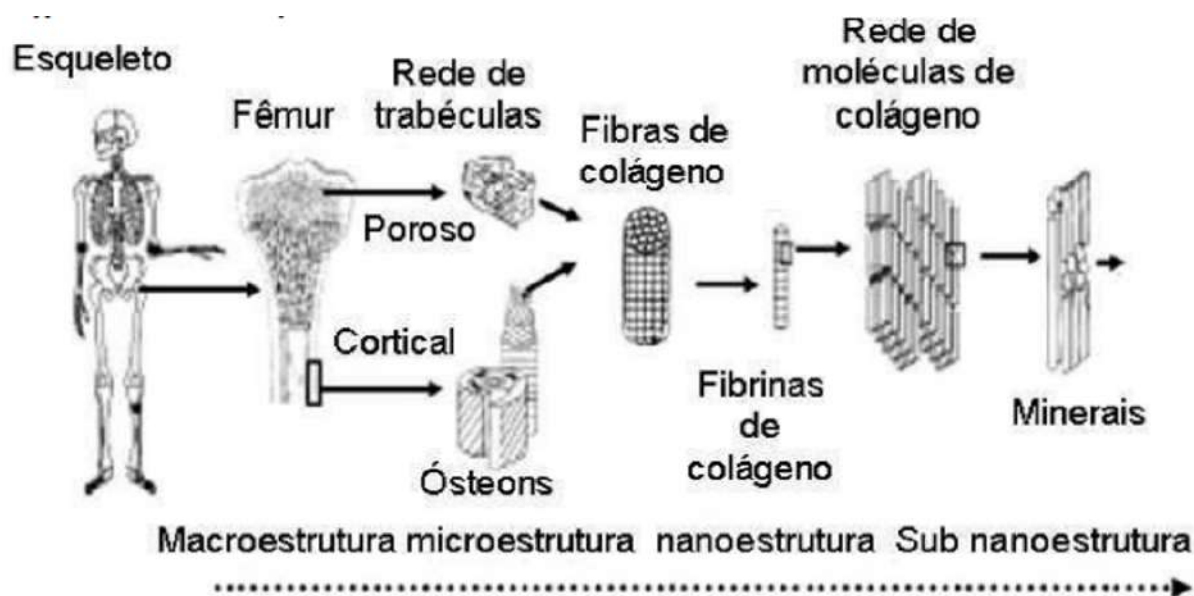


Figura 1 – Arranjo da estrutura óssea em macro e nano-escala.

Fonte: Adaptado LeGeros(30)

O tecido ósseo humano, apesar de aparentemente inerte, é parte de um processo dinâmico e contínuo de remodelamento que visa manter suas propriedades mecânicas e metabólicas (28). Além disso, ele apresenta uma grande capacidade regenerativa, que é efetuada pela formação de novo tecido ósseo após lesões. Esse processo pode ocorrer de forma espontânea ou induzida, dependendo do tipo e da extensão da lesão. Para lesões pequenas, o corpo tende a promover a regeneração de forma natural, mas em casos de danos extensos, é necessário o uso de outros métodos para promover a regeneração óssea no local afetado (30, 32).

O processo de regeneração óssea é desafiador tanto na cirurgia clínica quanto na engenharia de tecidos devido a diversos fatores, como traumas, tumores, acidentes e doenças, que se tornaram mais comuns ao longo do tempo. Para que a regeneração ocorra de forma eficiente, é essencial haver uma combinação adequada entre as células, o material enxertado e as moléculas bioativas. O material enxertado precisa promover a proliferação de osteoblastos, facilitando a biomineralização do tecido ósseo, além de atender às necessidades estruturais dos enxertos, como resistência e sustentação (33, 34, 35).

## 3.2 BIOMATERIAIS

A Conferência de Consenso em Biomateriais da Sociedade Europeia de Biomateriais definiu, em 1982, na cidade de Chester (Inglaterra), os biomateriais como "qualquer substância ou combinação de substâncias, que não sejam drogas, sintéticas ou de origem natural, capazes de substituir parcial ou totalmente qualquer tecido, órgão ou função do corpo, por qualquer período de tempo, a fim de manter ou melhorar a qualidade de vida do indivíduo"(36).

Hoje em dia, as terapias de reparo ósseo que envolvem a substituição ou reparo de tecidos ósseos danificados ou lesionados com implantes ou enxertos são procedimentos padrão na prática clínica. Elas surgiram da necessidade de promover um reparo ósseo mais eficiente, especialmente em casos de danos extensos. O uso de enxertos tem sido essencial para o avanço da engenharia tecidual (37, 38).

Existem quatro tipos de enxertos, classificados como autógenos, alógenos, xenógenos e aloplásticos. Os autógenos são considerados padrão ouro, pois são provenientes do próprio tecido ósseo do paciente, o que reduz o risco de rejeição, infecção e morte do tecido (39). Os alógenos, que são retirados de seres da mesma espécie, como cadáveres, também são considerados padrão ouro. Porém, a escassez de tecido disponível é um grande problema para esses dois tipos de enxertos (37). Enquanto isso, os enxertos xenógenos são originários de seres de espécies diferentes, como bovinos e suínos. A Tabela 2 apresenta algumas desvantagens para esses três tipos de enxertos (40, 41, 2).

Tabela 2 – Tipos de enxertos biológicos e as desvantagens atreladas ao seu uso no tratamento de lesões ósseas. Rao e Stegemann(2)

<b>TIPO DE ENXERTO</b>	<b>DESVANTAGENS RELACIONADAS AO USO</b>
Autógeno	–Morbidez da área doadora; –Possibilidade de infecção e dor; –Disponibilidade limitada; Capacidade limitada de acelerar eventos celulares que promovem a cura da lesão e remodelagem óssea;
Alógeno	–Possibilidade de infecção e transmissão de doenças; –Capacidade limitada de promover remodelagem óssea, tendendo ao acúmulo de stress mecânico na região da lesão e conseqüente ocorrência de fraturas;
Xenógeno	–Alto custo; –Possibilidade de infecção e transmissão de doenças; –Rejeição imunológica

Já os enxertos aloplásticos são produzidos sinteticamente em laboratório e gradualmente reabsorvidos pelo corpo, sendo substituídos por tecido novo. A hidroxiapatita e os fosfatos de cálcio são exemplos desses materiais. Eles podem ser cerâmicos, metálicos, poliméricos ou compósitos, desde que sejam adequados para uso em dispositivos médicos

que entrem em contato com células, tecidos e órgãos (42).

Para serem inseridos no corpo, os materiais devem apresentar certas propriedades a fim de exercerem sua função com eficiência, segurança e qualidade, sem causar danos como resposta negativa no corpo, morte de tecido ou infecções. Duas propriedades fundamentais são a biocompatibilidade e a biofuncionalidade. A biocompatibilidade é a condição essencial para que o material seja considerado um biomaterial, pois deve responder de forma satisfatória a uma aplicação específica, sem causar reações indesejadas ao organismo. Um biomaterial não deve apresentar toxicidade, irritação, inflamação, alergia ou efeitos mutagênicos ou carcinogênicos (36, 43, 44).

Existem diferentes características que um material deve apresentar para ser utilizado como biomaterial em um implante ou enxerto. Entre elas, destacam-se a biocompatibilidade, a biofuncionalidade e a durabilidade. A biocompatibilidade se refere à capacidade do material de ser inserido no corpo sem causar reações adversas, como toxicidade, irritação, inflamação, alergia ou mutagenicidade. Já a biofuncionalidade está relacionada às características mecânicas e físicas do material, ou seja, sua capacidade de suportar as solicitações mecânicas, químicas e térmicas sem sofrer deterioração (36, 45).

Os biomateriais são divididos em quatro classes principais, eles são classificados de acordo com a resposta ao hospedeiro: biocompatíveis, bioinertes, bioativos e reabsorvíveis (46). Os materiais bioativos são capazes de interagir intimamente com o tecido vivo sem a intervenção de tecido fibroso. Uma resposta biológica específica na interface com o tecido vivo possibilita a formação de uma ligação química entre o material e o próprio tecido vivo, também chamada de bioadesão. Já os reabsorvíveis são aqueles que após um determinado tempo podem ser reabsorvidos, fagocitados, degradados ou solubilizados pelo organismo hospedeiro.

Além dessas duas classes, os biomateriais devem ser biocompatíveis e biofuncionais para exercerem sua função com eficiência, segurança e qualidade, sem causar danos ao organismo, morte de tecido ou infecções (36, 43, 44). A biofuncionalidade está relacionada às características mecânicas e físicas, como resistência e durabilidade, enquanto a biocompatibilidade se refere à capacidade do material de responder de forma satisfatória a uma aplicação específica, sem causar reações indesejadas no organismo.

Para atender às diversas aplicações de biomateriais, é necessário considerar uma variedade de fatores, como a rota de síntese, processamento em formas variadas, parâmetros de tratamento térmico, esterilidade clínica e resposta do tecido hospedeiro (47). Essa ampla gama de fatores torna a pesquisa nessa área de conhecimento um projeto interdisciplinar, que requer a consideração de múltiplos aspectos para garantir o sucesso da aplicação. É fundamental que os biomateriais sejam osteocondutores, promovendo a migração de osteoblastos e células precursoras do crescimento e desenvolvimento ósseo (44, 48, 49).

Uma ampla variedade de materiais, incluindo cerâmicos, metálicos, poliméricos e compósitos, pode ser usada como biomateriais em diversas aplicações, tais como a construção de suportes celulares que guiam a regeneração óssea, o desenvolvimento de dispositivos que permitem a reabsorção "in vivo" controlada e a liberação gradativa de drogas, a criação de dispositivos médicos como biossensores e marcapassos, o desenvolvimento de materiais que geram estimulação elétrica a partir de cargas mecânicas aplicadas, entre outras (50). Os avanços recentes na engenharia de tecidos têm se concentrado no uso de sinais bioquímicos e físico-químicos para desencadear respostas celulares específicas e melhorar a interação biológica entre o implante e o tecido vivo (9).

Uma nova abordagem para melhorar a interface entre materiais sintéticos e tecido ósseo vivo é estimular comportamentos celulares específicos com estímulos mecânicos e elétricos. A resposta celular à estimulação mecânica é bem descrita pela lei de Wolff, que afirma que a arquitetura interna do osso se adaptará e se reestruturará para suportar as forças mecânicas que atuam sobre ele. Embora a resposta aos estímulos mecânicos possa variar devido a fatores não controlados, como a variação genética, o uso de diferentes estímulos mecânicos ainda é o fator principal que provoca modificações microestruturais (51).

As células têm a capacidade de converter estímulos mecânicos em atividade eletroquímica por meio de mecanismos de mecanotransdução. Embora esses estímulos sejam relativamente fracos, eles podem desempenhar um papel importante no organismo, como na regulação da morfogênese renal. Para aumentar a sensibilidade dos mecanismos de mecanotransdução, é possível utilizar ligações ao citoesqueleto e/ou matriz extracelular que amplificam pequenas forças transmitindo deslocamentos de grandes estruturas para os transdutores (52, 53).

Estudos in vivo mostraram que a estimulação elétrica por corrente contínua aplicada ao local do implante pode aumentar a formação óssea, melhorar a força interfacial e favorecer a osseointegração do implante em estágio inicial (54, 55, 56). Embora a estimulação elétrica seja atualmente usada para tratar fraturas sem união, esses procedimentos dependem de uma fonte de energia externa e só podem ser aplicados com pouca frequência. Para obter uma estimulação elétrica constante e independente de fonte de energia externa, é crucial desenvolver materiais de implantes que gerem automaticamente cargas elétricas sob cargas mecânicas, como os materiais piezoelétricos (9).

### 3.3 MATERIAIS PIEZOELÉTRICOS

A piezoelectricidade tem sua origem no prefixo grego "piezein", que significa apertar ou pressionar, e na palavra eletricidade. É fácil observar a correlação entre características mecânicas, como pressão, solicitação mecânica e tensão, e elétricas a partir da origem da

palavra. Os materiais piezoelétricos são capazes de obter energia elétrica a partir de energia mecânica. Quando são submetidos a uma compressão ou tração em certas direções, geram impulsos elétricos devido à polarização formada em sua estrutura. Esse efeito também pode acontecer de maneira reversa, quando submetidos a impulsos elétricos, podem sofrer deformação em sua estrutura (57, 58).

Embora a piezoelectricidade seja um fenômeno amplamente encontrado na natureza, alguns materiais sintéticos e naturais, como as cerâmicas e polímeros, mostraram significantes efeitos piezoelétricos. A descoberta das cerâmicas piezoelétricas precedeu a dos demais materiais, como os poliméricos, metálicos e compósitos. Em 1880, os irmãos Pierre e Jacques Curie descobriram o efeito piezoelétrico direto em cristais de quartzo, e um ano depois, em 1881, Lippman descobriu o efeito inverso. A resposta piezoelétrica é o efeito do acoplamento entre a força mecânica e a elétrica, e quando se aplica uma tensão mecânica, obtém-se uma polarização, sendo essa resposta denominada de efeito piezoelétrico direto. Quando se aplica um campo elétrico, o material exibe uma deformação resultante que é chamada de efeito piezoelétrico inverso.(59)(60).

A piezoelectricidade está relacionada diretamente à estrutura do material e à sua capacidade de polarização, sendo que se manifesta na ordem de quilovolt por milímetro ao aplicar um campo elétrico. A Figura 2(a) ilustra o comportamento da estrutura cristalina quando submetida a uma tensão. A ausência de simetria gera um dipolo elétrico, embora essa condição seja necessária para o fenômeno se manifestar, ela não é suficiente para caracterizar o material como piezoelétrico. Na Figura 2(b), a estrutura é mostrada sem tensão aplicada, onde as cargas elétricas estão distribuídas apresentando uma resultante elétrica nula. Na Figura 2(c), o mesmo cristal é apresentado submetido a uma tensão mecânica, deformando elasticamente a estrutura, causando mudanças na orientação dos íons e, dessa forma, um desequilíbrio de cargas que gera uma polarização na direção de tensão (61, 62, 63).

A figura apresenta um modelo bidimensional, mas usualmente isso ocorre em três dimensões. Nesse último caso, a tensão pode gerar uma polarização na mesma direção ou em direção diferente (62, 63). Esse efeito é apresentado logo abaixo, através da Equação 3.1 de tensores:

$$R = sT + d\varepsilon \quad (3.1)$$

onde:

T é a tensão mecânica aplicada ao material;

$\varepsilon$  é o campo elétrico aplicado;

P é a polarização induzida;

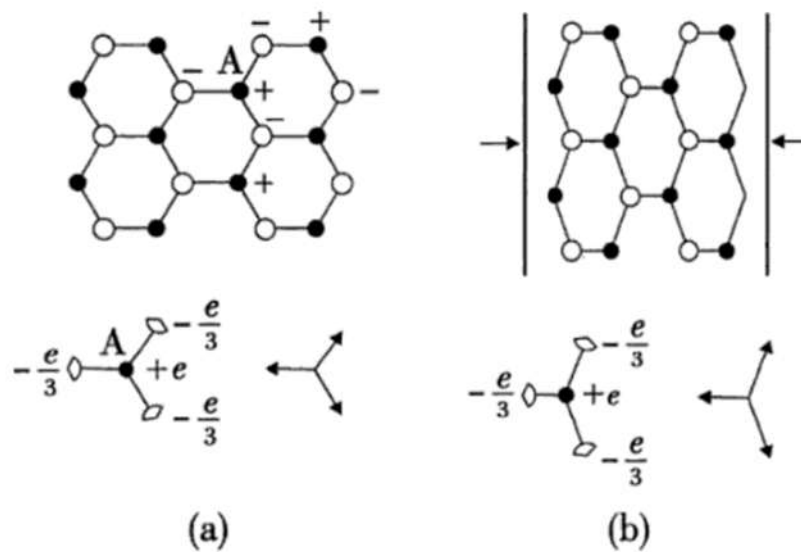


Figura 2 – Origem da piezoelectricidade: (a) No cristal em equilíbrio o momento de dipolo elétrico total é nulo; (b) O dipolo elétrico resultante da deformação não é nulo.

Fonte: Adaptado Rezende(62)

$R$  é a deformação provocada;

$d$  é a constante piezoelétrica;

$s$  é o coeficiente elástico;

$\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo;

$X\epsilon$  é a susceptibilidade elétrica.

A constante piezoelétrica,  $d$ , é a constante que caracteriza o material, relacionando a polarização induzida com a tensão mecânica aplicada. Os tensores piezoelétricos em três dimensões podem apresentar 27 componentes. Entretanto, devido a simetria do cristal, vários componentes são iguais entre si e vários são nulos, de modo que somente alguns são relevantes (62).

As cerâmicas perovskitas são consideradas os materiais com as mais altas propriedades piezoelétricas, sendo o titanato de chumbo (PT), o titanato zirconato de chumbo (PZT), o titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio (PLZT) e o niobato de magnésio e chumbo (PMN) as mais importantes. No entanto, devido à preocupação com os efeitos tóxicos dos óxidos de chumbo, há um impulso na pesquisa de outros piezomateriais, especialmente para uso biomédico (64).

As cerâmicas piezoelétricas podem ser a chave para a funcionalização de projetos de implantes atuais, uma vez que apresentam potenciais de superfície elétricos gerados mecanicamente devido à sua estrutura cristalina não centrossimétrica. Elas podem ser

usadas para imitar a capacidade do osso de gerar potenciais elétricos sob uma carga mecânica sem a necessidade de uma fonte de energia externa. No entanto, para serem utilizadas como materiais ativos de substituição óssea, as cerâmicas piezoelétricas devem ser biocompatíveis e induzir um potencial elétrico suficientemente alto para estimular as células humanas (65, 66, 67). Embora as cerâmicas piezoelétricas como materiais de reposição óssea ainda não sejam usadas em dispositivos de implante, estudos *in vitro* indicam melhor biocompatibilidade e capacidade indutiva óssea em superfícies de cerâmica piezoelétricas (12, 10).

As preocupações ambientais e de saúde têm levado ao aumento da busca por materiais alternativos que possam substituir as cerâmicas contendo chumbo e que resultem em métodos de produção, uso e reciclagem menos perigosos. Esse esforço tem sido apoiado por regulamentos governamentais cada vez mais rigorosos (U.S. CALIFORNIA SENATE, 2015; EUROPEAN STANDARDS, 2011). Consequentemente, a pesquisa por novos materiais sem chumbo tem se expandido enormemente nos últimos 15 anos e atualmente estão sendo considerados três grupos principais de materiais:  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  (KNN),  $BaTiO_3$  (BT) e piezoelétricos baseados em  $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$  (BNT). Embora nenhum desses materiais possa substituir completamente o PZT em todas as aplicações, muitas composições exibem propriedades comparáveis ou até melhores para requisitos específicos (68, 69).

Entre os sistemas piezoelétricos sem chumbo, os materiais à base de titanato de bário ( $BaTiO_3$ ), niobatos alcalinos ( $K, Na, Li$ ) $NbO_3$ , titanato alcalino de bismuto ( $K, Na$ ) $_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ , titânio bário-zirconato-titanato de cálcio e bário (BZT-BCT) e ( $Ba, Ca$ )( $Zr, Ti$ ) $O_3$  (BCZT) são promissores para utilização em substituição óssea (64, 69, 70).

O interesse em materiais piezoelétricos está crescendo devido à sua capacidade de fornecer estímulos elétricos que podem promover a formação e regeneração de tecidos. O osso humano é conhecido por exibir propriedades piezoelétricas (71, 72), o que significa que ele é capaz de gerar campo elétrico ou carga quando estressado (73). Essa atividade elétrica influencia muitas reações bioquímicas dentro do corpo e pode afetar os fatores de crescimento e a matriz extracelular relacionados ao colágeno, uma proteína orgânica polar presente na matriz cristalina do osso. A regulação da formação e reabsorção óssea é feita por esses fatores, que, por sua vez, são afetados pela transformação da força externa em impulsos elétricos (74). O efeito piezoelétrico do osso desempenha um papel fisiológico vital no crescimento, remodelação e cicatrização óssea, conforme sugerido em estudos (75, 76).

### 3.4 ESTRUTURA PEROVSKITA

Os minerais perovskita, encontrados na natureza, apresentam uma variedade de propriedades e fenômenos, incluindo ferroeletricidade, piezoeletricidade, piroeletricidade,



altas constantes dielétricas, eletroestricção, altas permissividades e propriedades ópticas e eletroópticas (KINGON, 1991). Materiais com essa estrutura incluem titanatos, zirconatos e niobatos (77).

As perovskitas são divididas em dois tipos: óxidos ternários do tipo  $ABO_3$  e óxidos complexos do tipo  $A(B'1/3B''2/3)O_3$ . No primeiro tipo, os elementos A e B são considerados formadores e modificadores da rede, respectivamente. O elemento A é um cátion mono ou divalente, enquanto o B é um cátion tetra ou pentavalente. No segundo tipo, B' e B'' são dois cátions diferentes e podem ter estados de oxidação distintos. Materiais ferroelétricos com estrutura perovskita podem apresentar altos coeficientes piezoelétricos e eletro-ópticos. Embora a estrutura ideal seja cúbica, muitos compostos apresentam estruturas distorcidas (78, 79, 77).

A perovskita do tipo  $ABO_3$  possui estrutura cúbica, onde A e B são cátions metálicos e O é o ânion não metálico. Os átomos do elemento A ocupam os vértices do octaedro, e os átomos de oxigênio se encontram nas faces desse octaedro. A Figura 3 abaixo mostra a célula unitária da estrutura perovskita.

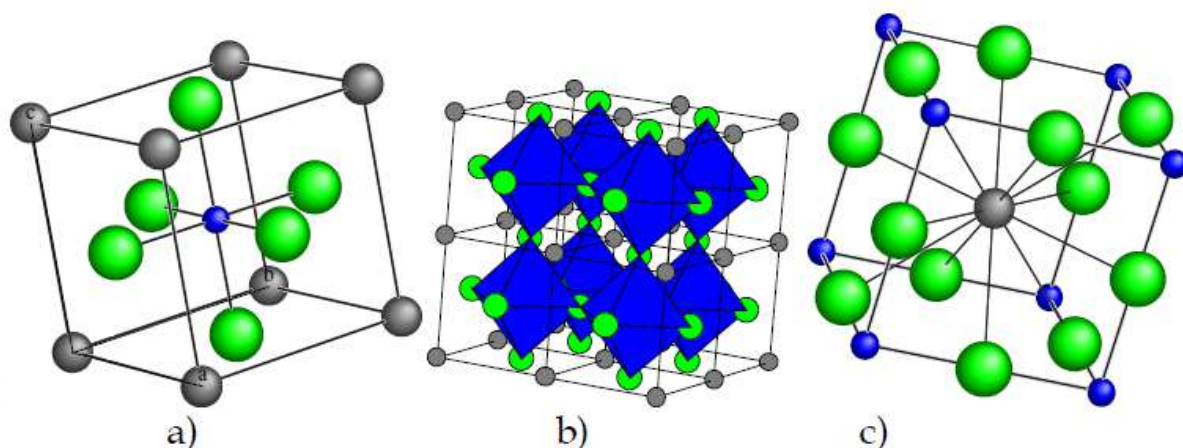


Figura 3 – A célula unitária da perovskita cúbica ideal do  $ABO_3$ .

Fonte: Adaptado Lopez-Juarez, Gonzalez e Villafuerte-Castrejon(78)

Devido a uma variedade de cátions de raios iônicos diferentes que podem ser substituídos dentro da rede perovskita um fator de tolerância de Goldschmidt pode ser atribuído para prever quais são as prováveis substituições que irão produzir uma célula unitária alterada. Ele previu através do cálculo de estabilidade da estrutura, baseado no raio iônico (80, 81). O cálculo do fator de tolerância é observado através da Equação 3.2 abaixo:

$$t = R_A + \frac{R_O}{(R_B + R_O)\sqrt{2}} \quad (3.2)$$

O  $R_A$  e o  $R_B$  são os raios iônicos dos cátions A, B e o  $R_O$  do ânion de oxigênio. Para  $t=1$ , a estrutura é cúbica ideal. Os valores de  $t$  quando variam entre  $0,89 < t < 1,0$  o material apresenta uma estrutura estável (não cúbica) e quando ele varia entre  $0,8 < t < 0,89$  tem uma estrutura distorcida. Para valores  $t < 0,8$  torna-se uma estrutura ilmenita estável e para o caso especial de  $t > 1$  forma uma estrutura hexagonal com cátions nos sítios A muito maiores que os cátions do sítio B (82).

A estrutura cúbica é ideal para a perovskita, embora poucos óxidos a possuam. Muitos apresentam variantes ligeiramente distorcidas com simetria menor, como estruturas ortorrômbicas e hexagonais. Essas distorções estão diretamente relacionadas às propriedades ferromagnéticas e ferroelétricas, sendo importantes para as propriedades do material. Pequenas distorções geram uma polarização espontânea e um dipolo elétrico permanente.

A temperatura de Curie ( $T_c$ ) também está relacionada à simetria na estrutura e é a temperatura na qual o material perde suas características ferroelétricas (83, 84). O titanato de bário (BT) é um exemplo conhecido dessa transformação, com  $T_c$  em  $130^\circ\text{C}$ . Acima desse ponto, o BT perde suas características ferroelétricas, pois a estrutura passa a ser cúbica e sem mobilidade nos domínios ferroelétricos. Quando a  $T_c$  varia de  $130$  a  $0^\circ\text{C}$ , a estrutura é tetragonal, e as propriedades ferroelétricas passam a agir (85). A Tabela 3 apresenta as principais perovskitas e algumas de suas aplicações (3).

Tabela 3 – Tipos de perovskitas e algumas aplicações do material. Wermuth(3)

Óxidos tipo – Perovskitas ( $ABO_3$ )	Estrutura Cristalina	Propriedades	Aplicações
$BaTiO_3$	Cúbico	Dielétrico	Capacitores cerâmicos, memória de acesso aleatório dinâmica (DRAM), sensores e dispositivos eletro-ópticos.
$SrTiO_3$	Cúbico	Dielétrico	Acumuladores, sensores de oxigênio e fotocatalisadores.
$PbTiO_3$	Tetragonal	Piroelétrico, Piezoelétrico	Memórias de alta densidade, capacitores e atuadores.
$KNbO_3$	Cúbico, Tetragonal, Ortorrômbico, Romboédrico	Eletroóptica, Ferroelétrico, Fotocatalítico	Guias de Onda, fotocatalisadores, sensores, atuadores e sistemas de armazenamento holográfico
$LiNbO_3$	Romboédrico	Dielétrico	Dispositivo ópticos não-lineares, moduladores eletro-ópticos, capacitores e memórias ópticas

A perovskita tem uma estrutura cúbica ideal, mas muitos óxidos apresentam distorções que afetam suas propriedades. As distorções estão associadas às propriedades ferromagnéticas e ferroelétricas, que resultam em um dipolo elétrico permanente devido a

pequenos deslocamentos na estrutura. A temperatura de Curie ( $T_c$ ) é um ponto importante na estrutura e está relacionada à simetria. O exemplo do titanato de bário (BT) mostra como a mudança da estrutura cúbica para a tetragonal pode alterar as propriedades ferroelétricas. A Tabela 3 destaca as principais perovskitas e suas aplicações (3).

### 3.5 NIOBATO DE SÓDIO E POTÁSSIO (KNN)

O nióbio (Nb) é um metal de transição que ocupa a posição 41 na tabela periódica. Possui estrutura cúbica de corpo centrado, massa atômica de 93g/mol, massa específica de  $8,57g/cm^3$  e ponto de fusão de  $2468^\circ C$ . Devido à sua inércia química, é considerado um material refratário e dificilmente reage com outros elementos, exceto com o oxigênio.

O Brasil é o maior produtor mundial de nióbio, detendo mais de 90% das reservas desse minério, de acordo com o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). Além da sua grande disponibilidade, o estudo desse material é instigante devido às suas diversas aplicações. Com o conhecimento de sua microestrutura, propriedades e aplicações, é possível contribuir ainda mais para o desenvolvimento de novos materiais nanométricos e inteligentes, levando as pesquisas a outro patamar. O nióbio é utilizado em diversas áreas, desde elementos de liga para melhorar as propriedades dos aços, fabricação de superligas para a indústria de petróleo, indústria automobilística e construção naval, até a produção de cerâmicas finas, como capacitores cerâmicos, lentes ópticas e componentes eletrônicos, entre outras aplicações (86, 87, 88, 89).

O nióbio é um elemento químico de grande interesse em diferentes áreas, e os óxidos formados por ele têm sido cada vez mais estudados. O monóxido de nióbio (NbO), o dióxido de nióbio ( $NbO_2$ ) e o pentóxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ) são os principais óxidos do elemento, apresentando estados de oxidação +II, +IV e +V, respectivamente. Entre eles, o  $Nb_2O_5$  é o óxido mais estável e estudado (90, 91).

O niobato de sódio ( $NaNbO_3$ ) é bastante estudado por suas propriedades ferroelétricas e piezoelétricas, além de possuir uma temperatura de Curie semelhante ao titanato de zircônia e chumbo (PZT). É o principal substituinte do PZT devido à sua ausência de toxicidade por não conter chumbo em sua composição (92, 93). O  $NaNbO_3$  é um material polimórfico que se cristaliza em arranjos geométricos diferentes dependendo da temperatura, apresentando simetria ortorrômbica em temperatura ambiente e se tornando ferroelétrico quando submetido a um campo elétrico externo (94, 95, 93).

O niobato de potássio ( $KNbO_3$ ), assim como o niobato de sódio, possui estrutura perovskita de simetria ortorrômbica à temperatura ambiente. É um composto termodinamicamente estável e apresenta alta temperatura de Curie ( $435^\circ C$ ), destacando-se como piezoelétrico devido ao seu acoplamento superior (96, 97). O tamanho de partícula no niobato de potássio pode interferir em suas propriedades, tornando-o instável quando

apresenta tamanho de partículas menores que 50nm (98, 99).

A inserção do potássio na estrutura do niobato de sódio forma uma solução sólida denominada niobato de sódio e potássio (KNN), composta por  $KNbO_3$  e  $NaNbO_3$ . O KNN foi inicialmente reportado por Egerton e colaboradores em 1959 (100). Embora os materiais à base de KNN tenham sido estudados desde a década de 1950, as pesquisas intensivas só começaram a partir de 2004, com a descoberta de que o material texturizado com lítio (Li), tântalo (Ta) e antimônio (Sb) apresentava uma grande resposta piezoelétrica (101). Atualmente, existem muitas classes de materiais piezoelétricos sem chumbo, mas o KNN é um dos candidatos mais promissores para substituir os materiais PZT devido à sua natureza ecológica, alta temperatura Curie ( $T_c$ ) e excelentes propriedades piezoelétricas e ferroelétricas (102, 103, 104).

A Figura 4 mostra o diagrama de fases do sistema  $KNbO_3$ - $NaNbO_3$ . Esse sistema é puramente ferroelétrico até 90% de  $NaNbO_3$ . O contorno de fase morfotrópico (CFM) separa regiões de diferentes simetrias e pode ser atravessado por uma alteração na composição (105). A proporção 50%  $NaNbO_3$  é onde o CFM é observado e separa duas fases ortorrômbricas com diferentes inclinações dos octaedros de oxigênio em temperatura ambiente (Fo1 e Fo2) e duas fases tetragonais em altas temperaturas (FT1 e FT2). A nomenclatura usada é definida como C, T, O e M para os tipos de simetria cúbica, tetragona, ortorrômbrica e monoclínica, respectivamente. As letras F, A e P indicam os comportamentos ferroelétrico, anti-ferroelétrico e paraelétrico. S e L correspondem aos estados sólido e líquido (106, 107). O  $NaNbO_3$  cristaliza-se no formato ortorrômbrico à temperatura ambiente, com o padrão cristalográfico Pbm, e é conhecido por possuir uma variedade de transições de fase entre os óxidos de perovskitas. À temperatura ambiente, a cerâmica  $KNbO_3$  exibe simetria ortorrômbrica Pmm2 (108, 4).

Recentes estudos têm comprovado a existência de fases romboédricas em todas as composições de cerâmica  $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ , formadas por aglomerados dentro da matriz ortorrômbrica. Além disso, foi observado que as propriedades apresentam forte dependência da composição, o que caracteriza um comportamento do tipo de transição de fase morfotrópica. Essa cerâmica apresenta ótimas propriedades piezoelétricas para aplicações em transdutores sem chumbo (109, 110).

A presença de contornos de fase morfotrópico em materiais ferroelétricos pode favorecer a maximização de algumas propriedades, como piezoeletricidade, dieletricidade e propriedades mecânicas. Os materiais baseados em PZT que apresentam esses contornos (CFM) são os mais utilizados para diversas aplicações práticas (82, 111, 112). Nessa região, a direção de polarização pode ser facilmente rotacionada pela ação de um campo elétrico externo ou tensão mecânica (stress), o que leva a altas propriedades piezoelétricas (112). A Tabela 4 apresenta algumas propriedades compatíveis com a cerâmica PZT.

A temperatura de encontro das linhas sólida e líquida para o niobato de sódio e

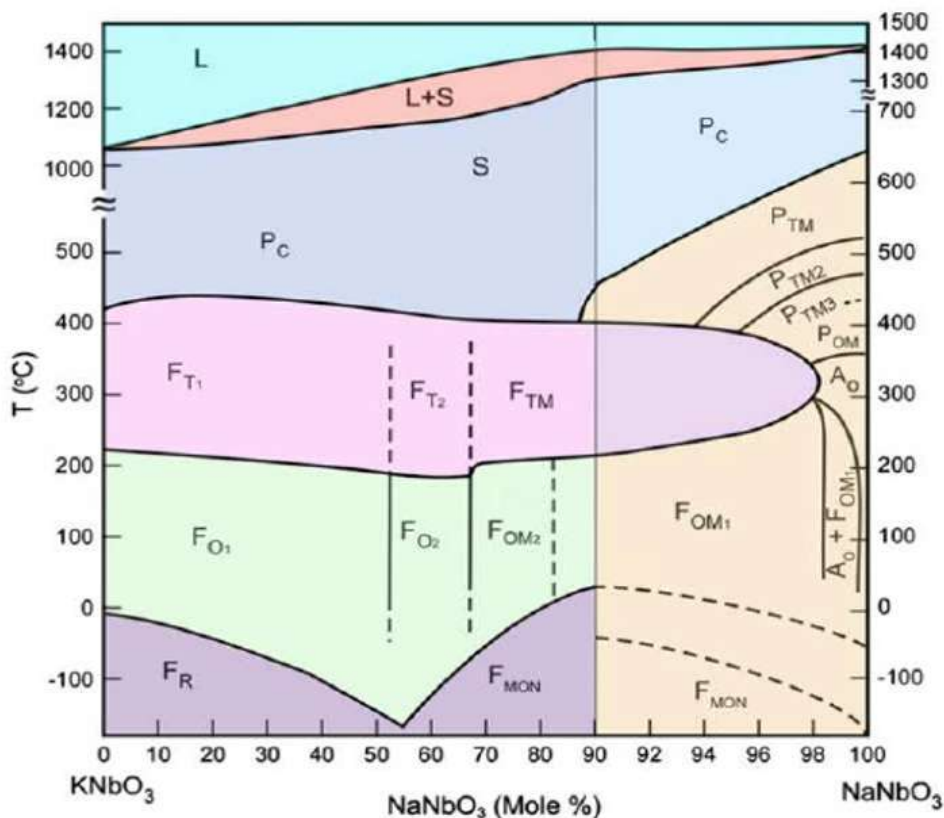


Figura 4 – Diagrama de fases do sistema  $KNbO_3 - NaNbO_3$ .

Fonte: Adaptado Li et al.(107)

Tabela 4 – Propriedades piezoelétricas do KNN Bakken(4).

Propriedades Piezoelétricas	PZT	KNN	KNN Prensado a quente	KNN Texturizado	KNN Dopado (Li, Ta)
Temperatura de Curie, $T_c$ ( $^{\circ}C$ )	400	413	—	253	—
Coefficiente piezoelétrico, $d_{33}$ (pC/N)	200	80-120	160	416	206
Constante dielétrica, $\epsilon$	1300	407	400	1570	690
Condutividade, $\sigma$ (pS/cm)	—	18,2	1	—	—
Constante de acoplamento piezoelétrico, $K_p$	0,58	0,305	0,45	0,61	0,38

potássio é de  $1140^{\circ}C$  e  $1280^{\circ}C$ , respectivamente. No entanto, a estabilidade de fase é limitada a  $1140^{\circ}C$ , uma vez que a alta volatilidade desses elementos alcalinos, combinada com a baixa temperatura eutética, resulta na evaporação dos elementos durante a sinterização em altas temperaturas, o que pode ocasionar a perda da estequiometria. Essa dificuldade de obtenção do KNN é atribuída à alta volatilidade dos metais alcalinos e à dificuldade de se obter amostras densas (113, 114).

O KNN, também conhecido como  $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ , é uma solução sólida K/Na na

razão molar 1/1 que tem sido extensivamente estudada para diversas aplicações. Essa composição assume uma fase romboédrica (R3c) em baixas temperaturas, ortorrômbica ( $T_c \approx 160-200^\circ\text{C}$ ), tetragonal (P4mm) acima de  $T_c \approx 420^\circ\text{C}$  e cúbica (Pm3m) em altas temperaturas. A fase ortorrômbica apresenta arranjos em múltiplas células unitárias com aproximadamente  $c \approx 4\sqrt{2} \text{ \AA}$  e  $b \approx 4 \text{ \AA}$ , enquanto a fase monoclinica/cúbica assume o arranjo de uma célula unitária igual à perovskita simples, com  $a' \approx b' \approx c' \approx 4 \text{ \AA}$ ,  $\alpha \approx 90.3$ . A temperatura limite da linha "solidus" é  $1140^\circ\text{C}$  (4, 115).

As pesquisas atuais sobre o niobato de sódio e potássio (KNN) indicam que as propriedades piezoelétricas podem ser melhoradas pela adição de dopantes, como antimônio (Sb), tântalo (Ta), bismuto (Bi), lítio (Li) e outros elementos, em substituição às cerâmicas PZT em aplicações industriais (116, 117, 118, 119, 120). Embora essas cerâmicas piezoelétricas dopadas apresentem altas propriedades piezoelétricas, elas têm pouco potencial no campo de materiais de implantes devido à toxicidade dos elementos dopantes (121, 122).

Por outro lado, o KNN não dopado tem grande potencial para uso como material biomédico devido à sua boa biocompatibilidade, estabilidade de temperatura e constante piezoelétrica muito maior do que o osso natural. Portanto, o KNN pode ser um potencial material para implante ósseo e é válido investigar sua aplicação biomédica (121, 123, 122, 124).

Saxena (2020) estudou a resposta dielétrica e elétrica induzida pela polarização da hidroxiapatita (HA) e das cerâmicas ferroelétricas de KNN por eletrovetor. Ele apresentou o comportamento da HA e do KNN quando polarizados e como suas estruturas se comportavam. Ele enfatizou que, sob um campo de polarização tão alto, a química da superfície pode ser alterada, o que desempenha um papel crucial em sua interação com o tecido hospedeiro. Embora a HA não tenha apresentado alterações químicas devido à polarização, esse estudo não abordou como a polarização interfere no comportamento da HA e do KNN em meio biológico (125).

Yu (2017) estudou a possibilidade de criar microzonas piezoelétricas (com maior e menor piezoelectricidade) em um implante para imitar a distribuição dos domínios colagênicos (piezoelétricos) e não colagênicos (não piezoelétricos). Ele avaliou a capacidade dessas microzonas piezoelétricas (MPZs) em induzir a diferenciação osteogênica *in vitro* e formação óssea *in vivo*. Pela primeira vez, ele utilizou a cerâmica piezoelétrica  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$  (KNN) para provar sua hipótese, obtendo como resposta o aumento da proliferação celular em superfícies polarizadas positiva e negativamente em comparação com superfícies não polarizadas (126). Essas observações também foram confirmadas durante o estudo *in vivo* para regeneração óssea aprimorada (Figura 5).

A Figura 5 apresenta a osteogênese *in vivo* em MPZs cilíndricas e implantes controlados após quatro semanas. A figura (a-c) apresentam imagens reconstruídas em

3D de novo tecido ósseo formado ao redor dos cilindros KNN (a), MPZs (b) e HA (c) implantados, respectivamente. A cor rosa mostra o novo osso regenerado, enquanto a cor amarela mostra os implantes. (a1-c1) são as microscopias da coloração hematoxilina-eosina da interface osso/implante dos cilindros KNN (a1), MPZs (b1) e HA (c1), respectivamente. (a2, c2) são imagens SEM de elétrons retroespalhados da interface osso/implante dos cilindros KNN (a2), MPZs (b2) e HA (c2).

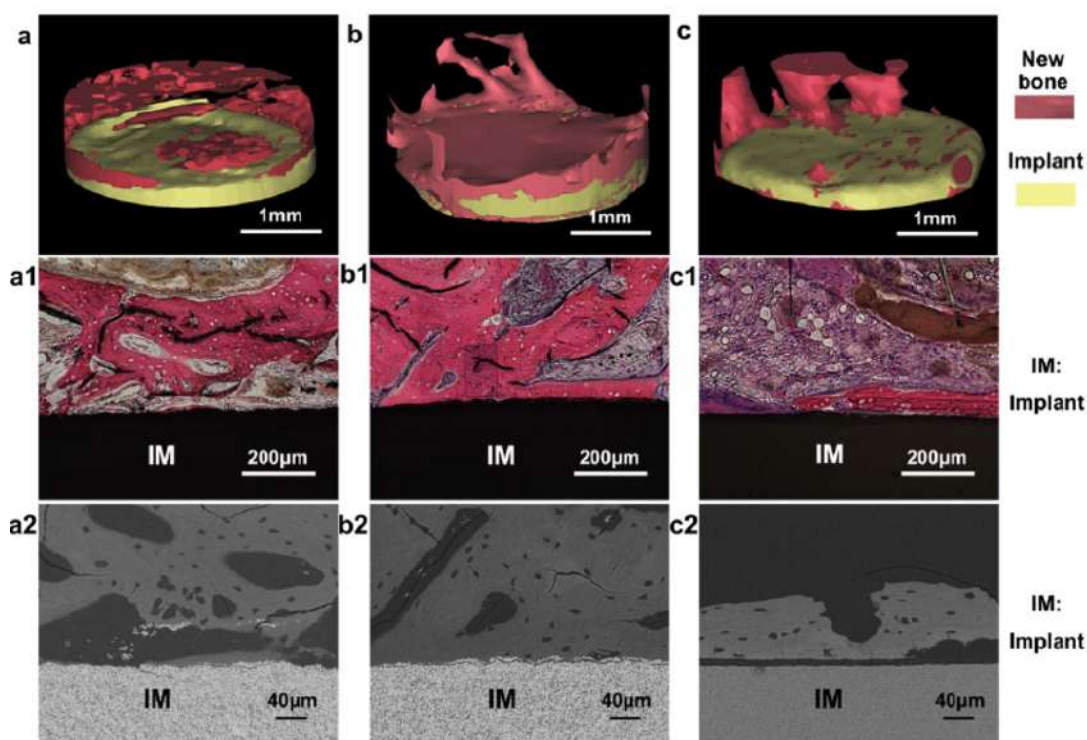


Figura 5 – Micrografia da interface osso/implante dos cilindros KNN (a1), MPZs (b1) e HA (c1), respectivamente.

Fonte: Adaptado Yu et al.(126)

No artigo de Chen (2017), foram revisados os diversos métodos de consolidação da cerâmica KNN. O autor discutiu as dificuldades envolvidas na síntese em estado sólido do pó de KNN, incluindo a obtenção de pureza de fase, estequiometria da fase perovskita e homogeneidade química. Além disso, o autor relatou os desafios da sinterização, sugerindo que processos como sinterização assistida por pressão e sinterização por plasma de faísca podem ser métodos eficazes para aumentar a densidade da cerâmica KNN (124).

### 3.6 MÉTODOS DE SÍNTESE DO KNN

Para obter um material com alto grau de pureza, homogeneidade, pequeno tamanho de grão e variações controladas nas temperaturas de sinterização, é crucial conhecer as diversas técnicas de síntese propostas na literatura. Dentre as diferentes técnicas para

a obtenção de perovskitas ( $ABO_3$ ), as mais comuns para materiais baseados em  $Nb_2O_5$  incluem: reação do estado sólido (RS), síntese hidrotérmica, combinação hidrotérmica e sol-gel, e o método sol-gel - foco do presente trabalho. A síntese de reação em estado sólido é o método mais utilizado para a obtenção de KNN.

A síntese hidrotérmica é definida como qualquer reação química (heterogênea ou homogênea) que ocorre na presença de um solvente (aquoso ou não aquoso) acima da temperatura ambiente e em pressão superior a 1 atm em um sistema fechado. Esse método é amplamente empregado para a síntese de óxidos, especialmente para obtenção de materiais nanoestruturados. É considerado um método prático que não requer condições severas de preparação e permite controle sobre a homogeneidade, tamanho de partícula, morfologia da fase cristalina, entre outros. Entretanto, pequenas variações nos parâmetros da síntese, como pH e concentração dos precursores, podem afetar a morfologia, constituição química, tamanho de partículas, entre outras características (127) (128)(129).

Zhang (2011) e Guodong (2017) investigaram como o processo hidrotérmico afeta a síntese de KNN. Na síntese de KNN, é necessário evitar altas temperaturas, uma vez que a volatilização de Na/K acima de  $650^\circ\text{C}$  produz fases secundárias e vacâncias de oxigênio. Esses autores obtiveram morfologia em forma de placas, produzindo cerâmicas KNN texturizadas. A Figura 6 abaixo apresenta a morfologia texturizada da KNN (130, 131).

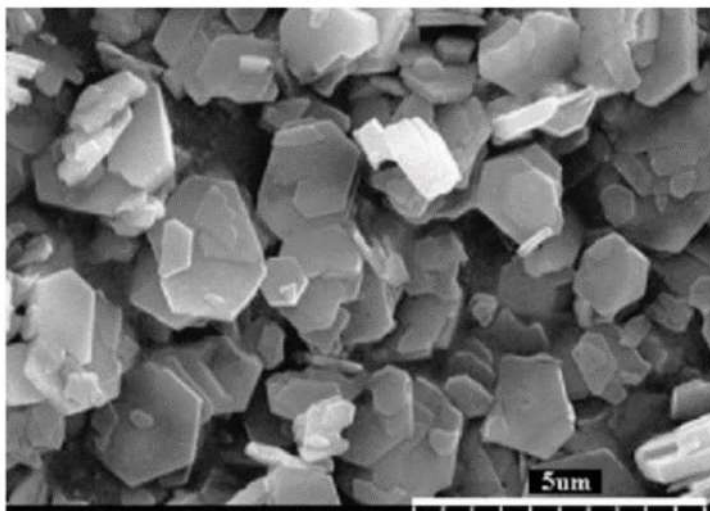


Figura 6 – Micrografia (MEV) da partícula sintetizada na presença de surfactante a  $200^\circ\text{C}$  por 4h.

Fonte: Adaptado Zhang, Bai e Karaki(130)

A síntese de hidrotermal e sol-gel consiste na combinação desses dois métodos para a produção de materiais. Os precursores são obtidos por uma das técnicas e o produto final é obtido pela outra técnica. Por exemplo, Xianghe e seus colaboradores produziram niobato de sódio e potássio a partir da síntese de precursores pelo método sol-gel e



posteriormente obtiveram a cerâmica KNN pela síntese hidrotermal. Durante o processo, eles produziram nanofios e observaram que a cristalinidade melhorou após a adição de surfactante, resultando em uma maior pureza do KNN (132).

### 3.6.1 MÉTODO REAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO (RS)

A síntese de reação em estado sólido (RS) é um importante método para a produção de pós cerâmicos inorgânicos. Nesse processo, compostos ou substâncias elementares são misturados e reagem no estado sólido em altas temperaturas, gerando novos materiais em partículas esféricas ou em pó. Esse método tem sido amplamente utilizado em pesquisas e em processos industriais devido à alta homogeneidade que proporciona. No entanto, a temperatura de sinterização é bastante elevada, o que pode impedir a obtenção de fatores importantes como pureza e estequiometria devido à volatilização de componentes da síntese (133, 134, 135).

Chen observou que variações no tempo de homogeneização e temperatura de calcinação podem afetar o tamanho de partículas e a densidade da cerâmica KNN. A Figura 7 mostra que o aumento da temperatura de calcinação leva a um aumento no tamanho das partículas. Além disso, o aumento de 4 para 8 horas de tempo de moagem em moinho de bolas resulta em uma melhoria na homogeneidade do KNN (124).

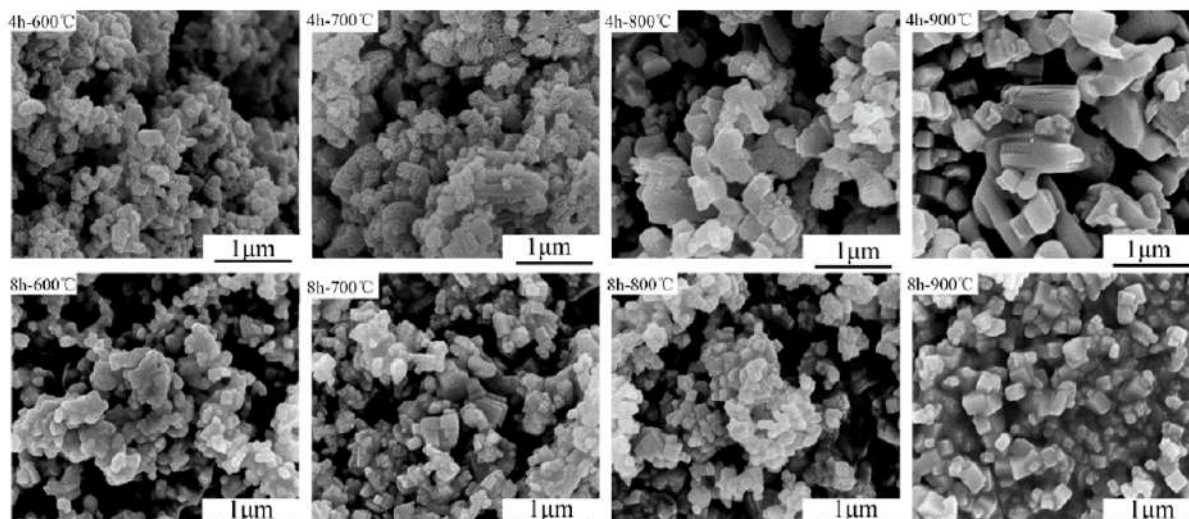


Figura 7 – Micrografia (MEV) de pós de KNN calcinadas a diferentes temperaturas de 600 a 900°C e tempos de moagem em moinho de bola por 4 e 8h, respectivamente.

Fonte: Adaptado Chen et al.(124)

Embora o método convencional de estado sólido seja o mais utilizado para a síntese de KNN, as matérias-primas utilizadas, geralmente carbonatos alcalinos, são higroscópicas e possuem baixa pureza (136, 137, 138). A perda de alcalis é uma questão crítica, ocorrendo

tanto nos estágios iniciais de processamento quanto durante a síntese em estado sólido por volatilização de álcali em alta temperatura (137, 139, 140).

Os desafios relacionados ao processamento são um obstáculo significativo para a exploração generalizada da cerâmica piezoelétrica KNN, sendo a faixa de sinterização estreita próxima à temperatura solidus de 1140°C o principal desafio para a obtenção de KNN de alta densidade em temperaturas mais baixas sem o uso de aditivos (140). Para superar esses desafios, Malic propôs a utilização de pós de sacrifício para controlar a atmosfera de sinterização e impedir a perda de espécies voláteis, uma abordagem viável para promover a densificação e modular a microestrutura (141). Chen, por sua vez, observou que variações no tempo de homogeneização e temperatura de calcinação podem provocar mudanças no tamanho de partículas e densidade da cerâmica KNN (124).

Zhai et al.(142) produziu niobatos de sódio e potássio por reação em estado sólido e sinterizou as pastilhas utilizando sinterização convencional. As amostras de KNN foram analisadas quanto à sua polarização. Foi observado que as amostras de KNN não polarizadas apresentaram pouca precipitação de apatita em sua superfície após serem imersas em SBF por 7 dias, em comparação com as amostras polarizadas positiva e negativamente. A precipitação pode ser visualizada na micrografia de MEV apresentada na Figura 8.

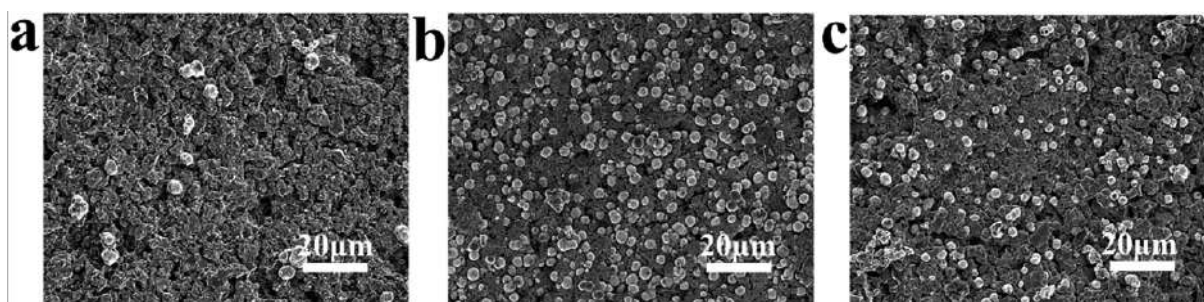


Figura 8 – Deposição de apatita em KNN de diferentes modos polarizados. Micrografias MEV de apatita depositada em (a) KNN não polarizado, (b) KNN polarizado negativamente e (c) KNN polarizado positivamente em SBF por 7 dias.

Fonte: Adaptado Zhai et al.(142)

Em seu estudo, Yao et al.(143) produziu cerâmicas piezoelétricas de niobato de sódio e potássio (KNN) por meio de reação em estado sólido e polarizou as amostras a 0 kV/mm, 0,8 kV/mm, 1,5 kV/mm, 2,0 kV/mm e 2,5 kV/mm. As constantes piezoelétricas médias foram determinadas para cada amostra e utilizadas para designar as cerâmicas como KNN, 20KNN, 40KNN, 60KNN e 80KNN, respectivamente. E o resultado dessas constantes piezoelétricas foram 0,20pC/N, 2,40pC/N, 3,60pC/N, 1,80pC/N e 1 pC/N, respectivamente. O estudo avaliou não apenas os efeitos antibacterianos das amostras, mas também sua biocompatibilidade por meio de testes de proliferação celular. Os resultados indicaram que a habilidade de proliferação celular aumentou proporcionalmente ao aumento

das constantes piezoelétricas, conforme demonstrado na Figura 9.

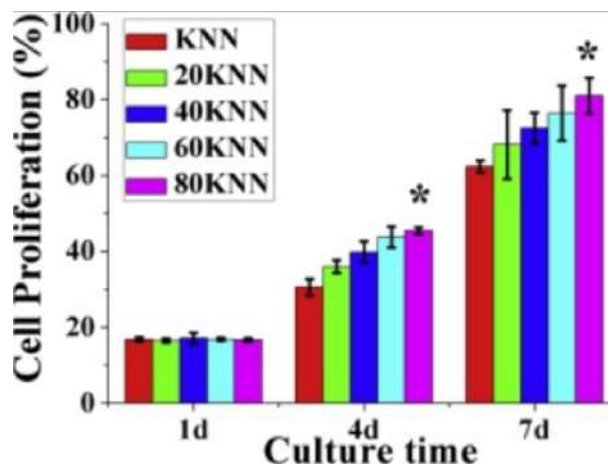


Figura 9 – Proliferação celular (ensaio CCK-8) após cultivo com as amostras de KNN por 1d, 4d e 7d, respectivamente.

Fonte: Adaptado Yao et al.(143)

### 3.6.2 MÉTODO SOL-GEL

Para moldar cristais e melhorar suas propriedades, é essencial escolher o método certo. A síntese por sol-gel é uma técnica que vem ganhando interesse na comunidade científica, pois permite a produção de pós com alta pureza e homogeneidade química, além de baixas temperaturas de processamento.

O processo sol-gel é baseado em uma transição do estado líquido (sol) para o estado sólido (gel), que ocorre por meio do estabelecimento de ligações químicas entre as partículas ou espécies moleculares, formando uma rede tridimensional sólida (144). Existem três tipos principais de síntese por sol-gel: sol-gel coloidal, sol-gel polimérico e sol-gel com resina polimérica (145, 146, 147).

No sol-gel coloidal, partículas são dispersas em um líquido e, por meio de crescimento e agregação, formam géis precipitados. Já no sol-gel polimérico, compostos organometálicos são dissolvidos em um solvente e passam por reações químicas de hidrólise, condensação e polimerização para formar um gel com rede inorgânica contínua. Por fim, no sol-gel com resina polimérica, pode-se utilizar a polimerização "in situ" de monômeros orgânicos ou preparar uma solução viscosa com íons metálicos, polímeros e solvente adequado.

Embora a síntese por sol-gel não seja muito utilizada para produção de KNN, essa rota é simples e eficaz. O interesse nessa técnica começou em meados de 1900, quando Ebelman e Graham estudaram géis de sílica. Nos anos 1950, Roy e colaboradores reconheceram o potencial do sol-gel para produzir novas cerâmicas com composições de óxido que não poderiam ser feitas com métodos tradicionais (148)(149, 150).

Portanto, a síntese por sol-gel é uma técnica promissora para moldar cristais e melhorar suas propriedades internas. A escolha do método adequado é crucial, levando em consideração fatores como alta interdifusão de cátions, baixa temperatura de produção e controle da estequiometria no nível molecular (147).

O estudo realizado por Kumar e colaboradores em 2019 investigou as propriedades estruturais, elétricas e ferroelétricas da cerâmica KNN produzida por síntese sol-gel. O método de síntese foi escolhido devido à sua simplicidade e capacidade de produzir um material final altamente homogêneo. Os pesquisadores descobriram que o excesso de acetatos alcalinos adicionados durante a síntese foi eficaz no controle da volatilização dos íons durante a calcinação. A adição excessiva de íons de metais alcalinos melhorou as propriedades dielétricas e ferroelétricas da cerâmica em até 20%. Esses resultados comprovaram que o excesso de íons teve um efeito positivo no aprimoramento das propriedades do KNN (151).

### 3.7 SINTERIZAÇÃO DE PÓS CERÂMICOS

A sinterização é uma técnica antiga que remonta a milhares de anos atrás, quando as civilizações da Mesopotâmia utilizavam a queima de argilas a céu aberto para fabricar telhas e tijolos. Basicamente, a sinterização é um processo de ativação térmica que transforma pós compactados em um corpo rígido através de eventos de transporte de massa em escala atômica. Esse processo é complexo e depende de vários fatores, como tamanho, forma, distribuição granulométrica, composição química das partículas dos pós, grau de aglomeração, temperatura, tempo, atmosfera, pressão, taxa de aquecimento e resfriamento (152).

A sinterização em estado sólido é considerada termodinamicamente irreversível e é direcionada pela diminuição da energia livre associada à área superficial dos pós. Isso ocorre porque as partículas dos pós possuem uma alta concentração de defeitos estruturais na superfície e, portanto, uma energia superficial maior em relação ao interior da estrutura cristalina (152)(153). A redução da energia livre superficial é expressa pela Equação (3.3), que leva em consideração tanto a densificação quanto o crescimento de grãos. Assim, as modificações estruturais que ocorrem durante a sinterização são resultado da combinação desses efeitos (154)(155). A Figura 10 representa esse processo de redução da energia superficial através da densificação e crescimento de grãos.

$$\Delta(\gamma A) = (\Delta\gamma)A + \gamma(\Delta A) \quad (3.3)$$

O mecanismo de difusão volumétrica contribui com a sinterização por meio da movimentação de vacâncias na estrutura cristalina, o que ajuda a formar pescoços superficiais, sem causar densificação ou contração. Além disso, há o mecanismo de eliminação

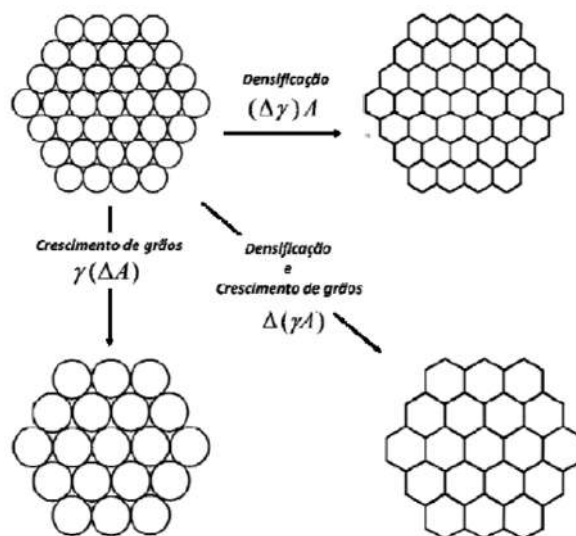


Figura 10 – Representação esquemática dos fenômenos básicos que ocorrem durante o processo de sinterização.

Fonte: Adaptado Shaw(155)

de vacâncias no contorno de grão ou no interior da estrutura cristalina, que promove a densificação e contração das partículas. Os efeitos dos mecanismos de difusão volumétrica e por contorno de grão se sobrepõem, mas a diferença entre eles consiste na energia de ativação em cada processo e na temperatura. Assim, em baixas temperaturas, a energia de ativação é o fator preponderante para ocorrer a difusão, prevalecendo o mecanismo de difusão por contorno de grão. Em temperaturas mais elevadas, há maior mobilidade dos átomos, o que ativa o mecanismo de difusão volumétrica. No entanto, durante a sinterização, o mecanismo de transporte de massa geralmente não é dominante, principalmente para materiais com tamanhos de partículas ou de grãos menores, pois os processos de difusão interfaciais (difusão superficial e por contorno de grão) são mais ativos e tendem a dominar a sinterização (156) (154).

O processo de sinterização é dividido em três estados: inicial, intermediário e final. No estado inicial, ocorre o rearranjo das partículas e a formação dos pescoços (resultante do fluxo de vacâncias), com uma redução significativa da energia superficial (mais de 50%). Nesse estágio, a taxa de contração é mínima (<3%) e não há crescimento do grão. Durante o estágio intermediário, ocorre o arredondamento e alargamento dos poros, com uma significativa densificação (ultrapassando 90% da densidade relativa) e uma perda quase total da porosidade. Além disso, as partículas, agora chamadas de grãos, começam a crescer. O último estágio é caracterizado pelo aparecimento de poros fechados e crescimento excessivo de grão, com pouca ou nenhuma densificação. Portanto, para a obtenção de materiais nanoestruturados, o estágio final de sinterização, que ocorre em altas temperaturas, deve ser evitado. A Figura 11 ilustra a curva de retração linear relativa

e a evolução microestrutural durante o processo de sinterização (156) (154).

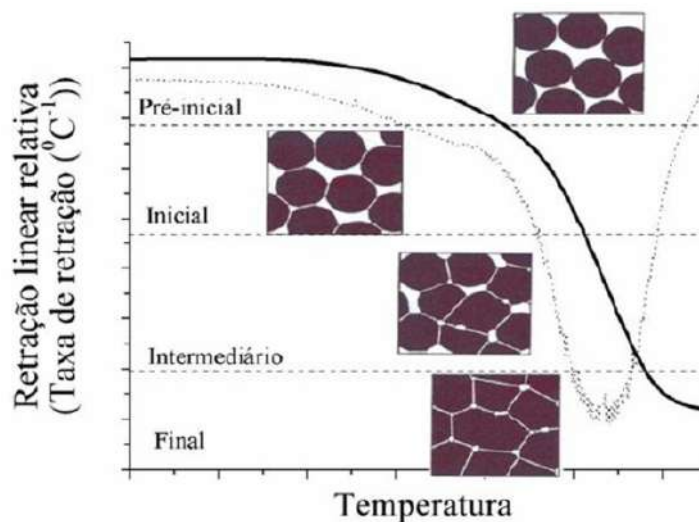


Figura 11 – Curva típica de retração linear e evolução microestrutural durante o processo de sinterização.

Fonte: Adaptado ZABOTTO(157)

A técnica mais comumente utilizada para obtenção de materiais é a sinterização convencional, que consiste na densificação de pós compactos sem a aplicação de pressão externa. O aquecimento do pó compactado, conhecido como corpo "verde", é normalmente realizado em fornos de resistência elétrica com taxas de aquecimento entre 5°C e 8°C por minuto. No entanto, essa técnica requer altas temperaturas e longos tempos para a densificação, resultando no crescimento de grão e exigindo um exaustivo controle nas condições de processamento para manter a homogeneidade composicional quando se trabalha com materiais que contenham elementos voláteis.

A sinterização com atmosfera controlada pode apresentar efeitos variados sobre a densificação e o desenvolvimento microestrutural, podendo ser benéfica e essencial em alguns casos ou até mesmo prejudicial em outros. Portanto, para melhorar o transporte de massa e tornar a consolidação mais eficaz a temperaturas mais baixas, devem ser utilizados métodos de sinterização alternativos.

Existem muitos estudos relacionados à sinterização convencional de materiais à base de KNN. O mecanismo de sinterização do KNN é diferente de outros sistemas cerâmicos típicos, como o  $Al_2O_3$ . No KNN, o crescimento de grão prevalece na fase inicial de sinterização devido à baixa energia de ativação (aproximadamente 50-60 kJ/mol) da difusão superficial, que promove o crescimento de grão do NN já no estágio inicial de sinterização. Isso resulta em densificação no estágio intermediário e um crescimento de grão pronunciado no estágio final, semelhante ao  $NaNbO_3$  (NN). No entanto, o engrossamento do grão reduz significativamente a força motriz para a densificação. (158), (159), (160), (24), (161).

Existem diversos métodos alternativos de sinterização que podem ser utilizados para controlar a microestrutura dos materiais. Alguns deles incluem a sinterização rápida, também conhecida como "fast sintering"(162)(163), e a sinterização em duas etapas, denominada "Two-Step Sintering" (TSS)(164)(165). Ambas as técnicas apresentam altas taxas de sinterização durante o aquecimento, permitindo uma rápida passagem por mecanismos de transporte superficial não densificantes. No caso da técnica de sinterização com dois patamares, o objetivo é obter altas densidades durante o primeiro patamar (acima de 70%), para depois resfriar a amostra a uma temperatura menor e inibir o crescimento de grãos, enquanto a densificação é alcançada.

Outro método comumente utilizado é a sinterização assistida por pressão. Nesse caso, a pressão pode ser aplicada de diferentes maneiras, como uniaxialmente, sobre o pó em um molde (prensa a quente), por "forging", que é semelhante à prensagem uniaxial, mas não limita a amostra a um molde, ou por prensagem a quente isostática, onde a pressão é aplicada isostaticamente por meio de um gás. A principal vantagem dessa técnica em relação à sinterização convencional é o aumento da taxa relativa de densificação em relação à taxa de crescimento de grão, possibilitando a obtenção de amostras com altas densidades e menores tamanhos de grão. Isso resulta na utilização de uma menor temperatura de sinterização e/ou um menor tempo de sinterização. Assim, a sinterização assistida por pressão aumenta significativamente a contribuição dos mecanismos de transporte volumétrico e densificantes, tornando menos importantes os mecanismos não densificantes (166)(160).

Outros métodos de sinterização não convencionais incluem a técnica de sinterização "spark plasma sintering" (SPS), que utiliza corrente elétrica e campo eletromagnético, e a sinterização por microondas. Durante o aquecimento por microondas, o calor gerado internamente surge a partir da interação das microondas com os átomos, íons e moléculas do material, gerando altas taxas de aquecimento e aumento significativo da densificação. No entanto, a densificação por microondas pode ser complicada devido à forma do corpo cerâmico e às frequências de microondas, que podem resultar em gradientes de temperatura e dificultar o aquecimento uniforme do material. Todos esses métodos alternativos de sinterização apresentam diferentes vantagens e desafios, e devem ser cuidadosamente selecionados para atingir os objetivos desejados (166)(160)(167).

### 3.7.1 "SPARK PLASMA SINTERING" (SPS)

Recentemente, a sinterização por plasma de faísca, também conhecida como Spark Plasma Sintering (SPS), tem se tornado cada vez mais popular em relação à sinterização convencional devido à rápida consolidação de pós, produzindo cerâmicas significativamente mais densas e melhoradas, com uso de temperaturas de processamento muito mais baixas (168, 169). Uma das formas de ativar esse processo de sinterização é através do uso de cor-

rente elétrica, onde uma alta corrente é aplicada sobre um molde e a amostra, promovendo altas taxas de aquecimento juntamente com a aplicação de pressão simultaneamente. O SPS apresenta outra característica importante, que é a velocidade de sinterização super alta. Com o uso de SPS, as amostras geralmente podem ser sinterizadas em poucos minutos. A Figura 12 apresenta uma comparação entre o processo de sinterização de uma amostra de zircônia obtida por SPS e por sinterização convencional. Além disso, a obtenção de altas densidades e menores tamanhos de grão tem um efeito direto sobre as propriedades dos materiais sinterizados (170, 23, 19).

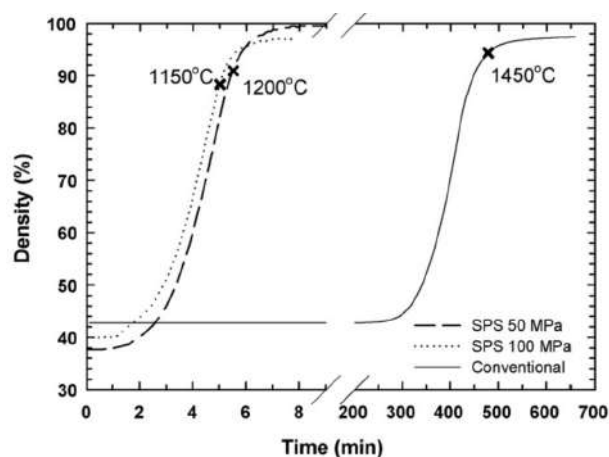


Figura 12 – Curva de densificação de amostras de zircônia obtidas por sinterização convencional e SPS.

Fonte: Adaptado Dahl et al.(170)

Atualmente, existem apenas três aparelhos no Brasil que realizam a sinterização por SPS. O pioneiro dessa técnica está localizado no laboratório de física da Universidade de São Carlos (UFSCAR). Outros dois aparelhos são encontrados, um no laboratório de mecânica da Universidade de São Paulo (USP) e outro no laboratório de materiais cerâmicos da Universidade Estadual Norte Fluminense (UENF). No entanto, esses aparelhos são caros e exigem uma técnica de preparação delicada da amostra no molde, que normalmente é feito de grafite. Para evitar que a amostra em pó se aglomere e seja perdida, o molde de grafite é revestido com folhas de grafite. Após a sinterização, é necessário remover essas folhas e realizar um processo de encruamento no material para devolver os átomos de oxigênio à amostra e garantir a remoção completa do grafite.

O processo de sinterização por SPS é considerado um processo resistivo, pois tanto o molde quanto a amostra aquecem diretamente por efeito Joule devido à passagem de corrente elétrica. Quando a corrente elétrica flui por um sólido com condutividade finita, a energia elétrica é convertida em calor por meio das perdas resistivas do material. O calor é gerado por meio de colisões, onde os elétrons livres transferem energia para os átomos do material, provocando a vibração mais intensa dos átomos e, conseqüentemente, o aumento



da sua temperatura e a liberação de calor. Portanto, a temperatura e a corrente são parâmetros dependentes. Estudos indicam que a aplicação de correntes durante o processo de sinterização convencional reduz a temperatura de sinterização e inibe o crescimento de grãos. No entanto, a falta de evidências comprobatórias gera discussões nessa área, com opiniões divergentes sobre a interferência da utilização de corrente na sinterização (171) (172) (173).

Durante a sinterização, altas taxas de aquecimento favorecem a densificação em detrimento de mecanismos não densificantes, como a difusão superficial. Isso pode ser atribuído à predominância de mecanismos densificantes, como a difusão por contorno de grão e a difusão volumétrica (174). O aumento da taxa de aquecimento é benéfico para materiais condutivos e não condutivos, uma vez que acelera a sinterização e pode influenciar o crescimento de grão (175, 176, 177). Em particular, a sinterização por SPS é auxiliada pelo campo elétrico gerado pelo pulso de corrente DC, que ativa tanto a difusão quanto a migração por contorno de grão, resultando em densificação e crescimento de grão. No entanto, altas taxas de aquecimento permitem a sinterização em temperaturas mais baixas e/ou em menos tempo, inibindo a migração por contorno de grão, que é ativada termicamente (176, 177, 175).

A aplicação de pressão durante a sinterização é um fator importante para aumentar o grau de densificação das amostras, o que pode ser alcançado em temperaturas mais baixas. Isso se deve ao maior empacotamento das partículas e à redução dos poros (175). Estudos com amostras de  $Al_2O_3$  e zircônia demonstraram que a aplicação de pressão pode reduzir a temperatura de sinterização necessária para alcançar a densificação completa, inibindo o crescimento de grão (175). Porém, é importante observar que altas temperaturas associadas a pressões podem favorecer o crescimento do grão por mecanismos de transporte superficiais (177, 175).

Morshed et al (178) ao sinterizar amostras de niobato de sódio e potássio por SPS conseguiu obter amostras bem densificadas com uma temperatura bem abaixo do que normalmente é encontrado na literatura, a  $900^\circ C$ . Ele conseguiu obter por sinterização convencional sem pressão uma densificação de 91% e por SPS um valor de 99%. Com o aumento da densificação houve propriedades piezoelétricas aumentadas, onde o coeficiente piezoelétrico observado ( $D_{33}$ ) saiu de 71pC/N em sinterização convencional para 94pC/N em sinterização por SPS, sendo esses valores significativos para os dois tipos de sinterização.

Um método derivado do SPS é o Spark Plasma Texturing (SPT), que pode ser definido como um processo de SPS sem arestas e foi relatado pela primeira vez por Jacques Noudem (179). No SPT, a amostra é pré-moldada para ter resistência mecânica suficiente para ser manuseada e, em seguida, colocada em uma matriz maior no aparelho SPS, resultando em sinterização sem arestas durante o ciclo SPS (Figura 13a). Noudem et al. (179) relataram grãos em forma de plaqueta para  $Ca_3Co_4O_9$  preparadas por SPT com

orientação preferencial perpendicular à direção de carregamento, enquanto as cerâmicas convencionalmente sinterizadas foram caracterizadas por grãos arredondados. Uma melhoria notável da densidade de 60% (para sinterização convencional) para cerca de 98% (para SPT) também foi observada. Como resultado da engenharia de microestrutura, a cerâmica SPT  $Ca_3Co_4O_9$  apresentou a menor resistividade e o maior fator de potência termoelétrica, sendo 30% e 800% maior que suas contrapartes SPS e sinterização convencional, respectivamente (179). A microestrutura do SPT  $Ca_3A$  cerâmica  $Co_4O_9$  é semelhante à obtida por prensagem a quente, mas com tempos de sinterização significativamente mais curtos.

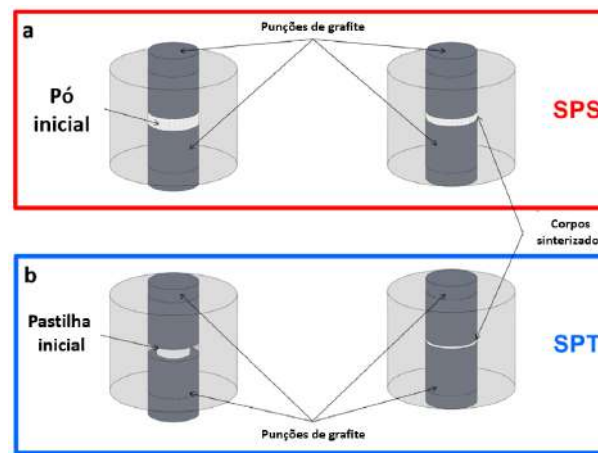


Figura 13 – Representação esquemática do processo de sinterização por SPS e SPT.

Fonte: Adaptado Pinho et al.(180)

Pinho et al.(180) produziram cerâmicas de KNN utilizando o processo de sinterização SPT, um método derivado da técnica SPS, e obtiveram valores notáveis de densificação e coeficiente de piezoelectricidade ( $d_{33}$ ) de 99,8% e 108 pC/N, respectivamente. Em comparação, amostras de KNN produzidas por SPS apresentaram densidade relativa de 96% e coeficiente piezoelétrico de 95 pC/N. Tanto o SPT quanto o forjamento a quente promovem a quebra dos pescoços, rearranjo das partículas e destruição dos aglomerados, o que melhora a densidade e limita o crescimento do tamanho de grão. Esse rearranjo dinâmico das partículas durante a sinterização, combinado com um tamanho de grão pequeno, também afeta a criação e distribuição dos defeitos pontuais dentro do KNN, resultando em uma distribuição de defeitos bastante homogênea.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

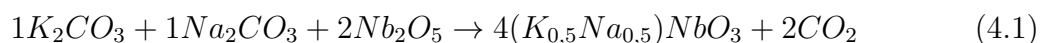
Este capítulo descreve os materiais utilizados, os métodos para obter as amostras e os equipamentos utilizados para caracterizar os materiais. É importante ressaltar que o planejamento inicial considerou apenas a síntese pelo método sol-gel, mas posteriormente, tanto sol-gel como reação em estado sólido (RS) foram realizadas. Os reagentes utilizados estão listados na Tabela 5 abaixo.

Tabela 5 – Reagentes utilizados na síntese do KNN.

REAGENTES	PUREZA (%)	FABRICANTE
$Na_2CO_3$	99,8	Êxodo científica
$K_2CO_3$	99,0	Êxodo científica
$Nb_2O_5$	99,5	CBMM
Ácido cítrico $C_6H_8O_7.H_2O$	99,5	Êxodo científica
Amônia	28,0	Êxodo científica
Álcool polivinílico (PVA)	–	Vetec

#### 4.1.1 SÍNTESE DE KNN POR REAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO (RS)

As amostras de KNN estudadas nesta tese foram preparadas utilizando o método de reação em estado sólido, que se caracteriza por permitir a síntese do material desejado mantendo sempre os precursores na fase sólida, por meio do controle adequado de temperatura e pressão. Este método é um dos mais empregados para síntese de materiais cerâmicos policristalinos, devido à sua facilidade de implementação, viabilidade para aplicação em larga escala e baixo custo em comparação com outras técnicas de obtenção de materiais cerâmicos. A síntese de KNN por reação em estado sólido (RS) seguiu o método proposto por Chen em 2017 (124), em que os pós de carbonato de sódio ( $Na_2CO_3$ ) e de potássio ( $K_2CO_3$ ) são misturados com os pós de pentóxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ), de acordo com a equação balanceada a seguir:



A partir do cálculo estequiométrico de balanceamento, a quantidade de material utilizada tanto para a síntese por sol-gel quanto para reação em estado sólido é a mesma. A Tabela 6 abaixo estão dispostos os valores calculados para a obtenção de 10g do composto final de KNN.

Tabela 6 – Quantidade em grama dos compostos para obtenção de 10g de KNN.

REAGENTES	QUANTIDADE (g)
$Na_2CO_3$	1.54
$K_2CO_3$	2.01
$Nb_2O_5$	7,735
Ácido cítrico ( $C_6H_8O_7.H_2O$ )	44.73
Amônia	80

Para produzir as composições mencionadas acima, a quantidade de cada reagente necessária foi determinada levando em consideração as proporções estequiométricas dadas pela Equação 4.1. Foram utilizados precursores de alta pureza, conforme apresentado nas Tabelas 5, que foram colocados em uma estufa de secagem a  $180^\circ\text{C}$  por 5 horas para eliminar a umidade. Em seguida, as massas de cada reagente previamente calculadas foram aferidas utilizando uma balança de precisão. O esquema detalhado do processo de síntese por RS é apresentado no fluxograma da Figura 14.

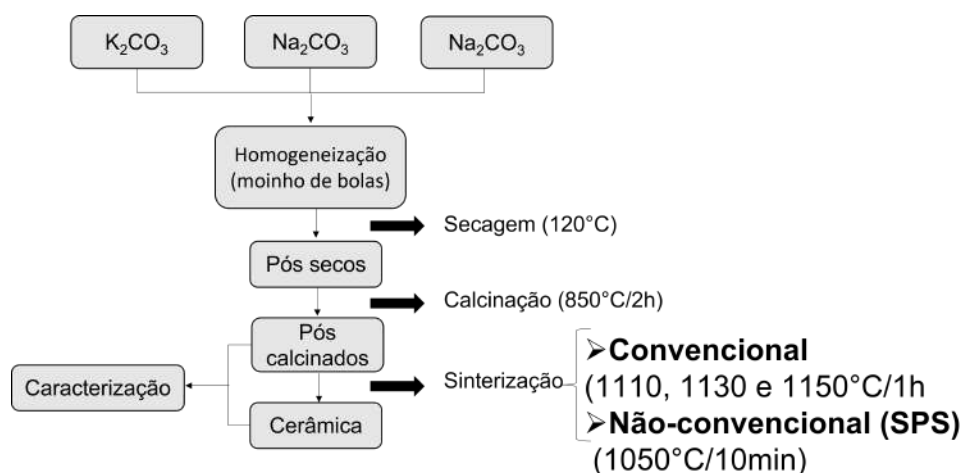


Figura 14 – Fluxograma da síntese do KNN pelo método RS.

Os precursores, após serem secos e pesados, foram misturados em um moinho de bolas por 2h em um frasco de polipropileno contendo álcool isopropílico e esferas de zircônia, que agem como peças de moagem. A escolha do líquido levou em conta a estabilidade química dos reagentes, optando-se pelo mais inerte possível. Após a mistura, a água deionizada foi removida em estufa de secagem. Essa etapa foi fundamental para garantir a homogeneização da mistura de precursores, processo necessário para avançar para a próxima etapa.

É nesta fase que ocorre a reação química entre os reagentes previamente misturados e a formação da fase desejada, realizada por meio de um tratamento térmico adequado. Dependendo do caso, mais de uma etapa de calcinação pode ser necessária para obter a fase majoritária na amostra. No presente estudo, a mistura de reagentes foi aquecida a  $850^\circ\text{C}$  por 3h, sem necessidade de mais de uma etapa de calcinação. Os pós calcinados

foram prensados em pastilhas com cerca de 0,5g e 10mm de diâmetro, que foram finalmente sinterizadas por método convencional e por SPS. A descrição detalhada dos processos de sinterização será apresentada nos próximos tópicos.

#### 4.1.2 SÍNTESE DE KNN POR SOL-GEL

As amostras de KNN estudadas nesta tese foram preparadas pelo autor, por meio do método sol-gel. Essa é uma técnica que proporciona grandes níveis de homogeneidade e controle da volatilidade dos reagentes. A síntese de KNN por sol-gel segue o método proposto por Jigong (2010) que se chama método híbrido de sol-gel e atomização ultrassônica(181). Mas, por problemas com o jato atomizador, só será utilizada a síntese pelo método sol-gel. O esquema detalhado do processo é apresentado no fluxograma a seguir (Figura 15).

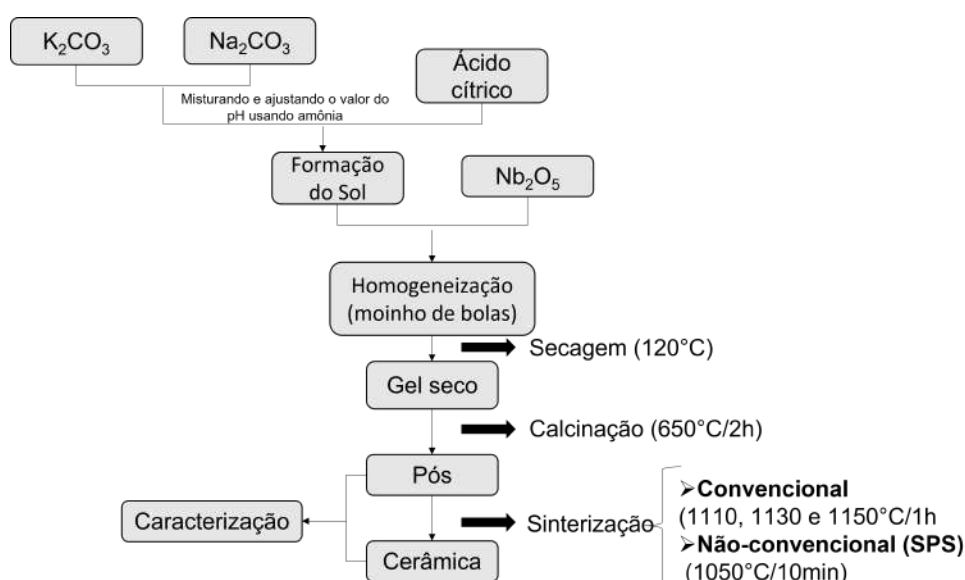


Figura 15 – Fluxograma da síntese do KNN pelo método sol-gel.

Os carbonatos de sódio ( $Na_2CO_3$ ) e potássio ( $K_2CO_3$ ) foram pesados em uma balança de precisão e dissolvidos em água deionizada, agitados por 20 minutos. O ácido cítrico (na proporção molar de 2 para o conteúdo total de cátions) foi dissolvido em água deionizada em um béquer e adicionado à solução de carbonatos. Em seguida, pequenas quantidades de solução de amônia foram adicionadas para ajustar o pH e formar o sol. O  $Nb_2O_5$  foi adicionado ao sol, e a mistura foi agitada por 1 hora.

A mistura foi então moída em um moinho de bolas, contendo água deionizada e esferas de zircônia, durante 8 horas. O líquido escolhido para a mistura foi o mais inerte possível, levando em conta a estabilidade química dos reagentes neste meio. Após a mistura, a água deionizada foi eliminada em uma estufa de secagem a 120°C por 48 horas, resultando no xerogel. O objetivo desta etapa foi a obtenção de uma mistura homogênea dos precursores para a próxima etapa.

O xerogel foi calcinado a 650°C por 2 horas para obter os pós. Os pós calcinados foram prensados em pastilhas de aproximadamente 0,5g e 10mm de diâmetro, utilizando álcool poliacetato de vinila (PVA) como ligante. As pastilhas foram sinterizadas por método convencional e por SPS. A descrição detalhada dos processos de sinterização será realizada no próximo tópico.

### 4.1.3 SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL

A sinterização convencional das amostras foi realizada em um forno FCYEVEVER - Tecnologia Eletrônica, com controlador modelo FE50RPN, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min até alcançar as quatro temperaturas de sinterização estipuladas: 1050°C, 1110°C, 1130°C e 1150°C, cada uma com uma permanência de 1 hora. Para melhorar a densificação das amostras no forno convencional, diferentes taxas de aquecimento (3, 5 e 10°C/min) e diferentes tempos de patamar (30 minutos e 1 hora) foram testados. Essas variações foram realizadas com o objetivo de alcançar o valor ideal de densificação das amostras.

### 4.1.4 SINTERIZAÇÃO NÃO-CONVENCIONAL (SPS)

A técnica de sinterização “Spark Plasma Sintering” consiste na passagem de pulsos elétricos de corrente DC para o aquecimento da amostra a ser sinterizada. Neste trabalho o equipamento de SPS utilizado (Figura16) é o da marca japonesa DR.SINTER.LAB- Spark plasma sintering system (modelo SPS-1020), no Laboratório de Fenômeno de Superfícies da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), Departamento de Engenharia Mecatrônica e de Sistemas Mecânicos. Este equipamento consiste em:

- Um dispositivo de pressão uniaxial, no qual os pistões também servem de eletrodo para a passagem da corrente DC, e sistema de refrigeração;
- Uma câmara de sinterização que deve ser evacuada, onde o sistema de vácuo consiste em uma bomba de baixo vácuo com valores em torno de 10 Pa;
- Um gerador de pulsos de corrente DC;
- Um sistema de controle da posição, pressão e temperatura e;
- Um dilatômetro acoplado.

O processo de sinterização por SPS pode ser automatizado ou realizado manualmente, com o uso de sistemas de controle. Durante o processo, informações como temperatura, tensão, corrente, retração linear, pressão e vácuo são monitoradas em tempo real. Dessa forma, é possível acompanhar a densificação do material através da medição da retração da amostra.



Figura 16 – Fluxograma do forno de "spark plasma sintering" (SPS).

Para o experimento, foram pesados cerca de 3 a 6g de pós calcinados obtidos tanto por sol-gel quanto por RS para cada pastilha. O pó foi colocado diretamente em um molde cilíndrico de grafite com 20 mm de diâmetro interno, que apresenta excelente resistência mecânica em altas temperaturas, além de alta condutividade térmica e elétrica. Para evitar o contato entre a amostra e o molde e melhorar o contato elétrico durante o processo, folhas de grafite foram utilizadas nas paredes internas do molde e na superfície dos pistões. A Figura 17 abaixo ilustra o esquema da sinterização por SPS e a disposição das amostras.

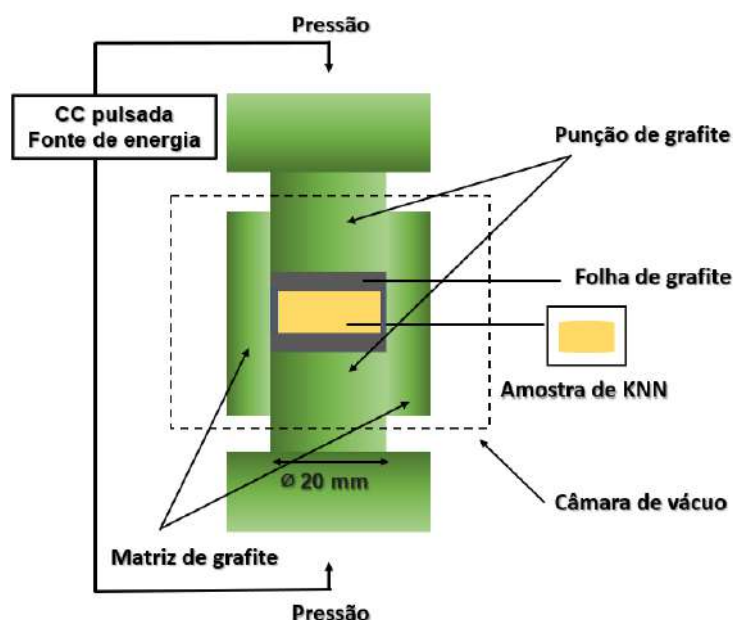


Figura 17 – Representação esquemática de sinterização por SPS.

O molde com o pó foi colocado na câmara de sinterização, que foi evacuada e recebeu uma pressão inicial para promover um rearranjo das partículas e melhor compactação "a verde". Para sinterizações abaixo de 300°C, não é necessário vácuo, mas acima desta temperatura é essencial para garantir a integridade do molde de grafite, sendo recomendado

o uso de gás argônio acima de 1700°C. Como os testes foram realizados entre 300°C e 1700°C, a câmara de sinterização foi evacuada sem o uso de gás argônio. As sinterizações foram realizadas com uma pressão inicial de 65MPa e vácuo de 10Pa, em uma taxa de 100°C/min até a temperatura de 1050°C, com um patamar de 10 minutos. As condições de processamento utilizadas e o ciclo térmico realizado estão apresentados na Figura 18 e na Tabela 7, respectivamente. O resultado foi a obtenção de corpos de prova sinterizados no formato de disco.

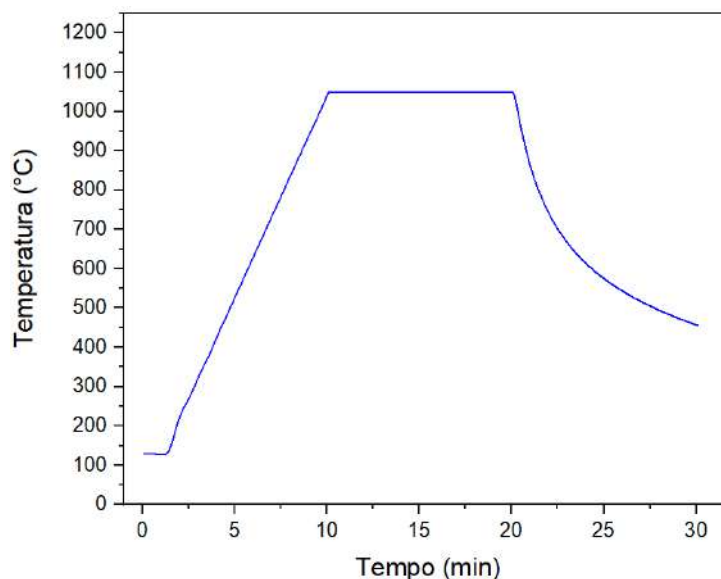


Figura 18 – Ciclo térmico realizado por SPS.

Tabela 7 – Condições de processamento do SPS

Pressão (MPa)	Temperatura de sinterização (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Diâmetro das matrizes (mm)
65	1050	100	10 / 20

Após a sinterização das amostras por SPS, foi necessário lixá-las para remover a camada de grafite impregnada nas paredes. Além disso, devido ao uso de corrente elétrica e vácuo durante o processo, as amostras foram reduzidas e exigiram tratamentos térmicos em atmosfera de oxigênio para aumentar sua resistividade. Os tratamentos térmicos foram realizados a temperaturas entre 850°C e 950°C, com duração de 5 a 24 horas.

## 4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 4.2.1 ANÁLISE TÉRMICA (TG/DTG/DTA/DSC)

Análise Térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância é monitorada em função do tempo ou



temperatura. Para tal a amostra é submetida a uma variação controlada da temperatura em uma atmosfera específica. Na termogravimetria (TG) a amostra é colocada em uma termobalança ou em um analisador termogravimétrico e sua massa é medida enquanto a temperatura é variada sob uma taxa predeterminada. Os resultados da TG podem ser influenciados pela atmosfera utilizada, pela vaporização e decomposição de material. Além da TGA, pode-se obter resultados da sua derivada (DTG). Essas duas análises devem ser estudadas juntas a fim de serem complementares. A utilização da DTG auxilia a identificação de quantas etapas e a que temperaturas ocorreu o processo de decomposição térmica do material.

A Análise Térmica Diferencial é uma técnica que utiliza um material termicamente inerte como referência que, junto com a amostra a ser analisada, é submetido à variação controlada de temperatura. Com isso, pode-se medir a diferença na variação de temperatura da amostra em comparação ao material inerte. Nesta técnica, são obtidas informações sobre processos físicos e químicos da matéria que envolvam variações de temperatura. A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é semelhante à DTA. A principal diferença entre ambas é a propriedade física aferida. Nesta análise, obtêm-se informações sobre entalpia da amostra em relação ao referencial inerte. Seus resultados podem indicar diversas alterações estruturais na amostra como: transição vítrea, cristalização, fusão, oxidação e decomposição.

Para verificar a perda de massa do pó como obtido, a amostra foi analisada por TGA,DTG, DTA e DSC no laboratório de análises térmicas do IPqM (equipamento: SDT Q600 - TG-DSC, TA Instruments e Perkin Elmer - TG-ATD) a uma taxa de 10°C/min até a temperatura de 1000°C ao ar. Os parâmetros utilizados foram: atmosfera de nitrogênio; taxa de aquecimento de 10°C/min; faixa de temperatura de 10°C até 1000°C; massa da amostra 1,481mg.

## 4.2.2 DILATOMETRIA

Para auxiliar tanto na identificação das diferentes faixas de temperatura em que os estágios de sinterização acontecem durante o aquecimento, quanto na determinação da temperatura de sinterização das amostras de KNN, sintetizados por sol-gel e por reação em estado sólido (RS). O sistema é constituído por um forno com capacidade de atingir 1400°C e uma unidade responsável pelo controle da potência e envio dos dados coletados a um microcomputador. A técnica baseia-se na medição das variações ocorridas nas dimensões longitudinais de uma amostra em função da temperatura.

Para isso, a amostra fica presa a uma vareta ligada a um transdutor eletromecânico que gera um sinal elétrico quando a amostra se contrai ou expande. A Figura 11, apresentada na seção “Sinterização de pós cerâmicos”, é uma curva típica de retração linear em função da temperatura.

Os ensaios de dilatométrica foram realizados utilizando a análise da retração linear relativa em função da temperatura, com taxa de aquecimento de 10°C/min, até temperaturas próximas de 1160°C em atmosfera de ar. Os ensaios de dilatométrica foram realizados utilizando-se um dilatômetro horizontal da marca NETZSCH, modelo DIL 402 PC, do Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV), da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF). As medidas de dilatométrica foram feitas a partir de discos cerâmicos, conformadas por prensagem uniaxial a 60MPa com 10mm de diâmetro. Esta geometria garante que a inércia térmica sobre a amostra seja mínima (182).

### 4.2.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) fornece informações a respeito da disposição dos átomos no material. A investigação das fases presentes nos pós e nas pastilhas, o grau de cristalinidade e os parâmetros de rede da mesma foram realizadas no Laboratório de Difração de raios X do IME, em um difratômetro de modelo X'PERT PRO MRD do fabricante PANalytical operando com fonte de cobalto  $\text{CoK}\alpha$  ( $\lambda=1,789 \text{ \AA}$ ), corrente de 30 mA e voltagem de 40 kV, varredura de 10 a 80°  $2\theta$  e um passo de coleta de 0,02 segundos. Os programas utilizados para analisar qualitativa e quantitativamente as amostras foram o HighScore Plus e o Fullprof, respectivamente.

#### 4.2.3.1 REFINAMENTO PELO MÉTODO DE RIETVELD

O objetivo principal do Método de Rietveld é o refinamento das estruturas cristalinas com os dados da difração de pó por meio de modelos teóricos usando o método dos mínimos quadrados. O método desenvolvido por Hugo Rietveld ajusta todo difratograma experimental, permite o refinamento dos parâmetros cristalográficos das fases e determina quantitativamente as fases presentes do material estudado. O padrão calculado é obtido pela introdução dos dados cristalográficos (grupo espacial, parâmetros de rede, posições atômicas, entre outras) e ajustado ao padrão observado no difratograma, fornecendo os parâmetros estruturais da amostra e parâmetros do perfil da difração. O objetivo é a quantificação das fases cristalinas através de um difratograma com boa qualidade (183). As etapas de refinamento possuem indicadores numéricos Goodness of Fit (GOF) =  $\text{Chi}^2 = [R_{wp}/R_{expected}]^2$ , confirma a qualidade da análise. A análise quantitativa de fases foi realizada utilizando o programa Fullprof. Obtiveram-se as percentagens de fases cristalinas dos pós e pastilhas de KNN.

### 4.2.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização de materiais que permite analisar as ligações moleculares e atômicas, sendo possível investigar as ligações Metal-Oxigênio, a partir do espalhamento inelástico da luz visível por moléculas. Como resultado

deste fenômeno físico, observa-se uma modificação entre as frequências da luz espalhada e incidente, permitindo assim, identificar as estruturas moleculares por meio de seus modos vibracionais.

Os espectros Raman foram obtidos em geometria de retroespalhamento à temperatura ambiente usando um espectrômetro Raman equipado com um espectrômetro Andor Shamrock com um detector iDus Charge-Coupled Device (CCD), um laser de 488nm ( $\approx 2,54\text{eV}$ ) e um sistema óptico. As análises foram realizadas no laboratório de interfaces do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). Todas as medições foram obtidas usando diâmetro do ponto do laser melhor que  $1\mu\text{m}$  e potência de  $120\mu\text{W}$ . O alargamento espectral do espectrômetro para esta configuração foi determinado usando um pico de wafer de silício em  $520\text{cm}^{-1}$  ajustado usando uma forma de linha gaussiana com uma largura total a meio máximo (FWHM) de  $7\text{cm}^{-1}$ . O tempo de medida para cada amostra foi de 15 minutos, aproximadamente.

#### 4.2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A morfologia dos pós calcinados e sinterizados foram investigadas pelo microscópio eletrônico de varredura modelo QUANTA 250 FEG da fabricante FEI, instalado no laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto Militar de Engenharia (IME) para análise das microestruturas via SE e BSE, bem como, realização de análise semiquantitativa de composição química via espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Nestas análises foram utilizados detectores de elétrons secundários – SE (marca SE Detector R580 do fabricante FEI), retroespalhados – BSE (modelo 6 Channel BSD Amplifier MK 3.1 do fabricante FEI) e EDS (modelo XFlash Detector 5030 do fabricante Bruker) associados ao software de controle Espirit 1.9. As condições de análises (tensão, spot size, distância de trabalho etc.) foram otimizadas para as caracterizações realizadas com cada um dos detectores citados. As amostras serão recobertas com ouro, depositado por um metalizador LEICA modelo EM ACE600 sob corrente de  $50\text{mA}$  durante 2 minutos.

#### 4.2.6 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDS)

A espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) é uma técnica de caracterização utilizada para análise elementar e determinação de composição química de uma amostra. É uma técnica derivada da espectroscopia por fluorescência de raios X, baseada na investigação dos elementos químicos por intermédio das interações entre radiação eletromagnética e matéria, através de raios X emitidos pela superfície da amostra como resposta a incidência de elétrons. As caracterizações são feitas através dos raios x específicos de cada elemento, sendo, portanto identificados. A análise por EDS foi realizada com o auxílio do MEV, utilizando um espectrômetro de energia dispersiva de raios X modelo XFlash Detector 5030 do fabricante Bruker.

### 4.2.7 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS

Os pós de KNN, após moagem, foram analisados por meio de um aparelho Malvern instruments, modelo Mastersizes 2000, que utiliza o princípio da sedimentação de Stokes [78]. As medidas foram realizadas após agitação em ultra-som de alta potência a partir de uma mistura aquosa contendo 2 gotas de DREW para cada 10mg de pó do material analisado. Desta análise é possível obter o percentual acumulado do volume das partículas em função do diâmetro médio equivalente. Através da curva de distribuição do tamanho médio de partículas, o valor médio do diâmetro das partículas com o respectivo valor de dispersão pode ser determinado considerando que a distribuição das partículas segue a distribuição estatística do tipo log-normal (184):

$$\gamma = \gamma_0 + \frac{A}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\omega_x} e^{-\frac{\ln \frac{x}{x_c}}{2\omega^2}} \quad (4.2)$$

com A sendo um fator de amplitude, a largura do pico (dispersão) e, o ponto central do pico, ou seja, o ponto de máximo. A partir da Equação 4.3, o cálculo do valor esperado de x, que neste caso representa o diâmetro médio das partículas é dado por:

$$E(x) = x_c e^{\frac{\omega^2}{2}} \quad (4.3)$$

Além das medidas serem analisadas por meio do aparelho, também é possível obter o tamanho médio de partículas através das micrografias eletrônicas de varredura. Essas medidas foram realizadas tendo em vista que as amostras geradas por síntese sol-gel são nano e se aglomeram facilmente, gerando erros nas medidas do aparelho. Os tamanhos de partículas e grãos foram medidos também pelas imagens feitas em MEV através do programa IMAGEJ. O processo é realizado tarando a régua de acordo com a medição acoplada a cada imagem gerada pelo MEV. Após isso, são tiradas em média 200 medidas de grãos e os valores gerados são convertidos em gráficos, utilizando a mesma distribuição estatística do tipo log-normal citada acima pelas Equação 4.2 e 4.3.

### 4.2.8 ANÁLISE DA DENSIDADE

Os valores de densidade das amostras sinterizadas foram obtidos através do método de Arquimedes. Altos valores de densidade estão diretamente relacionados à qualidade do processamento cerâmico, de modo que baixos valores de densidade são geralmente atribuídos à presença de poros, que podem causar perdas dielétricas e redução na condutividade das amostras, entre outras coisas (185). A medida consiste na pesagem da amostra a seco e sob imersão em um fluido, baseado no princípio de Arquimedes, seguindo a norma ABNT NBR 16661:2017. A densidade aparente ( $\rho_A$ ) da amostra é determinada através da EQ. 4.4:

$$\rho_A(\%) = \frac{M_s \cdot \rho_F}{M_u - M_i} \quad (4.4)$$

onde  $M_s$  é a massa seca,  $M_u$  massa úmida,  $M_i$  massa imersa e  $\rho_F$  é a densidade do fluido (neste caso, água destilada à temperatura ambiente, cuja massa específica adotada foi de  $1g/cm^3$ ). E a densidade relativa também foi calculada através da Equação 4.5:

$$\rho_R(\%) = \frac{\rho_A}{\rho_T} \cdot 100 \quad (4.5)$$

onde  $\rho_R$  é a densidade relativa,  $\rho_A$  é a densidade aparente calculada na Equação 4.4 e  $\rho_T$  é a densidade teórica ( $4,51g/cm^3$ ). As medidas foram feitas utilizando-se um “kit” para medidas de densidade acoplado a uma balança, com precisão de três casas decimais, da marca Sartorius, modelo BP 210D. Quanto à densidade relativa, a mesma foi obtida pela razão entre densidade aparente (aferida experimentalmente) e a densidade teórica obtida através dos parâmetros de rede calculados por difração de raios-X. Vale ressaltar que não foi considerada a presença de fases espúrias durante os cálculos de densidade, devido a não exatidão referente à porcentagem das mesmas.

#### 4.2.9 POLARIZAÇÃO DAS PASTILHAS DE KNN

Visando identificar, apenas de forma qualitativa, resposta piezoelétrica nas pastilhas de KNN, realizou-se inicialmente polarização nas pastilhas, usando uma fonte de alta tensão (CC Modutek corp. - San Jose, Ca.) sob temperatura de  $100^\circ\text{C}$ , por 15 minutos. Aplicou-se um campo elétrico CC (sigla CC de corrente contínua) de  $1\text{kV/mm}$  nas amostras imersas em óleo de silicone. Após 15 minutos, resfriou-se as amostras à temperatura ambiente ainda sob a ação do campo elétrico, com a finalidade de evitar (ou minimizar) a despolarização das pastilhas de KNN a partir da remoção do campo elétrico aplicado. A fim de viabilizar o processo de polarização, todas as amostras foram previamente recobertas com um filme de metal (tinta de prata) apenas nas superfícies paralelas das amostras, tornando-as condutoras do campo elétrico aplicado.

Os cálculos do campo elétrico aplicado em cada amostra de KNN foram realizados em conformidade com a Equação 4.6:

$$E = \frac{V}{l} \quad (4.6)$$

sendo: E, o campo elétrico aplicado; V, a tensão elétrica aplicada; e l, a espessura da pastilha de KNN.

## 4.2.10 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE PIEZOELÉTRICO LONGITUDINAL - d33

Os coeficientes piezoelétricos longitudinais (d33) das pastilhas de KNN foram determinados utilizando o equipamento Sinocera® modelo YE2730A - d33 METER, após a polarização das pastilhas (conforme a seção 3.2.10).

Realizou-se medidas em 10 pontos diferentes de cada uma das amostras, previamente polarizadas, e calculou-se a média dos valores obtidos. As medições foram feitas entre 1h e 24h após a polarização.

## 4.2.11 ENSAIOS BIOLÓGICOS *IN VITRO*

### 4.2.11.1 TESTE DE BIOATIVIDADE

A fim de estudar a bioatividade e a alteração superficial das amostras depositadas, estas foram esterilizadas em autoclave e, em seguida, imersas individualmente em 20 ml em meio de cultura McCoy. O meio de cultura McCoy é um meio simulador de fluido corporal que tem a capacidade de promover a precipitação de partículas de bone like apatite em superfícies bioativas, isso em condições específicas de pH, temperatura e pressão de  $CO_2$ . Os testes de bioatividade foram conduzidos no Departamento de Bioengenharia do R-Crio Células Tronco em Campinas, São Paulo. A apatita foi formada por meio de imersão direta das amostras em meio de cultura McCoy, que é uma fonte de  $Ca_2^+$  e  $PO_4^{3-}$ . A incubação foi realizada a  $37^\circ C$  e 5%  $CO_2$  por 7 e 14 dias em uma incubadora de  $CO_2$  (modelo COM-19AIC-PA, Panasonic). Após o período de incubação, os recobrimentos foram removidos, lavados com água destilada e esterilizados em autoclave para posterior caracterização.

### 4.2.11.2 TESTE DE CITOTOXICIDADE INDIRETA

O ensaio de citotoxicidade é um teste biológico (direto ou indireto) que visa avaliar a toxicidade dos biomateriais em meios de cultura celular. Esse teste permite avaliar a biocompatibilidade e a viabilidade celular dos biomateriais ((186)). Para o ensaio de citotoxicidade indireta das amostras seguiu-se a norma ISO 10993-5/2009. Foram considerados cinco grupos para o teste de viabilidade celular: KNN obtido por RS e sinterizado por SPS, KNN obtido por sol-gel sinterizado por SPS, KNN obtido por sol-gel e sinterizado em forno convencional a  $1110^\circ C$ ,  $1130^\circ C$ ,  $1150^\circ C$  e um grupo controle. O ensaio de citotoxicidade foi realizado em triplicata ( $n = 3$ ).

Para o ensaio de viabilidade celular, 100  $\mu L$  do meio de cultura dos grupos foram transferidos para a placa de cultura de 96 poços e os ensaios foram realizados no período de 24 horas. Após esse período, 10  $\mu L$  da solução WST-1 (Roche) foi adicionado a cada poço e as células foram incubadas a  $37^\circ C$  em 5% de  $CO_2$  por 4 horas. Após este período,

os espécimes foram agitados suavemente durante 1 minuto e a absorbância foi medida a 450nm por um leitor de microplacas (Promega, Glomax E8032) no período de 24 horas. Foi utilizado o ensaio de cultura colorimétrica, no qual o meio de cultura contendo WST-1 sem células foi utilizado para definir o limiar de fundo, enquanto o meio de cultura contendo WST-1 com células foi utilizado como controle. Isso foi realizado de acordo com a seguinte Equação 4.7:

$$VC(\%) = \frac{AC - CN}{CP - CN} \times 100 \quad (4.7)$$

Onde [VC] é correspondente à Viabilidade celular; [AC] à absorbância celular; [CP] ao controle positivo e [CN] ao controle negativo. A análise dos dados foi realizada com o software GraphPad Prism (Versão 5.00, GraphPad Software Inc., San Diego, Califórnia) e a interação entre parâmetros independentes foi explorada. O significado estatístico foi estabelecido para valores de  $p < 0,05$ .

Os ensaios de viabilidade celular foram realizados no Departamento de Bioengenharia do R-Crio Células Tronco (Campinas, São Paulo), que cederam as células tronco mesenquimais da polpa do dente (Lonza, Cod. PT-5025).

#### 4.2.11.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados foram analisados em software estatístico Prism versão 5.00 (GraphPad Software, Califórnia, Estados Unidos).

Os dados obtidos das leituras de absorbância foram analisados quanto à sua distribuição através do teste Kolmogorov-Smirnov. Para os testes de D'Agostino e Pearson e Shapiro-Wilk, o N amostral não foi suficiente para determinar se os dados possuíam uma distribuição normal ou não. Sendo assim, procedeu-se uma análise ANOVA de 1 via, seguido por pós teste de Tukey, para comparação das médias par a par entre cada grupo.

#### 4.2.12 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

As análises semi-quantitativas das composições químicas das amostras foram determinadas utilizando o espectrômetro de fluorescência de raios-X do Laboratório de Biomateriais do IME. O equipamento, Epsilon 3 XLE da PANalytical, funciona com um filamento de tungstênio (W) e ânodo de prata (Ag). São aplicadas tensões variadas de acordo com o número atômico do elemento que deseja-se verificar. Números atômicos maiores requerem tensões mais elevadas. As tensões variam entre 40kV (faixa do níquel ao molibdênio) e 5kV (faixa do flúor ao silício). Após a obtenção do espectro, cada pico foi analisado para confirmar os resultados.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados e discussões sobre a síntese do niobato de sódio e potássio (KNN) por meio dos métodos sol-gel e reação em estado sólido (RS), seguido da sinterização convencional e "Spark Plasma Sintering" (SPS).

As cerâmicas baseadas em KNN frequentemente apresentam problemas de segregação, devido à volatilização parcial dos elementos alcalinos, conforme discutido na seção de Revisão Bibliográfica. A primeira etapa deste trabalho investigou a influência dos parâmetros de calcinação durante a síntese, variando as temperaturas entre 550°C e 750°C, com o objetivo de evitar tratamentos térmicos posteriores que possam afetar as propriedades finais do material.(187)(188)(189).

Inicialmente, o foco deste trabalho era na síntese por sol-gel, devido à facilidade de realização e ao maior controle estequiométrico obtido. No entanto, vários obstáculos surgiram durante a jornada, levando à utilização de duas rotas de síntese diferentes: sol-gel e RS.

Na síntese por sol-gel, foi difícil obter a fase pura do KNN, sendo observadas a presença de niobatos de sódio, niobatos de potássio e fases referentes ao nióbio puro. Após ajustes na composição e aquisição de novos reagentes, foi possível obter a fase pura e uma combinação de KNN e outra fase de niobato de potássio (KN). Em seguida, foi estudada a densificação do material, variando-se as taxas de sinterização, a temperatura de sinterização, o patamar e a presença ou não de ligantes. Os resultados serão apresentados na discussão da análise de densidade.

Após resultados não satisfatórios de densificação de amostras sintetizadas por sol-gel, variou-se o tipo de síntese. Mesmo mudando de rota, produzindo KNN por reação em estado sólido em forno convencional, o nível de densificação aumentou mas não chegou a ultrapassar 75%. Tendo em vista a dificuldade de densificar utilizando os artifícios possíveis de variação para sinterização convencional, foi decidido utilizar rotas não convencionais. Dessa forma, em parceria com o laboratório de Fenômeno de Superfícies da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), foram realizadas algumas sinterizações utilizando o "spark plasma sintering" (SPS) e, assim, obtidas densificações superiores a 90%. Com essa densificação foi possível obter resultados de propriedades piezoelétricas promissores e observar o quanto elas dependem da densificação do material.

A discussão desse trabalho vai seguir comparando a diferença nas sínteses de obtenção de KNN, por sol-gel e por reação em estado sólido (RS), e comparando a diferença da sinterização, convencional e não convencional por "Spark Plasma Sintering" (SPS).



## 5.1 ANÁLISE DOS PÓS CALCINADOS DE KNN PELO MÉTODO SOL-GEL E RS.

### 5.1.1 ANÁLISE TÉRMICA (TG/DTG/DTA/DSC)

A Figura 19 apresenta as curvas da análise termogravimétrica (TGA), sua derivada (DTG), análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria exploratória de varredura (DSC) do gel precursor sintetizado por sol-gel, que foi seco a 120°C e calcinado a 650°C. Observou-se que a amostra perdeu aproximadamente 32,5% de sua massa após aquecimento a 600°C. As curvas de termogravimetria (Figura 19 (a) e (b)) e sua derivada indicam a presença de quatro picos de perda de peso (46, 119, 310 e 424°C).

O peso do gel seco diminuiu em cerca de 7,95% até a temperatura de aproximadamente 200°C, onde foram observados dois pequenos picos na curva DTG, associados ao aparecimento de um pico endotérmico na curva DTA a 46°C.

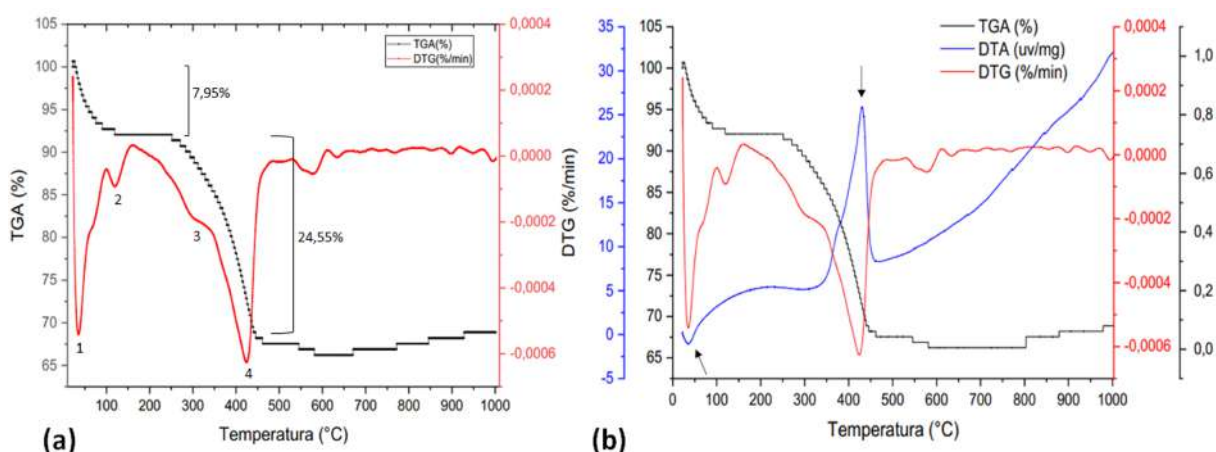


Figura 19 – Amostra do precursor de KNN sintetizado por sol-gel. (a) TGA e DTG e (b) TGA, DTG e DTA.

Foram identificadas duas possíveis fontes de perda de massa durante a preparação do KNN: a remoção da umidade absorvida da água e a decomposição dos carbonatos de sódio e potássio. Isso foi relatado em estudos anteriores (190, 191, 192). O pico exotérmico na curva da DTA a 424°C indica a formação da estrutura perovskita, que é acompanhada por uma perda de peso de 24,55% devido à decomposição dos carbonatos no gel precursor. A perda residual de carbonato pode ser relacionada a uma perda de massa máxima observada a 500°C (193, 194).

Além disso, as curvas TGA mostraram que a temperatura ideal de calcinação é de cerca de 600°C. Observou-se um platô estável após 500°C sem nenhuma perda de peso adicional. Portanto, os precursores de KNN foram calcinados a 550°C, 600°C e 650°C para determinar a temperatura ideal de formação do KNN.

A Figura 20 mostra as curvas TGA e DSC que foram usadas para determinar a temperatura de calcinação adequada para as amostras de KNN sintetizadas por sol-gel. Na Figura 20(a), o resultado do DSC revela um pequeno pico exotérmico em torno de 46°C, que é atribuído à evaporação da água. Em seguida, são observados dois picos exotérmicos significativos em 370,6°C e 428,54°C, correspondentes aos picos 3 e 4 na Figura 19(a). Esses picos, que também são visíveis na curva TGA, indicam a cristalização dos KNN. Portanto, é necessário escolher uma temperatura de calcinação acima de 500°C. As energias exotérmicas foram calculadas em 4810 J/g, respectivamente.

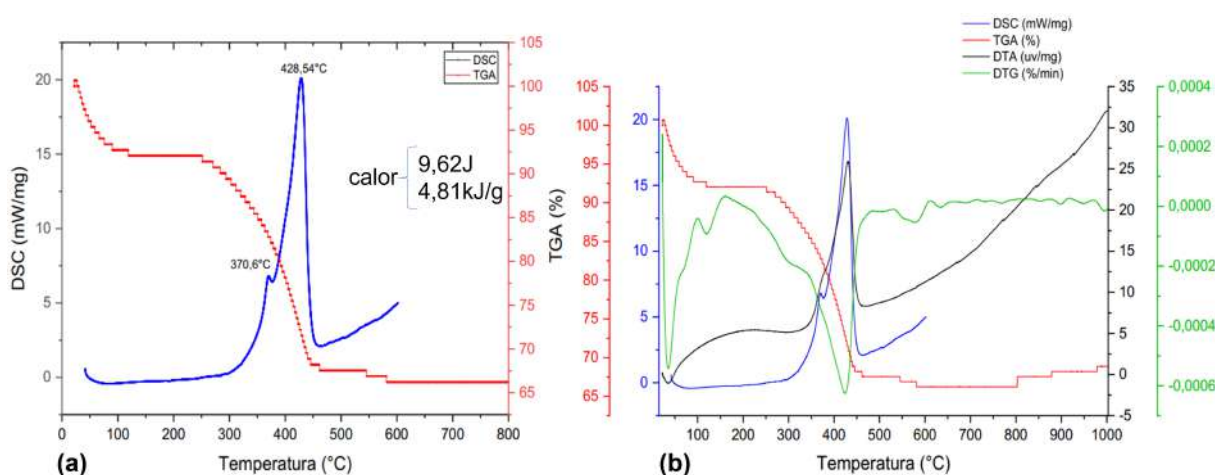


Figura 20 – Amostra do precursor de KNN sintetizado por sol-gel. (a)TGA e DSC e (b)TGA, DTG, DTA e DSC.

A Figura 20(b) resume todas as análises térmicas realizadas no material, mostrando que os picos coincidem nas temperaturas entre 350°C e 450°C. Com base no estudo termogravimétrico, decidiu-se manter a temperatura de calcinação para as amostras sintetizadas por sol-gel em 650°C, que é inferior ao valor encontrado na literatura.

A síntese em estado sólido foi investigada através da análise termogravimétrica (TGA), sua derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA), conforme mostrado na Figura 21. Os múltiplos picos de DTG observados em diferentes regiões indicam que a reação química entre os reagentes ocorre em várias etapas. A primeira região, em torno de 44°C, apresenta uma perda de massa principalmente devido à evaporação da umidade e da água presentes nas amostras. A perda de peso na faixa de 650°C a 770°C é de cerca de 7,82%, devido à decomposição de carbonatos. O pico mais significativo em 715°C indica a maior taxa de decomposição dos carbonatos. Acima de 770°C, considera-se que a decomposição dos carbonatos está completa e não há perdas significativas de massa.

As perdas de massa experimentais de TGA estão em acordo com a volatilização esperada de  $CO_2$  de diferentes carbonatos, conforme descrito na literatura e apresentado na Tabela 8 (195)(196) (5). A partir das análises térmicas, a temperatura ideal para a

obtenção da fase pura na etapa de calcinação foi definida como 850°C para as amostras de KNN sintetizadas por RS.

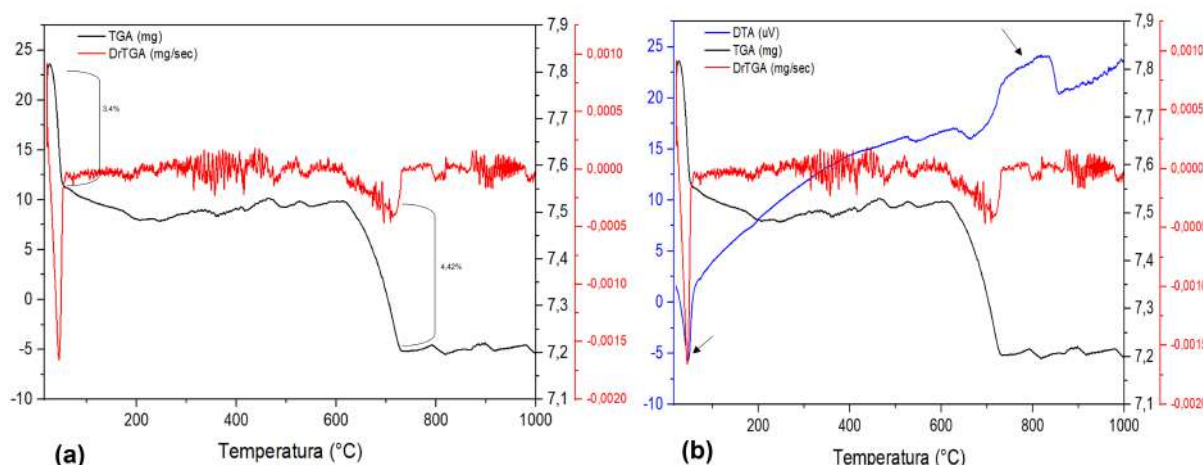


Figura 21 – Amostra do precursor de KNN sintetizado por RS. (a)TGA e DTG e (b)TGA, DTG e DTA.

Tabela 8 – Mudança de peso esperada da volatilização estequiométrica de  $CO_2$  de diferentes carbonatos durante a calcinação de pós KNN (Thong et al.(5)).

Volatilização de $CO_2$	KNN
$K_2CO_3$	5,72%
$Na_2CO_3$	5,67%

Ao realizar a calcinação em 650°C nas amostras produzidas por sol-gel foram encontradas fases secundárias, assim como nas amostras produzidas por reação em estado sólido sinterizadas a 650°C, já as amostras produzidas por RS a 850 apresentou fase pura de KNN. A análise termogravimétrica identificou que a formação da fase em amostras de RS ocorre em temperaturas superiores às observadas na sintetização por sol-gel. Portanto, a temperatura base para a calcinação das amostras de RS que apresentaram formação de KNN foi a partir de 770°C. Como resultado, 650°C e 850°C foram as temperaturas escolhidas para continuar o estudo desse material e onde foi possível obter KNN na etapa de calcinação das amostras produzidas por sol-gel e RS, respectivamente.

### 5.1.2 DILATOMETRIA

A densificação da cerâmica KNN foi acompanhada por meio de dilatometria, cujos resultados são apresentados na Figura 22. A variação do comprimento em função da temperatura para as cerâmicas de KNN produzidas por sinterização convencional, por sol-gel (a) e RS (b) é ilustrada. A linha preta representa a variação do comprimento em relação ao tempo, enquanto a linha vermelha é a derivada da curva, a partir da qual se pode identificar a temperatura de retração máxima. Para um corpo verde cerâmico, é

comum ocorrer uma expansão inicial seguida por uma retração linear correspondente ao início da densificação.

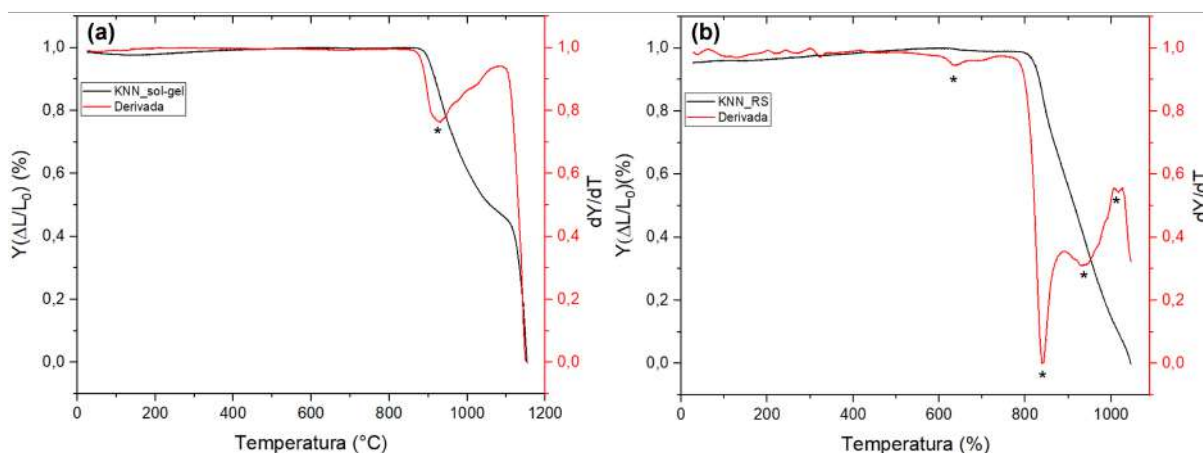


Figura 22 – Curvas de dilatometria das amostras de KNN obtidas por: (a) Sol-gel; (b) RS.

Inicialmente, ambas as amostras foram submetidas à mesma condição de tratamento térmico, ou seja, aquecimento até 1160°C a uma taxa de 10°C/min e um patamar de 1h. No entanto, durante a dilatometria da amostra produzida por sol-gel, a temperatura de retração máxima foi atingida antes do esperado, levando a fusão do material e danificando a amostra no aparelho. Como resultado, para a amostra produzida por RS, foi definido um limite de temperatura de 1060°C, que representa uma margem segura e confiável para observar a retração do KNN.

Na amostra produzida por sol-gel (Figura 22(a)), a retração principal ocorreu aproximadamente a 930°C, com uma contração de 23% do comprimento inicial. Nessa temperatura, houve uma diminuição repentina relacionada ao rearranjo das partículas na pastilha. Posteriormente, a amostra começou a expandir lentamente até atingir cerca de 1080°C, onde ocorreu outra contração rápida. Contudo, devido ao fato de o material ter fundido e grudado no aparelho acima de 1080°C, não foi possível verificar quando a curva de contração se achatou no final da sinterização.

Na amostra produzida por RS (Figura 22(b)), a curva de dilatometria do pó KNN-RS apresentou quatro picos com perdas características de massa em 635,5°C, 838°C, 931°C e 1015°C, respectivamente. É possível observar que o pó começou a densificar em temperaturas muito baixas. A aproximadamente 838°C, houve uma diminuição repentina nas dimensões da pastilha, indicando um rápido rearranjo das partículas na pastilha, tipicamente na presença de uma fase líquida. Esse encolhimento parou em 931°C e 1015°C, onde a amostra começou a expandir ligeiramente, indicando que o rearranjo rápido foi concluído e, devido à falta de contração, foi possível observar a expansão térmica. Após atingir 1015°C, a amostra começou a encolher lentamente novamente, indicando a ativação de um mecanismo de sinterização (rede ou difusão de contorno de grão) de forma

termicamente controlada.

A taxa acelerada de contração em torno de 1035°C pode estar relacionada a uma fusão parcial da amostra. A menor retração observada ocorreu na amostra produzida por RS ocorreu a 838°C, com uma contração de 4% do comprimento inicial. A dilatométrica só foi realizada até 1050°C para evitar o risco de fusão da amostra no dilatômetro, pois a estreita janela de densificação próxima à temperatura liquidus de cerâmicas baseadas em KNN pode levar à fusão.

Com base nas temperaturas de início de retração e de máxima taxa de densificação, além das retrações ao final do aquecimento, foi possível montar a Tabela 9 e comparar o comportamento térmico de cada mistura durante todo o ciclo de sinterização.

Tabela 9 – Comportamentos térmicos das amostras de KNN.

Amostras	Temp. de início da retração	Temp. de máx. taxa de densificação	Retração na máx. taxa de densificação
KNN-SG	856°C	930°C	23%
KNN-RS	635,5°C	838°C	4%

Comparando as duas amostras, nota-se que a temperatura de início da contração do KNN foi relativamente baixa em comparação ao que é esperado na literatura (cerca de 1030°C). No entanto, enquanto a amostra produzida por sol-gel apresentou início e fim da contração em temperaturas menores que a amostra produzida por RS, o processo total de contração para a amostra RS só terminou acima de 1060°C, e para a amostra sol-gel, é provável que a temperatura de maior densificação seja bem abaixo do esperado para a amostra RS, devido à síntese por sol-gel gerar partículas nanométricas, com uma área superficial maior em relação ao volume.

Assim, os pós de KNN compactados apresentam uma grande área de superfície em relação a uma porção de mesmo volume, o que é benéfico para o transporte de matéria e a força motriz para a sinterização, que visa minimizar a energia total de superfície livre, pode ocorrer através de processos que envolvam a difusão atômica, densificação ou crescimento de grão. Em resumo, a alta força motriz necessária para a sinterização de pós KNN compactados é atribuída à redução da energia de superfície livre através da conversão das interfaces sólido-vapor em sólidos-sólidos (197)(198).

### 5.1.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A Figura 23 apresenta os difratogramas das amostras de KNN calcinadas e sintetizadas por sol-gel e reação em estado sólido (RS). Na Figura 23(a), são exibidos os perfis de difração das amostras KNN por sol-gel e por RS, incluindo as fases referentes a cada uma delas. Na Figura 23(c) e (d), são mostrados os perfis gerados pelo refinamento pelo método de Rietveld dessas duas amostras, KNN produzida por RS e sol-gel, respectivamente.

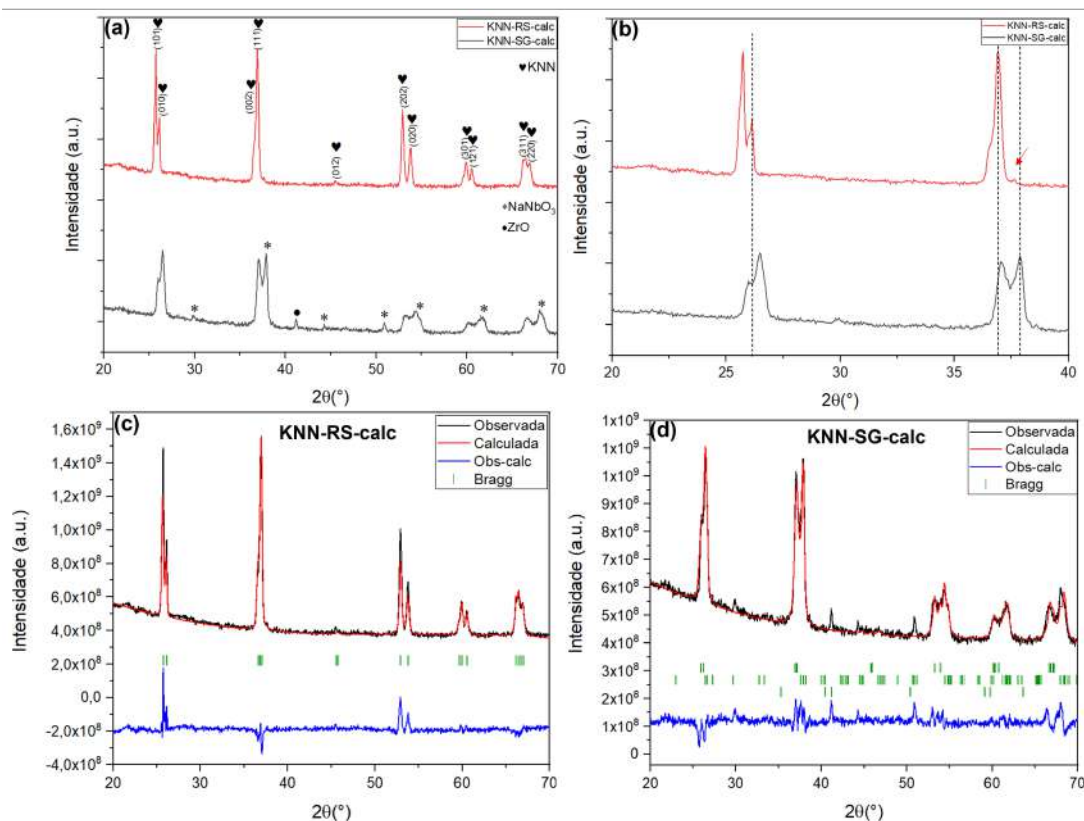


Figura 23 – Difratoograma dos pós calcinados: (a) KNN e (b) destaque da região para ângulos  $2\theta$  entre  $20^\circ$  e  $40^\circ$ . Perfis do refinamento pelo método de Rietveld das amostras: (c) KNN por RS e (d) KNN por sol-gel.

Em todas as amostras, foi observada a presença de picos referentes à fase KNN (ICSD: 186332), com estrutura perovskita de simetria ortorrômbica, BMM2. A síntese e calcinação de KNN por RS produziram uma única fase, KNN, BMM2. Por outro lado, a amostra de KNN produzida por sol-gel gerou o aparecimento de fases secundárias. Além da fase principal esperada de KNN com estrutura ortorrômbica, que apresentou um percentual de 45,37%, foram obtidos picos referentes à fase  $NaNbO_3$  (ICSD: 97669) com simetria ortorrômbica, Pmma, apresentando um percentual de 54,45%, e uma presença quase insignificante de zircônia, ZrO, com estrutura P42/nmc e percentual de 0,18%. A presença do óxido de zircônio deve-se ao uso de esferas de zirconia na etapa de homogeneização. Apesar da calcinação ter ocorrido a  $650^\circ\text{C}$ , uma pequena quantidade de óxido de zircônio ainda permaneceu presente após essa etapa.

A Figura 23(b) evidencia uma diferença entre os dois picos principais presentes nas amostras produzidas por RS e por sol-gel. Enquanto na primeira apenas um pico se refere à fase KNN desejada, no segundo, parte desse pico é atribuída ao niobato de sódio. Além disso, a amostra de KNN calcinada obtida por RS exibe dois pequenos picos em  $37,5^\circ$  e  $37,6^\circ$  que podem estar relacionados a uma fase não identificada. A qualidade do refinamento, medida pelo  $\chi^2$ , é superior na amostra obtida por sol-gel em comparação

com a produzida por RS, o que confirma a possibilidade de existência dessa pequena fase não identificada. Estudos prévios indicam que a presença de fases secundárias, desvios estequiométricos e crescimento excessivo do particulado observado nos materiais baseados em KNN dependem fortemente da volatilização dos íons de potássio e sódio, bem como do tipo de fase apresentado pelo  $Nb_2O_5$  (199)(200)(201).

Hao-Cheng e colaboradores relataram que o uso de óxido de nióbio, tanto na fase ortorrômbica quanto na mistura com a fase monoclinica, pode promover a formação de fase secundária, desvio estequiométrico e crescimento excessivo de partículas durante a etapa de calcinação do material. (201).

A Tabela 10 apresenta as porcentagens das fases presentes nas amostras de KNN calcinadas, enquanto a Tabela 11 mostra os parâmetros de rede relativos às duas amostras calcinadas. A qualidade do refinamento foi avaliada pelo fator Chi2, que indica o quão bem os parâmetros calculados se ajustam aos dados experimentais. Embora o valor ideal seja próximo de 1, para materiais cerâmicos com mistura de fases, valores obtidos em torno desse patamar são considerados aceitáveis. Para o KNN calcinado produzido por sol-gel e por RS, os valores de Chi2 obtidos foram de 5,30 e 8,25, respectivamente. A densidade média calculada a partir dos parâmetros de refinamento é de aproximadamente  $4,501 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ .

Tabela 10 – Resultados quantitativos das fases presentes nas amostras calcinadas.

<b>Amostras</b>	<b>KNN</b>	<b><math>NaNbO_3</math></b>	<b>ZrO</b>
KNN-SG-Calc	45,37%	54,45%	0,18 %
KNN-RS-Calc	100%	-	-
Grupo espacial	Bmm2	Bmm2	P2/nmc
Sistema cristalino	Ortorrômbico	Ortorrômbico	Tetragonal

Tabela 11 – Parâmetros obtidos do refinamento pelo método de Rietveld dos perfis de difração de raios X das amostras calcinadas de KNN por sol-gel e por RS.

<b>Amostras</b>	<b>KNN-SG-Calc</b>	<b>KNN-RS-Calc</b>
a (Å)	$5,64243 \pm 0,001$	$5,69892 \pm 0,001$
b (Å)	$3,95040 \pm 0,001$	$3,95779 \pm 0,001$
c (Å)	$5,65417 \pm 0,001$	$5,66378 \pm 0,001$
Chi2	5,30	8,25
Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )	4,531	4,470
Volume (Å <sup>3</sup> )	126,031	127,747

#### 5.1.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma ferramenta sensível e essencial para analisar as deformações estruturais sutis que são induzidas por deslocamentos de cátions e pela inclinação de octaedros em perovskitas. A principal razão para o uso da espectroscopia

Raman é a obtenção de informações sobre a mudança na simetria cristalina da fase perovskita, que passa de ortorrômbica para tetragonal (202)(203). A Figura 24 mostra o espectro Raman de KNN-SG e KNN-RS na faixa de comprimento de onda de 100-1000  $cm^{-1}$  a temperatura ambiente. O octaedro  $NbO_6$  compreende seis vibrações normais, como indicado na equação 5.1 (204)(205):

$$\Gamma = 1A_{1g}(\nu_1) + 1E_g(\nu_2) + 2F_{1u}(\nu_3, \nu_4) + F_{2g}(\nu_5) + F_{2u}(\nu_6) \quad (5.1)$$

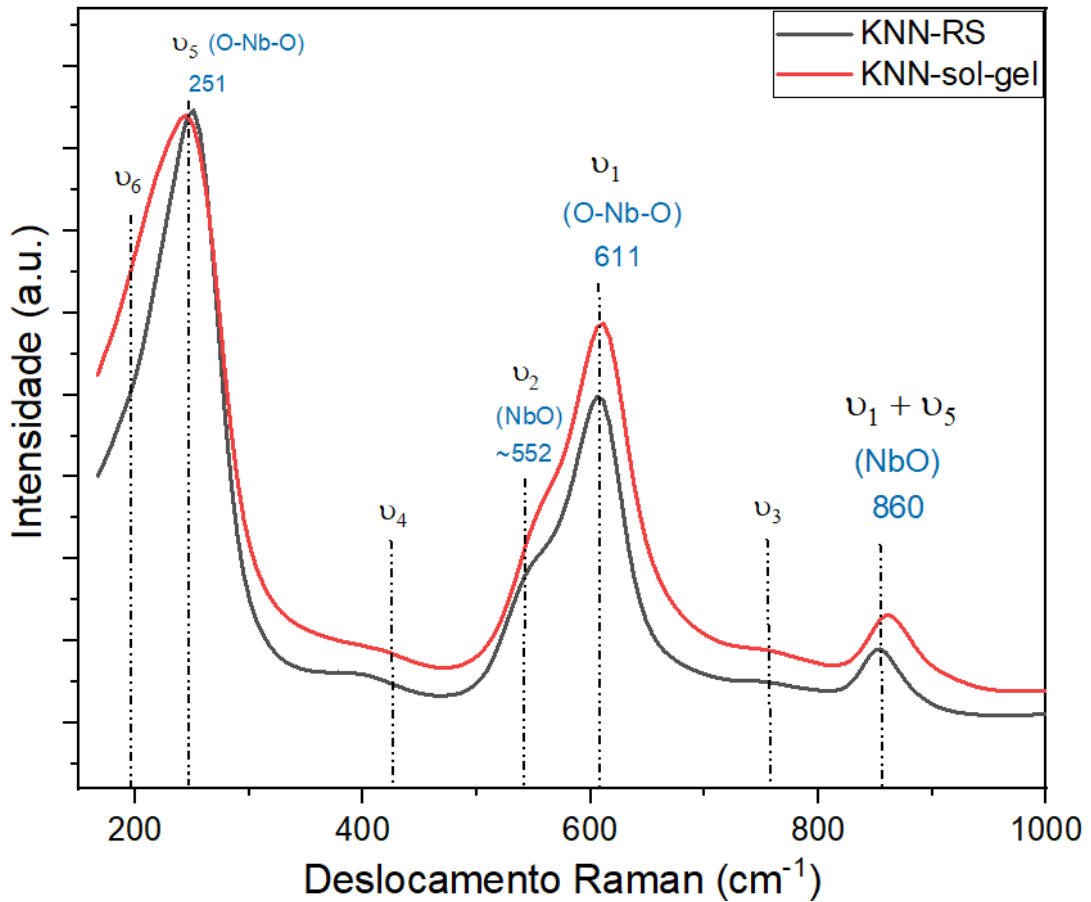


Figura 24 – Espectro Raman dos pós de KNN calcinados.

Entre essas vibrações,  $A_{1g}(\nu_1)$ ,  $E_g(\nu_2)$  e  $F_{1u}(\nu_3)$  representam os modos de alongamento, enquanto os modos  $F_{1u}(\nu_4)$ ,  $F_{2g}(\nu_5)$  e  $F_{2u}(\nu_6)$  representam os modos de flexão. A dispersão Raman em uma ampla faixa de 200  $cm^{-1}$  a 1000  $cm^{-1}$  é creditada a vibrações internas do octaedro  $NbO_6$  em KNN (205). Como pode ser observado na Figura 24, bandas Raman fortes e agudas são observadas em 611  $cm^{-1}$  e 251  $cm^{-1}$ , correspondendo aos modos  $A_{1g}(\nu_1)$  e  $E_g(\nu_2)$ , respectivamente. Uma banda relativamente fraca também é detectada em torno de 860  $cm^{-1}$ , correspondendo à sobreposição dos modos  $A_{1g}(\nu_1)$  e  $F_{2g}(\nu_5)$ .

As três principais bandas Raman ( $\nu_1 = 860cm^{-1}$ ,  $\nu_2 = 552cm^{-1}$  e  $\nu_5 = 251cm^{-1}$ ) observadas nos espectros de KNN são atribuídas à vibração de flexão O-Nb-O simétrica



triplamente degenerada ( $\nu_5$ ), à vibração de alongamento O-Nb-O simétrica duplamente degenerada ( $\nu_1$ ) e à combinação de  $\nu_1 + \nu_5$ , respectivamente (206) (207). As frequências modais observadas para todas as amostras estão listadas na Tabela 12.

Tabela 12 – Frequências observadas e atribuições dos modos Raman nas amostras calcinadas de KNN-SG e KNN-RS.

KNN-SG- <i>Calc</i> ( $cm^{-1}$ )	KNN-RS- <i>Calc</i> ( $cm^{-1}$ )	Atribuição
250,9	251	$\nu_5$
552,16	552,15	$\nu_2$
611,24	611,24	$\nu_1$
859,7	859,8	$\nu_1 + \nu_5$

A amostra de KNN produzida por reação em estado sólido (RS) apresenta bandas de intensidade menor do que a KNN produzida por sol-gel. A intensidade das bandas  $\nu_1$  e  $\nu_1 + \nu_5$  diminui consideravelmente devido ao aumento das imperfeições do cristal e das fases de impurezas. Os picos que surgem em números de onda inferiores a  $200cm^{-1}$  correspondem aos modos de translação dos íons  $Na^+$  e  $K^+$  e aos modos rotacionais do octaedro  $NbO_6$ . O espectro de espalhamento Raman obtido do filme KNN exibe todas as características simbólicas da fase ortorrômbico com grupo espacial Bmm2, como relatado por Kakimoto (208) e Sharma (207) em resultados semelhantes para KNN.

### 5.1.5 ANÁLISE MORFOLÓGICA

A Figura 25 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) dos pós das amostras de KNN calcinados obtidos por meio das técnicas sol-gel (a) e (b) e RS (c) e (d). As micrografias (a) e (b) são referentes aos pós de KNN sintetizados por sol-gel com tratamento térmico de 3 horas a  $650^\circ C$ , enquanto as micrografias (c) e (d) são referentes às amostras de KNN sintetizadas por RS com tratamento térmico de 3 horas a  $850^\circ C$ . Observa-se a presença de aglomerados, com algumas regiões mais dispersas, que apresentam um formato cúbico com as faces arredondadas. Essa morfologia também foi reportada em outros trabalhos (209)(210).

Na Figura 25(a) e (b), é possível observar a presença de uma morfologia parcialmente irregular em comparação com a síntese por RS e calcinação a  $850^\circ C$  observadas na Figura 25(c) e (d). Além disso, também é possível observar na Figura 25(a) e (b) a presença de precipitados em forma de fios nanométricos.

Esse resultado é interessante, pois a literatura indica que agulhas ou nanoagulhas só são obtidas em concentrações molares baixas (211). Como pode ser visto na Tabela 6, a quantidade de carbonato de sódio utilizada na síntese é relativamente baixa em comparação com a quantidade de pentóxido de nióbio para a obtenção de 10g do composto final (KNN). Essa baixa concentração assegura a presença de precipitados em forma de fios sub-micrométricos (212).

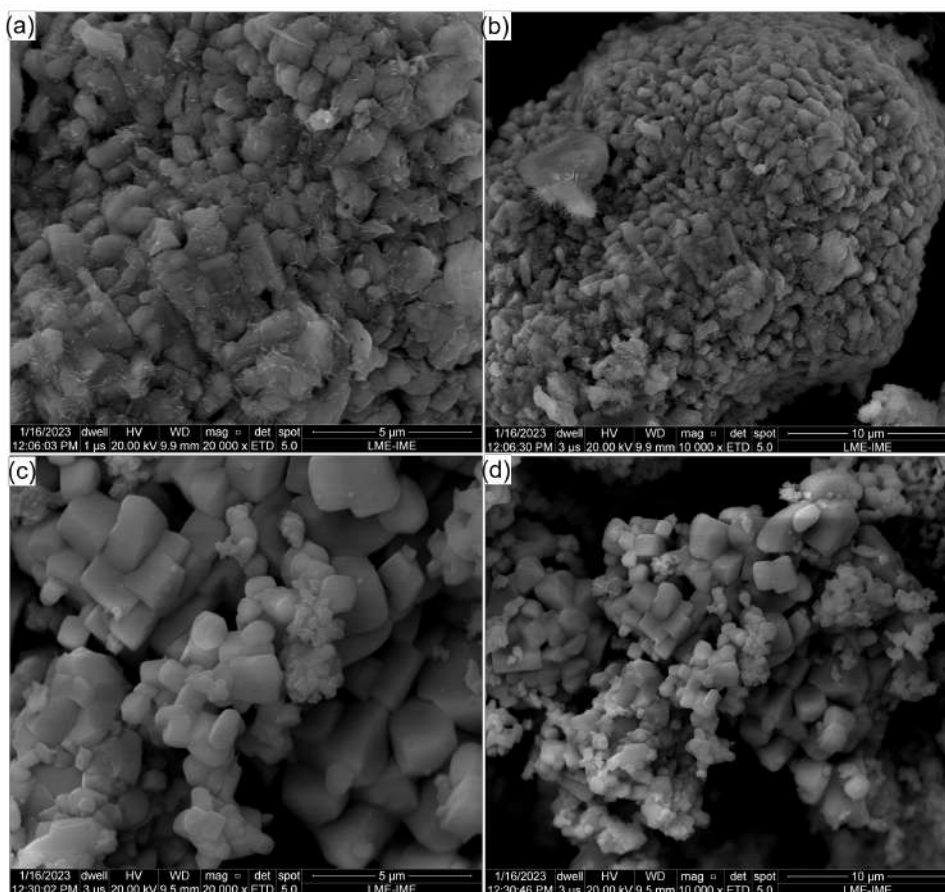


Figura 25 – Micrografia (MEV) dos pós calcinados obtidos por (a) e (b) Sol-gel; (c) e (d) RS.

A Figura 26 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) e as medidas de tamanho de partícula dos pós de KNN calcinados a 650°C (a) e (b) e a 850°C (c) e (d). As amostras sintetizadas por sol-gel (representadas em (a) e (b)) apresentam um tamanho de partícula significativamente menor do que as produzidas por reação em estado sólido (RS) (representadas em (c) e (d)). É amplamente documentado na literatura que a técnica de sol-gel gera partículas menores do que outras técnicas de síntese, portanto, com base nas micrografias da Figura 26, pode-se observar que as amostras produzidas por sol-gel são cerca de três vezes menores do que as produzidas por RS. O tamanho médio das partículas é especificado na Tabela 13.

Tabela 13 – Tamanho médio de partículas das amostras de KNN calcinadas obtidas por sol-gel e por RS.

Amostra	Tamanho médio de grão ( $\mu\text{m}$ )
KNN-SG-Calc	$0,32384 \pm 0,013$
KNN-RS-Calc	$1,06177 \pm 0,026$

A Figura 27 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) e os espectros de EDS das amostras de KNN sintetizadas a 650°C

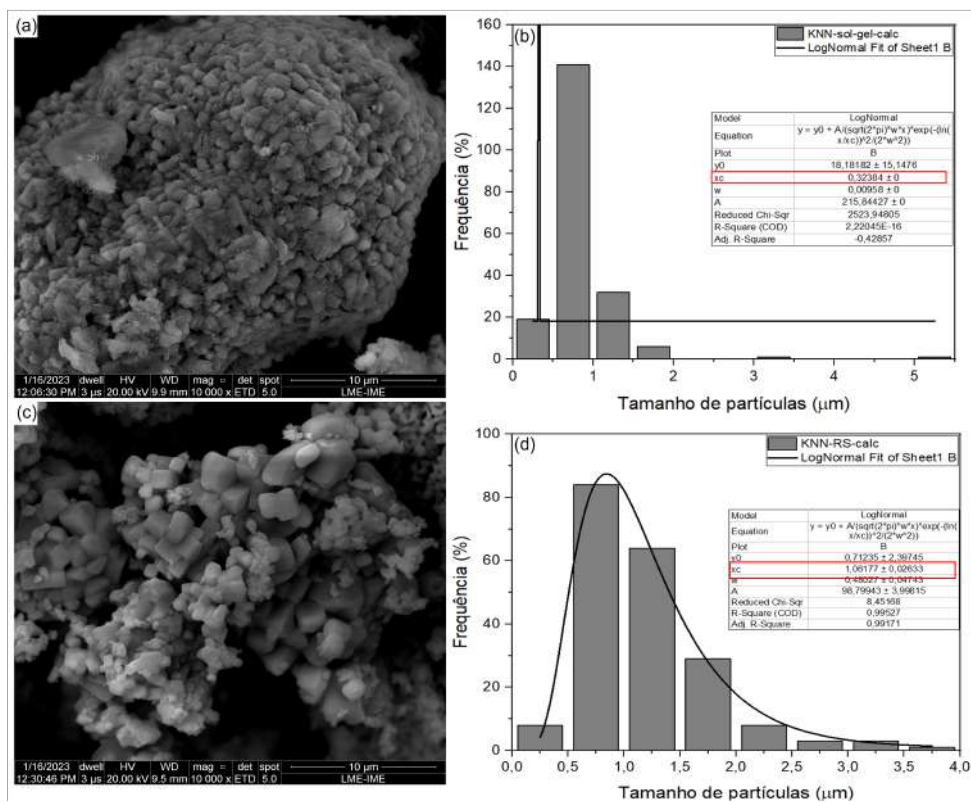


Figura 26 – Micrografia (MEV) e tamanho de partículas dos pós calcinados obtidos por (a) e (b) Sol-gel; (c) e (d) RS.

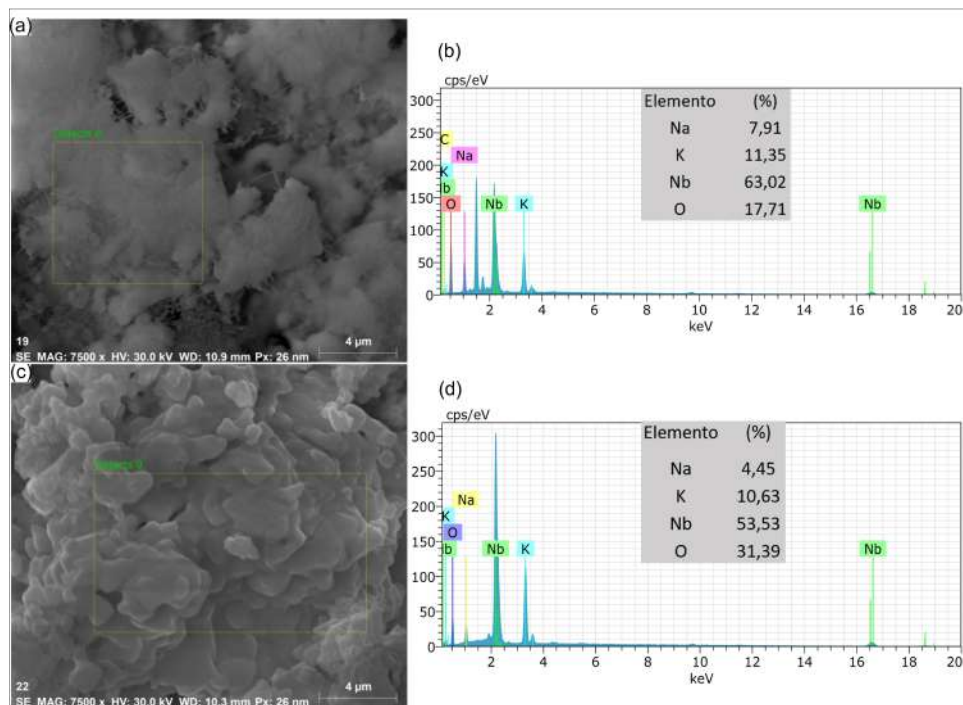


Figura 27 – Micrografia (MEV) e espectro de energia dispersiva (EDS) dos pós calcinados obtidos por (a) e (b) Sol-gel; (c) e (d) RS.

por sol-gel (a) e (b) e a 850°C por RS (c) e (d). As micrografias mostram a presença de aglomerados de partículas e uma grande quantidade de fios sub-micrométricos. Além disso, os percentuais de Na, K e Nb nas amostras produzidas por sol-gel e RS são apresentados. Na amostra sintetizada por sol-gel, os percentuais de Na, K e Nb foram 7,91%, 11,35% e 63,02%, respectivamente, enquanto na amostra produzida por RS, esses percentuais foram 4,45%, 10,63% e 53,53%, respectivamente. No entanto, é importante lembrar que a técnica de EDS é semiquantitativa e não gera valores totalmente confiáveis quando comparados à quantidade de fases geradas pelo refinamento pelo método de Rietveld.

## 5.2 SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL

De acordo com o item 4.1.3, os corpos de prova das amostras de KNN foram obtidos por sinterização convencional, tanto das sintetizadas por sol-gel quanto por RS. Inicialmente, havia planos para sinterizar as amostras em três temperaturas distintas: 1110°C, 1130°C e 1150°C. No entanto, devido aos resultados obtidos na dilatométrica, decidiu-se realizar a sinterização convencional em mais uma temperatura, que foi de 1050°C. Foram realizados diversos testes de sinterização, variando-se a taxa de aquecimento e o tempo em patamar, e observou-se que a melhor densificação foi alcançada usando-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min e tempo em patamar de 1h.

Inicialmente, o objetivo do trabalho era produzir amostras de KNN apenas por sol-gel. Entretanto, devido aos resultados insatisfatórios de densificação, foi decidido incorporar a sinterização por reação em estado sólido (RS). Para as amostras de KNN produzidas por RS, seriam utilizadas as mesmas temperaturas de sinterização convencional empregadas nas amostras obtidas por sol-gel.

No entanto, durante a sinterização convencional na temperatura de 1150°C, as amostras produzidas por RS ficaram aderidas ao cadinho, impossibilitando a sua remoção para a realização das caracterizações. Este teste foi repetido em diversas amostras, utilizando suportes de alumina e platina, mas o resultado foi o mesmo. Como resultado, a discussão das amostras de KNN obtidas por sinterização convencional será baseada nas temperaturas de 1050°C, 1110°C, 1130°C e 1150°C nas amostras de KNN obtidas por sol-gel e nas temperaturas de 1050°C, 1110°C e 1130°C nas amostras de KNN obtidas por RS.

### 5.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

As Figuras 28(a)-(f) apresentam os difratogramas das amostras sintetizadas pelo método de sol-gel utilizando a sinterização convencional. Na Figura 28(a), são mostrados os perfis de difração das amostras de KNN obtidas por sol-gel em quatro temperaturas diferentes (1050°C, 1110°C, 1130°C e 1150°C), bem como as fases correspondentes a cada

uma delas. Já as Figuras 28(c) a (f) apresentam os perfis gerados pelo refinamento pelo método de Rietveld para as amostras de KNN produzidas por sol-gel.

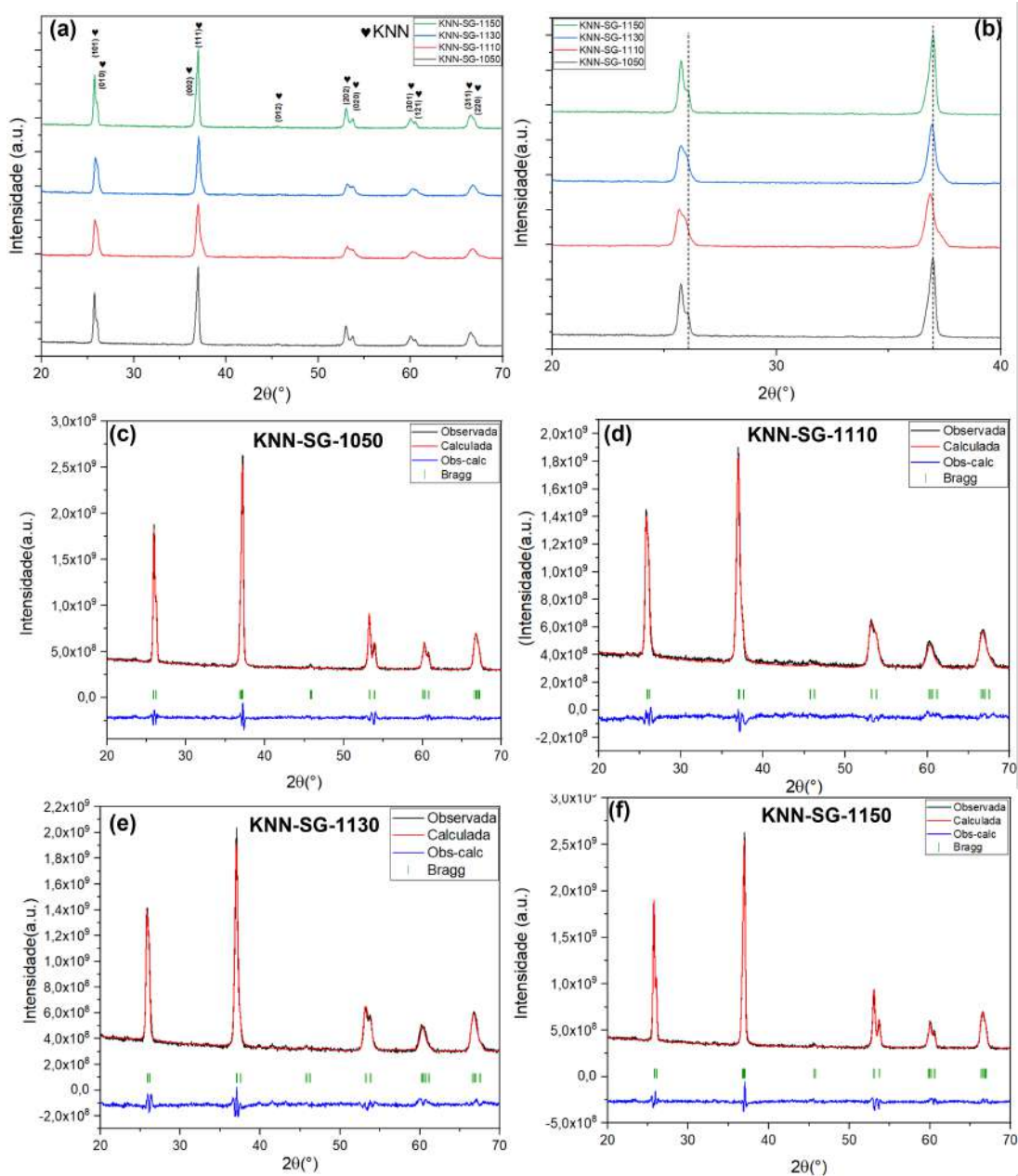


Figura 28 – Difratoograma das amostras de KNN obtidas por sol-gel e sinterização convencional: (a) KNN-SG e (b) destaque da região para ângulos  $2\theta$  entre  $20^\circ$  e  $40^\circ$ . Perfis de refinamento pelo método de Rietveld das amostras: (c) KNN por sol-gel à  $1050^\circ\text{C}$ ; (d) KNN por sol-gel à  $1110^\circ\text{C}$ ; (e) KNN por sol-gel à  $1130^\circ\text{C}$ ; (f) KNN por sol-gel à  $1150^\circ\text{C}$ .

Todas as amostras apresentaram picos correspondentes à fase KNN (ICSD: 186332), uma estrutura perovskita com simetria ortorrômbica, BMM2. A síntese de KNN por sol-gel resultou em uma única fase, KNN, BMM2, com uma porcentagem de 100% nas quatro amostras analisadas em diferentes temperaturas. O principal pico (111) pode ser visto

na Figura 28(b), ocupando a mesma posição em todas as amostras sinterizadas em 4 temperaturas diferentes.

Por outro lado, é notável a diferença entre a amostra de KNN por sol-gel calcinada e sinterizada. A amostra calcinada (Figura 23) apresentou a presença de outras fases (KNN obtida por sol-gel), o que causou o deslocamento dos dois picos principais. Já as amostras de KNN sinterizadas apresentaram os dois picos principais na mesma posição em todas as temperaturas analisadas.

A Tabela 14 exhibe os parâmetros de rede relacionados à fase KNN em todas as amostras sinterizadas, enquanto a Tabela 15 apresenta a porcentagem das fases presentes nas amostras de KNN sinterizadas convencionalmente. O fator Chi2, que representa a adequação do ajuste do refinamento, foi usado para avaliar a qualidade do refinamento. Para materiais cerâmicos com mistura de fases, valores de fator Chi2 maiores que 1 são aceitáveis. As amostras de KNN sinterizadas convencionalmente, por sol-gel nas temperaturas 1050°C, 1110°C, 1130°C e 1150°C apresentaram qualidade de refinamento de 4,31, 5,87, 4,70 e 4,40, respectivamente. A densidade média calculada a partir dos parâmetros de refinamento foi de aproximadamente 4,478 ( $g/cm^3$ ).

Tabela 14 – Parâmetros obtidos do refinamento pelo método de Rietveld dos perfis de difração de raios X das amostras de KNN obtidos por sinterização convencional.

<b>AMOSTRAS</b>	<b>KNN-SG-1050</b>	<b>KNN-SG-1110</b>
a (Å)	5,66244 ± 0,001	5,63866 ± 0,001
b (Å)	3,95160 ± 0,001	4,00014 ± 0,001
c (Å)	5,63701 ± 0,001	5,55493 ± 0,001
Chi2	4,31	5,87
Tamanho de cristalito (nm)	33,266	18,227
Densidade ( $g/cm^3$ )	4,381	4,397
Volume (Å <sup>3</sup> )	126,132	125,294
<b>AMOSTRAS</b>	<b>KNN-SG-1130</b>	<b>KNN-SG-1150</b>
a (Å)	5,63493 ± 0,001	5,68076 ± 0,001
b (Å)	3,99864 ± 0,001	3,96350 ± 0,001
c (Å)	5,55754 ± 0,001	5,65505 ± 0,001
Chi2	4,70	4,40
Tamanho de cristalito (nm)	19,803	32,757
Densidade ( $g/cm^3$ )	4,390	4,485
Volume (Å <sup>3</sup> )	125,223	127,328

Os difratogramas das amostras sintetizadas pelo método de RS utilizando a sinterização convencional são apresentados nas Figuras 29(a) a (e). Na Figura 29(a), é possível observar os perfis de difração das amostras de KNN obtidas por RS em três temperaturas diferentes (1050°C, 1110°C e 1130°C), bem como as fases correspondentes a cada uma delas. Já as Figuras 29(c) a (e) mostram os perfis gerados pelo refinamento pelo método de Rietveld para essas amostras.

Tabela 15 – Resultados quantitativos das fases presentes nas amostras de KNN obtidos por sinterização convencional.

Amostras	KNN	Amostras	KNN
KNN-SG-1050	100%	KNN-SSR-1050	100%
KNN-SG-1110	100%	KNN-SSR-1110	100%
KNN-SG-1130	100%	KNN-SSR-1130	100%
KNN-SG-1150	100%	-	-
Grupo espacial	Bmm2	Grupo espacial	Bmm2
Sistema cristalino	Ortorrômbico	Sistema cristalino	Ortorrômbico

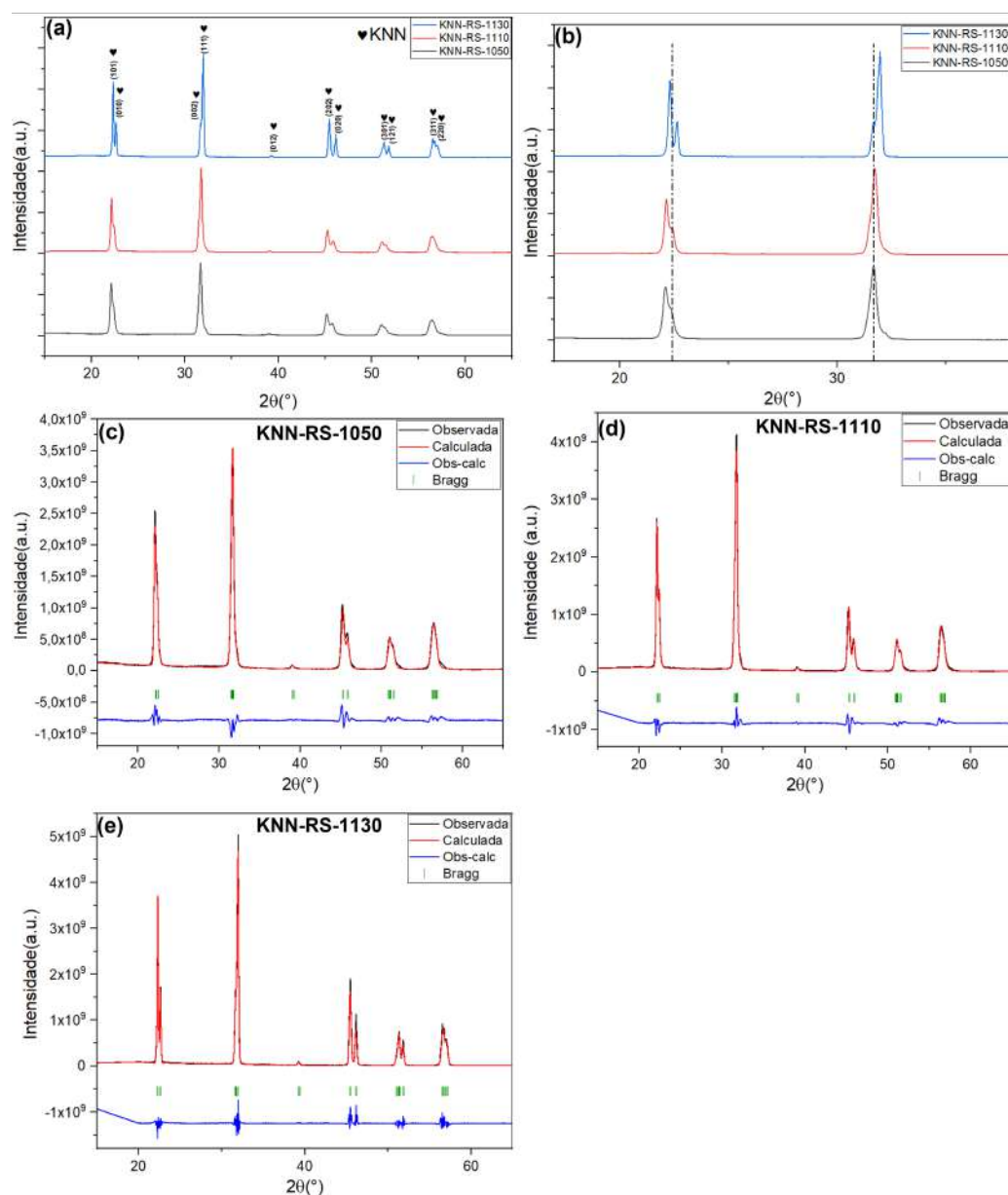


Figura 29 – Difratoograma das amostras de KNN obtidas por RS e sinterização convencional: (a) KNN-RS e (b) destaque da região para ângulos  $2\theta$  entre  $20^\circ$  e  $40^\circ$ . Perfis de refinamento pelo método de Rietveld das amostras: (c) KNN por RS à  $1050^\circ\text{C}$ ; (d) KNN por RS à  $1110^\circ\text{C}$ ; (e) KNN por RS à  $1130^\circ\text{C}$ .

Porém, para KNN obtido por reação em estado sólido, não foi possível obter amostras sinterizadas a 1150°C, uma vez que elas grudaram na plaqueta levada ao forno. Foram realizadas diversas tentativas em forno convencional, mas não foi possível retirar a amostra da plaqueta, impossibilitando a obtenção do difratograma e demais caracterizações correspondentes.

Todas as amostras analisadas apresentaram picos correspondentes à fase KNN (ICSD: 186332), uma estrutura perovskita com simetria ortorrômbica, BMM2. A síntese de KNN por RS resultou em uma única fase, KNN, BMM2, com uma porcentagem de 100% nas três amostras analisadas em diferentes temperaturas. Na Figura 29(b), pode-se observar o principal pico (111), com um pequeno deslocamento na amostra sinterizada a 1130°C.

As amostras sintetizadas por RS e sinterizadas a 1050°C, 1110°C e 1130°C apresentaram valores de Chi2 correspondentes a 24,2%, 19,1% e 24,3%, respectivamente (conforme apresentado na Tabela 16). Embora esses valores sejam relativamente altos em comparação com as demais amostras analisadas, é importante notar que as amostras de KNN obtidas por RS e sinterização convencional foram analisadas em um difratômetro diferente dos utilizados para as outras amostras. Portanto, essas diferenças nos resultados podem ser explicadas por possíveis variações na calibração dos equipamentos.

Tabela 16 – Parâmetros obtidos do refinamento pelo método de Rietveld dos perfis de difração de raios X das amostras de KNN obtidos por sinterização convencional.

AMOSTRAS	KNN-RS-1050	KNN-RS-1110	KNN-RS-1130
a (Å)	5,67801 ± 0,001	5,67341 ± 0,001	5,62817 ± 0,001
b (Å)	3,95828 ± 0,001	3,95336 ± 0,001	3,93519 ± 0,001
c (Å)	5,65475 ± 0,001	5,64913 ± 0,001	5,65985 ± 0,001
Chi2	24,2	19,1	24,3
Tamanho de cristalito (nm)	20,683	27,199	40,072
Densidade ( $g/cm^3$ )	4,576	4,590	4,712
Volume (Å <sup>3</sup> )	127,09	126,70	125,35

As amostras de KNN-RS convencional foram analisadas em um aparelho diferente das demais, usando fonte de cobre e apresentando problema em sua calibração. Pelas Figuras 29(c-e) pode-se observar que a qualidade do refinamento não condiz com os valores altos observados no chi2 na Tabela 16. A média de densidade das amostras de KNN obtidas por RS é 4,626( $g/cm^3$ ), aproximadamente.

## 5.2.2 ANÁLISE MORFOLÓGICA

As Figuras 30 e 31 apresentam as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) das pastilhas de KNN obtidas por sol-gel. Na Figura 30, as imagens (a) e (b) são referentes às amostras sinterizadas a 1050°C e as imagens (c) e (d)



são referentes às sinterizadas a 1110°C. Já na Figura 31, as imagens (a) e (b) correspondem aos tratamentos térmicos realizados a 1130°C e as imagens (c) e (d) às realizadas a 1150°C, respectivamente.

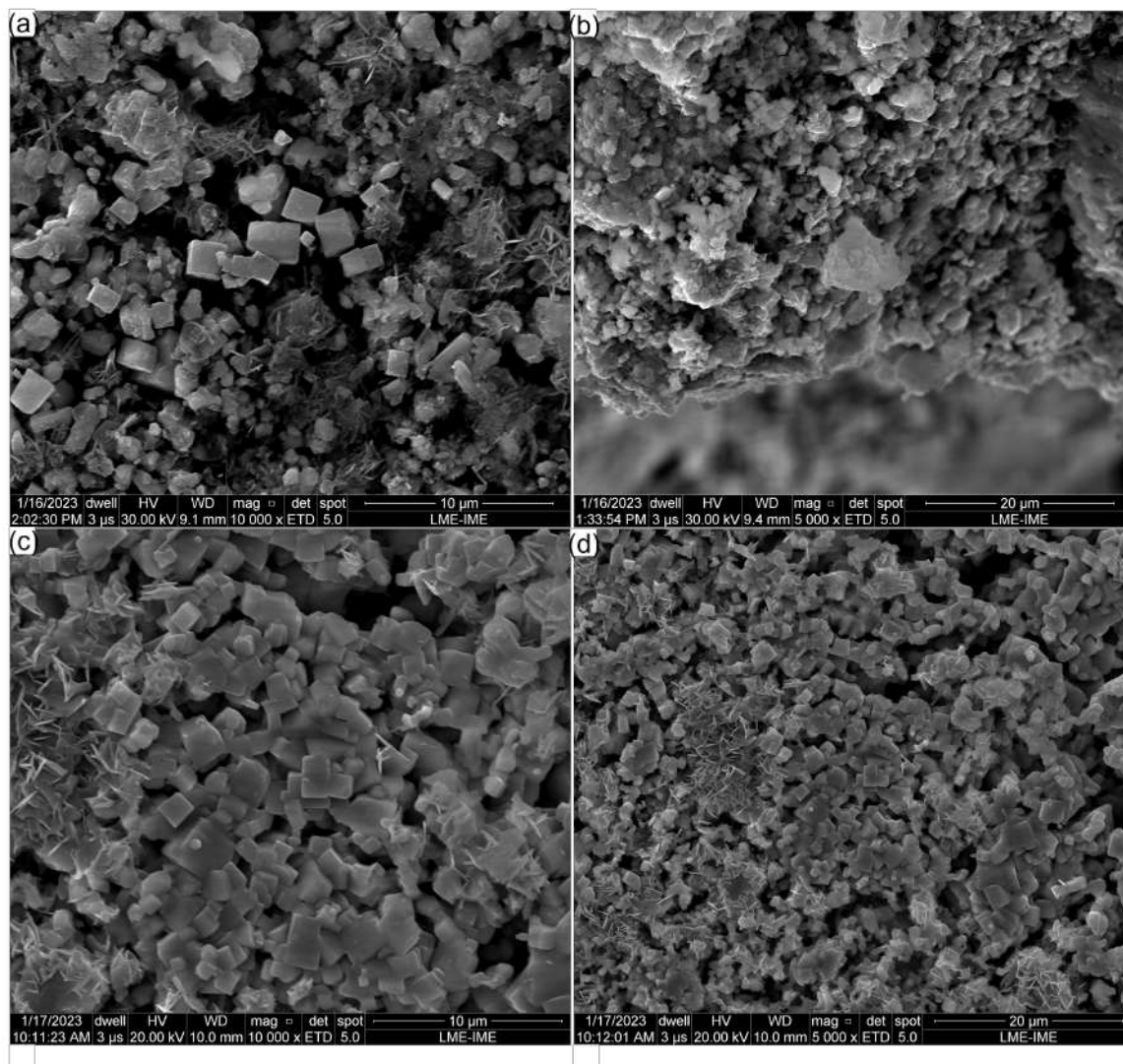


Figura 30 – Micrografia (MEV) das amostras de KNN obtidos por sol-gel e sinterização convencional. Sinterizados a: (a) e (b) 1050°C;(c) e (d) 1110°C.

Nas micrografias, é possível notar a presença de padrões com grãos de formatos variados, mas com espessuras semelhantes. Também é possível observar regiões com aglomerados e outras mais dispersas, que apresentam, de forma geral, tanto formato cúbico quanto com leve geometria retangular. Nas amostras sinterizadas em comparação com os pós calcinados, é notável um padrão de compactação maior.

No entanto, há também a presença de elevada porosidade e a predominância de grãos cúbicos, o que caracteriza a formação da estrutura perovskita do KNN e uma área superficial não uniforme. Apesar de se esperar uma maior compactação dos grãos com o aumento da temperatura, isso não é observado nas amostras sintetizadas por sol-gel, que

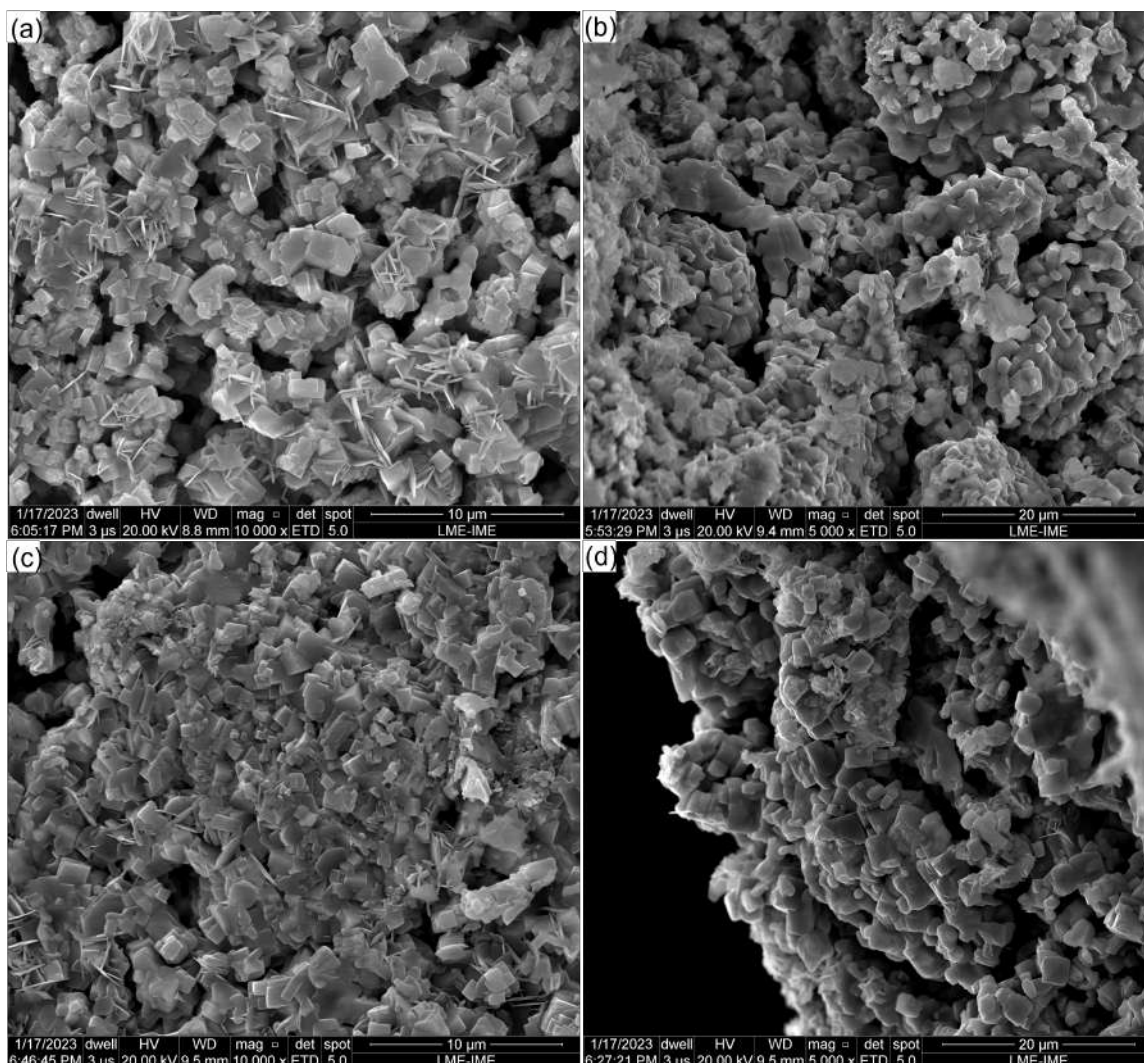


Figura 31 – Micrografia (MEV) das amostras de KNN obtidos por sol-gel e sinterização convencional. Sinterizados a: (a) e (b) 1130°C; (c) e (d) 1150°C.

apresentam altos níveis de porosidade, independentemente da temperatura de sinterização.

A Figura 32 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) das pastilhas de KNN obtidas por reação em estado sólido (RS). As imagens (a) e (b) referem-se às amostras sinterizadas a 1050°C; (c) e (d) às amostras sinterizadas a 1110°C e (e) e (f) às amostras sinterizadas a 1130°C, respectivamente.

A amostra sinterizada a 1050°C (a) e (b) apresenta grãos com formatos variados, predominantemente cúbicos, lados arredondados e superfície não uniforme. Já as amostras sinterizadas a 1110°C (c) e (d) e 1130°C (e) e (f) apresentam tanto formatos cúbicos quanto formatos com geometria retangular leve.

O nível de compactação é aparentemente maior em comparação com as amostras sinterizadas por sol-gel (Figuras 30 e 31), mas a presença de elevada porosidade é equiparada às sintetizadas por sol-gel. O crescimento de grão é notório com o aumento da temperatura,

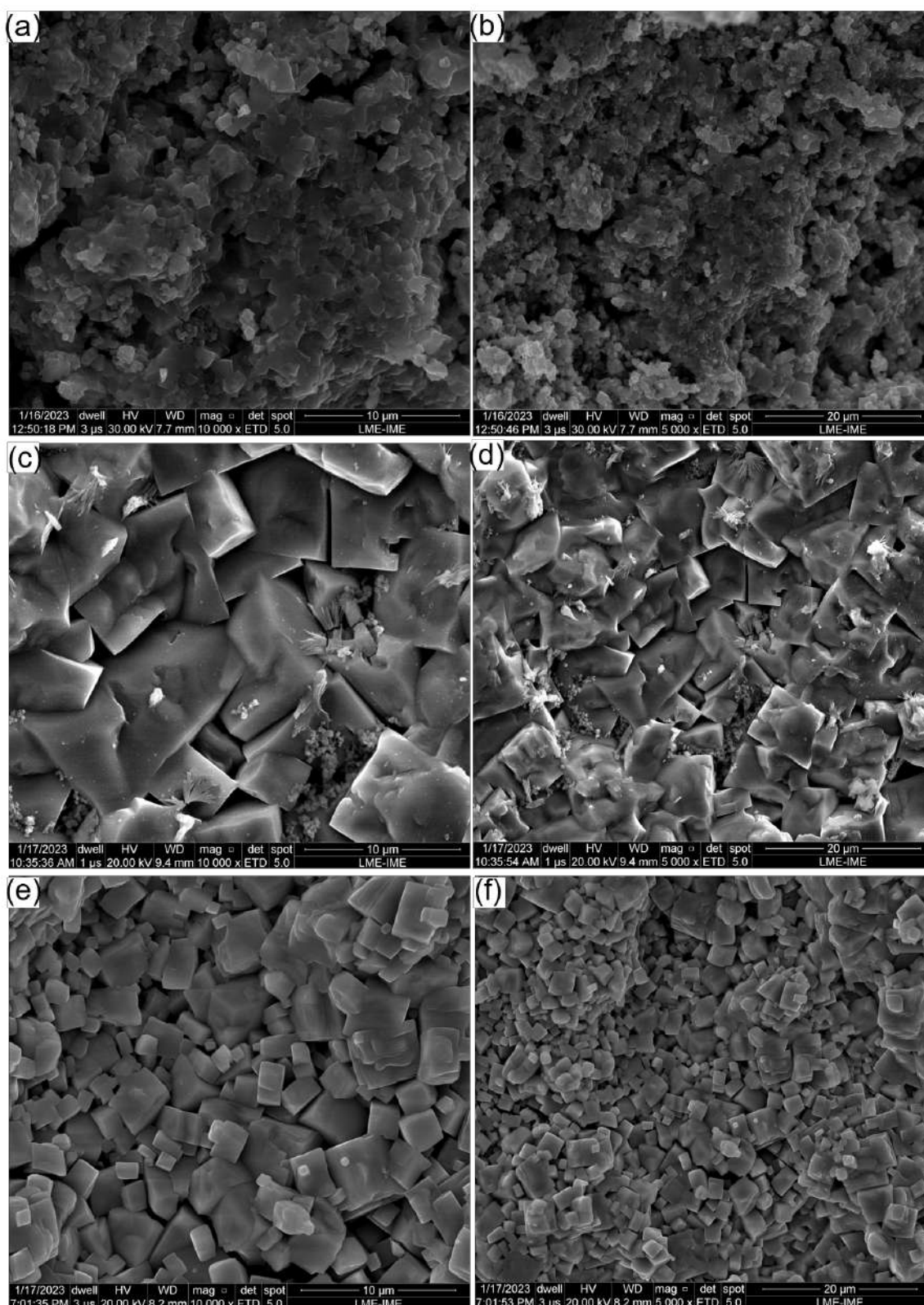


Figura 32 – Micrografia (MEV) das amostras de KNN obtidos por RS e sinterização convencional. Sinterizados a: (a) e (b) 1050°C; (c) e (d) 1110°C; (e) e (f) 1130°C.

onde a amostra sinterizada a 1110°C apresentou tamanho de grão significativo em relação às demais. A sinterização a 1150°C foi realizada; no entanto, a amostra fundiu e aderiu ao substrato de alumina que servia de suporte, tornando impossível realizar caracterizações morfológicas nela.

As Figuras 33 e 34 apresentam as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) e medidas do tamanho de grão observadas nas pastilhas de KNN sintetizadas por sol-gel. As Figuras 33 (a) e (b) referem-se às amostras sinterizadas a 1050°C; (c) e (d) às amostras sinterizadas a 1110°C; e as Figuras 34 (a) e (b) àquelas submetidas a tratamentos térmicos de 1130°C e as imagens (c) e (d) àquelas submetidas a 1150°C, respectivamente. As amostras sinterizadas com maior temperatura tiveram tamanho de grão menor do que as amostras sinterizadas a 1050°C e a 1110°C.

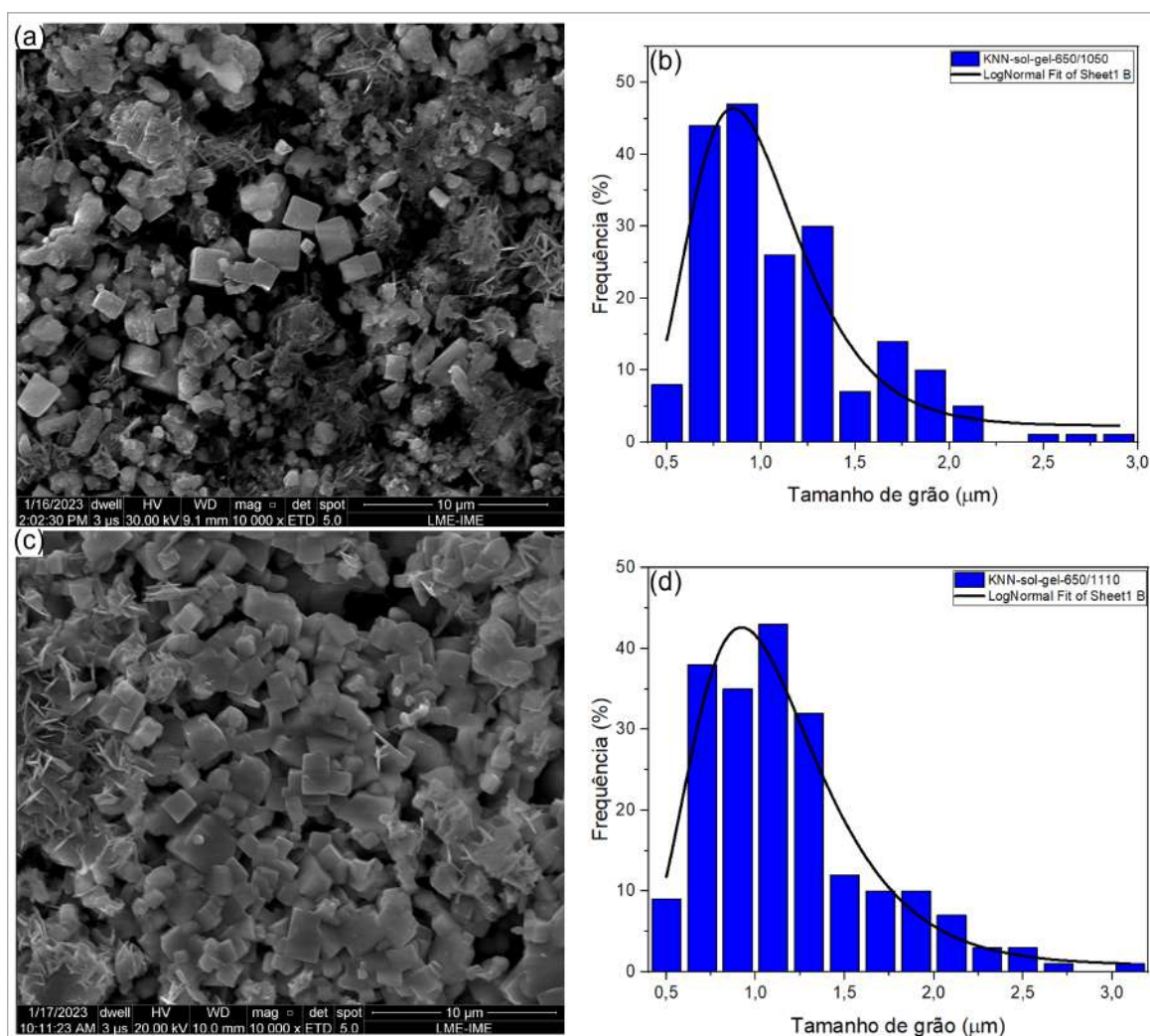


Figura 33 – Micrografia (MEV) e tamanho de grão das amostras de KNN obtidos por sol-gel e sinterização convencional. Sinterizados a: (a) e (b) 1050°C; (c) e (d) 1110°C.

Pelo ensaio de dilatométrica, constatou-se que as amostras produzidas por sol-gel alcançariam a densificação em temperaturas bem inferiores às estipuladas pela literatura

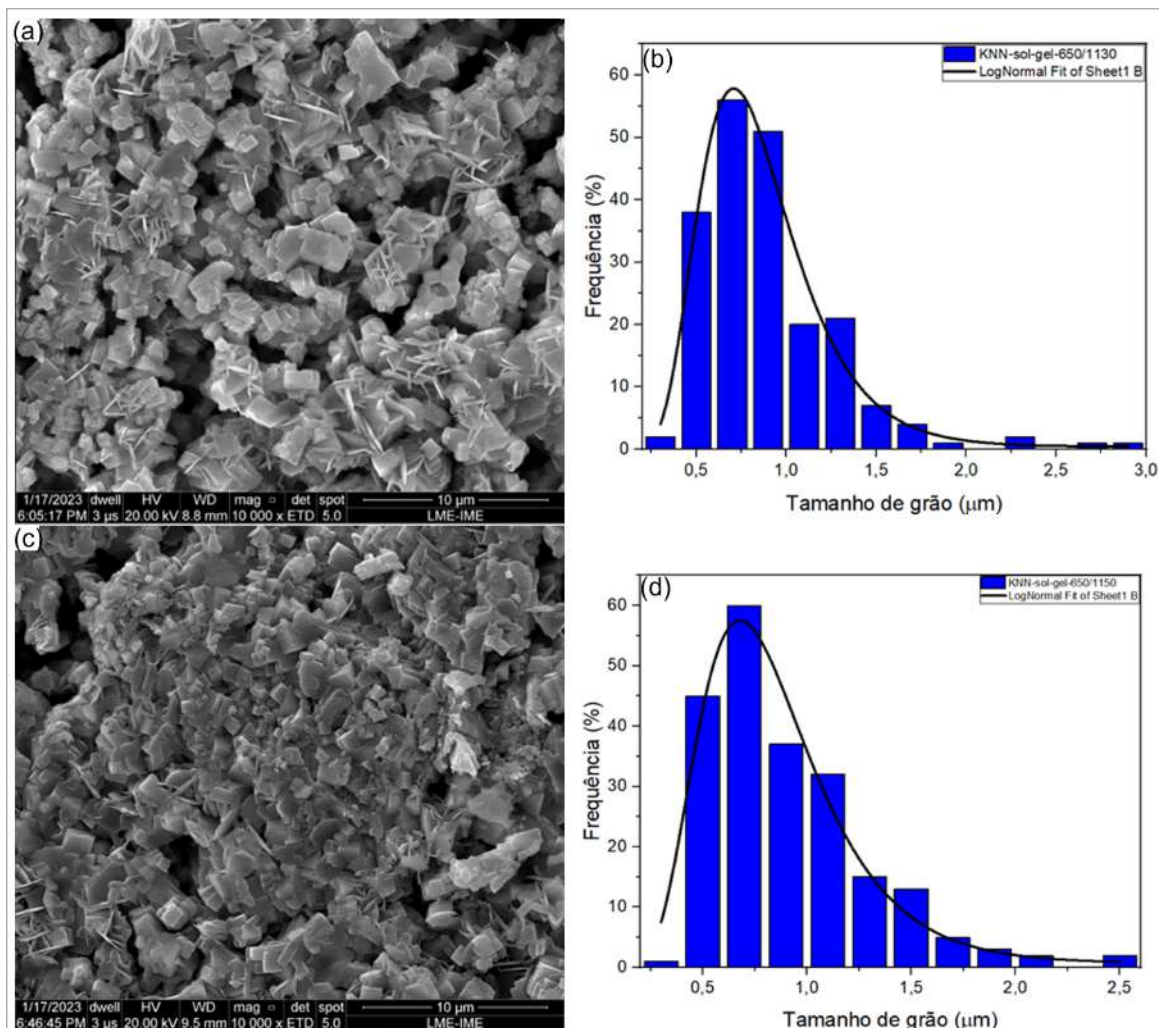


Figura 34 – Micrografia (MEV) e tamanho de grão das amostras de KNN obtidos por sol-gel e sinterização convencional. Sinterizados a: (a) e (b) 1130°C; (c) e (d) 1150°C.

(1140°C). Após a dilatométrica, verificou-se a formação de KNN em temperaturas mais baixas, e por isso, foi decidido sinterizar pastilhas em 1050°C para observar se essa densificação seria maior.

A Tabela 17 apresenta o tamanho médio de grão, todos em escala micrométrica ( $\mu\text{m}$ ). As amostras sinterizadas por sol-gel apresentaram maior crescimento de grão nas temperaturas 1110°C e 1050°C, respectivamente, confirmando o que foi denotado com o teste de dilatométrica. O tamanho médio de grão das amostras produzidas por sol-gel variou entre 0,79402 e 1,05925  $\mu\text{m}$ .

A Figura 35 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) e medidas do tamanho de grão observado nas pastilhas de KNN sintetizadas por reação em estado sólido (RS). As imagens (a) e (b) referem-se às amostras sinterizadas a 1050°C, enquanto (c) e (d) são referentes a 1110°C e (e) e (f) a 1130°C, respectivamente.

Tabela 17 – Tamanho médio de grão das amostras de KNN obtidos por sol-gel e RS, por sinterização convencional.

Amostras	Tamanho médio de grão ( $\mu\text{m}$ )
KNN-SG-1050	$0,95134 \pm 0,045$
KNN-SG-1110	$1,05925 \pm 0,043$
KNN-SG-1130	$0,8077 \pm 0,021$
KNN-SG-1150	$0,79402 \pm 0,029$
KNN-RS-1050	$0,62842 \pm 0,2197$
KNN-RS-1110	$6,26848 \pm 0,087$
KNN-RS-1130	$1,42641 \pm 0,07$

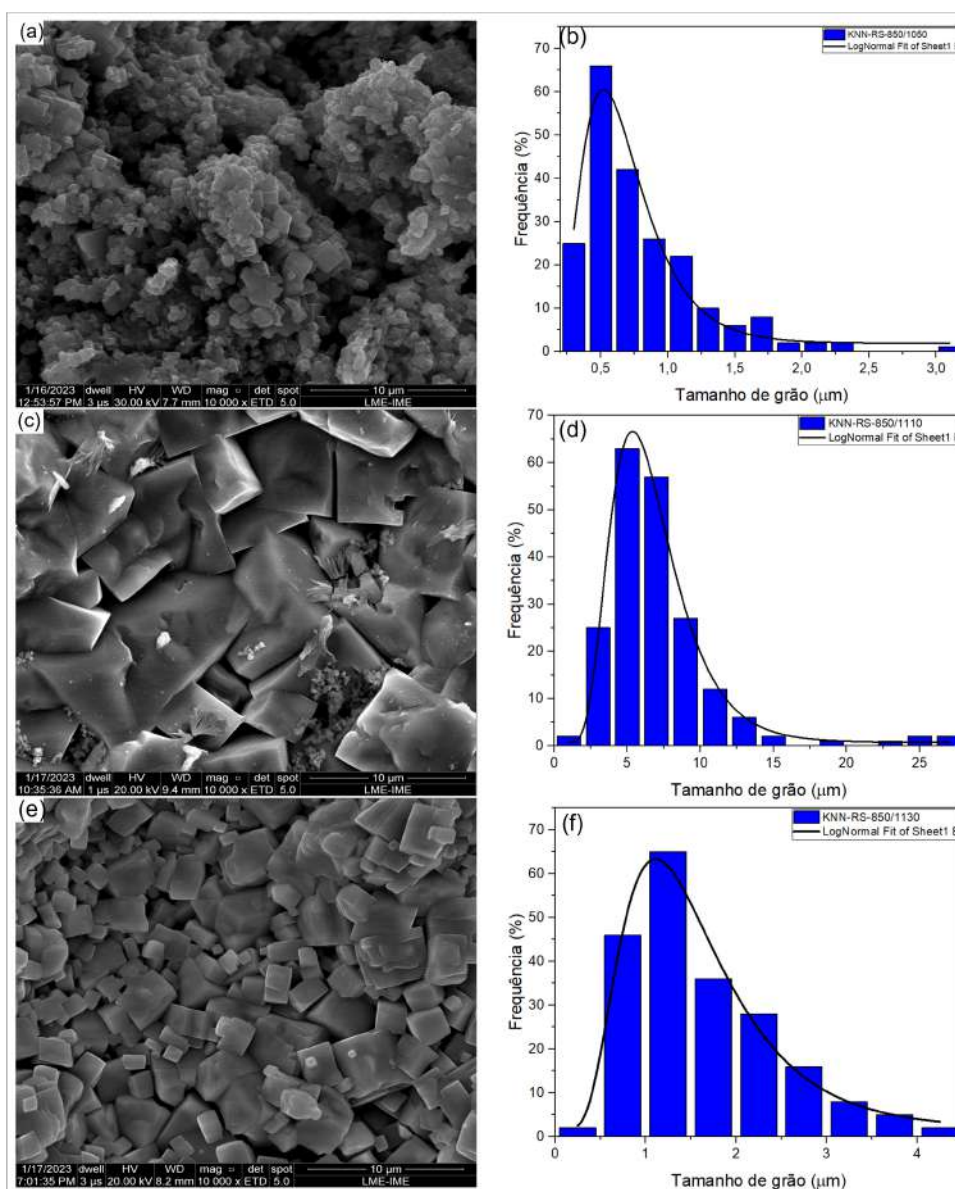


Figura 35 – Micrografia (MEV) e tamanho de grão das amostras de KNN obtidos por RS e sinterização convencional. Sinterizados a: (a) e (b) 1050°C; (c) e (d) 1110°C; (e) e (f) 1130°C.

É possível observar que a amostra sinterizada a 1110°C é visivelmente maior do que as demais amostras de KNN produzidas por RS. Em comparação com as amostras produzidas por sol-gel, a pastilha sinterizada a 1050°C obteve um tamanho menor, correspondente a 0,62842  $\mu\text{m}$ .

Já as amostras de KNN por RS sinterizadas a 1110°C e 1130°C apresentaram tamanhos de grão bem maiores em comparação com todas as amostras sinterizadas por sol-gel e suas variações de temperatura. Dentre elas, a pastilha sinterizada a 1110°C apresentou um tamanho inesperado para KNN produzido por reação em estado sólido, que, de acordo com a literatura, estaria em torno de 1 e 2  $\mu\text{m}$ , em relação à formação da estrutura perovskita do KNN (203).

Esse tamanho de grão, segundo Sharma, pode ser obtido em amostras com tratamento térmico de até 4h, enquanto o tempo para as amostras realizadas neste trabalho foi de 1h (203). A Tabela 17 mostra o tamanho de grão das amostras produzidas tanto por sol-gel quanto por RS.

As Figuras 36 e 37 apresentam as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) e espectros de EDS das pastilhas de KNN sintetizadas por sol-gel. As Figuras 36(a) e (b) são referentes às amostras sinterizadas a 1050°C e (c) e (d) às amostras sinterizadas a 1110°C. Já na Figura 37, as micrografias (a) e (b) são referentes aos tratamentos térmicos feitos a 1130°C e (c) e (d) à 1150°C, respectivamente.

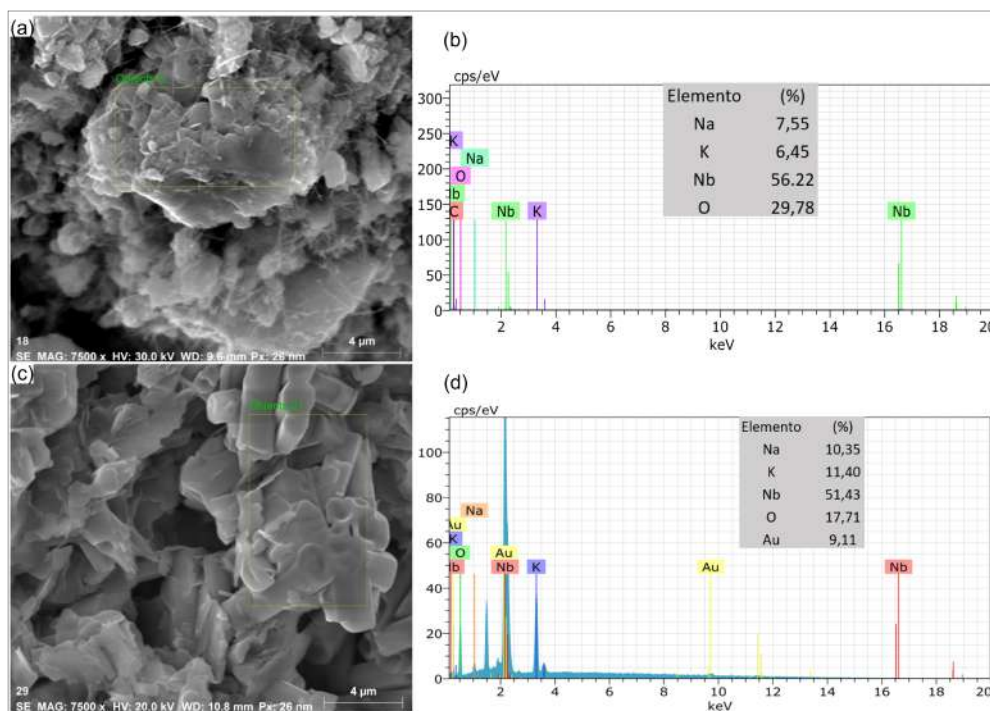


Figura 36 – Micrografia (MEV) e espectro de energia dispersiva (EDS) das amostras de KNN obtidos por sol-gel e sinterização convencional. Sinterizados a: (a) e (b) 1050°C; (c) e (d) 1110°C.

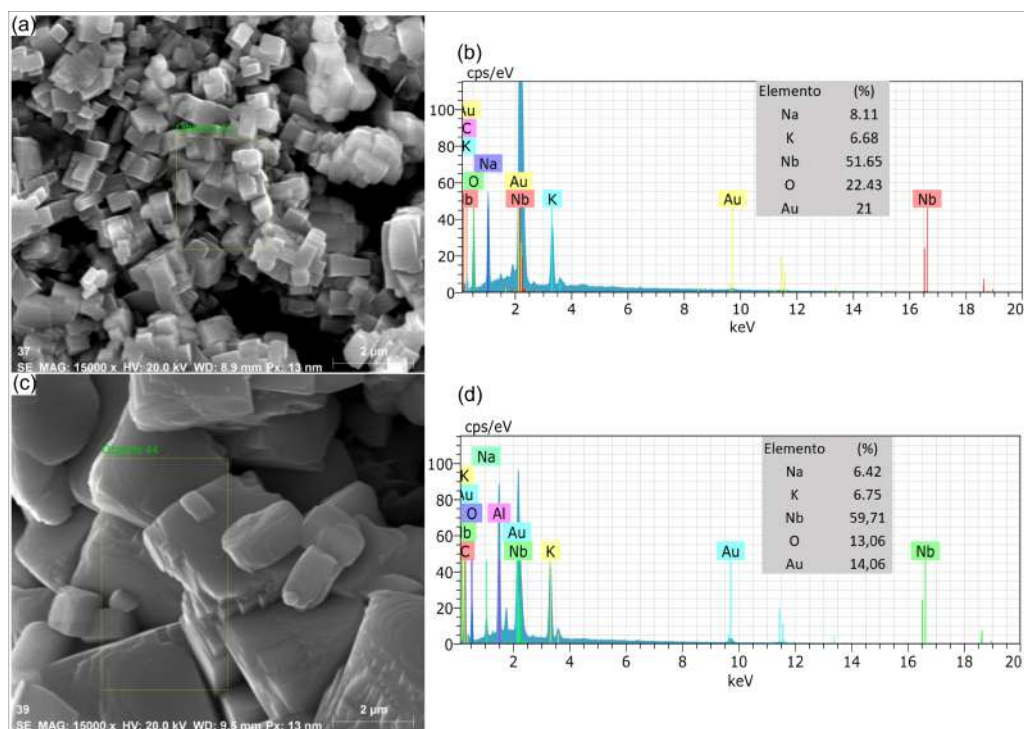


Figura 37 – Micrografia (MEV) e espectro de energia dispersiva (EDS) das amostras de KNN obtidos por sol-gel e sinterização convencional. Sinterizados a: (a) e (b) 1130°C; (c) e (d) 1150°C.

As micrografias apresentam o percentual de Na, K e Nb para as amostras produzidas por sol-gel. A presença de ouro (Au) se deve ao recobrimento. A porcentagem de Nb varia de 51 a 59%, a de Na varia de 6 a 10%, e a de K varia de 6 a 11%. As quantidades de K e Na estão de acordo com a composição do KNN ( $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ). É importante ressaltar a natureza da técnica de EDS, sendo uma análise semiquantitativa.

Já a Figura 38 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) e espectros de EDS das pastilhas de KNN sintetizadas por reação em estado sólido (RS). As micrografias apresentadas na Figura 38(a) e (b) são referentes às amostras sinterizadas a 1050°C; (c) e (d) às amostras sinterizadas a 1110°C; e (e) e (f) às amostras sinterizadas a 1130°C, respectivamente.

As micrografias apresentam o percentual de Na, K e Nb para as amostras produzidas por RS. A presença de ouro (Au) se deve ao recobrimento. A porcentagem de Nb varia de 52 a 60%, a de Na varia de 4 a 12%, e a de K varia de 8 a 14%. As quantidades de K e Na estão de acordo com a composição do KNN ( $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ). É importante ressaltar a natureza da técnica de EDS, sendo uma análise semiquantitativa.



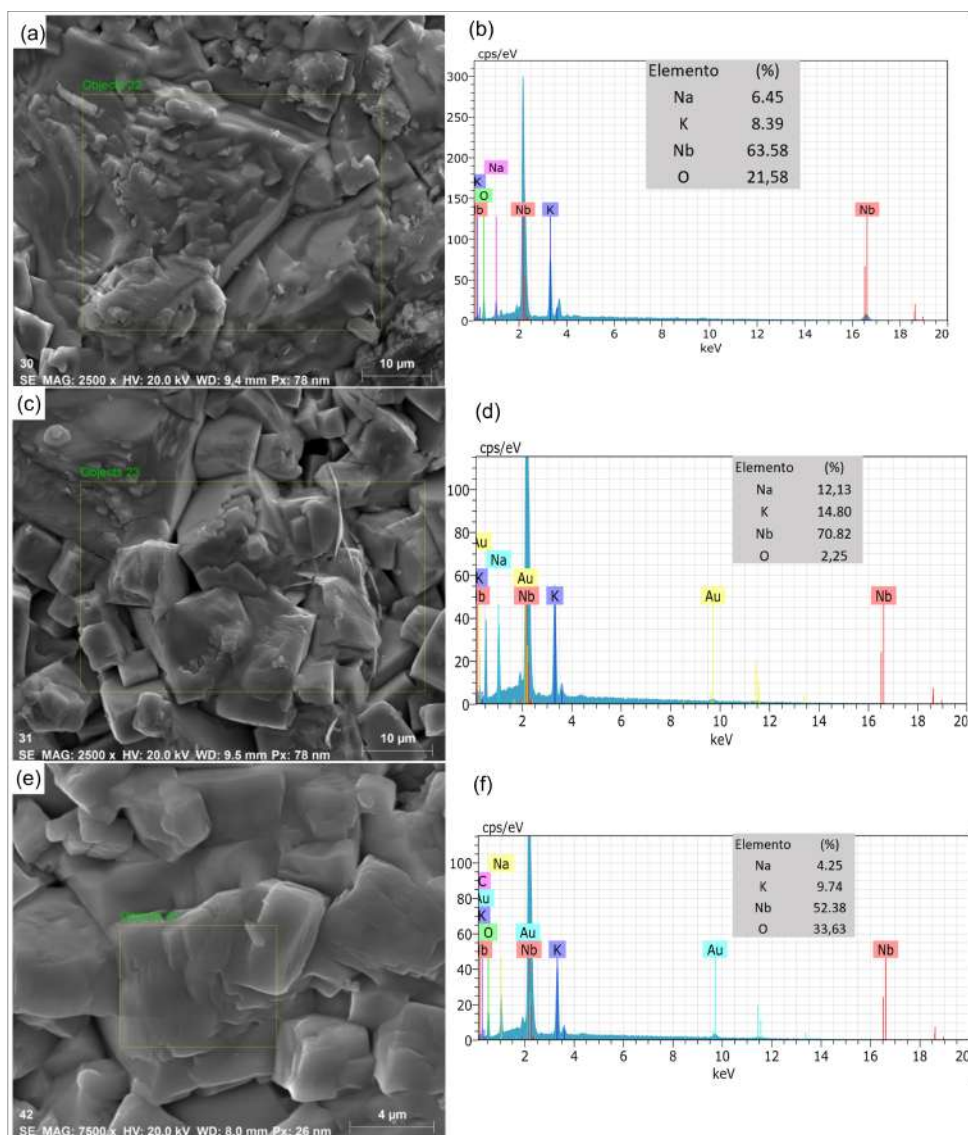


Figura 38 – Micrografia (MEV) e espectro de energia dispersiva (EDS) das amostras de KNN obtidos por RS e sinterização convencional. Sinterizados a: (a) e (b) 1130°C; (c) e (d) 1150°C; (e) e (f) 1130°C.

### 5.3 SINTERIZAÇÃO NÃO CONVENCIONAL (SPS)

Conforme descrito no item 4.1.4, os corpos de prova das amostras de KNN foram sinterizados pela técnica SPS, seguindo a ordem, quantidade e composição química obtidas pelo processo sol-gel e por reação em estado sólido (RS).

A Tabela 7 apresentou as condições de processamento utilizadas, sendo que inicialmente uma matriz circular de 10mm de diâmetro foi empregada. No entanto, após a sinterização, as amostras reduziram de tamanho, o que dificultou a caracterização das propriedades piezoelétricas, já que estas estão relacionadas ao diâmetro e espessura. Por isso, as demais amostras foram feitas na matriz de 20mm.

Quanto ao aquecimento, foram consultados artigos que tratavam da sinterização

por SPS de materiais piezoelétricos para determinar a melhor taxa de aquecimento para as condições de processamento. A sinterização por SPS gerou diversas curvas que foram consideradas para entender como o processo ocorreu e como a pressão, temperatura e taxa de aquecimento influenciaram na densificação final.

Embora a sinterização por SPS possa ser estudada em mais detalhes, neste trabalho foram sinterizadas apenas 6 amostras por diversos fatores. No entanto, essas amostras foram bem densificadas e geraram excelentes resultados de piezoelectricidade, como será visto adiante. A Figura 39 apresenta as curvas térmicas da sinterização por SPS das amostras produzidas por sol-gel e por reação em estado sólido (RS).

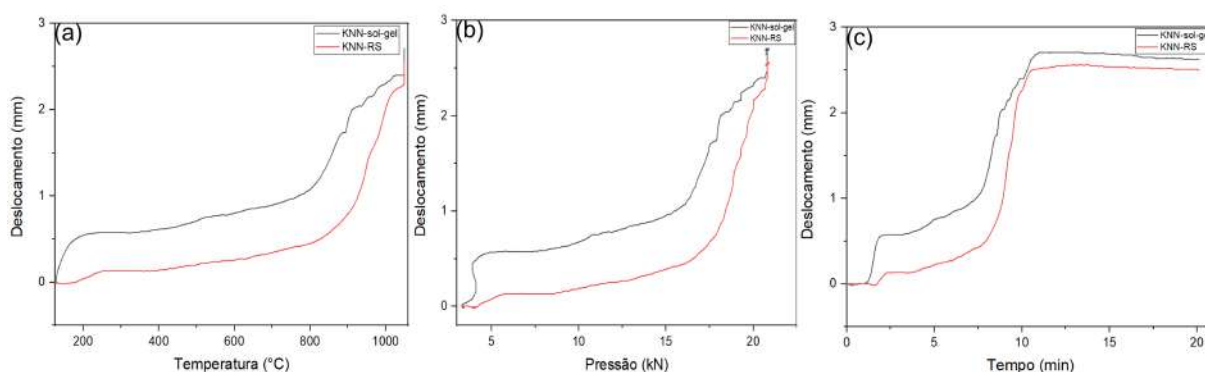


Figura 39 – Curvas térmicas da sinterização por SPS.

Utilizando as curvas de sinterização geradas pelo aparelho de SPS, foi possível traçar um gráfico relacionando a temperatura, pressão e tempo com o deslocamento das amostras. Ficou evidente a diferença entre as amostras produzidas por sol-gel e por reação em estado sólido. No eixo y (deslocamento) foram registrados os valores em mm de expansão (faixa paralela ao eixo x) e contração (faixa paralela ao eixo y) das amostras, enquanto que o aquecimento foi iniciado na temperatura ambiente até atingir 1050°C. Observou-se que o comportamento do deslocamento em relação a temperatura, pressão e tempo é semelhante para ambas as amostras.

Na Figura 39(a), pode-se verificar que as amostras sofreram expansão até aproximadamente 800°C, seguida de uma estreita faixa de contração, de 800 a 1050°C. Notou-se que a curva que representa o KNN produzido por reação em estado sólido apresentou melhores condições ao longo do ciclo térmico no SPS, como menores valores de expansão e maiores valores de contração do material, além de uma menor temperatura para início da sinterização. Já o deslocamento do KNN por sol-gel foi maior em comparação às três curvas representadas na figura, tanto em relação à temperatura quanto ao tempo (Figura 39(b)) e pressão (Figura 39(c)). Essas observações sugerem que o comportamento térmico do KNN por RS provavelmente ajuda a obter maiores densificações em patamares menores de sinterização do que o KNN por sol-gel.

Além de ser útil na sinterização das amostras, a técnica SPS também monitorou

todo o ciclo térmico das amostras sinterizadas por meio não-convencional. Enquanto a análise dilatométrica acompanhou o comportamento térmico das amostras sinterizadas convencionalmente, a técnica SPS permitiu uma avaliação mais completa do processo de sinterização não-convencional das amostras.

### 5.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

As cerâmicas KNN sinterizadas por SPS apresentam uma cor cinza escura devido à presença de vacâncias de oxigênio formadas pela atmosfera redutora da sinterização na matriz de grafite (22). Por isso, essas cerâmicas foram recozidas a 950°C em ar, conforme descrito no procedimento experimental, resultando em uma cor creme claro semelhante às cerâmicas sinterizadas convencionalmente.

Os difratogramas das amostras sintetizadas pelos métodos de sol-gel e reação em estado sólido (RS) por sinterização não-convencional SPS estão apresentados nas Figuras 40(a) a (d). Na Figura 40(a), são mostrados os perfis de difração das amostras KNN sinterizadas por SPS, obtidas por sol-gel e por RS, e as fases correspondentes a cada uma delas. Já as Figuras 40(c) e 40(d) apresentam os perfis gerados pelo refinamento pelo método de Rietveld para as amostras KNN produzidas por RS e sol-gel, respectivamente.

Em todas as amostras, foi observada a presença de picos correspondentes à fase KNN (ICSD: 186332), uma estrutura perovskita com simetria ortorrômbica, BMM2. A síntese de KNN por RS e por sol-gel apresentou uma única fase, KNN, BMM2, com uma porcentagem equivalente a 100% nas duas amostras analisadas.

A diferença entre a amostra de KNN por sol-gel calcinada e sinterizada é notável. A amostra calcinada apresentou a presença de outras fases, o que fez com que os dois picos principais sofressem deslocamento. Já a amostra de KNN sinterizada por SPS apresentou os dois picos principais na mesma posição que a amostra de KNN sinterizada por RS.

Os ombros ou picos de baixa intensidade foram visíveis em valores  $2\theta$  de aproximadamente 26,5° e 37,6°, ou seja, no lado direito de cada grupo de picos da fase principal. Isso levou à ideia de que uma segunda fase de perovskita está presente nas amostras, possuindo uma célula unitária ligeiramente menor que a fase principal. Uma possível explicação para a existência dessa segunda fase de perovskita no KNN-RS e KNN-SG pode estar relacionada à composição química não homogênea do pó inicial após a calcinação a 850°C e 650°C, respectivamente. Entretanto, se uma segunda fase estivesse sobreposta pela fase principal o alargamento do pico seria observado não só em 26,5° e 37,6°, mas em todos os picos presentes que podem ser vistos no difratograma.

Hrescak et al. (199) identificaram a presença de picos de difração de baixa intensidade próximos aos principais picos de perovskita em KNN sintetizado a partir de  $Nb_2O_5$  monoclinico a 800°C, indicando a presença de uma gama de soluções sólidas com

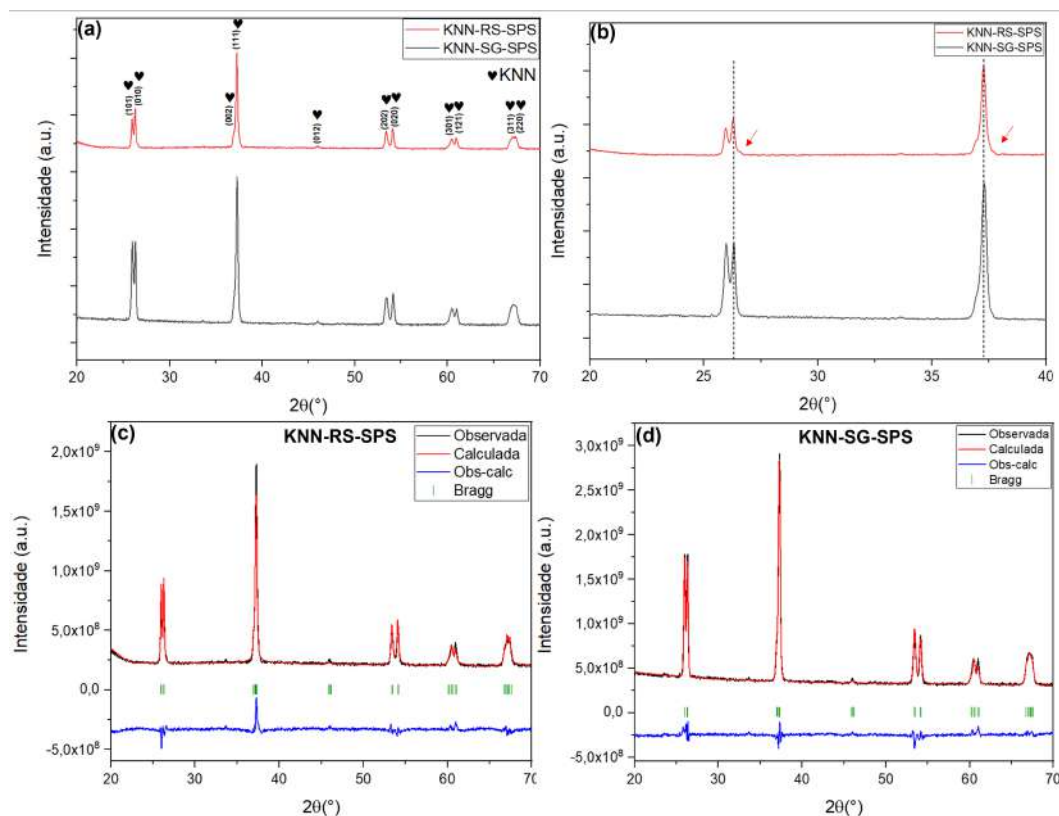


Figura 40 – Difratoograma das amostras de KNN sinterizadas por SPS: (a) KNN-RS e KNN-SG e (b) destaque da região para ângulos  $2\theta$  entre  $20^\circ$  e  $40^\circ$ . Perfis de refinamento pelo método de Rietveld das amostras: (c) KNN por RS e (d) KNN por sol-gel

relações Na/K variáveis no pó obtido. No presente estudo, sintetizamos KNN a partir do polimorfo ortorrômbico  $Nb_2O_5$ . O uso de uma taxa de aquecimento elevada e tempos de permanência curtos durante a sinterização por SPS pode afetar os processos de difusão e levar a interrupção da formação de duas fases de perovskita (19). Dessa forma, com base na qualidade do refinamento, a presença da segunda fase em nossas amostras é mínima, com predominância da fase principal de KNN (ICSD: 186332).

A Tabela 18 apresenta a porcentagem das fases presentes nas amostras de KNN sinterizadas por SPS, enquanto a Tabela 19 exibe os parâmetros de rede relacionados à fase KNN nas duas amostras sinterizadas. As amostras de KNN sinterizadas por sol-gel e por RS apresentaram qualidade de refinamento de 7,01% e 8,04%, respectivamente. A densidade média calculada a partir dos parâmetros de refinamento foi de aproximadamente  $4,508 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ , e esse valor foi adotado para o cálculo da densidade das amostras discutidas neste trabalho.

Tabela 18 – Resultados quantitativos das fases presentes nas amostras de KNN sinterizadas por SPS.

Amostras	KNN
KNN-SG-SPS	100%
KNN-RS-SPS	100%
Grupo espacial	Bmm2
Sistema cristalino	Ortorrômbico

Tabela 19 – Parâmetros obtidos do refinamento pelo método de Rietveld dos perfis de difração de raios X das amostras de KNN sinterizadas por SPS.

AMOSTRAS	KNN-SG-SPS	KNN-RS-SPS
a (Å)	5,61401 ± 0,001	5,61464 ± 0,001
b (Å)	3,93371 ± 0,001	3,93497 ± 0,001
c (Å)	5,64903 ± 0,001	5,64998 ± 0,001
Chi2	7,01	8,04
Tamanho de cristalito	42,963nm	67,703nm
Densidade ( $g/cm^3$ )	4,506	4,509
Volume (Å <sup>3</sup> )	124,752	124,828

### 5.3.2 ANÁLISE MORFOLÓGICA

A Figura 41 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das pastilhas de KNN obtidas por sol-gel e por reação em estado sólido (RS), sinterizadas por "Spark plasma sintering" (SPS). As imagens (a) e (b) correspondem às amostras sinterizadas a 1050°C produzidas por sol-gel, enquanto as imagens (c) e (d) correspondem às sinterizadas a 1050°C produzidas por RS. É possível observar formatos cúbicos com extremidades arredondadas, tanto nas amostras produzidas por sol-gel quanto por RS, que não são tão expressivos quanto os formatos notados na sinterização convencional (Figura 32). Além disso, as imagens (a) e (b) apresentam micro-cubos parcialmente envolvidos em uma matriz difusa, que não são facilmente observados nas imagens (c) e (d) produzidas por RS.

A densificação das amostras sinterizadas por SPS a 1050°C apresenta uma pequena diferença entre as sínteses por sol-gel e por RS. É possível observar que a densificação de KNN produzido por sol-gel aparentemente é superior à RS para essa temperatura. Isso provavelmente reflete a diferença de tamanho de partículas geradas pelas duas sínteses, favorecendo a obtenção de KNN em temperaturas bem abaixo do relatado na literatura se forem produzidas por sol-gel.

Também é perceptível que há uma diferença significativa na densificação das amostras sinterizadas com SPS em comparação com as sinterizadas convencionalmente. O nível de porosidade é extremamente baixo, quase imperceptível a um nível microscópico, em comparação com amostras convencionalmente sinterizadas. A obtenção de resultados

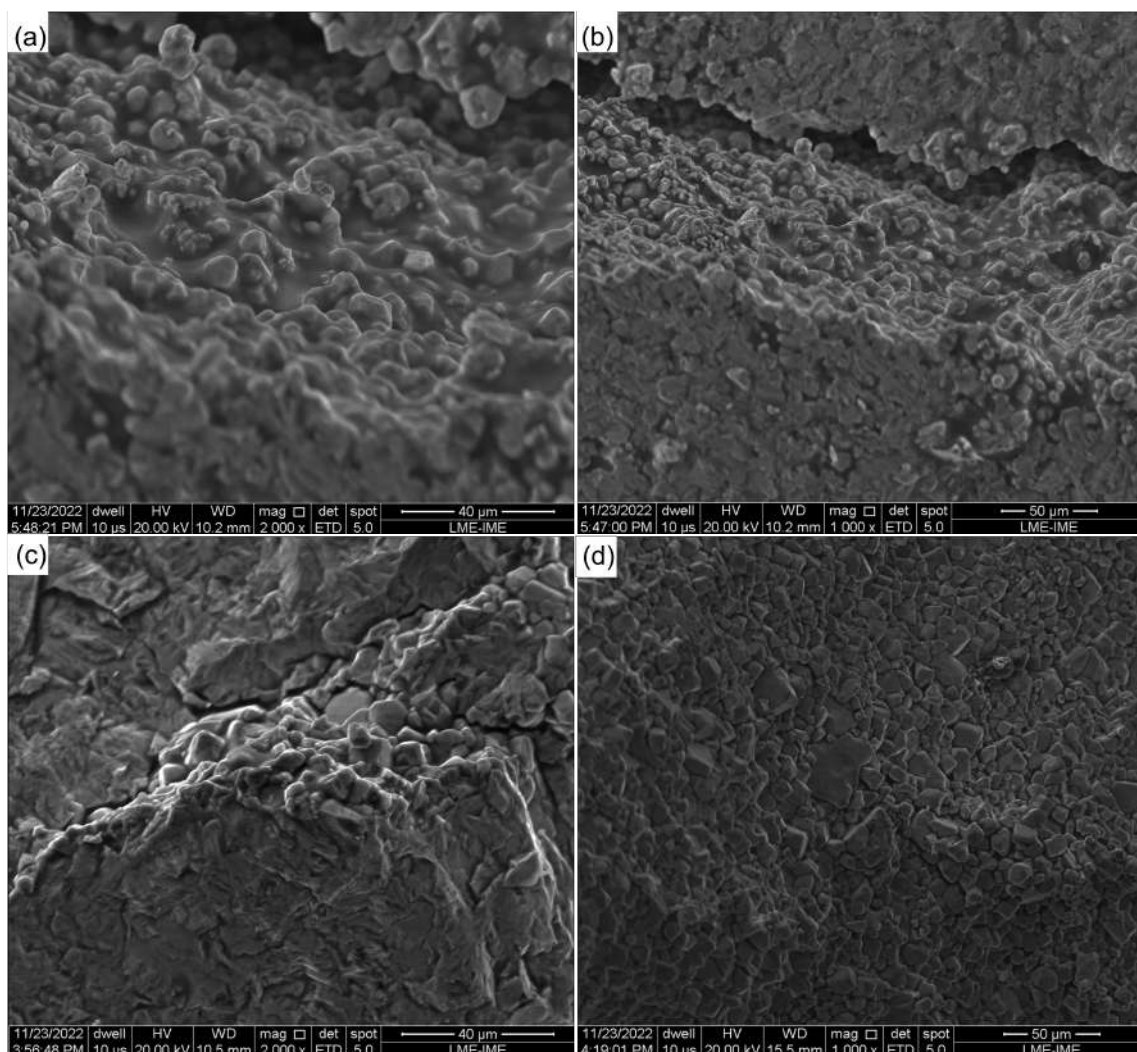


Figura 41 – Micrografia (MEV) das amostras de KNN obtidos por SPS à 1050°C. Sintetizados por: (a) e (b) Sol-gel;(c) e (d) RS.

piezoelétricos satisfatórios requer alta densificação deste material. O método convencional de sinterização não permitiu atingir níveis acima de 90%, o que se refletiu diretamente nos resultados piezoelétricos, como será visto mais adiante. Portanto, um método de sinterização não convencional foi utilizado para obter os resultados de densificação desejados e, conseqüentemente, as propriedades piezoelétricas.

Como observado anteriormente, para a sinterização sol-gel do KNN, a temperatura que favoreceu o crescimento dos grãos foi de 1050°C, o que também foi confirmado pela análise dilatométrica. Assim, optou-se por utilizar apenas essa temperatura para realizar a sinterização não convencional (SPS) e compará-la com os resultados obtidos anteriormente.

A Figura 42 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas de tamanho de grão das pastilhas de KNN obtidas por sol-gel e por reação em estado sólido (RS), sinterizadas por "Spark plasma sintering" (SPS). As imagens apresentadas na Figura 42(a) e (b) são referentes às amostras sinterizadas a 1050°C

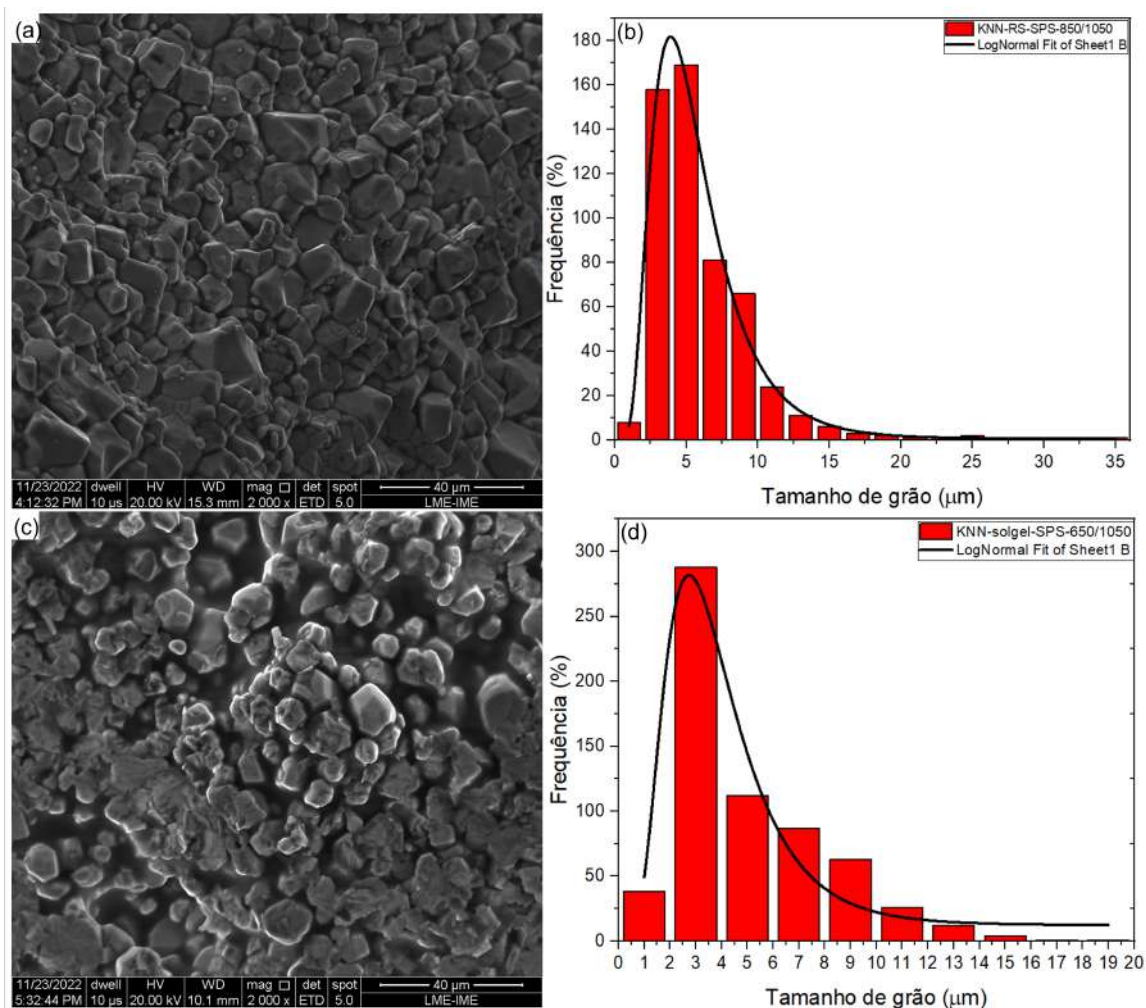


Figura 42 – Micrografia (MEV) e tamanho de grão das amostras de KNN obtidos por SPS à 1050°C. Sintetizados por: (a) e (b) Sol-gel;(c) e (d) RS.

produzidas por sol-gel e as imagens (c) e (d) são referentes às amostras sinterizadas a 1050°C produzidas por RS. A média de tamanho de grão das amostras de KNN produzidas por sol-gel é de  $3,53234\mu\text{m}$ , enquanto que as amostras produzidas por RS apresentaram uma média de tamanho de grão maior, de cerca de  $5,11348\mu\text{m}$ . Para este tipo de sinterização, é de extrema importância obter grãos com tamanhos equivalentes, uma vez que o calor gera densificação rapidamente, mas o baixo tempo em patamar não permite um crescimento exacerbado dos grãos.

As amostras produzidas por SPS apresentaram médias de tamanho de grão maiores do que as observadas na sinterização convencional, com exceção da amostra de KNN sinterizada por reação em estado sólido (RS) em sinterização convencional a 1110°C, que apresentou um tamanho médio de grão de aproximadamente  $6,26848$ , considerado como uma anomalia. No entanto, em comparação com as amostras produzidas por sol-gel, a sinterização por SPS a 1050°C resultou em tamanhos de grão maiores, enquanto que, em comparação com as amostras produzidas por RS, a sinterização convencional a 1110°C

apresentou tamanhos de grão maiores do que o esperado, superando as amostras produzidas por SPS.

Assim, é possível obter não apenas um maior tamanho médio de grão por meio da sinterização por SPS, mas também uma distribuição granulométrica mais estreita em comparação à sinterização convencional. A literatura também confirma a possibilidade de gerar tamanhos de grãos menores e mais homogêneos por SPS em comparação com a sinterização convencional (213)(203). A Tabela 20 apresenta os valores médios de tamanho de grão das amostras produzidas por SPS.

Tabela 20 – Tamanho médio de grão das amostras de KNN obtidos por SPS.

Amostras	Tamanho médio de grão ( $\mu\text{m}$ )
KNN-SG	$3,53234 \pm 0,280$
KNN-RS	$5,11348 \pm 0,116$

A Figura 43 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectros de EDS das pastilhas de KNN obtidas por sol-gel e por reação em estado sólido (RS), que foram sinterizadas por SPS. As imagens (a) e (b) correspondem às amostras sinterizadas a  $1050^\circ\text{C}$  produzidas por sol-gel, enquanto as imagens (c) e (d) correspondem às amostras sinterizadas a  $1050^\circ\text{C}$  produzidas por RS.

A Figura 43 (b) apresenta o percentual de Na, K e Nb para as amostras produzidas por sol-gel e sinterizadas por SPS, com 91,08% de Nb, 6,50% de Na e 6,86% de K. Já a Figura 43 (d) apresenta o percentual de Na, K e Nb para as amostras produzidas por RS e sinterizadas por SPS, com 55,39% de Nb, 7,12% de Na e 7,16% de K. As quantidades de K e Na estão de acordo com a composição estequiométrica do KNN ( $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ ). É importante ressaltar que a técnica de EDS é semiquantitativa.

## 5.4 RELAÇÃO ENTRE DENSIFICAÇÃO E COEFICIENTE PIEZO-ELÉTRICO LONGITUDINAL - d33

Para determinar a densidade das amostras sinterizadas, utilizou-se o método de Arquimedes. A densidade teórica, calculada a partir dos parâmetros de rede e de acordo com a literatura, é de aproximadamente  $4,51\text{g}/\text{cm}^3$  (180)(213).

Com base nos valores de massa seca, úmida e imersa obtidos, foram calculadas a densidade aparente, a densidade relativa e a porosidade aparente das amostras utilizando as Equações 4.4 e 4.5. Os resultados estão apresentados na Tabela 21 abaixo. A Figura 44 compara as densidades relativas encontradas tomando como base o valor da densidade teórica  $4,51\text{g}/\text{cm}^3$ .

As amostras sinterizadas por SPS apresentam as maiores densidades relativas entre



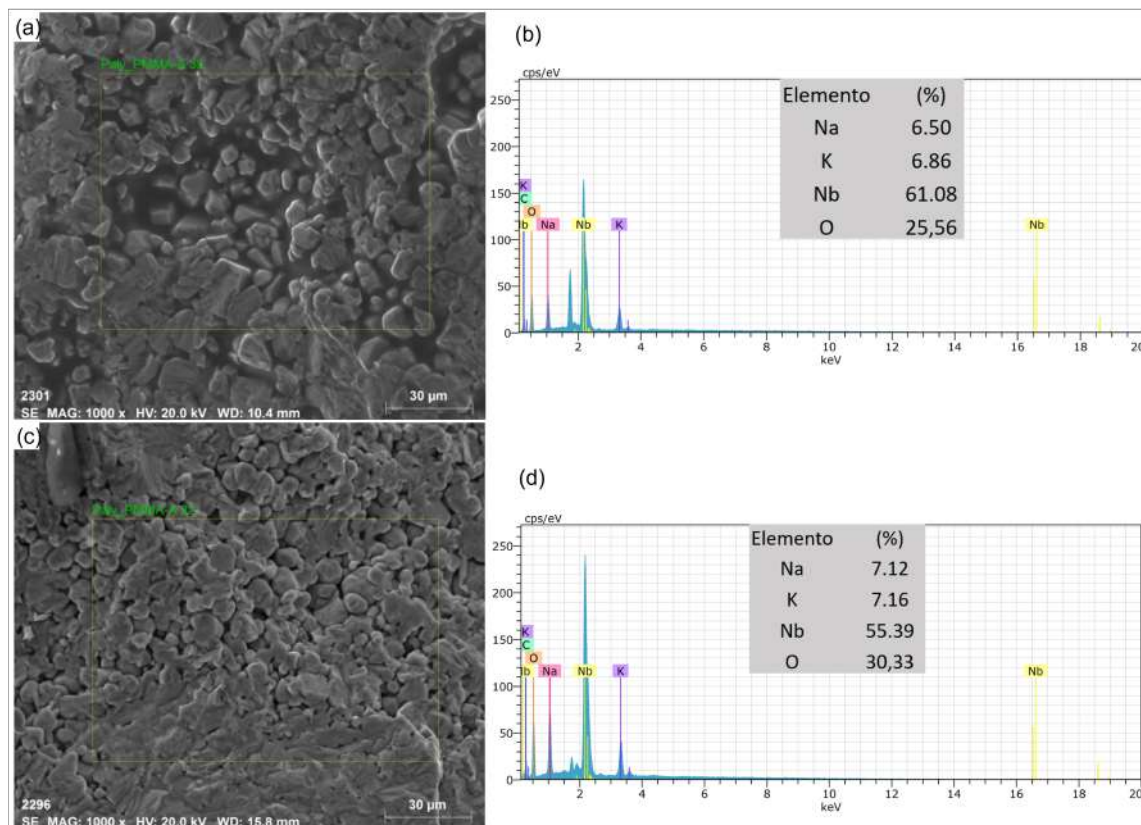


Figura 43 – Micrografia (MEV) e espectro de energia dispersiva (EDS) das amostras de KNN obtidos por SPS à 1050°C. Sintetizados por: (a) e (b) Sol-gel; (c) e (d) RS.

Tabela 21 – Média de densidade e porosidade aparente das amostras de KNN.

Amostras	Densidade aparente ( $g/cm^3$ )	Densidade relativa (%)	Porosidade aparente (%)
KNN-SG/C-1050	$2,56 \pm 0,09$	$56,71 \pm 2,21$	43,29
KNN-SG/C-1110	$2,54 \pm 0,04$	$56,27 \pm 0,88$	43,73
KNN-SG/C-1130	$2,28 \pm 0,02$	$50,63 \pm 0,51$	49,37
KNN-SG/C-1150	$2,26 \pm 0,01$	$50,16 \pm 0,10$	49,84
KNN-RS/C-1050	$2,96 \pm 0,05$	$64,83 \pm 1,11$	34,38
KNN-RS/C-1110	$3,34 \pm 0,26$	$69,94 \pm 5,86$	25,91
KNN-RS/C-1130	$3,45 \pm 0,23$	$72,70 \pm 5,29$	23,56
KNN-SG/SPS-1050	$4,25 \pm 0,13$	$94,33 \pm 2,77$	5,67
KNN-RS/SPS-1050	$4,29 \pm 0,12$	$95,20 \pm 2,62$	4,80

os grupos analisados neste estudo. A amostra produzida por reação em estado sólido (RS) e sinterizada por SPS obteve a maior média de valores, correspondendo a 95,19%, enquanto a síntese por sol-gel obteve 94,33% de densificação. É possível afirmar que a densificação desses dois grupos de amostras foi significativamente elevada em comparação aos mesmos grupos de amostras sinterizadas em meio convencional. Os valores de densificação obtidos por essas amostras foram até superiores aos observados por Serrazina (2022) (213), que obteve uma densificação média de cerca de 93% ( $\pm 3$ ).

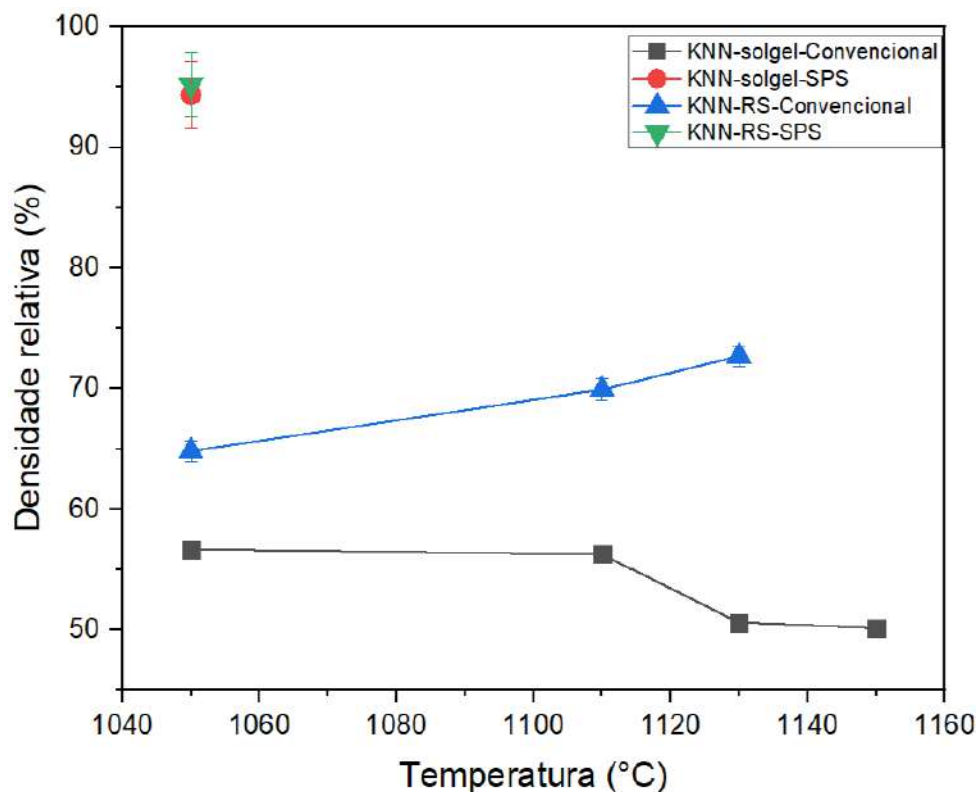


Figura 44 – Comparação entre as densidades relativas.

A sinterização em meio convencional das amostras de KNN produzidas por sol-gel em diferentes temperaturas corrobora com as análises anteriores. Os valores de densificação mais elevados foram observados nas temperaturas de 1050 e 1110°C, correspondentes a 56,7 e 56,2%, respectivamente. Esse resultado já era esperado, uma vez que o tamanho de partícula é menor em comparação com outras rotas de síntese, o que permite a densificação ocorrer em temperaturas mais baixas do que as observadas na literatura (1140°C). No entanto, o aumento da temperatura neste caso teve um efeito contrário, diminuindo a densificação.

As amostras produzidas por reação em estado sólido apresentaram maior densificação com o aumento da temperatura. O maior valor de densificação desse grupo foi obtido a 1130°C, equivalente a 72%. Comparando as duas rotas de obtenção do KNN, é notável a diferença de densificação entre os grupos. O valor máximo de densificação das amostras produzidas por sol-gel ainda permaneceu cerca de 20% abaixo das amostras produzidas por RS.

Foram realizadas mais de dez tentativas de densificação convencional, variando taxa e tempo em patamar. No entanto, os melhores resultados foram obtidos com uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto e 1h em patamar, como mostrado na Tabela 21 e Figura 44. É importante destacar que a densificação dessas amostras é crucial para a obtenção de valores significativos das propriedades piezoelétricas ( $d_{33}$ ). Portanto, o estudo

focou na compreensão do processo de sinterização desse material.

A relação entre o coeficiente piezoelétrico longitudinal ( $d_{33}$ ) e as temperaturas aplicadas para diferentes métodos de obtenção (sol-gel, RS, convencional e SPS) pode ser visualizada na Figura 45 e na Tabela 22. A análise dos resultados indicou que as amostras sinterizadas por SPS obtiveram os maiores valores de  $d_{33}$ . Além disso, dentre as amostras produzidas por SPS, o KNN obtido por reação em estado sólido apresentou um valor superior de  $d_{33}$  em relação à amostra obtida por sol-gel.

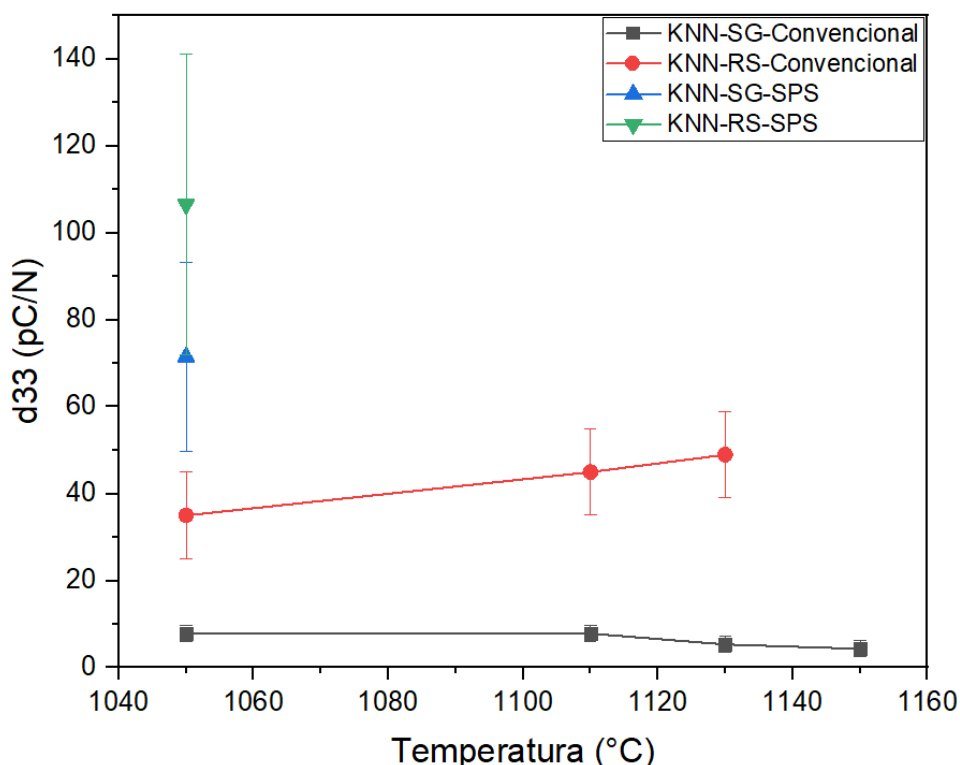


Figura 45 – Comparação entre medida do coeficiente piezoelétrico ( $d_{33}$ ).

Tabela 22 – Resumo das propriedades piezoelétricas das amostras de KNN obtidas por sol-gel e RS por sinterização convencional e não-convencional.

Amostras	$d_{33}$ (pC/N)
KNN-SG/C-1050	7,93
KNN-SG/C-1110	7,85
KNN-SG/C-1130	5,36
KNN-SG/C-1150	4,35
KNN-RS/C-1050	35
KNN-RS/C-1110	45
KNN-RS/C-1130	49
KNN-SG/SPS-1050	71,5
KNN-RS/SPS-1050	106,5

O valor de  $d_{33}$  do KNN sintetizado por SPS na amostra produzida por RS foi de 106,5 pC/N em média. Em uma área específica dessa amostra, o valor de  $d_{33}$  foi

surpreendentemente alto, alcançando 307 pC/N, valor muito acima do que é relatado na literatura. No entanto, este valor alto foi observado somente em uma pequena área da pastilha, enquanto nas demais áreas, o valor se manteve em torno de 106,5 pC/N. Já para a amostra sintetizada por sol-gel a 1050°C, o valor médio de  $d_{33}$  obtido foi de 71,5 pC/N.

As amostras de KNN obtidas por sinterização convencional apresentaram valores de  $d_{33}$  significativamente inferiores aos das amostras produzidas por SPS. As amostras obtidas por RS apresentaram valores de  $d_{33}$  superiores às amostras obtidas por sol-gel. Para temperaturas de 1050°C, 1110°C e 1130°C, os valores de  $d_{33}$  para as amostras produzidas por RS foram, respectivamente, 35 pC/N, 45 pC/N e 49 pC/N. Já as amostras produzidas por sol-gel apresentaram valores de  $d_{33}$  mais baixos, sendo 7,93 pC/N, 7,85 pC/N, 5,36 pC/N e 4,35 pC/N para temperaturas de 1050°C, 1110°C, 1130°C e 1150°C, respectivamente.

A densidade relativa das amostras apresentou forte correlação com o coeficiente piezoelétrico longitudinal, especialmente nas amostras de KNN com densificação superior a 90%. Mesmo nas amostras obtidas por sinterização convencional, a densificação do KNN obtido por RS, embora não tão eficiente quanto nas amostras sinterizadas por SPS, contribuiu para um aumento no valor de  $d_{33}$  em comparação com o KNN obtido por sol-gel. Contudo, é importante lembrar que o  $d_{33}$  depende de múltiplos parâmetros, incluindo o tamanho do grão, a composição química, a estrutura cristalina e a presença de fases secundárias.

Morshed et al.(178) produziu cerâmica KNN utilizando reação em estado sólido e comparou as técnicas de sinterização convencional e SPS, obtendo valores de  $d_{33}$  de 71pC/N e 94pC/N, respectivamente. O alto valor do coeficiente piezoelétrico em KNN por SPS pode ser atribuído à formação de material de alta densidade, livre de vacâncias ou defeitos estequiométricos, que geralmente se formam na cerâmica KNN obtida por sinterização convencional, devido à volatilização de Na e/ou K durante a queima em alta temperatura em torno de 1060°C. Em outras palavras, essas propriedades promissoras podem ser atribuídas à redução esperada na concentração de vacâncias de oxigênio durante o tratamento posterior de recozimento, que é acreditado ser gerado durante o processo SPS pela redução parcial do óxido por carbono na matriz de grafite.

O estudo de Serrazina et al.(213) também produziu amostras de KNN utilizando a técnica de RS e comparou os resultados obtidos com as técnicas de sinterização convencional e SPS. A densidade relativa das amostras obtidas por sinterização convencional e SPS foram de 93% e 96%, respectivamente, e os valores de  $d_{33}$  foram de 117pC/N e 115pC/N para as respectivas amostras. É possível observar a forte dependência da densificação na obtenção de altos valores do coeficiente piezoelétrico. Mesmo com a sinterização convencional, o autor conseguiu densificar bem a amostra de KNN, o que levou a valores superiores a 100pC/N. Portanto, deixando claro a relação direta entre essas duas propriedades.

## 5.5 ENSAIOS BIOLÓGICOS *IN VITRO*

### 5.5.1 TESTE DE BIOATIVIDADE

O teste de bioatividade consiste na imersão de biomateriais em uma solução de Fluido Corporal Simulado (Simulated Body Fluid - SBF), que possui concentrações iônicas semelhantes ao plasma sanguíneo. Um resultado positivo é determinado pela formação de uma camada de apatita semelhante à apatita óssea na superfície do biomaterial. Esse processo foi descrito pela primeira vez por Kokubo(214).

Neste estudo, o processo de precipitação de apatita em KNN foi avaliado através da imersão de amostras em SBF. O crescimento de apatita semelhante a osso de SBF é considerado um importante marcador de bioatividade e inspira análises biológicas *in vitro* e *in vivo* planejadas para serem realizadas no futuro.

Foram realizados testes de bioatividade em amostras de KNN obtidas por sol-gel e sinterização convencional em diferentes temperaturas (1110°C, 1130°C e 1150°C) e em amostras de KNN obtidas por sol-gel e por RS, sinterizadas por SPS a 1050°C. A Figura 46 apresenta os padrões de precipitação encontrados nas pastilhas de KNN. As Figuras 46 (a), (c) e (e) mostram resultados após 7 dias de imersão em SBF, enquanto as Figuras 46 (b), (d) e (f) apresentam resultados após 14 dias de imersão.

Após uma imersão de 7 dias, não foi encontrada apatita em nenhuma das amostras de KNN sinterizadas a 1130°C (Figura 46(c)). Já nas amostras sinterizadas a 1110°C e 1150°C, e imersas por 7 dias (Figuras 46(a) e (e)), foram observadas camadas compostas por precipitados de apatita formando agregados esféricos, que foram ainda mais abundantes na imersão em SBF por 14 dias (indicados por setas).

Para confirmar que esses aglomerados correspondiam à precipitação de apatitas, foram realizados ensaios de EDS nessas regiões e nesses agregados, e foi observada a presença de cálcio e fósforo, mesmo nas amostras imersas em SBF por apenas 7 dias. Os espectros de EDS e suas porcentagens semi-quantitativas estão apresentados na Figura 47, onde as Figuras 47 (a) e (b) correspondem ao KNN sinterizado a 1110°C, as Figuras 47 (c) e (d) correspondem ao KNN sinterizado a 1130°C, e as Figuras 47 (e) e (f) correspondem ao KNN sinterizado a 1150°C.

Na Figura 48, é possível visualizar os padrões de precipitação encontrados nas pastilhas de KNN, sintetizadas por RS (a) e (b) e por sol-gel (c) e (d) após 7 e 14 dias de imersão em SBF. Cabe ressaltar que a análise em meio biológico foi realizada nas amostras produzidas por sinterização convencional, discutidas anteriormente, sem aplicação de polarização. Já para os exemplares produzidos por SPS, inicialmente foram polarizados para a medição das propriedades piezoelétricas e, em seguida, colocados em meio biológico. Essa polarização exerceu total influência no aparecimento da precipitação de apatita.

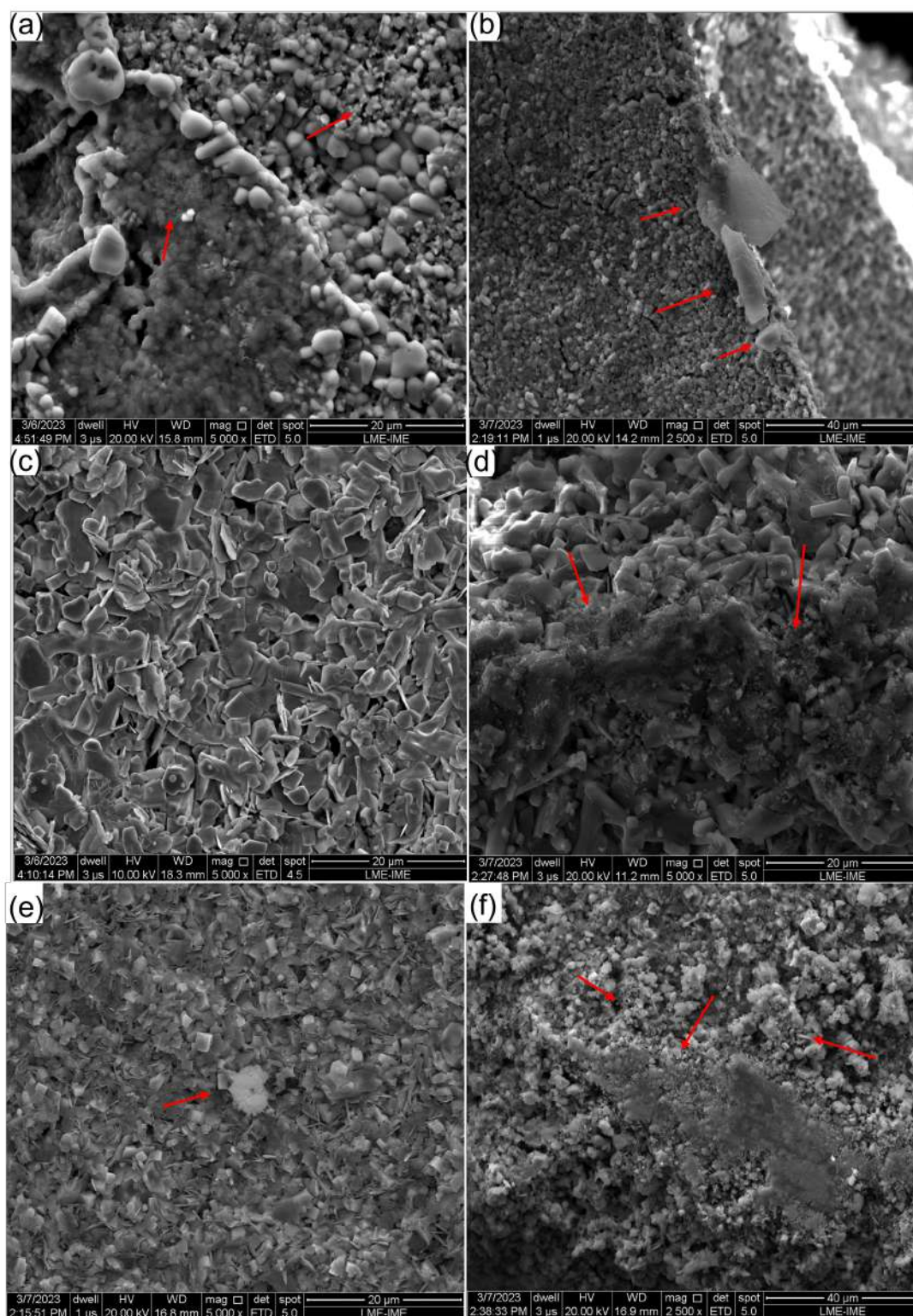


Figura 46 – Padrão de Precipitação das pastilhas de KNN obtidas por sol-gel e sinterização convencional imersas em SBF por: 7 dias e sinterizadas à: (a)1110°C, (c)1130°C e (e)1150°C; 14 dias e sinterizadas à: (b)1110°C, (d)1130°C e (f)1150°C.

As amostras de KNN sinterizadas convencionalmente, sem polarização, e imersas em solução por 7 dias, apresentaram uma baixa precipitação de apatita em comparação com

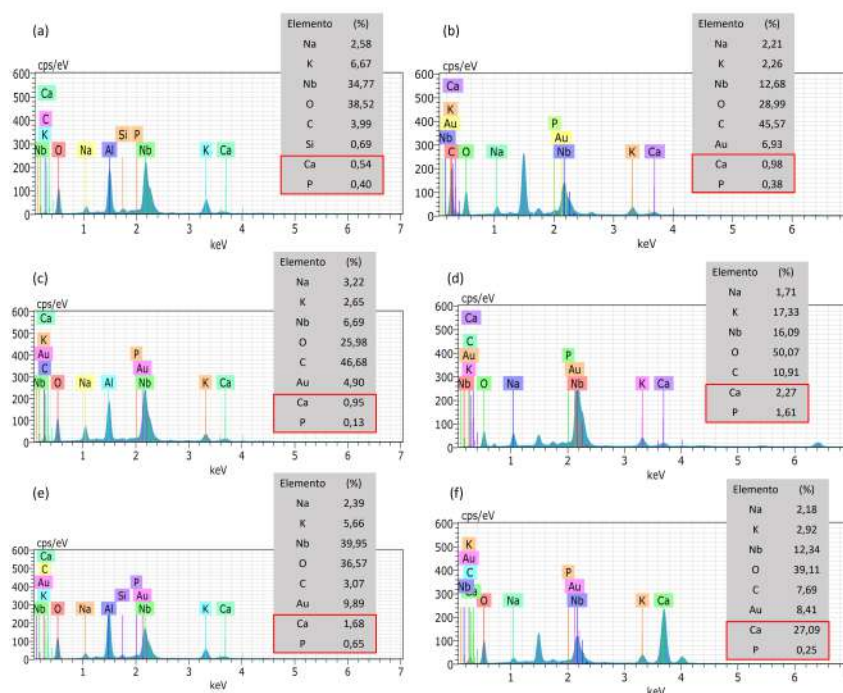


Figura 47 – Espectro de energia dispersiva (EDS) das amostras de KNN obtidos por sol-gel e sinterização convencional imersas em SBF por: 7 dias e sinterizadas à: (a)1110°C, (c)1130°C e (e)1150°C; 14 dias e sinterizadas à: (b)1110°C, (d)1130°C e (f)1150°C.

as amostras de KNN sinterizadas por SPS e polarizadas, também com 7 dias de imersão (Figura 48 (a) e (c)). Entretanto, após 14 dias de imersão, estas amostras apresentaram uma maior precipitação de apatitas. Cabe ressaltar que essas amostras são constituídas por camadas de apatita, formando agregados esféricos cujo crescimento e formação dependem da carga.

A presença de carga negativa pode influenciar significativamente a deposição de apatita, especialmente devido à interação eletrostática. Ademais, a carga contribui para a mineralização por estabilizar o início da nucleação, conforme discutido por Manso-Silvan et al.(215) e Zhai et al.(142). Tais resultados são consistentes com a observaao de Kuboki et al.(216) acerca de como proteínas ácidas com cargas negativas podem ligar íons de cálcio e influenciar a nucleaao e o crescimento da apatita.

Para confirmar que esses aglomerados correspondiam a precipitaao de apatitas, foram realizados ensaios de EDS nessas regiões e nesses agregados, e foi observada a presença de cálcio e fósforo nas amostras imersas em SBF por 7 e 14 dias. Os espectros de EDS e suas porcentagens semi-quantitativas estão apresentados na Figura 49, onde a Figura 49 (a) e (b) corresponde ao KNN obtido por RS sinterizado por SPS a 1050°C, a Figura 49 (c) e (d) corresponde ao KNN obtido por sol-gel e sinterizado por SPS a 1050°C.

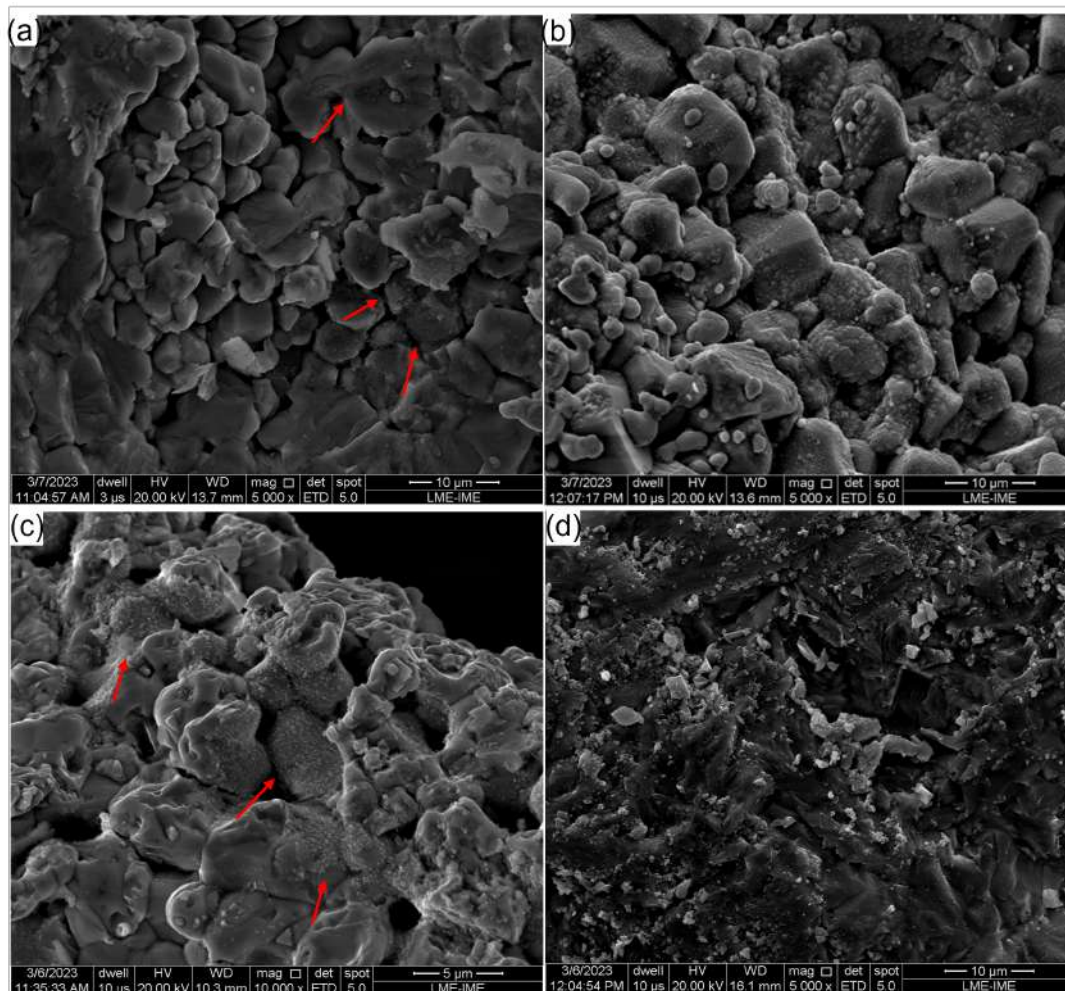


Figura 48 – Padrão de Precipitação das pastilhas de KNN obtidas por SPS. Imersas em SBF por: 7 dias (a) e (c); 14 dias (b) e (d).

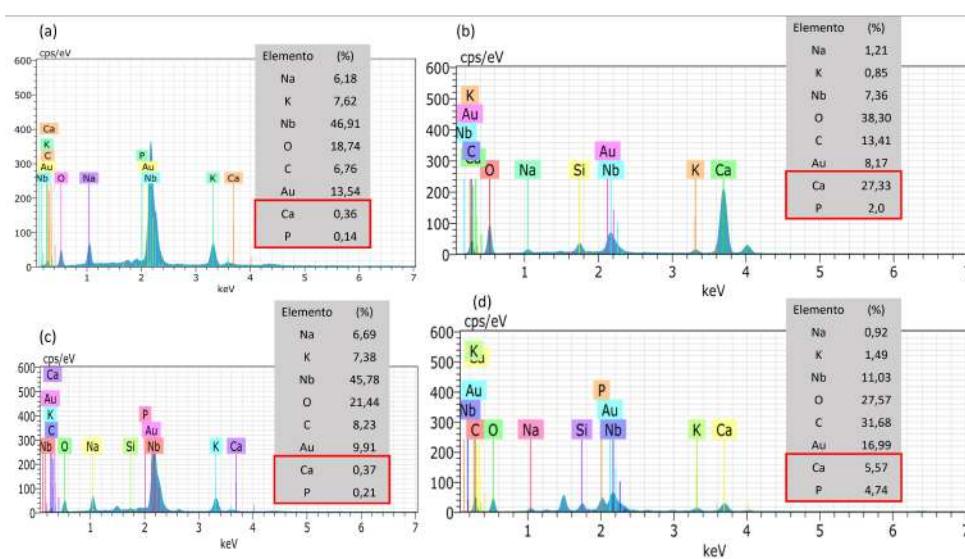


Figura 49 – Espectro de energia dispersiva (EDS) das amostras de KNN obtidos por SPS. Imersas em SBF por: 7 dias (a) e (c); 14 dias (b) e (d).



### 5.5.2 TESTE DE CITOTOXICIDADE INDIRETA

A Figura 50 apresenta a viabilidade celular por MTT das células-tronco mesenquimais da polpa do dente analisadas por via indireta dos extratos obtidos a partir das amostras de KNN por 24 horas.

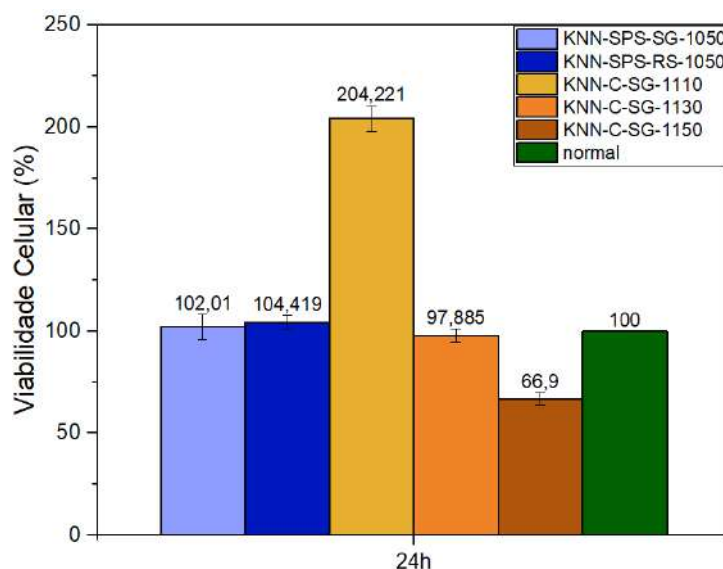


Figura 50 – Teste de viabilidade celular, após cultivo das amostras de KNN por 24h.

Foram avaliados os valores de viabilidade celular (%) de diferentes grupos de KNN sinterizados por SPS, obtidos por RS e sol-gel. Após 24h, os valores foram de 104,4% e 102%, respectivamente, para RS e sol-gel. Já as amostras de KNN obtidas por sol-gel e sinterização convencional a 1110°C, 1130°C e 1150°C apresentaram os seguintes valores de viabilidade celular (%) após 24h: 204,2%, 97,9% e 66,9%, respectivamente.

Após a análise de 24 horas, todas as amostras indicaram manutenção ou aumento na viabilidade celular, exceto o grupo KNN produzido por sol-gel e sinterização convencional a 1150°C, que apresentou uma queda na viabilidade (66,9%), quando comparado ao grupo controle. Estudos indicam que a viabilidade celular pode ser influenciada pelo valor do pH ((217) e (218)), sendo necessário comparar o comportamento celular em um valor de pH constante. A liberação de íons potássio e sódio também podem afetar a viabilidade celular, porém esses íons possuem baixo risco às células.

Em resumo, os resultados obtidos utilizando o corante WST-1 indicam que todos os grupos apresentaram valores satisfatórios de viabilidade celular após 24h de ensaio. Isso sugere que os parâmetros utilizados para a obtenção desses dois grupos são uma alternativa promissora para as atividades de biomineralização, incluindo gênese, indução e condução, em tecidos mineralizados. Além disso, resultados encontrados na literatura afirmam que o aumento da viabilidade celular é proporcional ao tempo, quando analisados em até 7 dias em meio de cultura ((143)).

## 5.6 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

O meio de cultura McCoy é um simulador de fluido corporal (Tabela 23), que possui a capacidade de promover a precipitação de apatita óssea. No entanto, isso ocorre em condições específicas de pH, temperatura e pressão de  $CO_2$  (219).

Tabela 23 – Composição do meio de cultura de McCoy.

Aminoácidos (mg/L)		Vitaminas (mg/L)		Sais Inorgânicos (mg/L)		Outros Componentes (mg/L)	
Glicina	7,50	Ácido Ascórbico	0,50	$CaCl_2$ (anhyd.)	100,00	Bacto-Peptona	-
L-Alanina	13,90	Biotina	0,20	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	200,00	Glicose (Dextrose)	3.000,00
L-Arginina • HCl	42,10	Cloreto de Colina	5,00	KCl	400,00	Glutathione (reduzida)	0,50
L-Asparagina	45,00	D-Ca Pantotenato	0,20	$NaHCO_3$	2.200,00	HEPES	5.958,00
L-Ácido Aspartico	19,97	Ácido Fólico	10,00	NaCl	5.100,00	Vermelho de Fenol	10,00
L-Cistina	31,50	Nicotinamida	0,50	$NaH_2PO_4 \cdot H_2O$	580,00		
L-Ácido Glutâmico	22,10	Ácido Nicotínico	0,50				
L-Glutamina	210,20	Ácido p-aminobenzóico	1,00				
L-Histidina HCl • $H_2O$	20,96	Piridoxal HCl	0,50				
L-Hidroxiprolina	19,70	Piridoxina HCl	0,50				
L-Isoleucina	39,36	Riboflavina	0,20				
L-Leucina	39,36	Tiamina HCl	0,20				
L-Lisina • HCl	36,50	Vitamina B12	2,00				
L-Metionina	19,90	i-Inositol	36,00				
L-Fenilalanina	16,50						
L-Prolina	17,30						
L-Serina	26,30						
L-Treonina	17,90						
L-Triptofano	3,10						
L-Tirosina • 2Na • 2 $H_2O$	26,20						
L-Valina	17,60						

Com o objetivo de avaliar a possível dissolução do KNN no meio de cultura McCoy, foram realizados testes em amostras de KNN sinterizadas por SPS e obtidas por sol-gel e RS. Essas amostras foram imersas em solução McCoy por 3 e 7 dias. Após cada período de imersão, foram coletadas amostras das soluções puras e das soluções após a imersão por 3 e 7 dias.

Foram realizadas análises químicas por espectrometria por fluorescência de raios x nas soluções, e os resultados obtidos apresentando a quantificação e qualificação gerada estão apresentados na Tabela 24 e Figura 51.

Tabela 24 – Fluorescência de raios x (FRX) das soluções analisadas em 3 e 7 dias.

Componentes	Controle	KNN-RS-SPS-3Dias	KNN-SG-SPS-3Dias	KNN-RS-SPS-7Dias	KNN-SG-SPS-7Dias
Na	0	0	0	0	0
Mg	0	0	0	0	0
P	1,559	1,479	1,609	1,832	1,702
S	6,701	6,36	6,512	5,979	6,202
Cl	77,769	74,58	74,77	68,32	69,819
K	7,866	9,35	9,471	8,364	8,388
Ca	6,105	7,962	7,305	14,999	13,665
Nb	0	0,269	0,333	0,506	0,225

O grupo controle corresponde à solução McCoy antes da imersão das amostras de KNN. É possível observar a ausência de Na e Nb nesse grupo. Entretanto, a presença de Nb foi detectada nas soluções com amostras imersas por 3 e 7 dias. As maiores concentrações

de Nb foram registradas nas amostras de KNN por SPS obtidas por sol-gel e RS, após 3 e 7 dias de imersão, respectivamente, com valores de 0,333% e 0,506%.

Em relação à concentração de Ca, o valor no grupo controle é de 6,105%. Após a imersão das amostras atingiu os valores de 14,999% e 13,665% para as amostras de KNN sinterizadas por SPS obtidas por RS e por sol-gel, respectivamente, após 7 dias de imersão. Esse resultado evidencia a dissolução das pastilhas de KNN em um fluido que simula o fluido corporal, indicando o potencial de reabsorção dessas amostras. Isso também permite entender a falta de precipitação homogênea de apatita que era esperada nas micrografias de MEV, após os testes de bioatividade.

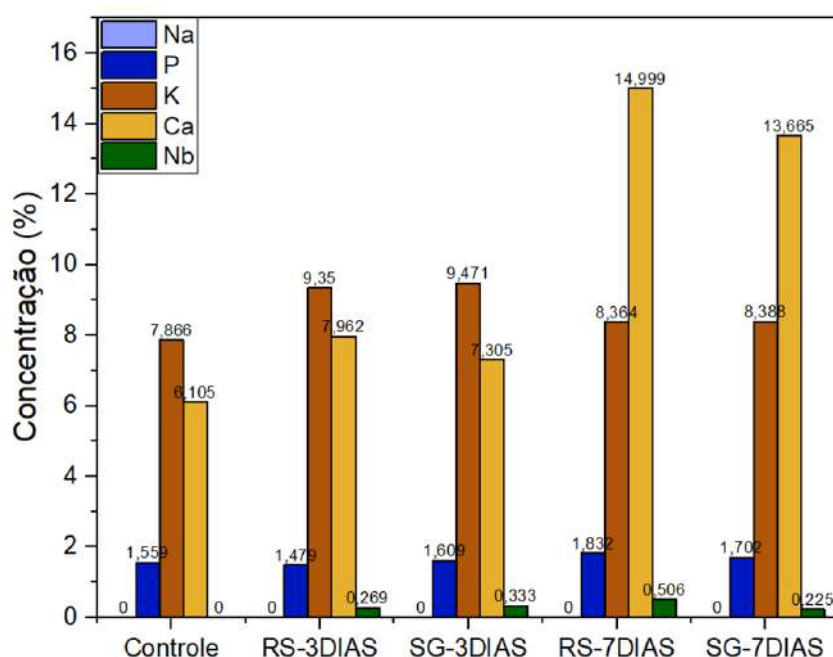


Figura 51 – Fluorescência de raios x (FRX) das soluções analisadas em 3 e 7 dias.

## 5.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados discutidos anteriormente, podemos destacar as seguintes observações:

- Os resultados indicam que foram realizadas duas rotas de síntese para a obtenção do KNN, por sol-gel e por RS. No entanto, a síntese por sol-gel apresentou maior dificuldade na obtenção da fase pura de KNN, levando mais de um ano variando parâmetros, composição, tempo e temperatura de calcinação, apesar de haver literatura indicando o caminho a seguir. Por outro lado, a reação em estado sólido (RS) não apresentou dificuldades, sendo possível obter a fase desejada em um tempo menor de síntese ao seguir a literatura.

- Observou-se que a sinterização convencional não foi suficiente para densificar as pastilhas de KNN acima de 90%. Isso impediu a observação das propriedades piezoelétricas no equipamento, pois as pastilhas precisavam estar bem densificadas para evitar a fuga de corrente durante a polarização. Muitos parâmetros foram modificados para obter bons resultados de densificação, mas a densificação não ultrapassou 75%. Portanto, foi necessária a utilização da sinterização não convencional para obter pastilhas densas o suficiente.
- Os resultados obtidos através da sinterização não convencional por "Spark Plasma Sintering" (SPS) foram excelentes, com todas as amostras apresentando densificação acima de 90%.
- A análise de termogravimetria e dilatométrica permitiu a identificação das temperaturas ideais para a formação da estrutura perovskita de KNN e a temperatura de sinterização adequada.
- A análise de DRX dos pós calcinados de KNN revelou a presença de duas fases adicionais na síntese por sol-gel, enquanto na síntese por RS foi possível obter a fase pura de KNN.
- A espectroscopia Raman apresentou as mesmas bandas de vibração observadas na literatura para as duas sínteses, com maior intensidade na amostra sintetizada por sol-gel. Nenhuma modificação foi observada, apesar da presença de duas outras fases vistas nos resultados de DRX.
- A análise de EDS indicou maior quantidade de sódio na amostra produzida por sol-gel, resultado esperado pela presença de uma fase de niobato de sódio observado no DRX.
- A morfologia padrão dos pós calcinados foi dada pela presença de aglomerados com algumas regiões mais dispersas, apresentando um formato cúbico com as faces arredondadas observadas nas duas sínteses. A calcinação por sol-gel apresentou também fios nanométricos não presentes na síntese por RS.
- O tamanho médio de grão nas amostras de KNN calcinados obtidos por sol-gel foi 70% menor que o KNN obtido por RS.
- O método convencional de sinterização resultou em fase KNN pura, conforme indicado pela análise DRX, tanto para amostras sintetizadas sol-gel quanto para RS em todas as temperaturas analisadas.
- A morfologia das amostras apresentou maior compactação e crescimento de grãos, com formato cúbico ou ligeiramente retangular, que a amostra calcinada. A amostra

sinterizada por RS apresentou maior compactação que a amostra sinterizada por sol-gel. Resultado também confirmado pela medida de densidade.

- O maior tamanho de grão foi observado a 1110°C e 1050°C para KNN sintetizado por sol-gel, e a 1110°C e 1130°C para KNN sintetizado por RS. O maior tamanho de grão entre os dois métodos de síntese foi observado para o KNN sintetizado RS a 1110°C.
- A análise de DRX mostrou que a sinterização por SPS produziu fase pura de KNN nas amostras produzidas por sol-gel e por RS a uma temperatura de 1050°C.
- A morfologia apresentou formatos cúbicos com extremidades arredondadas, tanto nas amostras produzidas por sol-gel quanto por RS. Elas apresentaram maior compactação em relação à sinterização convencional.
- O tamanho médio de grão foi 40% maior para a amostra de KNN produzido por RS a 1050°C.
- A densificação foi significativamente maior para KNN por SPS, atingindo valores acima de 90%, enquanto KNN produzido por RS foi levemente superior a KNN produzido por sol-gel.
- A sinterização convencional produziu amostras com densificação abaixo do esperado, sendo que KNN por RS foi superior a KNN por sol-gel, mas ambas inferiores às amostras sinterizadas por SPS.
- Todas as amostras de KNN apresentaram piezoelectricidade, e os valores das propriedades piezoelétricas foram diretamente relacionados à densificação. O maior valor de  $d_{33}$  encontrado foi para a amostra de KNN produzida por RS e sinterizada por SPS.
- Todas as amostras foram analisadas por EDS após a imersão em meio de cultura McCoy e apresentaram cálcio e fósforo, indicativos da presença de apatita.
- As amostras de KNN produzidas por sinterização convencional não foram polarizadas antes do teste em meio de cultura McCoy, e a amostra de KNN obtida por sol-gel a 1130°C em 7 dias de imersão não apresentou morfologia referente à precipitação de apatita. No entanto, a presença de cálcio e fósforo foi constatada por EDS.
- As demais amostras de KNN obtidas por sinterização convencional apresentaram precipitação de apatita após 7 e 14 dias de imersão em meio de cultura McCoy.
- As amostras de KNN obtidas por SPS foram polarizadas antes dos testes de bioatividade e apresentaram maior precipitação de apatita em sua morfologia, tanto com 7 dias quanto com 14 dias de imersão, sendo essa última mais evidente. A presença de apatita foi confirmada pelo surgimento de cálcio e fosforo no EDS.

- Os grupos testados em 24h todos apresentaram viabilidade celular satisfatória, com exceção do grupo KNN obtido por sol-gel e sinterização convencional a 1150°C.

## 6 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, foi possível sintetizar com sucesso um biomaterial cerâmico piezoelétrico e bioativo à base de niobato de sódio e potássio (KNN). O estudo das propriedades da estrutura, composição, comportamento piezoelétrico e biológico desses materiais foi conduzido por meio de diferentes técnicas. Além disso, foi avaliado o efeito da densificação nas propriedades piezoelétricas e de polarização *in vitro*.

Dessa forma, é possível concluir que em laboratório conseguiu-se desenvolver uma biomaterial a base de niobato de sódio e potássio (KNN) que é bioativo e bio-reabsorvível além disso apresentando ótima propriedade piezoelétrica, que está diretamente relacionada ao fator de densificação, a qual, aplicada em meio biológico, refletiu diretamente no potencial de reabsorção e regeneração óssea (Como visto pela precipitação de íons de Ca e P). De acordo com essa pesquisa pode-se concluir que o melhor método de síntese para a obtenção de niobato de sódio e potássio (KNN) é o método de reação em estado sólido (RS). Além disso, o método de sinterização não convencional usando "Spark Plasma Sintering" (SPS) teve melhor desempenho do que o método de sinterização convencional. Para garantir as propriedades desejadas para materiais bioativos piezoelétricos, é importante polarizar o KNN antes que ele seja usado em um ambiente biológico. A combinação de bom desempenho piezoelétrico, baixa citotoxicidade e facilidade de reabsorção em meio biológico destaca o potencial dessa classe de materiais para imitar o "efeito piezoelétrico" observado no osso natural, tornando-o adequado para implantes ativos e estimuladores de células.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões futuras para uma continuidade do trabalho ou inovações para a área:

- Investigar substituições na estrutura do KNN para aprimorar ainda mais as propriedades piezoelétricas;
- Explorar diferentes métodos de sinterização não convencional e outras temperaturas para obter alta densificação com menos energia e tempo;
- Desenvolver um processo padronizado para a preparação e polarização de amostras em larga escala;
- Estudar como diferentes níveis de corrente aplicada durante a polarização afetam a formação de apatita *in vitro*.
- Caracterizar a natureza elétrica e dielétrica por espectroscopia de impedância.
- Combinar hidroxiapatita e KNN e verificar as propriedades piezoelétricas com diferentes porcentagens;
- Investigar novos métodos de densificação em forno convencional dentre as tentativas não citadas nesse estudo.



## REFERÊNCIAS

- 1 MURUGAN, R.; RAMAKRISHNA, S. Bioresorbable composite bone paste using polysaccharide based nano hydroxyapatite. *Biomaterials*, v. 25, n. 17, p. 3829–3835, 2004. ISSN 0142-9612. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961203009190>>.
- 2 RAO, R.; STEGEMANN, J. Cell-based approaches to the engineering of vascularized bone tissue. *Cytotherapy*, v. 15, 08 2013.
- 3 WERMUTH, T. B. *SÍNTESE HIDROTERMAL ASSISTIDA POR MICROONDAS DO KNbO<sub>3</sub> E SUA CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E DE PROPRIEDADES ÓPTICAS, ELÉTRICAS E FOTOCATALÍTICAS*. 116 p. Tese (Doutorado) — UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL (UFRGS), Porto Alegre-RS, 2019.
- 4 BAKKEN, K. Sintering of lead-free piezoelectric materials. In: . [S.l.: s.n.], 2015.
- 5 THONG, H.-C.; PAYNE, A.; LI, J.-W.; CHENG, Y.-Y.-S.; JONES, J. L.; WANG, K. The origin of chemical inhomogeneity in lead-free potassium sodium niobate ceramic: Competitive chemical reaction during solid-state synthesis. *Acta Materialia*, v. 211, p. 116833, 2021. ISSN 1359-6454. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645421002135>>.
- 6 COSTA, A. L. D.; SILVA, M. A. C. N. d.; BRITO, L. M. O.; NASCIMENTO, A. C. B.; BARBOSA, M. d. C. L.; BATISTA, J. E.; BEZERRA, G. F. d. B.; VIANA, G. M. D. C.; FILHO, W. E. M.; VIDAL, F. A. C. B.; NASCIMENTO, M. d. D. S. B. Osteoporosis in primary care: an opportunity to approach risk factors. *Revista Brasileira de Reumatologia*, scielo, v. 56, p. 111 – 116, 04 2016. ISSN 0482-5004. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0482-50042016000200111&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0482-50042016000200111&nrm=iso)>.
- 7 CLARK, P.; CONS-MOLINA, F.; DELEZE, M.; RAGI, S.; HADDOCK, L.; ZANCHETTA, J.; JALLER, J.; PALERMO, L.; TALAVERA, J.; MESSINA, O.; MORALES-TORRES, J.; SALMERON, J.; NAVARRETE, A.; SUAREZ, E.; PÉREZ, C.; CUMMINGS, S. The prevalence of radiographic vertebral fractures in latin american countries: The latin american vertebral osteoporosis study (lavos). *Osteoporosis international : a journal established as result of cooperation between the European Foundation for Osteoporosis and the National Osteoporosis Foundation of the USA*, v. 20, p. 275–82, 06 2008.
- 8 KOMATSU, R.; RAMOS, L.; SZEJNFELD, V. Incidence of proximal femur fractures in marilia, brazil. *The journal of nutrition, health & aging*, v. 8, n. 5, p. 362—367, 2004. ISSN 1279-7707. Disponível em: <<http://europepmc.org/abstract/MED/15359353>>.
- 9 POON, K.; WURM, M.; EVANS, D.; EINARSRUD, M.-A.; LUTZ, R.; GLAUM, J. Biocompatibility of (ba,ca)(zr,ti)o<sub>3</sub> piezoelectric ceramics for bone replacement materials. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, v. 108, 08 2019.
- 10 TOFAIL, S. A. M.; BAUER, J. Electrically polarized biomaterials. *Advanced Materials*, v. 28, n. 27, p. 5470–5484, 2016. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201505403>>.

- 11 AZIMI, B.; MILAZZO, M.; LAZZERI, A.; BERRETTINI, S.; UDDIN, M.; QIN, Z.; BUEHLER, M.; DANTI, S. Electrospinning piezoelectric fibers for biocompatible devices. *Advanced Healthcare Materials*, v. 9, p. 1901287, 11 2019.
- 12 BODHAK, S.; BOSE, S.; BANDYOPADHYAY, A. Role of surface charge and wettability on early stage mineralization and bone cell-materials interactions of polarized hydroxyapatite. *Acta biomaterialia*, v. 5, p. 2178–88, 03 2009.
- 13 SHROUT, T.; ZHANG, S. Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for pzt? In: \_\_\_\_\_. [S.l.: s.n.], 2020. p. 295–327. ISBN 978-981-12-1042-6.
- 14 ZHENG, T.; YANG, Z.; KE, Q.; WU, H.; HENG, L.; XIAO, D.; ZHU, J.; PENNY-COOK, S.; YAO, K.; WU, J. High-performance potassium sodium niobate piezoceramics for ultrasonic transducer. *Nano Energy*, v. 70, p. 104559, 02 2020.
- 15 GAVELÂN, R. N. B. *Estudo das propriedades estruturais, elétricas e ópticas de filmes finos de niobato de sódio e potássio (KNN), fabricados por deposição a laser pulsado (PLD)*. 90 p. Tese (Doutorado) — Universidade federal de São Carlos (UFSCAR), São Carlos, 2017.
- 16 TSUJI, K.; FAN, Z.; BANG, S.; DURSUN, S.; TROLIER-MCKINSTRY, S.; RANDALL, C. Cold sintering of the ceramic potassium sodium niobate,  $(k_{0.5}na_{0.5})nbo_3$ , and influences on piezoelectric properties. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 42, 10 2021.
- 17 FLÜCKIGER, U. On the preparation of pure, doped and reduced  $knbo_3$  single crystals. *Journal of Crystal Growth - J CRYST GROWTH*, v. 43, p. 406–416, 05 1978.
- 18 ZHANG, S.; LEE, H. J.; MA, C.; TAN, X. Sintering effect on microstructure and properties of  $(k,na)nbo_3$  ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 94, p. 3659 – 3665, 09 2011.
- 19 KUSCER, D.; KOCJAN, A.; MAJCEN, M.; MEDEN, A.; RADAN, K.; KOVAČ, J.; MALIČ, B. Evolution of phase composition and microstructure of sodium potassium niobate –based ceramic during pressure-less spark plasma sintering and post-annealing. *Ceramics International*, v. 45, n. 8, p. 10429–10437, 2019. ISSN 0272-8842. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884219304031>>.
- 20 MACHADO, I.; BOIDI, G.; FUKUMASU, N.; TERTULIANO, A.; SERIACOPI, V.; SOUZA, R. Effect of sintering densification on micro-scale mechanical and tribological behaviour of niobium carbide. *Wear*, v. 482-483, p. 203958, 06 2021.
- 21 PISKIN, C.; KARACASULU, L.; ISCHIA, G.; BORTOLOTTI, M.; AHMETOGLU, C. Hydrothermal synthesis of potassium sodium niobate powders. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 105, 01 2022.
- 22 BAH, M.; GIOVANNELLI, F.; SCHOENSTEIN, F.; FEUILLARD, G.; CLÉZIO, E. L.; MONOT-LAFFEZ, I. High electromechanical performance with spark plasma sintering of undoped  $k_{0.5}na_{0.5}nbo_3$  ceramics. *Ceramics International*, v. 40, p. 7473–7480, 06 2014.
- 23 WANG, R.; XIE, R.; SEKIYA, T.; SHIMOJO, Y. Fabrication and characterization of potassium–sodium niobate piezoelectric ceramics by spark-plasma-sintering method. *Materials Research Bulletin*, v. 39, n. 11, p. 1709–1715, 2004. ISSN 0025-5408. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540804001485>>.

- 24 KORUZA, J.; MALIC, B. Initial stage sintering mechanism of  $\text{nanbo}_3$  and implications regarding the densification of alkaline niobates. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 34, p. 1971–1979, 08 2014.
- 25 JEAN, F.; SCHOENSTEIN, F.; ZAGHRIQUI, M.; BAH, M.; MARCHET, P.; BUS-TILLO, J.; GIOVANNELLI, F.; LAFFEZ, I. Composite microstructures and piezoelectric properties in tantalum substituted lead-free  $\text{k}_{0.5}\text{na}_{0.5}\text{nb}_{1-x}\text{ta}_x\text{o}_3$  ceramics. *Ceramics International*, v. 44, 02 2018.
- 26 JUNIOR A.; FERREIRA, A. A. *Elementos de Anatomia e Fisiologia humanas*. Edição nacional. São Paulo: [s.n.], 1983. 25 p.
- 27 JUDAS, F. J. M. *Contribuição para o estudo de enxertos ósseos granulados alógenos e de biomateriais*. Tese (Doutorado) — Universidade de Coimbra, 2008.
- 28 CARNEIRO JOSÉ JUNQUEIRA, L. C. *Histologia Básica - 11<sup>a</sup> Ed.* [S.l.: s.n.], 2008. ISBN 9788527714020.
- 29 SOMMERFELDT, D.; RUBIN, C. Biology of bone and how it orchestrates the form and function of the skeleton. *European spine journal : official publication of the European Spine Society, the European Spinal Deformity Society, and the European Section of the Cervical Spine Research Society*, v. 10 Suppl 2, p. S86–95, 11 2001.
- 30 LEGEROS, R. Properties of osteoconductive biomaterials: Calcium phosphates. *Clinical orthopaedics and related research*, v. 395, p. 81–98, 03 2002.
- 31 HANKENSON, K.; GAGNE, K.; SHAUGHNESSY, M. Extracellular signaling molecules to promote fracture healing and bone regeneration. *Advanced drug delivery reviews*, v. 94, 10 2015.
- 32 GUASTALDI, A. C.; APARECIDA, A. H. osfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos. *Quimica Nova*, sciELO, v. 33, p. 1352 – 1358, 00 2010. ISSN 0100-4042. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422010000600025&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422010000600025&nrm=iso)>.
- 33 DAVIES, J. E.; HOSSEINI, M. M. Histodynamics of endosseous wound healing, international bone engineering workshop; bone engineering. In: *International bone engineering workshop; Bone engineering*. em squared incorporated;, 2000. p. 1–14. ISBN 096869800X. Disponível em: <<https://www.tib.eu/de/suchen/id/BLCP/%3ACN042653330>>.
- 34 SCHAFFLER, M.; CHEUNG, W.-Y.; MAJESKA, R.; KENNEDY, O. Osteocytes: Master orchestrators of bone. *Calcified tissue international*, v. 94, 09 2013.
- 35 BHATTACHARJEE, P.; NASKAR, D.; MAITI, T. K.; BHATTACHARYA, D.; KUNDU, S. C. Investigating the potential of combined growth factors delivery, from non-mulberry silk fibroin grafted poly( $\epsilon$ -caprolactone)/hydroxyapatite nanofibrous scaffold, in bone tissue engineering. *Applied Materials Today*, v. 5, p. 52–67, 2016. ISSN 2352-9407. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352940716301421>>.
- 36 WILLIAMS, D. *The Williams Dictionary of Biomaterials*. [S.l.: s.n.], 1999. ISBN 9781846314438.

- 37 DONARUMA, L. G. D. F. W. Definitions in biomaterials. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters*, Elsevier, v. 26, n. 9, p. 414–414, 1988. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pol.1988.140260910>>.
- 38 SAINI, M.; SINGH, Y.; ARORA, P.; ARORA, V.; JAIN, K. Implant biomaterials: A comprehensive review. *World journal of clinical cases*, v. 3, p. 52–7, 01 2015.
- 39 KOKUBO, T.; KIM, H.-M.; KAWASHITA, M. Novel bioactive materials with different mechanical properties. *Biomaterials*, v. 24, p. 2161–75, 07 2003.
- 40 KHOJASTEH, A.; BEHNIA, H.; NAGHDI, N.; ESMAEELINEJAD, M.; HABIBABADY, Z. A.; STEVENS, M. Effects of different growth factors and carriers on bone regeneration: A systematic review. *Oral surgery, oral medicine, oral pathology and oral radiology*, v. 116, 08 2012.
- 41 O'KEEFE, R.; MAO, J. Bone tissue engineering and regeneration: From discovery to the clinic—an overview. *Tissue engineering. Part B, Reviews*, v. 17, p. 389–92, 09 2011.
- 42 GRANJEIRO, J. M. "papel dos biomateriais e da bioengenharia na medicina regenerativa.". *Retrieved*, 2006.
- 43 HOLZWARTH, J.; MA, P. Polymeric scaffolds for bone tissue engineering. *Biomaterials*, v. 32, p. 9622–9, 09 2011.
- 44 LIU, X.; MA, P. Polymeric scaffolds for bone tissue engineering: 2nd special edition on musculoskeletal bioengineering. guest editor: Kyriacos a. athanasiou. *Annals of Biomedical Engineering*, v. 32, 03 2004.
- 45 RATNER, B.; BRYANT, S. Biomaterials: Where we have been and where we are going. *Annual review of biomedical engineering*, v. 6, p. 41–75, 02 2004.
- 46 HENCH, L. L. Bioceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 81, n. 7, p. 1705–1728, 1998. Disponível em: <<https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02540.x>>.
- 47 KAWACHI, E. Y.; BERTRAN, C. A.; REIS, R. R. d.; ALVES, O. L. Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. *QuÃmica Nova*, scielo, v. 23, p. 518 – 522, 08 2000. ISSN 0100-4042. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422000000400015&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422000000400015&nrm=iso)>.
- 48 WAN, D.; NACAMULI, R.; LONGAKER, M. Craniofacial bone tissue engineering. *Dental clinics of North America*, v. 50, p. 175–90, vii, 05 2006.
- 49 CHEN, X.; SIMON, E.; XIANG, Y.; KACHMAN, M.; ANDREWS, P.; WANG, Y. Quantitative proteomics analysis of cell cycle-regulated golgi disassembly and reassembly. *The Journal of biological chemistry*, v. 285, p. 7197–207, 03 2010.
- 50 ARCOS, D.; VALLET-REGÍ, M. Bioceramics for drug delivery. *Acta Materialia*, v. 61, n. 3, p. 890–911, 2013. ISSN 1359-6454. The Diamond Jubilee Issue. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645412007860>>.
- 51 JD, W. *Das Gesetz der Transformation der Knochen A.* [S.l.: s.n.], 1892. v. 19.

- 52 ALENGHAT, F.; NAULI, S.; KOLB, R.; ZHOU, J.; INGBER, D. Global cytoskeletal control of mechanotransduction in kidney epithelial cells. *Experimental cell research*, v. 301, p. 23–30, 12 2004.
- 53 ORR, A. W.; HELMKE, B. P.; BLACKMAN, B. R.; SCHWARTZ, M. A. Mechanisms of mechanotransduction. *Developmental Cell*, v. 10, n. 1, p. 11–20, 2006. ISSN 1534-5807. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S153458070500482X>>.
- 54 SALMAN, N.; PARK, J. The effect of direct electrical current stimulation on bone/porous metallic implant interface. *Biomaterials*, v. 1, p. 209–13, 11 1980.
- 55 ISAACSON, B.; BRUNKER, L.; BROWN, A.; BECK, J.; BURNS, G.; BLOEBAUM, R. An evaluation of electrical stimulation for improving periprosthetic attachment. *Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials*, v. 97, p. 190–200, 04 2011.
- 56 DERGIN, G.; AKTAŞ, M.; GURSOY, B.; KURKCU, M.; DEVECIOĞLU, Y.; BENLIDAYI, M. Direct current electric stimulation in implant osseointegration: An experimental animal study with sheep. *The Journal of oral implantology*, v. 39, 11 2011.
- 57 EIRAS, J. A. Materiais piezoelétricos. In: \_\_\_\_\_. *Materiais Piezoelétricos, manuais, projetos, pesquisas de mecatrônica*. [S.l.]: Pontifícia Universidade Católica de Campinas, 2008. p. 3–33.
- 58 RINGGAARD, E.; WURLITZER, T.; WOLNY, W. Properties of lead-free piezoceramics based on alkali niobates. *Ferroelectrics*, v. 319, p. 97–107, 07 2005.
- 59 SRINIVASAN, A. *Advances in Polymer Materials and Technology*. [S.l.: s.n.], 2016. ISBN 9781498718813.
- 60 JAFFE, B.; COOK, W.; JAFFE, H. Piezoelectric ceramics academic. *London*, 01 1971.
- 61 AZEVEDO, L. M. D. S. *SÍNTESE DO NIOBATO DE SÓDIO A PARTIR DO ÓXIDO DE NIÓBIO E DO NIÓBIO METÁLICO*. 97 p. Mestrado em Ciência dos Materiais — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <<http://www.ime.eb.mil.br/arquivos/teses/se4/cm/LucianaMaria.pdf>>.
- 62 REZENDE, S. M. *MATERIAIS E DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS*. Editora livraria da física. [S.l.: s.n.], 2004. 440 p.
- 63 REZENDE, S. M. *MATERIAIS E DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS*. Editora livraria da física. [S.l.: s.n.], 2015. 440 p.
- 64 SHROUT, T.; ZHANG, S. Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for pzt? *Journal of Electroceramics*, v. 19, p. 113–126, 10 2007.
- 65 FOULDS, I.; BARKER, A. Human skin battery potentials and their possible role in wound healing. *The British journal of dermatology*, v. 109, p. 515–22, 12 1983.
- 66 MINARY, M.; YU, M.-F. Nanoscale characterization of isolated individual type I collagen fibrils: Polarization and piezoelectricity. *Nanotechnology*, v. 20, p. 085706, 03 2009.

- 67 ZIGMAN, T.; DAVILA, S.; DOBRIC, I.; ANTOLJAK, T.; AUGUSTIN, G.; RAJACIC, D.; KOVAC, T.; EHRENFREUND, T. Intraoperative measurement of bone electrical potential: A piece in the puzzle of understanding fracture healing. *Injury*, v. 44 Suppl 3, p. S16–9, 09 2013.
- 68 PANDA, P. Review: Environmental friendly lead-free piezoelectric materials. *Journal of Materials Science*, v. 44, p. 5049–5062, 10 2009.
- 69 RÖDEL, J.; WEBBER, K.; DITTMER, R.; JO, W.; KIMURA, M.; DAMJANOVIC, D. Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 35, 06 2015.
- 70 PANDA, P.; SAHOO, B. Pzt to lead free piezo ceramics: A review. *Ferroelectrics*, v. 474, 02 2015.
- 71 BASSETT, C.; BECKER, R. Generation of electric potentials by bone in response to mechanical stress. *Science (New York, N.Y.)*, v. 137, p. 1063–4, 10 1962.
- 72 FUKADA, E.; YASUDA, I. On the piezoelectric effect of bone. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 12, p. 1158–1162, 10 1957.
- 73 SARKAR, D.; CHU, M.; CHO, S.-J. Ceramic–polymer nanocomposite: Alternate choice of bone. *Journal of the Korean Ceramic Society*, v. 45, p. 309–319, 06 2008.
- 74 BASSETT, C. Biologic significance of piezoelectricity. *Calcified tissue research*, v. 1, p. 252–72, 04 1968.
- 75 HASTINGS, G.; MAHMUD, F. Electrical effects in bone. *Journal of Biomedical Engineering*, v. 10, n. 6, p. 515–521, 1988. ISSN 0141-5425. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0141542588901094>>.
- 76 KHATUA, C.; BHATTACHARYA, D.; BALLA, V. In-situ electrical stimulation for enhanced bone growth: A mini review. *MEDICAL DEVICES & SENSORS*, v. 3, 05 2020.
- 77 GRABOWSKA, E. Selected perovskite oxides: Characterization, preparation and photocatalytic properties—a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 186, 12 2015.
- 78 LOPEZ-JUAREZ, R.; GONZALEZ, F.; VILLAFUERTE-CASTREJON, M.-E. Lead-free ferroelectric ceramics with perovskite structure. In: \_\_\_\_\_. [S.l.: s.n.], 2011. ISBN 978-953-307-332-3.
- 79 KANHERE, P.; CHEN, Z. A review on visible light active perovskite-based photocatalysts. *Molecules (Basel, Switzerland)*, v. 19, p. 19995–20022, 12 2014.
- 80 GOLDSCHMIDT, V. Die gesetze der krystallochemie. *Naturwissenschaften*, v. 14, p. 477–485, 05 1926.
- 81 KINGON, A.; DAVIS, R. Engineering properties of multicomponent and multiphase oxides. *ASM Engineered Materials Handbook*, v. 4, p. 758–774, 01 1991.
- 82 SAFARI, A.; AKDOGAN, E. Piezoelectric and acoustic materials for transducer applications. *Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications*, 01 2008.

- 83 ZHAO, Z.; BUSCAGLIA, V.; VIVIANI, M.; BUSCAGLIA, M.; MITOSERIU, L.; TESTINO, A.; NYGREN, M.; JOHNSON, M.; NANNI, P. Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline batio. *Physical Review B*, v. 70, 07 2004.
- 84 ISHIHARA, T. *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*. [S.l.: s.n.], 2009. ISBN 978-0-387-77707-8.
- 85 SANTOS, M. C. C. dos. Processamento e características piezoelétricas de cerâmicas utilizadas em transdutores eletroacústicos márcia cristina cavaco dos santos tese submetida ao corpo docente da coordenação dos programas de pós-graduação de engenharia da universidade federal do rio de janeiro como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de mestre em ciências em engenharia metalúrgica e de materiais. 02 2021.
- 86 AEGERTER, M. Sol-gel niobium pentoxide: A promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 68, p. 401–422, 06 2001.
- 87 ZHAO, Y.; ZHOU, X.; YE, L.; TSANG, S. Cheminform abstract: Nanostructured nb2o5 catalysts. *ChemInform*, v. 43, 12 2012.
- 88 FALK, G. da S. *SÍNTESE E PROCESSAMENTO DE PENTÓXIDO DE NIÓBIO E ÓXIDOS MISTOS DE NIÓBIO E TITÂNIO NANOPARTICULADOS E ESTUDO DE SUAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS*. 144 p. Tese (Doutorado) — UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, Florianópolis, 2017.
- 89 ZHAO, Y.; ZHOU, X.; YE, L.; TSANG, S. Nanostructured nb2o5 catalysts. *Nano Rev.*, v. 3, p. 1731–1741, 02 2021.
- 90 VALENCIA-BALVÍN, C.; PÉREZ-WALTON, S.; DALPIAN, G.; OSORIO-GUILLÉN, J. First-principles equation of state and phase stability of niobium pentoxide. *Computational Materials Science*, v. 81, p. 133–140, 09 2013.
- 91 NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. Niobium oxides and niobates physical properties: review and prospects. *Progress in Materials Science*, v. 80, 02 2016.
- 92 MEGAW, H. The seven phases of sodium niobate. *Ferroelectrics*, v. 7, p. 87–89, 01 1974.
- 93 KAKIMOTO, K. Material design of alkaline niobate piezoelectric ceramics. *Key Engineering Materials - KEY ENG MAT*, v. 368-372, p. 1879–1882, 02 2008.
- 94 A., C. Ferroelectricity in crystals by h. d. megaw. *Acta Crystallographica*, v. 11, 10 1958.
- 95 JONA, F.; SHIRANE, G. *Ferroelectric Crystal*. [S.l.: s.n.], 1962. v. 360.
- 96 REEVES, R. J.; JANI, M. G.; JASSEMNEJAD, B.; POWELL, R. C.; MIZELL, G. J.; FAY, W. Photorefractive properties of knbo<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 43, p. 71–82, Jan 1991. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.43.71>>.

- 97 ZGONIK, M.; SCHLESSER, R.; BIAGGIO, I.; VOIT, E.; TSCHERY, J.; GUNTER, P. Materials constants of knbo3 relevant for electro- and acusto-optics. *Journal of Applied Physics*, v. 74, p. 1287 – 1297, 08 1993.
- 98 NAKAMURA, K.; TOKIWA, T.; KAWAMURA, Y. Domain structures in knbo3 crystals and their piezoelectric properties. *Journal of Applied Physics*, v. 91, p. 9272 – 9276, 07 2002.
- 99 DUTTO, F.; RAILLON, C.; SCHENK, K.; RADENOVIC, A. Nonlinear optical response in single alkaline niobate nanowires. *Nano letters*, v. 11, p. 2517–21, 06 2011.
- 100 EGERTON, L.; DILLON, D. Piezoelectric and dielectric properties of ceramics with the system potassium sodium niobate. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 42, p. 438 – 442, 06 2006.
- 101 SAITO, Y.; TAKAO, H.; TANI, T.; NONOYAMA, T.; TAKATORI, K.; HOMMA, T.; NAGAYA, T.; NAKAMURA, M. Lead-free piezoceramics. *ChemInform*, v. 36, 01 2005.
- 102 YAN, X.; REN, W.; WU, X.; SHI, P.; YAO, X. Lead-free (k, na)nbo 3 ferroelectric thin films: Preparation, structure and electrical properties. *Journal of Alloys and Compounds - J ALLOYS COMPOUNDS*, v. 508, p. 129–132, 10 2010.
- 103 WANG, Y.-L.; LU, Y.-Q.; WU, M.-J.; WANG, D.; LI, Y. Low-temperature sintering and electrical properties of (k, na)nbo 3 based lead-free ceramics with high curie temperature. *Ceramics International - CERAM INT*, v. 38, 01 2012.
- 104 RÖDEL, J.; WEBBER, K.; DITTMER, R.; JO, W.; KIMURA, M.; DAMJANOVIC, D. Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 35, 06 2015.
- 105 AHART, M.; SOMAYAZULU, M.; COHEN, R.; GANESH, P.; DERA, P.; HEMLEY, R.; REN, Y.; LIERMANN, H.-P.; WU, Z. Origin of morphotropic phase boundaries in ferroelectrics. *Nature*, v. 451, p. 545–8, 02 2008.
- 106 ATTIA, J.; BELLAICHE, L.; GEMEINER, P.; DKHIL, B.; MALIC, B. Study of potassium-sodium-niobate alloys: A combined experimental and theoretical approach. *Journal de Physique IV*, v. 128, p. 55–60, 09 2005.
- 107 LI, J.; WANG, K.; ZHU, F.; CHENG, L.-Q.; YAO, F.-Z. (k, na) nbo3-based lead-free piezoceramics: Fundamental aspects, processing technologies and remaining challenge. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 96, 12 2013.
- 108 GALASSI, C.; DINESCU, M.; UCHINO, K.; SAYER, M. *Piezoelectric Materials: Advances in Science, Technology and Applications*. [S.l.: s.n.], 2000. ISBN 978-0-7923-6213-5.
- 109 JHINKWAN, S.; NEGI, J.; PANWAR, N. S. Dielectric properties of na1xkxnbo3, near x = 0.5 morphotropic phase region. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 123, 08 2018.
- 110 JHINKWAN, S.; NEGI, J.; PANWAR, N. S. Dielectric properties of na1xkxnbo3, near x = 0.475 morphotropic phase region. v. 2, p. 11–17, 03 2020.



- 111 QIN, M.; YAO, K.; LIANG, Y. High efficient photovoltaics in nanoscaled ferroelectric thin films. *Applied Physics Letters*, v. 93, p. 122904–122904, 09 2008.
- 112 JIANG, L.; LI, Y.; XIE, L.; WU, J.; CHEN, Q.; XIAO, D.; ZHU, J. Investigation of phase structure, microstructure, and electrical properties of laalo<sub>3</sub>-modified alkali niobate lead-free perovskite. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 28, p. 1–11, 12 2017.
- 113 HUANG, T.; XIAO, D.-Q.; LIANG, W.; WU, J.-G.; WANG, Z.; ZHU, J.-G. Sintering behavior of knn-bnkt lead-free piezoelectric ceramics. *Ferroelectrics*, v. 458, 01 2014.
- 114 NADAR, N. Effect of calcination kinetics and microwave sintering parameters on dielectric and piezo-electric properties of (k<sub>0.5</sub>na<sub>0.5</sub>) nbo<sub>3</sub> ceramics. *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, v. 15, 06 2018.
- 115 STOJANOVIC, B. *Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides*. [S.l.: s.n.], 2018. 658 p. ISBN 9780128111819.
- 116 WANG, K.; LI, J.-F. Analysis of crystallographic evolution in (na,k)nbo<sub>3</sub>-based lead-free piezoceramics by x-ray diffraction. *Applied Physics Letters*, v. 91, n. 26, p. 262902, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.2825280>>.
- 117 WU, L.; ZHANG, J.; WANG, C.; LI, J. Influence of compositional ratio k/na on physical properties in (kxna<sub>1-x</sub>)nbo<sub>3</sub> ceramics. *Journal of Applied Physics*, v. 103, p. 084116–084116, 04 2008.
- 118 RUBIO-MARCOS, F.; LOPEZ-JUAREZ, R.; HERNANDEZ, R. R.; CAMPO, A. D.; RAZO-PÉREZ, N.; FERNÁNDEZ, J. Lead-free piezoceramics: Revealing the role of the rhombohedral-tetragonal phase coexistence in enhancement of the piezoelectric properties. *ACS applied materials & interfaces*, v. 7, 10 2015.
- 119 CHEN, W.; YU, Z.; PANG, J.; YU, P.; TAN, G.; NING, C. Fabrication of biocompatible potassium sodium niobate piezoelectric ceramic as an electroactive implant. *Materials*, v. 10, p. 345, 03 2017.
- 120 POLITOVA, E.; KALEVA, G.; MOSUNOV, A.; SADOVSKAYA, N.; KISELEV, D.; ILINA, T.; STEFANOVICH, S. Microstructure and properties of lead-free perovskite ceramics on the base of knn perovskite. *Diffusion Foundations*, v. 27, p. 90–98, 05 2020.
- 121 RUBIO-MARCOS, F.; ROMERO, J.; MARTÍN-GONZÁLEZ, M.; FERNÁNDEZ, J. Effect of stoichiometry and milling process in the synthesis and the piezoelectric properties of modified knn nanoparticles by solid state reaction. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 13, p. 2763–2771, 05 2010.
- 122 MALIC, B.; KORUZA, J.; HREŠČAK, J.; BERNARD, J.; WANG, K.; FISHER, J.; BENCAN, A. Sintering of lead-free piezoelectric sodium potassium niobate ceramics. *Materials*, v. 8, p. 8117–8146, 12 2015.
- 123 CHENG, L.-Q.; ZHOU, J.-J.; WANG, K.; LI, J.; WANG, Q.-M. Influence of ball milling on sintering behavior and electrical properties of (li,na,k)nbo<sub>3</sub> lead-free piezoceramics. *Journal of Materials Science*, v. 47, p. 6908–6914, 10 2012.

- 124 CHEN, W.; YU, Z.; PANG, J.; YU, P.; TAN, G.; NING, C. Fabrication of biocompatible potassium sodium niobate piezoelectric ceramic as an electroactive implant. *Materials*, v. 10, p. 345, 03 2017.
- 125 SAXENA, A.; KAKIMOTO, K.-i.; DUBEY, A. Polarization induced dielectric and electrical response of electrovector hydroxyapatite and ferroelectric sodium potassium niobate ceramics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 53, 05 2020.
- 126 YU, P.; NING, C.; ZHANG, Y.; TAN, G.; LIN, Z.; LIU, S.; WANG, X.; YANG, H.; LI, K.; YI, X.; ZHU, Y.; MAO, C. Bone-inspired spatially specific piezoelectricity induces bone regeneration. *Theranostics*, v. 7, p. 3387–3397, 08 2017.
- 127 MOURÃO, H.; MENDONÇA, V. D.; MALAGUTTI, A.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Química Nova - QUIM NOVA*, v. 32, 01 2009.
- 128 YOSHIMURA, B. K. M. *Handbook of Hydrothermal Technology*. [S.l.: s.n.], 2006. 763 p. ISBN 978-0-12-365090-7.
- 129 LOPES, O.; MENDONÇA, V. D.; SILVA, F.; PARIS, E.; RIBEIRO, C. Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. *Química Nova*, 01 2015.
- 130 ZHANG, F.; BAI, S.; KARAKI, T. Preparation of plate-like sodium niobate particles by hydrothermal method. *physica status solidi (a)*, v. 208, p. 1052 – 1055, 02 2015.
- 131 SHI, G.; WANG, J.; WANG, H.; WU, Z.; WU, H. Hydrothermal synthesis of morphology-controlled  $\text{K}_2\text{NbO}_7$ ,  $\text{NaNbO}_3$ , and  $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$  powders. *Ceramics International*, v. 43, 03 2017.
- 132 MENG, X.; WANG, W.; KE, H.; RAO, J.; ZHOU, Y. Synthesis of potassium sodium niobate nanostructures by hydrothermal combining with the sol-gel method. *Materials Science and Engineering: B*, v. 212, p. 1–6, 10 2016.
- 133 EXPANSÃO térmica anômala na síntese em fase sólida de compostos de óxido complexos. In: PROC. Inter. ciência Aplicativo. conf. Piezotecnologia-99. [S.l.: s.n.], 1999.
- 134 LIANG, L.; KANG, X.; SANG, Y.; LIU, H. One-dimensional ferroelectric nanostructures: Synthesis, properties, and applications. *Advanced Science*, v. 3, p. 1500358, 07 2016.
- 135 PONOMAREV, S.; TARASOVSKII, V.; RYBAL'CHENKO, V.; KOSHKIN, V.; VASIN, A.; SMIRNOV, A. Anomalous thermal expansion in solid-phase synthesis of piezoceramic material based on solid solutions of potassium and sodium niobates. *Glass and Ceramics*, v. 74, p. 1–4, 04 2018.
- 136 KOSEC, M.; MALIC, B.; BENCAN, A.; ROJAC, T. Knn-based piezoelectric ceramics. *Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications*, p. 81–102, 01 2008.
- 137 KOSEC, M.; MALIC, B.; BENCAN, A.; ROJAC, T.; JOUIN, J. Alkaline niobate-based piezoceramics: Crystal structure, synthesis, sintering and microstructure. *Functional Materials Letters - FUNCT MATER LETT*, v. 03, 03 2010.

- 138 PISKIN, C.; KARACASULU, L.; BORTOLOTTI, M.; AHMETOGLU, C. Synthesis of potassium–sodium niobate (knn) from nbo<sub>2</sub>. *Open Ceramics*, v. 7, p. 100159, 09 2021.
- 139 ACKER, J.; KUNGL, H.; HOFFMANN, M. Influence of alkaline and niobium excess on sintering and microstructure of sodium-potassium niobate (k<sub>0.5</sub>na<sub>0.5</sub>)nbo<sub>3</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 93, p. 1270 – 1281, 05 2010.
- 140 BELTRAMI, R.; MERCADELLI, E.; BALDISSERRI, C.; GALASSI, C.; BRAGHIN, F.; LECIS, N. Synthesis of knn powders: Scaling effect of the milling step. *Powder Technology*, v. 375, p. 101–108, 2020. ISSN 0032-5910. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591020307221>>.
- 141 MALIC, B.; KORUZA, J.; HREŠČAK, J.; BERNARD, J.; WANG, K.; FISHER, J.; BENCAN, A. Sintering of lead-free piezoelectric sodium potassium niobate ceramics. *Materials*, v. 8, p. 8117–8146, 12 2015.
- 142 ZHAI, J.; WANG, Q.; ZENG, J.; CHEN, J.; YI, X.; SHI, Z.; TAN, G.; YU, P.; NING, C. Spatial charge manipulated set-selective apatite deposition on micropatterned piezoceramic. *RSC Adv.*, v. 7, p. 32974–32981, 06 2017.
- 143 YAO, T.; CHEN, J.; WANG, Z.; ZHAI, J.; LI, Y.; XING, J.; HU, S.; TAN, G.; QI, S.; CHANG, Y.; YU, P.; NING, C. The antibacterial effect of potassium-sodium niobate ceramics based on controlling piezoelectric properties. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 175, p. 463–468, 2019. ISSN 0927-7765.
- 144 SANTILLI CELSO VALENTIM; PULCINELLI, S. H. H. R. S. O processo sol-gel: uma visão físico-química. *Química Nova.*, v. 18, p. 171–180, 1995.
- 145 ILLER, R. The chemistry of silica. p. 40–65, 01 1979.
- 146 KAKIHANA, M. Invited review “sol–gel” preparation of high temperature superconducting oxides. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 6, p. 7–55, 01 1996.
- 147 BRAGA, A.; DUARTE-NETO, J.; MENEZES, R.; LIRA, H.; NEVES, G. Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura. *Revista Eletronica de Materiais e Processos*, v. 9, n. 2, p. 13, 07 2014. ISSN 1809-8797.
- 148 BOUQUET, E. *Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les ethers*. [S.l.: s.n.], 1846.
- 149 ROY, D.; ROY, R. An experimental study of the formation and properties of synthetic serpentines and related layer silicate minerals. *Am. Mineral.*, v. 39, p. 957–975, 01 1954.
- 150 MCCARTHY, G.; ROY, R.; MCKAY, J. Preliminary study of low-temperature ‘glass’ fabrication from noncrystalline solids. *Journal of The American Ceramic Society - J AMER CERAM SOC*, v. 54, p. 637–638, 12 1971.
- 151 RATHORE, S.; SHANDILYA, M.; THAKUR, S.; THAKUR, N.; KAUR, G. A. Effect of sol–gel synthesis method on the structural, electrical, and ferroelectric properties of lead-free k<sub>0.5</sub>na<sub>0.5</sub>nbo<sub>3</sub> ceramic. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 92, 10 2019.
- 152 SINTERING Theory and Practice. [S.l.: s.n.], 1996.

- 153 LANGE, F. Contributions of sintering and coarsening to densification: A thermodynamic approach. In: \_\_\_\_\_. [S.l.: s.n.], 1990. p. 57–70. ISBN 978-94-010-6829-1.
- 154 KANG, S. *Sintering: Densification, Grain Growth & Microstructure*. [S.l.: s.n.], 2005.
- 155 SHAW, N. Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: A review of the models - iii coarsening. *Powder Metallurgy International*, v. 21, p. 25–29, 12 1989.
- 156 LU, K. Sintering of nanoceramics. *International Materials Reviews*, v. 53, p. 21–38, 01 2008.
- 157 ZABOTTO, L. F. *SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS MAGNÉTICOS PARTICULADOS DE FERRITA DE Co E Ni E FERROELÉTRICOS NO CFM*. 97 p. DOUTORADO EM FÍSICA — UNIVERSIDADE DE SÃO CARLOS, SÃO PAULO, 2010. Disponível em: <<http://www.ime.eb.mil.br/arquivos/teses/se4/cm/LucianaMaria.pdf>>.
- 158 HUNGRÍA, T.; GALY, J.; CASTRO, A. Spark plasma sintering as a useful technique to the nanostructuring of piezo-ferroelectric materials. *Advanced Engineering Materials*, v. 11, 08 2009.
- 159 INTRATER, J. A review of: “sintering of ceramics, m. n. rahaman”. *Materials and Manufacturing Processes - MATER MANUF PROCESS*, v. 23, p. 111–112, 12 2007.
- 160 ZAPATA, A. M. M. *EProcessamento convencional e assistido por campo elétrico (Flash Sintering) de cerâmicas livres de chumbo baseadas em K<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>NbO<sub>3</sub>: Propriedades físicas finais*. 151 p. Tese (Doutorado) — Universidade federal de São Carlos (UFSCAR), São Carlos, 2020.
- 161 KUSCER, D.; KOCJAN, A.; MAJCEN, M.; MEDEN, A.; RADAN, K.; KOVAČ, J.; MALIČ, B. Evolution of phase composition and microstructure of sodium potassium niobate –based ceramic during pressure-less spark plasma sintering and post-annealing. *Ceramics International*, v. 45, n. 8, p. 10429–10437, 2019. ISSN 0272-8842. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884219304031>>.
- 162 ZHU, W.; WANG, C.; AKBAR, S.; ASIAIE, R. Fast-sintering of hydrothermally synthesized batio<sub>3</sub> powders and their dielectric properties. *Journal of Materials Science*, v. 32, p. 4303–4307, 01 1997.
- 163 SERRAZINA, R.; DEAN, J. S.; REANEY, I. M.; PEREIRA, L.; VILARINHO, P. M.; SENOS, A. M. O. R. Mechanism of densification in low-temperature flash sintered lead free potassium sodium niobate (knn) piezoelectrics. *J. Mater. Chem. C*, The Royal Society of Chemistry, v. 7, p. 14334–14341, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C9TC03117K>>.
- 164 MAZAHERI, M.; ZAHEDI, A.; SADRNEZHAAD, S. Two-step sintering of nanocrystalline zno compacts: Effect of temperature on densification and grain growth. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 91, p. 56 – 63, 01 2008.
- 165 YE, G.; WADE-ZHU, J.; ZOU, J.; ZHANG, T.; BUTTON, T.; BINNER, J. Microstructures, piezoelectric properties and energy harvesting performance of undoped (k<sub>0.5</sub>na<sub>0.5</sub>)nbo<sub>3</sub> lead-free ceramics fabricated via two-step sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 40, n. 8, p. 2977–2988, 2020. ISSN 0955-2219. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095522192030128X>>.

- 166 RAHAMAN, M. *Ceramic processing and sintering, second edition*. [S.l.: s.n.], 2017. 1-875 p. ISBN 9781315274126.
- 167 DEVI, H. S.; MAISNAM, M. Microwave sintering effect on the structural and electrical properties of sodium potassium niobate nanocrystallites. *Integrated Ferroelectrics*, Taylor & Francis, v. 202, n. 1, p. 204–209, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/10584587.2019.1674838>>.
- 168 HUNGRÍA, T.; GALY, J.; CASTRO, A. Spark plasma sintering as a useful technique to the nanostructuring of piezo-ferroelectric materials. *Advanced Engineering Materials*, v. 11, 08 2009.
- 169 XIAO, C.-J.; JIN, C.-Q.; WANG, X.-H. Crystal structure of dense nanocrystalline batio<sub>3</sub> ceramics. *Gongneng Cailiao/Journal of Functional Materials*, v. 38, p. 1621–1623, 10 2007.
- 170 DAHL, P.; KAUS, I.; ZHAO, Z.; JOHNSON, M.; NYGREN, M.; WIJK, K.; GRANDE, T.; EINARSRUD, M.-A. Densification and properties of zirconia prepared by three different sintering techniques. *Ceramics International*, v. 33, p. 1603–1610, 12 2007.
- 171 MUNIR, Z.; ANSEMI-TAMBURINI, U.; OHYANAGI, M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. *Journal of Materials Science*, v. 41, p. 763–777, 02 2006.
- 172 MUCCILLO, R.; KLEITZ, M.; MUCCILLO, E. Flash grain welding in yttria stabilized zirconia. *Journal of The European Ceramic Society - J EUR CERAM SOC*, v. 31, p. 1517–1521, 07 2011.
- 173 OLIVEIRA, L. G. D. *SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFO-LÓGICA DA CERÂMICA FERROELÉTRICA LIVRE DE CHUMBO KNaNbO<sub>3</sub> - NIO-BATO DE SÓDIO E POTÁSSIO, MODIFICADA COM MOLIBDÊNIO [K<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>]/[Nb(1-x)Mo(x)]O<sub>3</sub>*. 105 p. Tese (Doutorado) — UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ, ITABIRA, 2019.
- 174 OLEVSKY, E.; KANDUKURI, S.; FROYEN, L. Consolidation enhancement in spark-plasma sintering: Impact of high heating rates. *Journal of Applied Physics*, v. 102, p. 114913 – 114913, 01 2008.
- 175 BOLDIN, M.; POPOV, A.; LANTSEV, E.; NOKHRIN, A.; CHUVIL'DEEV, V. Investigation of the densification behavior of alumina during spark plasma sintering. *Materials*, v. 15, p. 2167, 03 2022.
- 176 GRASSO, S.; SAKKA, Y.; MAIZZA, G. Electric current activated/assisted sintering (ecas): a review of patents 1906–2008. *Science and Technology of Advanced Materials - SCI TECHNOL ADV MATER*, v. 10, 10 2009.
- 177 WANG, S.; CHEN, L.; HIRAI, T. Densification of al(2)o(3) powder using spark plasma sintering. *Journal of Materials Research*, v. 15, p. 982 – 987, 04 2000.
- 178 MORSHED, T.; HAQ, E. U.; SILIEN, C.; TOFAIL, S. A. M.; ZUBAIR, M. A.; ISLAM, M. F. Piezo and pyroelectricity in spark plasma sintered potassium sodium niobate (knn) ceramics. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v. 27, n. 5, p. 1428–1432, 2020.

- 179 NOUDEM, J. G.; KENFAUI, D.; CHATEIGNER, D.; GOMINA, M. Toward the enhancement of thermoelectric properties of lamellar  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  by edge-free spark plasma texturing. *Scripta Materialia*, v. 66, n. 5, p. 258–260, 2012. ISSN 1359-6462. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646211006774>>.
- 180 PINHO, R.; TKACH, A.; ZLOTNIK, S.; COSTA, M. E.; NOUDEM, J.; REANEY, I. M.; VILARINHO, P. M. Spark plasma texturing: A strategy to enhance the electro-mechanical properties of lead-free potassium sodium niobate ceramics. *Applied Materials Today*, v. 19, p. 100566, 2020. ISSN 2352-9407. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352940720300135>>.
- 181 HAO, J.; XU, Z.; CHU, R.; ZHANG, Y.; CHEN, Q.; FU, P.; LI, W.; LI, G.; YIN, Q. Characterization of  $(\text{k}_{0.5}\text{na}_{0.5})\text{nbo}_3$  powders and ceramics prepared by a novel hybrid method of sol-gel and ultrasonic atomization. *Materials & Design - MATER DESIGN*, v. 31, p. 3146–3150, 06 2010.
- 182 NASCIMENTO, W. J. D. *SINTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS MULTIFERRÓICAS NANOESTRUTURADAS DE  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  E  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$  VIA “SPARK PLASMA SINTERING – SPS”*. 138 p. Tese (Doutorado) — UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, SÃO CARLOS, 2013.
- 183 CHEARY, R.; COELHO, A. A fundamental parameter approach to x-ray line-profile fitting. *Journal of Applied Crystallography*, v. 25, p. 109–121, 04 1992.
- 184 FAYAD, W.; THOMPSON, C.; FROST, H. Steady-state grain-size distributions resulting from grain growth in two dimensions. *Scripta Materialia - SCRIPTA MATER*, v. 40, p. 1199–1204, 04 1999.
- 185 CHEN, Y.; HU, X.; FAN, W.; SHEN, L.; ZHANG, Z.; LIU, X.; DU, J.; LI, H.; CHEN, Y.; LI, H. Fast density peak clustering for large scale data based on knn. *Knowledge-Based Systems*, v. 187, p. 104824, 2020. ISSN 0950-7051.
- 186 ROGERO, S.; LUGAO, A.; ICHIKAWA, I.; CRUZ, A. Teste in vitro de citotoxicidade: Estudo comparativo entre duas metodologias. *Materials Research*, v. 6, 06 2003.
- 187 MALIC, B.; FEIZPOUR, D.; HOLC, J.; HROVAT, M.; KOSEC, M. Synthesis of sodium potassium niobate: A diffusion couples study. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 91, p. 1916 – 1922, 06 2008.
- 188 THONG, H.-C.; XU, Z.; ZHAO, C.; LOU, L.-Y.; CHEN, S.; ZUO, S.-Q.; LI, J.; WANG, K. Abnormal grain growth in  $(\text{k}, \text{na})\text{nbo}_3$ -based lead-free piezoceramic powders. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 102, 09 2018.
- 189 ROSA, W.; ZAMBRANO, M. V.; M’PEKO, J.-C.; AMORÍN, H.; ALGUERÓ, M. Processing issues and their influence in the magnetoelectric performance of  $(\text{k}, \text{na})\text{nbo}_3 / \text{cofe}_2\text{o}_4$ -based layered composites. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 744, 02 2018.
- 190 ROJAC, T.; KOSEC, M.; ŠEGEDIN, P.; MALIČ, B.; HOLC, J. The formation of a carbonato complex during the mechanochemical treatment of a  $\text{na}_2\text{co}_3$ - $\text{nb}_2\text{o}_5$  mixture. *Solid State Ionics*, v. 177, n. 33, p. 2987–2995, 2006. ISSN 0167-2738. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273806004449>>.

- 191 CHEN, W.; YU, Z.; PANG, J.; YU, P.; TAN, G.; NING, C. Fabrication of biocompatible potassium sodium niobate piezoelectric ceramic as an electroactive implant. *Materials*, v. 10, p. 345, 03 2017.
- 192 HEDA, P. K.; DOLLIMORE, D.; ALEXANDER, K. S.; CHEN, D.; LAW, E.; BICKNELL, P. A method of assessing solid state reactivity illustrated by thermal decomposition experiments on sodium bicarbonate. *Thermochimica Acta*, v. 255, p. 255–272, 1995. ISSN 0040-6031. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004060319402154G>>.
- 193 AKMAL, M. M.; WARIKH, A.; AZLAN, U.; AZMI, N.; SALLEH, M.; KASIM, M. Optimizing the processing conditions of sodium potassium niobate thin films prepared by sol-gel spin coating technique. *Ceramics International*, v. 44, n. 1, p. 317–325, 2018. ISSN 0272-8842. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884217321041>>.
- 194 AKMAL, M. M.; WARIKH, A.; AZLAN, U.; AZMI, N.; SALLEH, M.; KASIM, M. Optimizing the processing conditions of sodium potassium niobate thin films prepared by sol-gel spin coating technique. *Ceramics International*, v. 44, n. 1, p. 317–325, 2018. ISSN 0272-8842. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884217321041>>.
- 195 SINGH, R.; PATRO, P.; KULKARNI, A.; HARENDRANATH, C. Synthesis of nano-crystalline potassium sodium niobate ceramic using mechanochemical activation. *Ceramics International*, v. 40, p. 10641–10647, 08 2014.
- 196 KUMAR, A.; KUMARI, S.; KUMAR, V. Thermo-gravimetric and xrd analysis of knn-based lead-free ceramics. In: . [S.l.: s.n.], 2020. v. 2265.
- 197 QU, B.; HONGLIANG, D.; YANG, Z.; LIU, Q. Large recoverable energy storage density and low sintering temperature in potassium-sodium niobate-based ceramics for multilayer pulsed power capacitors. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 100, 02 2017.
- 198 BAH, M.; RETOUX, R.; DELORME, F.; NADAUD, K.; GIOVANNELLI, F.; MONOT-LAFFEZ, I.; AYRAL, A. Real-time capturing of microscale events controlling the sintering of lead-free piezoelectric potassium-sodium niobate. *Small*, v. 18, p. 1–14, 03 2022.
- 199 HRESCAK, J.; BENCAN, A.; ROJAC, T.; MALIC, B. The influence of different niobium pentoxide precursors on the solid-state synthesis of potassium sodium niobate. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 33, p. 3065–3075, 12 2013.
- 200 NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. Niobium oxides and niobates physical properties: review and prospects. *Progress in Materials Science*, v. 80, 02 2016.
- 201 THONG, H.-C.; ZHAO, C.; ZHU, Z.-X.; CHEN, X.; LI, J.; WANG, K. The impact of chemical heterogeneity in lead-free (k, na)nbo3 piezoelectric perovskite: Ferroelectric phase coexistence. *Acta Materialia*, v. 166, 03 2019.
- 202 CHENG, X.; GOU, Q.; WU, J.; WANG, X.; ZHANG, B.; XIAO, D.; ZHU, J.; WANG, X.; LOU, X. Dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties in potassium sodium

niobate ceramics with rhombohedral–orthorhombic and orthorhombic–tetragonal phase boundaries. *Ceramics International*, Elsevier, v. 40, n. 4, p. 5771–5779, 2014.

203 SHARMA, J.; KUMAR, D.; SHARMA, A. K. Structural and dielectric properties of pure potassium sodium niobate (knn) lead free ceramics. *Solid State Communications*, v. 334-335, p. 114345, 2021. ISSN 0038-1098. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109821001484>>.

204 DILLON, R.; KATKANANT, V. Use of raman scattering to investigate disorder and crystallite formation in as-deposited and annealed carbon films. *Phys. Rev. B*, v. 29, 03 1984.

205 SINGH, R.; KAMBALE, K.; KULKARNI, A.; HARENDRANATH, C. Structure composition correlation in knn-bt ceramics—an x-ray diffraction and raman spectroscopic investigation. *Materials Chemistry and Physics*, v. 138, p. 905–908, 03 2013.

206 DAI, Y.; ZHANG, X.; ZHOU, G. Phase transitional behavior in  $k_{0.5}na_{0.5}nb_{0.3}li_{0.3}ta_{0.3}o_3$  ceramics. *Applied physics letters*, American Institute of Physics, v. 90, n. 26, p. 262903, 2007.

207 SHARMA, S.; GUPTA, V.; TOMAR, M. Optical properties of lead-free ferroelectric potassium sodium niobate ( $kxna_{1-x}nbo_3$ ) thin films. *Materials Today: Proceedings*, v. 17, p. 34–40, 01 2019.

208 KAKIMOTO, K.-i.; AKAO, K.; GUO, Y.; OHSATO, H. Raman scattering study of piezoelectric  $(na_{0.5}k_{0.5})nbo_3$ - $linbo_3$  ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 44, p. 7064–7067, 09 2005.

209 TAMAI, K.; HOSOKAWA, S.; TERAMURA, K.; SHISHIDO, T.; TANAKA, T. Synthesis of niobium oxide nanoparticles with plate morphology utilizing solvothermal reaction and their performances for selective photooxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 182, 10 2015.

210 PARK, S.; PEDDIGARI, M.; KIM, J.; KIM, E.; HWANG, G.; KIM, J.-W.; AHN, C.-W.; CHOI, J.-J.; HAHN, B.-D.; CHOI, J.-H.; YOON, W.-H.; PARK, D.-S.; PARK, K.-I.; JEONG, C. K.; LEE, J.; MIN, Y. Selective phase control of dopant-free potassium sodium niobate perovskites in solution. *Inorganic Chemistry*, v. 59, 01 2020.

211 KE, T.-Y.; CHEN, H.-A.; SHEU, H.-S.; YEH, J.-W.; LIN, H.-N.; LEE, C.-Y.; CHIU, H.-T. Sodium niobate nanowire and its piezoelectricity. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, p. 8827–8831, 06 2008.

212 ASSIS, R. B. D. *SÍNTESE DE NIOBATO DE SÓDIO E POTÁSSIO ( $K_{1-x}Na_xNbO_3$ ) COM PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS E FOTOLUMINESCENTES*. 162 p. Tese (Doutorado) — UNIVERSIDADE FEDERAL Do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte - RN, 2017.

213 SERRAZINA, R.; TKACH, A.; PEREIRA, L.; SENOS, A. M. O. R.; VILARINHO, P. M. Flash sintered potassium sodium niobate: High-performance piezoelectric ceramics at low thermal budget processing. *Materials*, v. 15, n. 19, 2022. ISSN 1996-1944. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1996-1944/15/19/6603>>.



- 214 KOKUBO, T. Surface chemistry of bioactive glass-ceramic. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 120, p. 138–151, 04 1990.
- 215 MANSO-SILVÁN, M.; MORANT, C.; FERNÁNDEZ, P. H.; MARTÍNEZ-DUART, J. Electrodeposition of hydroxyapatite in basic conditions. *Biomaterials*, v. 21, p. 1755–61, 10 2000.
- 216 KUBOKI, Y.; FUJISAWA, R.; AOYAMA, K.; SASAKI, S. Calcium-specific precipitation of dentin phosphoprotein: A new method of purification and the significance for the mechanism of calcification. *Journal of Dental Research*, v. 58, n. 9, p. 1926–1932, 1979. PMID: 114563. Disponível em: <<https://doi.org/10.1177/00220345790580092001>>.
- 217 YU, S.-W.; KUO, S.-T.; TUAN, W.-H.; TSAI, Y.-Y.; WANG, S.-F. Cytotoxicity and degradation behavior of potassium sodium niobate piezoelectric ceramics. *Ceramics International*, v. 38, p. 2845–2850, 05 2012.
- 218 UO, M.; MIZUNO, M.; KUBOKI, Y.; MAKISHIMA, A.; WATARI, F. Properties and cytotoxicity of water soluble  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  glasses. *Biomaterials*, v. 19, p. 2277–2284, 01 1999.
- 219 JRM, F.; LHL, L.; COSTA, A.; RLSB, M.; ROCHA, D. Navarro da; BARBOSA, R.; CAMPOS, J. de; MH, P. Zinc-doped calcium phosphate coating on titanium surface using ostrich eggshell as a  $\text{Ca}^{2+}$  ions source. *Biomaterials and Medical Applications*, v. 01, 01 2018.

## APÊNDICE A – PUBLICAÇÕES GERADAS DA PESQUISA

### Apresentações em congressos

- Workshop Luso-Brasileiro, realizado a 7 e 8 de março de 2022. Título: Síntese de niobatos de sódio e potássio (KNN) pelo processo sol-gel. DOI:<https://doi.org/10.34628/229q-wq91>
- 75° congresso anual da ABM internacional. 6° edição da ABMWEEK realizada entre os dias 7 e 9 de junho de 2022, em São Paulo - SP - Brasil. Título Síntese de niobatos de sódio (NN) bioativos pelo processo sol-gel.
- Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (24 CBECIMAT) no período de 06 a 10 de Novembro de 2022, em Águas de Lindóia - SP - Brasil. Título: Síntese de niobatos de sódio e potássio (KNN) pelo processo sol-gel.

### Artigos aceitos para publicação

- Ribeiro, S.N.F.; Eltom, A.E.;Vanzan, P.F.; Prado da Silva, M.H. Caracterização microestrutural de niobatos de sódio pelo processo sol-gel para uso na engenharia tecidual. RMCT, 28 de novembro de 2022.

### Artigos submetidos

- Ribeiro, S.N.F.; Eltom, A.E.; Prado da Silva, M.H.Synthesis of potassium and sodium niobates (K<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>)NbO<sub>3</sub> by the sol-gel process. Materials Research, 11 de janeiro de 2023.