

Caracterização microestrutural de niobatos de sódio pelo processo sol-gel para uso na engenharia tecidual

Suzana Noronha Ferreira Ribeiro^a Amal Elzubair Eltom, Marcelo Henrique Prado da Silva

Instituto Militar de Engenharia – IME
Sessão de Engenharia de Materiais

^asuzananoronha13@ime.eb.br

RESUMO: Niobato de sódio é um material dielétrico potencialmente importante por suas propriedades piezoelétricas. Possui estrutura do tipo perovskita, na sua forma mais estável. Os recentes avanços na engenharia de tecidos têm se concentrado no uso de sinais bioquímicos e físico-químicos para desencadear respostas celulares específicas e incentivar uma melhor interação biológica entre o biomaterial e o tecido vivo. A cerâmica piezoelétrica pode ser a chave para a funcionalização dos enxertos atuais, pois exibem comportamento elétricos gerados mecanicamente. Neste trabalho, foi adotada a produção do niobato de sódio (NaNbO_3), um biomaterial piezoelétrico, em composições molares diferentes, pelo método sol-gel com o objetivo de observar as alterações na microestrutura utilizando técnicas microscopia eletrônica de varredura (MEV). A síntese foi eficiente e a microestrutura está de acordo com o que foi encontrado na literatura

PALAVRAS-CHAVE: Niobatos de sódio. Sol-gel. Piezoelétricos.

ABSTRACT: Sodium niobate is a potentially important dielectric material for its piezoelectric properties. It has a perovskite-like structure, in its most stable form. Recent advances in tissue engineering have focused on the use of biochemical and physicochemical signals to trigger specific cellular responses and encourage better biological interaction between the biomaterial and living tissue. Piezoelectric ceramics may be the key to the functionalization of current grafts, as they exhibit mechanically generated electrical behavior. In this work, the production of sodium niobate (NaNbO_3), a piezoelectric biomaterial, in different molar compositions, by the sol-gel method was adopted in order to observe the changes in the microstructure using scanning electron microscopy (SEM) techniques. The synthesis was efficient and the microstructure is in agreement with what was found in the literature.

KEYWORDS: Sodium niobates. Sol-gel. Piezoelectric

1. Introdução

A engenharia tecidual tem se concentrado no estudo de sinais bioquímicos e físico-químicos, com o objetivo de obter respostas celulares específicas e incentivar uma melhor interação entre o tecido vivo e os materiais implantados. Estudos nessa área indicam que a utilização de estímulos elétricos pode promover um aumento da velocidade de cicatrização e regeneração dos tecidos [1, 2].

Estudos levaram ao desenvolvimento e uso de estímulos elétricos exógenos no tratamento de fratura óssea em diferentes partes do sistema esquelético humano. No entanto, a utilização de estímulos elétricos pontuais e não constantes não levam a re-

spostas tão eficientes como reportadas pela literatura. Devido a isso, a eficácia clínica e a segurança desses métodos de estimulação elétrica exógena estão sendo consideradas inconsistentes e inconclusivas. Pois há falta de número suficiente de estudos clínicos randomizados e bem controlados para comprovar sua utilização [1,2,3].

A alta demanda de novos materiais inteligentes que possam favorecer o processo de regeneração tecidual levam ao estudo de novos materiais contendo componentes eletricamente ativos ou materiais que possam ser polarizados. As cerâmicas piezoelétricas que apresentam estrutura perovskita são as mais indicadas para esse tipo de atuação [2, 3, 4, 5].

As cerâmicas piezoelétricas podem ser a chave para a funcionalização dos projetos de implantes atuais. Elas ex-

ibem comportamento elétricos gerados mecanicamente. A cerâmica piezoelétrica mais utilizada até o momento é titanato de zirconato de chumbo $Pb[Zr_{(x)}Ti_{(1-x)}]O_3$ (PZT), onde a composição x é usada para ajustar propriedades específicas para memória ou dispositivos piezoelétricos. No entanto, devido à toxicidade desses dispositivos contendo chumbo, muito esforço tem sido dedicado nos últimos anos para encontrar alternativas sem chumbo adequadas ao PZT. Um sistema de materiais alternativos promissores é a síntese por sol-gel de niobato de sódio e potássio $(Na,K)NbO_3$. Enquanto as propriedades estruturais e eletrônicas do niobato de potássio de um membro final $(KNbO_3)$ são relativamente bem conhecidas, este é muito menos o caso do niobato de sódio perovskita $(NaNbO_3)$ [5, 6, 7].

O Niobato de sódio é uma cerâmica que a temperatura ambiente tem uma estrutura ortorrômbica, grupo espacial $Pbma$. O interesse por esse material baseia-se na sua fase perovskita que exibe propriedades piezoelétricas. Existe uma variedade de rotas de preparação do $NaNbO_3$ que utilizam, em sua maioria, o pentóxido de nióbio. A síntese utilizando solução sólida é bastante conhecida, entretanto, a síntese por sol-gel leva a obtenção de materiais com melhor homogeneidade e com um tempo de obtenção menor [8].

Neste trabalho, foi adotada a produção do niobato de sódio $(NaNbO_3)$ pelo método sol-gel em composições molares diferentes, o tratamento térmico foi realizado na temperatura de calcinação de $650^\circ C$ e sinterização $1130^\circ C$ com o objetivo de observar as alterações na microestrutura. Com o controle desses parâmetros, será possível obter uma previsão de síntese ideal para orientar estudos posteriores de aplicação dessa cerâmica para a regeneração óssea.

2. Materiais e Métodos

O trabalho consiste na síntese de niobato de sódio $(NaNbO_3)$ pelo método sol-gel seguindo as etapas utilizadas por Jigong (2010) [9]. O autor levou em consideração o diagrama de fases do niobato de sódio e potássio **figura 2**, onde, em uma das extremidades tem-se a presença do

niobato de sódio e na outra, niobato de potássio [10]. Os reagentes utilizados estão dispostos na **tabela 1** a seguir.

Tab. 1. Reagentes utilizados na síntese do $NaNbO_3$ pelo método sol-gel.

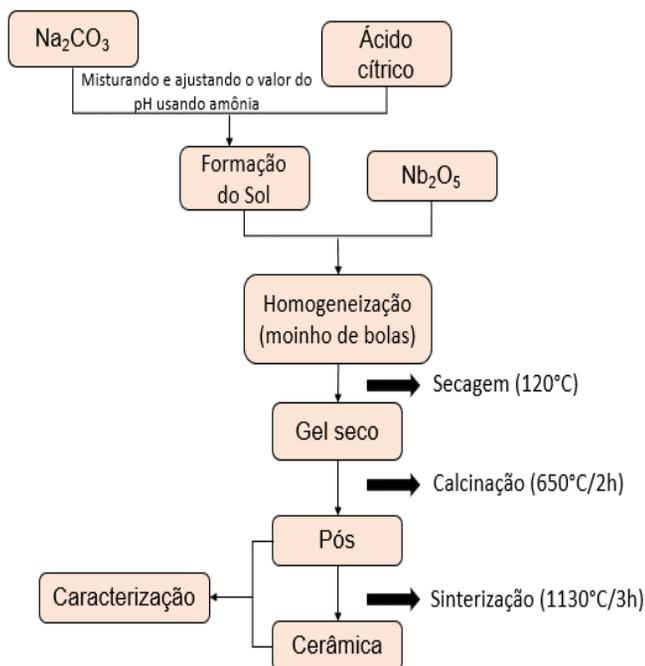
REAGENTES	PUREZA (%)	FABRICANTE
Na_2CO_3	99,8	Vetec
Nb_2O_5	99,96	--
Ácido cítrico $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	99,5	Baker
Amônia	--	Merck
Álcool polivinílico (PVA)	--	Merck

Fonte: Autoria própria.

Os precursores utilizados como matéria prima foram Na_2CO_3 (99,8%), Nb_2O_5 (99,96%) e ácido cítrico ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, 99,5%). O esquema detalhado do processo é apresentado no fluxograma a seguir **figura 1**. O carbonato pesado foi dissolvido em água deionizada e agitado por 20 min. O ácido cítrico (a proporção molar de ácido cítrico para o conteúdo total de cátion foi 2 para 1) foi dissolvido em água deionizada em um béquer e agitado por 20 min, posteriormente, foi adicionado à solução de carbonatos. Então, pequenas quantidades de solução de amônia foram adicionadas para ajustar o valor do pH e formar o sol. O Nb_2O_5 foi adicionado ao sol e a solução foi agitada por 1h, após isso, passou pelo processo de homogeneização no moinho de bolas, contendo bolas de alumina, durante 8h. Após a moagem, a pasta foi seca a $120^\circ C$ para formar xerogel. O xerogel resultante foi calcinado a $650^\circ C$ por 2h para obter após o niobato de sódio. Os pós calcinados foram prensados em pastilhas de aproximadamente 3g e 12mm de diâmetro, utilizando álcool polivinílico (PVA) como ligante. Após a

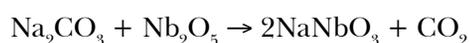
queima do PVA, as pastilhas foram finalmente sinterizadas à 1130°C durante 3h.

Fig. 1 - Fluxograma da síntese do NaNbO_3 pelo método sol-gel.



Fonte: Autoria própria.

Os resultados estão dispostos a seguir através da caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A fim de comparação, foi produzido niobato de sódio por duas composições diferentes. A primeira composição apresenta proporção estequiométrica (A) um para um (1:1) de carbonato de sódio e óxido de nióbio e a segunda, na proporção não estequiométrica (B) um para três quartos (1:3/4) de carbonato de sódio e óxido de nióbio, respectivamente. A fórmula utilizada para o cálculo dos reagentes foi a seguinte:



A **tabela 2** apresenta a proporção molar utilizada para comparação:

Tab. 2. Proporção molar dos compostos.

Nomenclatura das Amostras	PROPORÇÃO	
	Na_2CO_3	Nb_2O_5
NaNbO_3 - A	1	1
NaNbO_3 - B	1	3/4

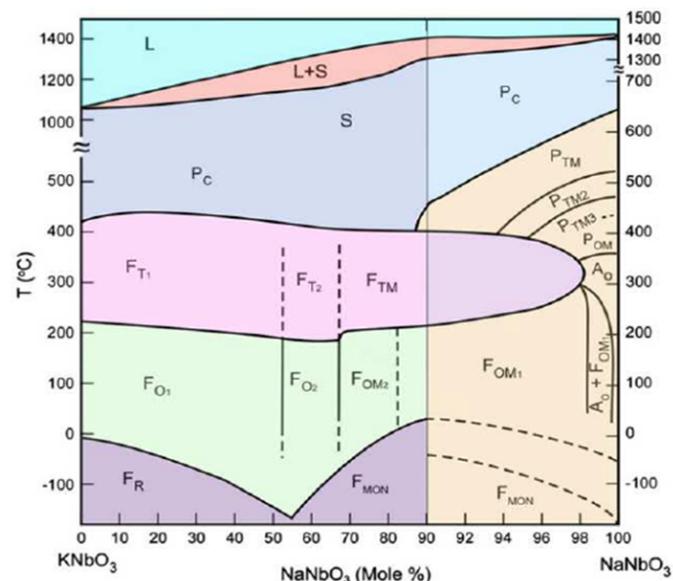
Fonte: Autoria própria.

As amostras foram caracterizadas por 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. Nestas análises foram utilizados detectores de elétrons secundários – SE (marca SE Detector R580 do fabricante FEI) e retroespalhados – BSE (modelo 6 Channel BSD Amplifier MK 3.1 do fabricante FEI) associados ao software de controle Spirit 1.9. As amostras foram recobertas com ouro, depositado por um metalizador LEICA modelo EM ACE600 sob corrente de 50mA durante 2 minutos.

3. Resultados e Discussão

A **figura 2** apresenta o diagrama de fases do sistema $\text{KNbO}_3 - \text{NaNbO}_3$, onde C, T, O e M indicam simetria cúbica, tetragonal, ortorrômbica e monoclinica, respectivamente; F, A, P são as letras indicadas para representar os comportamentos ferroelétrico, anti ferroelétrico e para elétrico; S e L correspondem aos estados sólido e líquido. É possível observar ao longo da faixa ao lado direito onde tem-se inteiramente a composição do niobato de sódio. Esse material é totalmente dependente da sua composição e da temperatura de obtenção. Devido a isso, é de extrema importância o processo de obtenção do niobato de sódio, pois qualquer diferença de composição produz uma estrutura diferente e, por consequência, propriedades diferentes.

Fig. 2 - Diagrama de fases do sistema KNbO_3 - NaNbO_3 . C, T, O e M indicam simetria cúbica, tetragonal, ortorrômbica e monoclinica, respectivamente; F, A, P para comportamento ferroelétrico, anti ferroelétrico e para elétrico; S e L correspondem aos estados sólido e líquido.

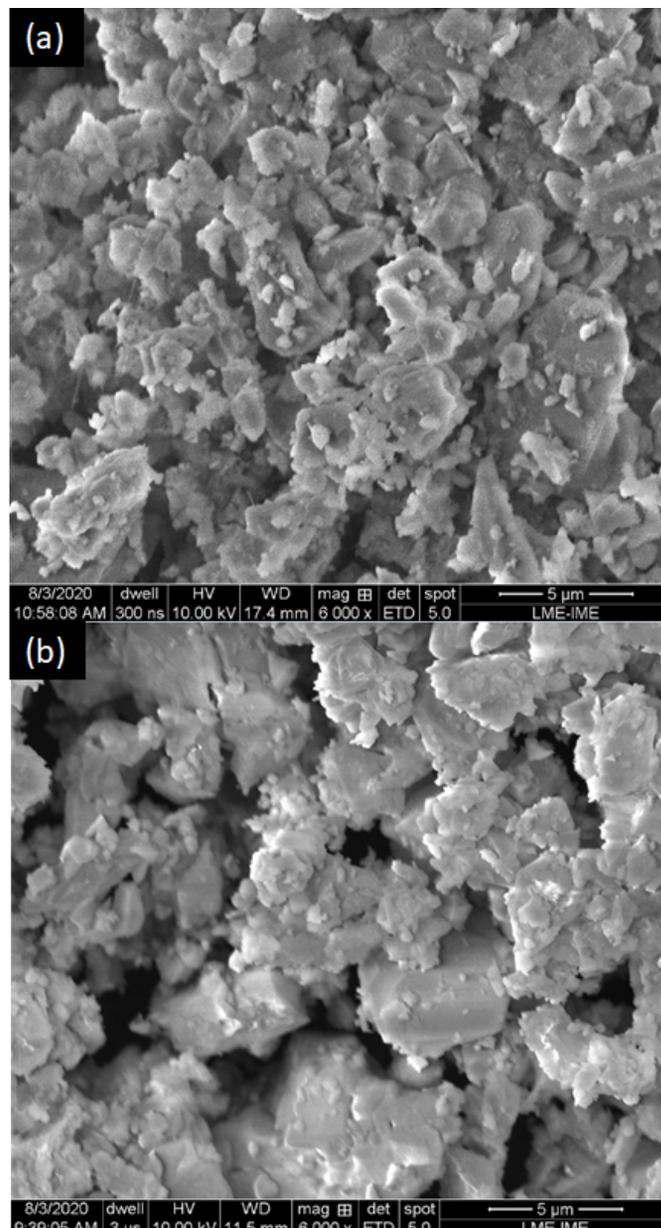


Fonte: LI (2013) [10].

3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

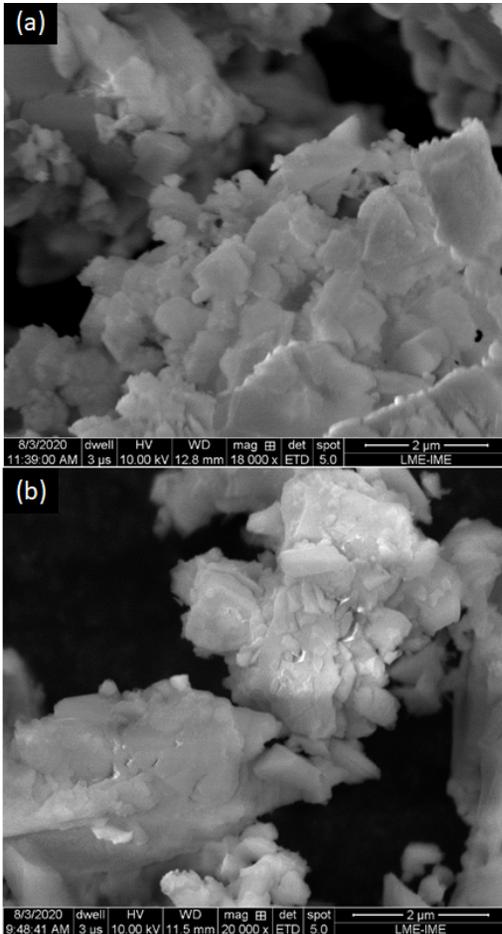
As **figuras 3 e 4** apresentam as micrografias obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) das amostras de NaNbO_3 - A e NaNbO_3 - B, ambas calcinadas a 650°C por 2h. Elas denotam como ocorre a variação na microestrutura equivalente a variação composicional incitada nesse trabalho. As imagens em MEV mostram formação de precipitados com formatos irregulares. As amostras calcinadas não apresentam grande variação de tamanho como pode-se notar facilmente nas micrografias observadas nas **figuras 3 e 4**. Entretanto, é notável uma maior compactação das partículas nas amostras de NaNbO_3 - B em comparação com NaNbO_3 - A.

Fig. 3 - Micrografia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de (a) NaNbO_3 - A e (b) NaNbO_3 - B ambas calcinadas. Aumentos de (a e b) 6.000X.



Fonte: Autoria própria.

Fig. 4 - Micrografia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de (a) NaNbO_3 - A e (b) NaNbO_3 - B ambas calcinadas. Aumentos de (a) 18.000X e (b) 20.000X.

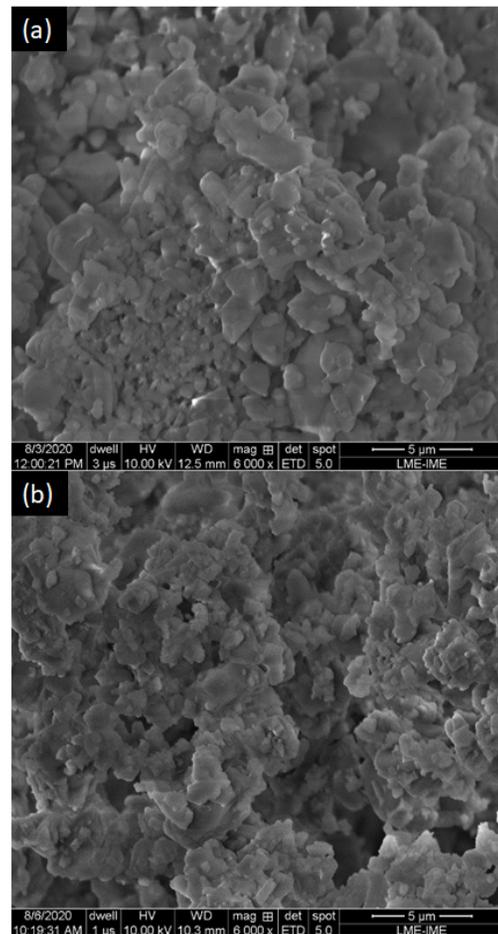


Fonte: Autoria própria.

As **figuras 5 e 6** apresentam as micrografias obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) das amostras de NaNbO_3 - A e NaNbO_3 - B ambas calcinadas a 650°C por 2h e sinterizadas a 1130°C por 3h. Elas denotam como ocorre a variação na microestrutura equivalente a variação composicional incitada nesse trabalho. As imagens em MEV mostram formação de precipitados com formatos irregulares. A **figura 5(b)** apresenta uma melhor homogeneidade dos aglomerados em comparação com a **figura 5(a)**. A **figura 6(b)** é possível observar que algumas partículas apresentaram tamanho de grão com crescimento maior que as demais observadas na **figura 6(a)**, as quais apresentaram grãos com tamanhos homogêneos. Pode ser possível observar a presença de agulhas,

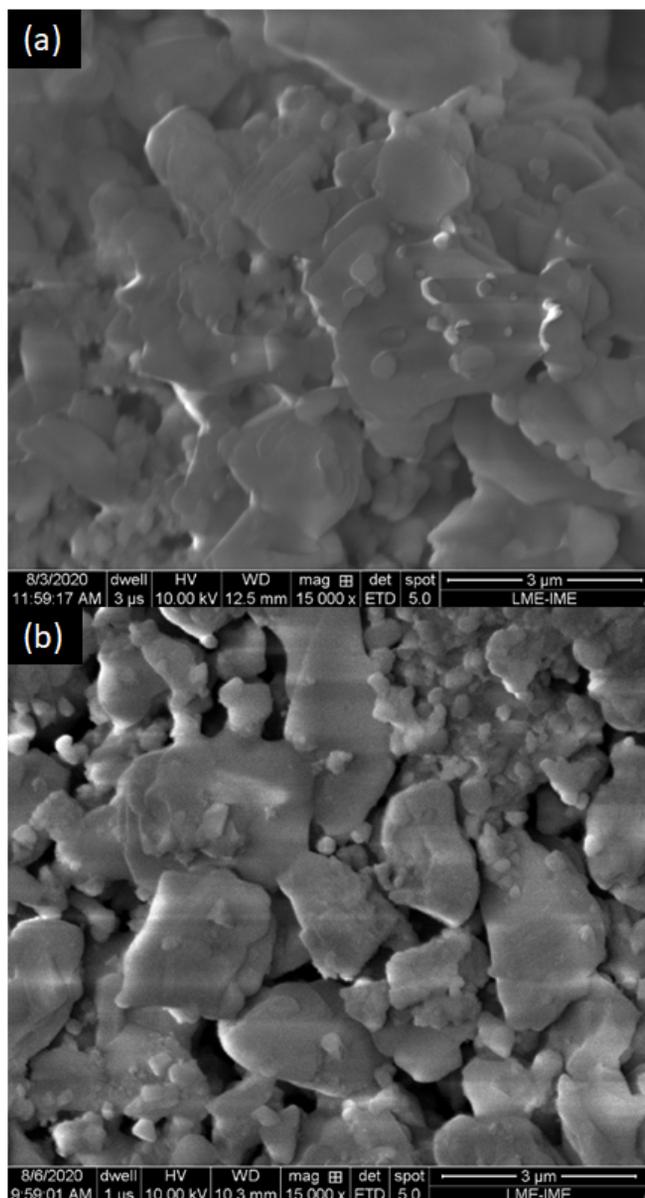
elas tendem a aparecer quando são sintetizadas em concentrações molares baixas, logo, compreende-se os formatos aciculares e irregulares observados nessas amostras. As duas composições podem ser comparadas observando variação no tamanho de grão para a amostra de NaNbO_3 - B levemente maiores em relação a amostra NaNbO_3 - A. Além disso, apresentam uma maior compactação observadas na **figura 5(b) e 6(b)**.

Fig. 5 – Micrografia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de (a) NaNbO_3 - A e (b) NaNbO_3 - B ambas sinterizadas. Aumentos de (a e b) 6.000X.



Fonte: Autoria própria.

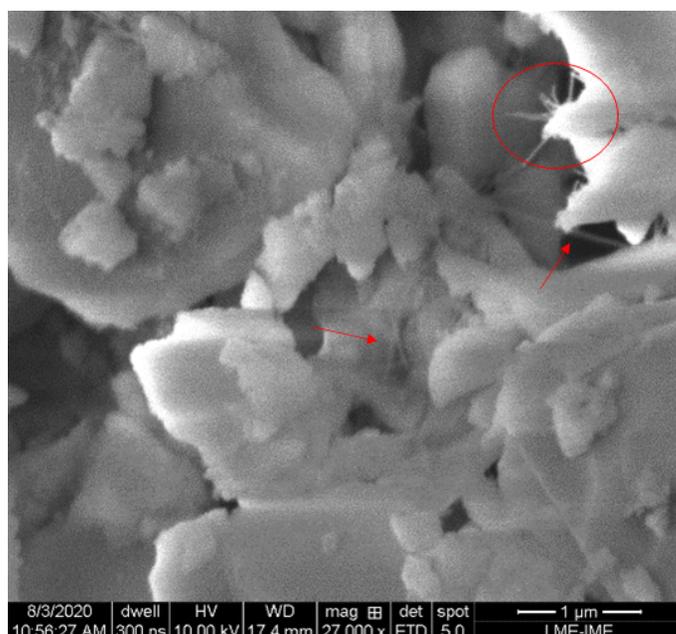
Fig. 6 – Micrografia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de (a) NaNbO_3 - A e (b) NaNbO_3 - B ambas sinterizadas. Aumentos de (a e b) 15.000X.



Fonte: Autoria própria.

A **figura 7** apresenta a amostra NaNbO_3 - A calcinada a 650°C por 2h. Nessas amostras é possível observar a presença de precipitados em forma de fios sub micro-métricos. Este resultado é interessante visto que segundo a literatura, agulhas ou nanoagulhas só são obtidas em concentrações molares menores, como mostra a formação de pequenas agulhas notadas apenas nessa composição e no tratamento térmico de calcinação [11].

Fig. 7 - Micrografia eletrônica de varredura (MEV) da amostra de NaNbO_3 - A calcinada. Aumentos de 27.000X.



Fonte: Autoria própria.

4. Conclusão

A síntese de niobato de sódio por sol-gel foi efetiva em produzir a fase de niobato de sódio (NaNbO_3) com a presença de pequena porcentagem de óxido de nióbio. A microestrutura apresentou tamanho de grão irregular e poros nas amostras calcinadas e boa densificação das amostras sinterizadas. Dessa forma, é válido o estudo do niobato de sódio para sua utilização nas aplicações em biomateriais como cerâmicas que apresentam o fenômeno da piezoelectricidade, onde os testes serão realizados em trabalhos posteriores.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao IME pelos recursos utilizados para a realização deste trabalho, bem como pelo financiamento do CNPq, CAPES e FAPERJ.

Referências

- [1] BAHAREH A.; MILAZZO M.; LAZZERI A.; BERRETTINI S. UDDIN M. J.; QIN Z. BUEHLER M. J.; DANTI S. Electrospinning piezoelectric fibers for biocompatible devices. *Advanced healthcare materials*. P. 1901287- 1901287, 2019.
- [2] POON, K. K.; MATTHIAS, C.; WURM, EVANS, D. M.; EINARSRUD, M. A.; LUTZ, R.; GLAUM, J. Biocompatibility of (Ba,Ca)(Zr,Ti)O₃ piezoelectric ceramics for bone replacement materials. *J Biomed Mater Res*. v.108, p.1295–1303, 2020. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.34477>
- [3] TOFAIL, A. M. S.; BAUER J. Electrically polarized biomaterials. *Advanced materials*. V.28, n.27, p.5470-5484, 2016.
- [4] 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.2178–2188, 2009.
- [5] SHROUT, T. R.; ZHANG, S. J. Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT? *J. Electr.* v.19, p.113–126, 2007.
- [6] Y. Saito, H. Takao, T. Tani et al., “Lead-free piezoceramics,” *Nature*, vol. 432, no. 7013, p. 84, 2004.
- [7] X. Tan, C. Ma, J. Frederick, S. Beckman, and K. G. Webber, “The antiferroelectric ↔ ferroelectric phase transition in lead-containing and lead-free perovskite ceramics,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, no. 12, pp. 4091–4107, 2011.
- [8] C. I. Cheon, H. W. Joo, K.-W. Chae et al., “Monoclinic ferroelectric NaNbO₃ at room temperature: crystal structure solved by using super high resolution neutron powder diffraction,” *Materials Letters*, vol. 156, pp. 214–219, 2015.
- [9] JIGONG HAO; ZHIJUN XU; RUIQING CHU; YANJIE ZHANG; QIAN CHEN; PENG FU; WEI, LI.; GUORONG, LI.; QINGRUI, YIN. Characterization of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ powders and ceramics prepared by a novel hybrid method of sol-gel and ultrasonic atomization. *Materials and Design* v.31, p.3146–3150, 2010.
- [10] Li, J.-F., Wang, K., Zhu, F.-Y., Cheng, L.-Q., & Yao, F.-Z. (2013). (K,Na)NbO₃-Based Lead-Free Piezoceramics: Fundamental Aspects, Processing Technologies, and Remaining Challenges. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(12), 3677–3696. doi:10.1111/jace.12715
- [11] TSUNG-YING, KE; HSIANG-AN CHEN, HWO-SHUENN SHEU, JIEN-WEI YEH, HEH-NAN LIN, CHI-YOUNG LEE, HSIN-TIEN CHIU. Sodium Niobate Nanowire and Its Piezoelectricity. *The Journal of Physical Chemistry*. 2008 112 (24), 8827-8831