

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
GOIANO - CAMPUS RIO VERDE.
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO.
MESTRADO PROFISSIONAL EM ENGENHARIA APLICADA E
SUSTENTABILIDADE.

DESENVOLVIMENTO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO
DE MATERIAL CERÂMICO PIEZOELÉTRICO

Autor(a): Willer Mota Ferreira
Orientador(a): Dr. Idalci Cruvinel dos Reis

Rio Verde – GO
Novembro - 2020

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
GOIANO - CAMPUS RIO VERDE.
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO.
MESTRADO PROFISSIONAL EM ENGENHARIA APLICADA E
SUSTENTABILIDADE.

DESENVOLVIMENTO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO
DE MATERIAL CERÂMICO PIEZOELÉTRICO

Autor(a): Willer Mota Ferreira
Orientador(a): Dr. Idalci Cruvinel dos Reis

Dissertação apresentada, como parte das exigências para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA APLICADA E SUSTENTABILIDADE, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aplicada e Sustentabilidade do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Rio Verde – Área de concentração Tecnologia e Ciência dos Materiais.

Rio Verde – GO
Novembro - 2020

Sistema desenvolvido pelo ICMC/USP
Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas - Instituto Federal Goiano

Ferreira, Willer Mota

Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Material Cerâmico Piezoelétrico / Willer Mota Ferreira; orientador Idalci Cruvinel dos Reis; co-orientador José de Los Santos Guerra. Rio Verde, 2020.

94 p.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Aplicada e Sustentabilidade) - Instituto Federal Goiano, Campus Rio Verde, 2020.

1. piezoeletricidade. 2. ferroeletricidade. 3. PZT. 4. Sensor. I. Cruvinel dos Reis, Idalci, orient. II. de Los Santos Guerra, José, coorient. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Joaquim e Cleonice, por todo o apoio e incentivo que sempre me deram e por acreditarem que a educação é o princípio de tudo.

Ao Elyhas, pelo companheirismo, paciência e por dividir comigo os momentos de aflição durante grande parte dessa etapa.

Ao meu orientador, Dr. Idalci Cruvinel dos Reis e aos professores do programa de Pós-Graduação em Engenharia Aplicada e Sustentabilidade, que sempre estiveram à disposição para esclarecer dúvidas e compartilhar seus conhecimentos.

Ao Prof. Dr. José de Los Santos Guerra e Dr. Atair Carvalho da Silva, que em conjunto com a UFU, nos ajudou a conduzir este trabalho, tirando dúvidas, auxiliando na produção do material e nos ensaios de caracterização realizados.

A todos que contribuíram de alguma forma para que esse trabalho pudesse ser concluído, meu muito obrigado.

BIOGRAFIA DO AUTOR

Willer Mota Ferreira, natural da cidade de Sanclerlândia, Goiás, nascido em 13 de dezembro de 1995, filho de Joaquim Mota Ferreira e Cleonice Moreira Mota. Concluiu o ensino médio no Colégio Estadual Edmundo Rocha, localizado em Goiânia, Goiás, no ano de 2012. Graduado em Engenharia Civil pela Pontifícia Universidade Católica de Goiás, em 2018. Possui especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho, pela Faculdade Araguaia, concluído no ano de 2019. No ano de 2018 ingressou no Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia Aplicada e Sustentabilidade com ênfase em Tecnologia e Ciência dos Materiais, no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano- Campus Rio Verde.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE TABELAS	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIACÕES E UNIDADES	xi
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiv
1. INTRODUÇÃO	16
2. REFERENCIAL TEÓRICO	18
2.1. MATERIAIS DIELETRICOS.....	18
2.2. FERROELETRICIDADE	22
2.2.1. PIROELETRICIDADE	25
2.2.2. PIEZOELETRICIDADE	25
2.3. ESTRUTURA CRISTALINA PEROVSKITA	27
2.4. TITANATO ZIRCONATO DE CHUMBO (PZT).....	27
2.5. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	31
2.5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	31
2.5.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	33
2.5.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	35
2.5.3.1. ESPECTROMETRIA DE DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS).....	36
2.5.3.2. ESPECTROMETRIA POR DISPERSÃO DE COMPRIMENTO DE ONDA (WDS).....	37
2.5.4. MEDIDAS DIELETRICAS	38
2.6. SENSOR.....	39
2.6.1. ARDUÍNO	40
3. MATERIAL E PROGRAMA EXPERIMENTAL	41
3.1. MATERIAL	41
3.2. PROGRAMA EXPERIMENTAL	42
4. JUSTIFICATIVA	51
5. OBJETIVOS	52
5.1. GERAL	52
5.2. ESPECÍFICOS	52
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52
7. CAPÍTULO I	59
8. INTRODUÇÃO	61

9. MATERIAIS E MÉTODOS	63
9.1. MATERIAIS	63
9.2. MÉTODOS	64
10. RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
10.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	73
10.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	77
10.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	78
10.4. ESPECTRÔMETRIA DE DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS).....	82
10.5. PROPRIEDADE DIELÉTRICA	86
10.6. APLICAÇÃO DO SENSOR	88
11. CONCLUSÕES	89
REFERÊNCIAS	90
12. CONCLUSÃO GERAL	94

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Características do Arduino Uno7.....	40
Tabela 2- Cálculo da massa molar dos elementos	43
Tabela 3- Cálculo da quantidade de massa dos reagentes.	43
Tabela 4- Dimensão das amostras.....	48

CAPÍTULO I:

Tabela I: Cálculo da massa molar dos elementos.....	65
Tabela II: Cálculo da quantidade de massa dos reagentes.....	65
Tabela III- Dimensões das amostras.....	70
Tabela IV: Tamanho médio dos cristalitos das amostras.....	75
Tabela V: Média do tamanho das partículas do pó calcinado.....	79
Tabela VI: Média do tamanho dos grãos da pastilha sinterizada.....	80
Tabela VII: Parâmetros obtidos por meio da análise de microsonda eletrônica nas cerâmicas de PZT.....	83

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Representação do momento de dipolo elétrico.....	19
Figura 2- Mecanismos de polarização dos materiais dielétricos em diferentes frequências do espectro eletromagnético.....	22
Figura 3- Configuração dos domínios ferroelétricos: (a) sem a presença de um campo elétrico aplicado, (b) com campo aplicado e (c) após o campo elétrico ser removido.....	23
Figura 4- Ciclo de histerese para um ferroelétrico ideal.....	24
Figura 5- Curvas de histerese típicas de cerâmicas ferroelétricas (Polarização X Campo Elétrico). (A) materiais ferroelétricos; (B) materiais antiferroelétricos e (C) material paraelétrico.....	25
Figura 6- Comportamento de um material piezoelétrico. (A) Efeito Piezoelétrico Direto, (B) Efeito Piezoelétrico inverso.....	26
Figura 7- Estrutura perovskita cúbica ideal.....	27
Figura 8- Distorção da célula unitária à temperatura ambiente para o sistema PZT.....	28
Figura 9- Diagrama de fase do PZT preparado por mistura de óxidos.....	29
Figura 10- Estrutura perovskita do $Pb(Zr,Ti)O_3$ com estrutura cúbica na fase paraelétrica, estrutura tetragonal e romboédrica na fase ferroelétrica.....	30
Figura 11- Difração de Raios-X por planos de átomos.....	32
Figura 12- Diagrama esquemático de um difratômetro de Raios-X.....	33
Figura 13- Espalhamento da radiação eletromagnética: (A) espalhamento elástico (Rayleigh), (B) espalhamento inelástico (região Stokes) e (C) espalhamento inelástico (região anti Stokes).....	34
Figura 14- Esquema da emissão de Raios-x.....	36
Figura 15- Fluxograma de preparação da cerâmica de PZT.....	42
Figura 16- Equipamentos e pó de PZT: a) Moinho de bolas no processo de homogeneização do material; b) pó de PZT seco e aglomerado; c) Forno do tipo mufla utilizado nos ensaios.....	44

Figura 17- Equipamento e amostras: a) Prensa hidráulica 4 ton.; b) Materiais prensados em formato de pastilhas.....	45
Figura 18- Sinterização das amostras: a) Amostras no cadinho de alumina no início do processo de sinterização; b) Amostras sinterizadas.....	45
Figura 19- Rampas de aquecimentos adotadas: a) Rampa adotada para a amostra: a) Rampa adotada para a amostra calcinada, b) Rampa adotada para a amostra sinterizada.....	46
Figura 20- Amostras em processo de finalização: a) Amostras lixadas, b) Aplicação de tinta prata condutiva.....	47
Figura 21- Fluxograma do processo de leitura pelo arduíno.....	48
Figura 22- Esquemático de montagem para aferição dos picos de voltagem.....	49
Figura 23- Esquemático de montagem Arduíno-Sensor.....	50

CAPÍTULO I:

Figura 1- Fluxograma de preparação da cerâmica de PZT.....	64
Figura 2- Equipamentos e amostra: a) Moinho de bolas no processo de homogeneização do material; b) pó de PZT seco e aglomerado; c) Forno do tipo mufla utilizado nos ensaios.....	66
Figura 3- Equipamento e amostras: a) Prensa hidráulica (4 ton.); b) Materiais prensados em formato de pastilhas.....	67
Figura 4- Sinterização das amostras: a) Amostras no cadinho de alumina no início do processo de sinterização; b) Amostras sinterizadas.....	67
Figura 5- Rampas de aquecimentos adotadas: a) Rampa adotada para a amostra calcinada, b) Rampa adotada para a amostra sinterizada.....	68
Figura 6- Amostras em processo de finalização: a) Amostras lixadas; b) Aplicação de tinta prata condutiva.....	69
Figura 7- Fluxograma do processo de leitura pelo arduíno.....	70
Figura 8- Esquemático de montagem para aferição dos picos de voltagem.....	71
Figura 9- Esquemático de montagem Arduíno-Sensor.....	72

Figura 10- Difratoograma pó de PZT calcinado.....	73
Figura 11- Difratoograma pastilha de PZT sinterizada.....	74
Figura 12- Comparação entre as amostras (calcinação e sinterizada) e a carta de referência.....	74
Figura 13- Os modos vibracionais Raman para o PZT.....	76
Figura 14- MEV da amostra calcinada. a) ampliada em 100x, b) ampliada em 2500x, c) ampliada em 5000x e d) ampliada em 10000x.....	77
Figura 15- MEV da amostra sinterizada. a) ampliada em 100x, b) ampliada em 2500x, c) ampliada em 5000x e d) ampliada em 10000x.....	78
Figura 16- MEV da amostra calcinada, com ampliação de 2500x.....	79
Figura 17- MEV da amostra sinterizada, com ampliação de 2500x.....	79
Figura 18- EDS Pó calcinado: a) Pontos analisados na amostra, b) Ponto 1, c) Ponto 2 e d) Ponto 3.....	81
Figura 19- EDS da pastilha sinterizada: a) Pontos analisados na amostra, b) Ponto 1, c) Ponto 2 e d) Ponto 3.....	82
Figura 20- Análise de microsonda eletrônica na pastilha sinterizada. a) Parte da amostra com os 6 primeiros pontos analisados; b) Parte da amostra com os 6 últimos pontos analisados.	83
Figura 21- Dependência com a temperatura da permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ''), para diferentes frequências na estequiometria estudada.....	85
Figura 22- Relação entre a força aplicada ao sensor (N) e a resposta à aplicação da força (V).....	86

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIACÕES E UNIDADES

Símbolo/ Sigla	Significado
Ec	Campo coercitivo
E	Campo elétrico
q	Carga elétrica
MPB	Contorno de Fase Morfotrópica
DRX	Difração de Raios-x
p	Dipolo elétrico
d	Distância
EDS	Espectrometria de Dispersão de Energia
°C	Grau Celsius
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PbO	Óxido de Chumbo;
TiO ₂	Óxido de titânio;
ZrO ₂	Óxido de Zircônio
ϵ	Permissividade absoluta
ϵ'	Permissividade real
ϵ''	Permissividade imaginária
α	Polarizabilidade
P	Polarização
P _d	Polarização dipolar
P _e	Polarização eletrônica
P _s	Polarização espontânea
P _{int}	Polarização interfacial
P _i	Polarização iônica
kV	Quilovolts
T _c	Temperatura de Curie
T _s	Tempo de chaveamento dipolar
PZT	Titanato Zirconato de Chumbo

RESUMO

FERREIRA, WILLER MOTA. Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde – GO, julho 2020. **Desenvolvimento, Caracterização E Aplicação de Material Cerâmico Piezoelétrico.** Orientador: Idalci Cruvinel dos Reis. Coorientador: José de Los Santos Guerra.

O presente estudo tem por objetivo desenvolver um material cerâmico piezoelétrico (baseado em Titanato Zirconato de Chumbo) que terá como finalidade um sensor e que ao trabalhar sua aplicação, com o auxílio de uma plataforma de prototipagem eletrônica (arduíno), o sensor possa gerar tensão elétrica em resposta a pressão mecânica, dando indícios que o sensor pode ser usado na detecção de falhas estruturais. O pó cerâmico foi preparado por meio de mistura de óxidos (PbO , ZrO_2 e TiO_2), respeitando a composição definida, sendo $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,55}\text{Ti}_{0,45})\text{O}_3$. Os pós foram calcinados em 850°C por 2h e prensados em formato de pastilhas, que em seguida foram sinterizadas a 1150°C por 2h. Foram realizados ensaios de caracterização estruturais (DRX e Raman), microestruturais (MEV, EDS e WDS) e caracterização dielétrica, após o desenvolvimento e caracterização do material cerâmico, o mesmo foi aplicado/avaliado com o auxílio de um arduíno. Os resultados de DRX demonstraram a formação das fases do PZT desejadas, a espectroscopia Raman confirmou a fase romboédrica do material, apresentando seus modos característicos e nos parâmetros esperados. Na análise de MEV foi analisado a morfologia do material, também foi observado aumento significativo do tamanho médio dos grãos ($4,68\ \mu\text{m}$ - Pastilha sinterizada) quando comparado ao tamanho médio das partículas da amostra calcinada ($1,57\ \mu\text{m}$). Com o EDS foi possível identificar os reagentes presentes em diferentes pontos do material, os dados de EDS foram aprimorados quantitativamente com o auxílio do ensaio de WDS, e a média da porcentagem de cada reagente identificado em diferentes pontos analisados na amostra ($68,54\%$ de PbO ; $19,36\%$ de ZrO_2 e $11,11\%$ de TiO_2) apresenta valores próximos a quantidade estabelecida no início do estudo. O ensaio de propriedades dielétricas demonstrou alta permissividade para o material e que de fato ele está na composição prevista ($55/45$), além de confirmar um material em sua fase romboédrica, a comparação dos resultados foi realizada baseando no diagrama de fases do PZT. A aplicação se deu

com o auxílio do arduíno, em que a força máxima e de valor conhecido (0,0670N) foi aplicada sobre o sensor, o arduíno captou os resultados emitidos pelo sensor em forma de potencial elétrico, e o valor máximo de pressão resultou em resposta de 5v. Diante destes resultados, o material aqui produzido apresenta potencial a ser usado como sensor de vibração na detecção de possíveis falhas estruturais.

PALAVRAS-CHAVE: Piezoeletricidade, Ferroeletricidade. PZT. Sensor. Arduíno.

ABSTRACT

FERREIRA, WILLER MOTA. Federal Institute Goiano, Rio Verde – GO Campus, July 2020. **Development, Characterization and Application Of Piezoelectric Ceramic Material.** Advisor: Idalci Cruvinel dos Reis. Co-advisor: José de Los Santos Guerra.

This study aims to develop a piezoelectric ceramic material (based on lead zirconate titanate) that will have as its purpose a sensor and by working its application, with the help of an electronic prototyping platform (arduino), the sensor can generate an electrical voltage in response to mechanical pressure, giving indications that the sensor can be used to detect structural failures. The ceramic powder was prepared by mixing oxides (PbO, ZrO₂ and TiO₂), respecting the defined composition, being Pb(Zr_{0,55}Ti_{0,45})O₃. The powders were calcined at 850°C for 2h and pressed in tablet form, which were then sintered at 1150°C for 2h. Structural (DRX and Raman), microstructural (SEM, EDS and WDS) and dielectric characterization tests were performed, after the development and characterization of the ceramic material, it was applied/assessed with the aid of an arduino. The DRX results demonstrated the formation of the desired PZT phases, Raman spectroscopy confirmed the rhomboid phase of the material, presenting its characteristic modes and the expected parameters. In SEM analysis the morphology of the material was analyzed, a significant increase in the average grain size (4.68 μm- Sintered wafer) was also observed when compared to the average particle size of the calcined sample (1.57 μm). With the EDS it was possible to identify the reagents present in different points of the material, the EDS data were quantitatively improved with the aid of the WDS assay, where the average percentage of each reagent identified in different points analyzed in the sample (68.54% of PbO; 19.36% of ZrO₂ and 11.11% of TiO₂) presents values close to the quantity established at the beginning of the study. The dielectric properties assay showed a high permittiveness for the material and in fact it is in the predicted composition (55/45), besides confirming a material in its rhomboid phase, the comparison of the results was made based on the PZT phase diagram. The application was made with the arduino help, where a maximum force and known value (0.0670N) was applied on the sensor, then the arduino captured the results emitted by the sensor in the form of electrical potential, where the maximum value of pressure resulted in a response of 5v. In view of

these results, the material produced here presents a potential to be used as a vibration sensor to detect possible structural failures.

KEYWORDS: Piezoelectricity. Ferroelectricity. PZT. Sensor. Arduino.

1. INTRODUÇÃO

A vigilância da saúde de estruturas de concreto alcançou grande importância nos últimos anos. Devido as dimensões e complexidades das obras civis existe a necessidade de uma inspeção sistemática, que muitas vezes demandam técnicas automatizadas. A vida útil é uma medida temporal da durabilidade de um edifício ou de suas partes, é o tempo previsto para a duração de determinado produto. Para a estrutura, a norma prevê uma vida útil igual ou superior a 50 anos, período que implica em uma vistoria cautelosa e periódica, conforme a ABNT 15575-1 (NBR, 2013).

Catástrofes estruturais podem ser evitadas a partir de um monitoramento contínuo e eficaz. No Brasil, como forma de minimizar o risco de uma barragem, são executadas inspeções periódicas objetivadas na identificação de anomalias no barramento e suas estruturas auxiliares. Com base em inspeções é realizada a avaliação de risco da barragem, de modo, a ser o principal instrumento para a prevenção de possíveis acidentes (FONTENELLE, 2017).

Recentemente, grandes tragédias ocorreram no país, o rompimento da barragem de Mariana ocorrido em 5 novembro de 2015 no subdistrito de Bento Rodrigues, município brasileiro de Mariana em Minas Gerais foi o maior desastre ambiental na história do Brasil provocado por vazamento de minério, a conclusão do estudo demonstra que existem alguns motivos causadores do rompimento, como por exemplo: erro na análise de risco e negligência na manutenção e monitoramento da barragem (ROCHE; THYGESEN; BAKER, 2017).

Outro caso mais recente foi rompimento da barragem de Brumadinho que ocorreu em 25 de janeiro de 2019 e estava localizada no ribeirão Ferro-Carvão, na região de Córrego do Feijão, no município brasileiro de Brumadinho, a 65 km de Belo Horizonte, também em Minas Gerais, cujo rompimento resultou em desastre de grandes proporções, considerado como desastre industrial, humanitário e ambiental e é relatado como o maior acidente de trabalho do Brasil.

A empresa Vale apresentou ao Governo do Estado de Minas Gerais, no ano de 2017, o Estudo de Impacto Ambiental (EIA) realizado na barragem de Brumadinho no mesmo ano, contudo, a Vale teria omitido que importantes equipamentos de segurança da barragem, pois no EIA realizado em 2015, foi constatado danos nos piezômetros (equipamentos que servem para medir a quantidade de água dentro da barragem e, com isso, manter a estabilidade da estrutura), e no novo estudo realizado não foi apresentado

o andamento dos problemas observados no relatório de 2015 (LAGÔA E MANSUR, 2019).

Algumas técnicas de monitoramento vêm sendo relatadas na literatura, tendo como enfoque sensores com base na resposta de vibração de baixa frequência sobre as estruturas. Devido sua vantagem de baixo custo, leveza, alta largura de banda, disponibilidade de tamanhos e formas, os sensores cerâmicos piezoelétricos são muitas vezes, utilizados para induzir e detectar ondas de tensão para avaliação não destrutiva de estruturas de concreto.

Diversos tipos de processamento foram e estão sendo propostos para se obter óxidos com estrutura perovskita, dando maior importância àqueles que têm chumbo em sua composição, que demonstram propriedades ferroelétricas, ópticas e magnéticas com faixa superior a outros tipos de materiais.

Os materiais ferroelétricos apresentam dois fenômenos englobados em suas propriedades, a piezoeletricidade e a piroeletricidade. A piezoeletricidade se refere ao efeito de polarização elétrica induzida no material quando se aplica força ou pressão mecânica. Já a propriedade piroelétrica ocorre quando há mudança de polarização espontânea pela variação de temperatura. Os materiais ferroelétricos possuem estas duas propriedades e ainda, alguns materiais ferroelétricos apresentam propriedades dielétricas e eletro-ópticas relacionada à mudança do índice de refração sob influência de um campo elétrico aplicado (KITTEL, 2006).

Neste contexto, por suas excelentes propriedades ferroelétricas, piroelétricas e piezoelétricas, as cerâmicas à base de Titanato Zirconato de Chumbo (PZT) encontram diversas aplicações importantes na área dos materiais inteligentes, como por exemplo, sensores e atuadores (SILVA, 2013b).

Com isso, estudos relacionados aos compósitos de materiais utilizando PZT também são explorados, Guerra (2005) estudou a influência nas propriedades estruturais, microestruturais e elétricas de um compósito de Titanato Zirconato de Chumbo modificado com lantânio (PLZT), utilizando o lantânio como material dopante por auxiliar na melhora das propriedades dielétricas que modificam positivamente a rede cristalina do sistema ferroelétrico.

Wattanasarn (2019), intensificou os estudos relacionados ao compósito de Titanato zirconato de chumbo dopado com cobalto e cálcio (PZT-CCO) e trabalhou no intuito de desenvolver as propriedades elétricas que sejam adequadas para o uso em equipamentos eletrônicos.

Em relação aos métodos de aplicação do sensor à base de PZT, pode-se dizer que são empregados por diferentes formas, como: fixação do sensor em diferentes pontos da estrutura com auxílio de uma cola epóxi, em que o objetivo é a análise das forças mecânicas de uma estrutura carregada (SOH, *et al.*, 2000), aplicação do sensor PZT em formato tubular incorporando-o em laje de concreto armado convencional visando a identificação de possíveis danos (GAO, *et al.*, 2018), ou até mesmo incorporação de sensores de PLZT em uma viga de concreto armado a fim de analisar a tensão de cisalhamento (MA, *et al.*, 2018).

Diante da contextualização exposta, o presente trabalho visa o estudo de um material cerâmico piezoelétrico (baseado em PZT), a fim de verificar a capacidade do material para ser usado como sensor em detecção de falhas estruturais. Sendo assim, a pesquisa pretende responder ao seguinte questionamento: *O Titanato Zirconato de Chumbo (PZT), dentro da estequiometria adotada ($Pb(Zr_{0,55}Ti_{0,45})O_3$), apresenta potencialidade em seu uso como sensor de detecção de falhas estruturais?*

A estrutura deste trabalho se dá por revisão da literatura sobre Materiais Dielétricos, Ferroeletricidade, Titanato Zirconato de Chumbo (PZT), uma breve descrição sobre métodos de caracterização e sensores. Logo em seguida, é apresentado a justificativa do estudo, materiais usados e programa experimental adotado, justificativa e referências. O Capítulo I, segue o modelo de artigo da revista IBRACON de Estruturas e Materiais (RIEM), em que será apresentado os resultados e discussão e conclusão de toda pesquisa.

2.REFERENCIAL TEÓRICO

Neste tópico, será abordada a parte teórica desta pesquisa. É discutido sobre os materiais dielétricos, conceitos de ferroeletricidade, piroeletricidade, piezoeletricidade e titanato zirconato de chumbo (PZT), além dos métodos de caracterização utilizados e uma breve apresentação sobre sensores.

2.1. Materiais Dielétricos

Kitell (2006), descreve que um material dielétrico é aquele que não tem cargas elétricas livres para se movimentar pelo material. Os dielétricos apresentam resistência à passagem da corrente elétrica sob a ação de uma tensão constante distinguidos dos

materiais condutores. Sua propriedade mais importante é a capacidade de se polarizar sob um campo elétrico externo.

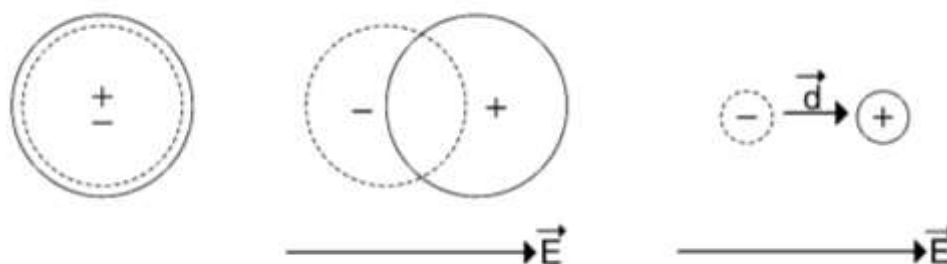
Para Callister e Rethwisch (2012), um material dielétrico é aquele que é eletricamente isolante (não metálico) e exibe ou pode ser levado a exibir uma estrutura de dipolo elétrico, ou seja, existe uma separação de entidades eletricamente carregadas positivas e negativas num nível molecular ou atômico.

Esses materiais possuem elétrons fortemente ligados ao núcleo dos átomos, sendo assim, não possuem elétrons livres, fator que dificulta a passagem de corrente elétrica. Há dois tipos de classificação para materiais dielétricos: os lineares, que são caracterizados por apresentarem polarização diretamente proporcional à intensidade do campo elétrico, de tal maneira que a permissividade não depende da intensidade do campo elétrico, e os materiais não lineares, que manifesta certa dependência da permissividade em função do campo elétrico aplicado, sendo que o maior representante dessa classe são os materiais ferroelétricos.

Quando sujeito à ação de um campo elétrico, o material dielétrico poderá sofrer alterações em suas distribuições de cargas moleculares e atômicas. A ação do campo elétrico mudará suas posições de equilíbrio (Fig. 1a). Uma interpretação simplificada de polarização, mas satisfatória, pode ser obtida tratando um átomo ou molécula do meio dielétrico como duas regiões de cargas (positiva e negativa) superpostas.

Sob a aplicação do campo \vec{E} , a carga positiva se move na direção ao campo aplicado e a carga negativa se move na direção oposta ao campo (Fig. 1b). Assim, as cargas positivas e negativas de módulo que são separadas por uma distância \vec{d} (Fig. 1c). Esse deslocamento pode ser representado pelo momento de dipolo elétrico \vec{p} (EDMINISTER, 2012).

Figura 1: Representação do momento de dipolo elétrico.



Fonte: Adaptado de Edminister (2012).

O momento de dipolo elétrico \vec{p} é dado por (Eq. 1):

$$\vec{p} = q\vec{d} \quad (1)$$

Sejam os momentos de dipolo elétrico \vec{p} proporcionais ao campo elétrico local (Eq. 2):

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (2)$$

Sendo \vec{E} o campo elétrico local e α a polarizabilidade, que depende da natureza das ligações químicas moleculares e atômicas. Para a maioria dos meios, a região de superposição de cargas volta ao estado original quando o campo externo é removido. Como em uma mola, obedecendo a Lei de Hooke, o trabalho realizado para distender a mola, sem deformá-la é recuperado quando é permitido que a mola volte ao estado original (EDMINISTER, 2012). A energia gasta para separar as duas cargas no dipolo toma lugar de modo semelhante ao que ocorre na mola. Durante a separação de cargas o dipolo armazena energia no campo. Uma região Δv de um meio dielétrico polarizado irá conter N momentos de dipolo \vec{p} . O vetor polarização \vec{P} é definido com o momento de dipolo por unidade de volume, quando $\Delta v \rightarrow 0$ (Eq. 3):

$$\vec{P} = \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{N\vec{p}}{\Delta v} \quad (3)$$

Outro fator de bastante impacto relacionado aos materiais dielétricos é a permissividade relativa, que é definida como a razão entre a permissividade absoluta do material e a permissividade no vácuo ($8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m) (Eq. 4):

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (4)$$

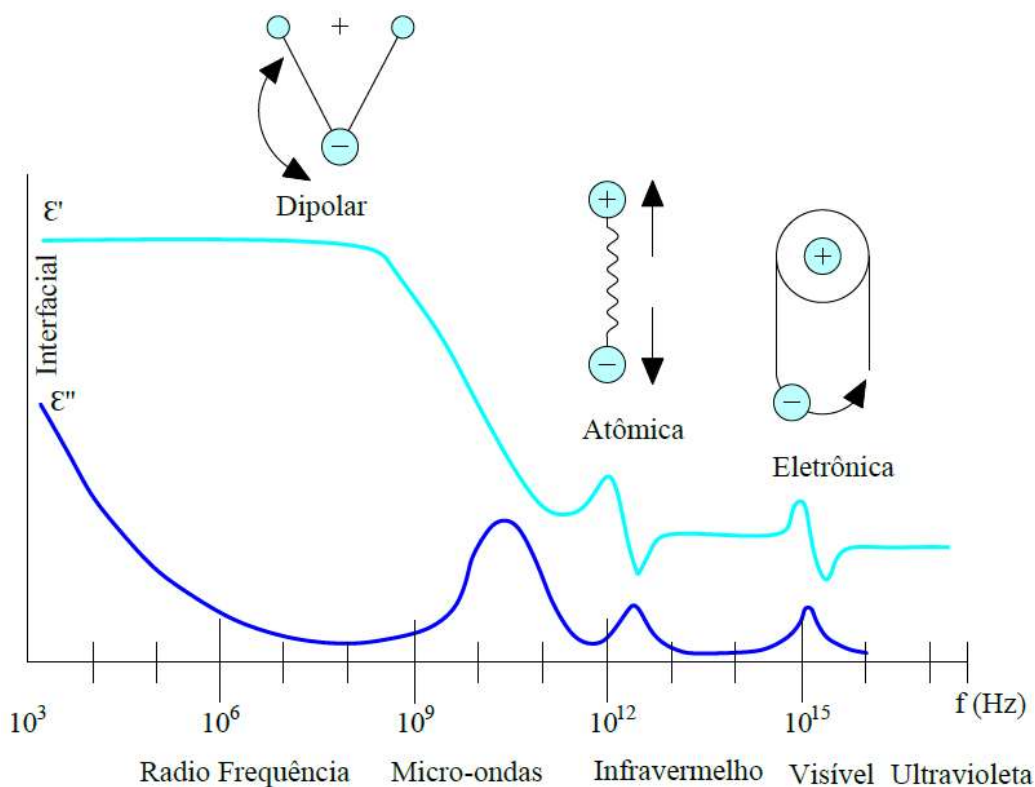
Permissividade dielétrica é uma medida do quanto o material é resistente à condução de cargas, e é basicamente dada em função da capacidade que os dipolos do material têm de se alinharem diante de um campo elétrico aplicado sem o processo de condução (REIS, 2015).

Com uma corrente alternada ou onda eletromagnética, a polarização do material não muda instantaneamente na presença de uma carga elétrica, produzindo uma diferença de fase. Por isso, a permissividade dielétrica tem partes, a real e a imaginária.

A parte real (ϵ') representa a quantidade de energia armazenada do campo elétrico no material, além de mudar a relação entre os campos elétrico e magnético. Enquanto a parte imaginária (ϵ'') representa as perdas do material para um campo externo.

Edminister (2012) diz que, os mecanismos responsáveis pela polarização dos materiais dielétricos podem estar relacionados com a orientação de dipolos permanentes, ou deslocamentos de distribuições de cargas até mesmo por discontinuidades de fase do material, pode ser citada a polarização interfacial, eletrônica, atômica e dipolar, conforme a Figura 2.

Figura 2: Mecanismos de polarização dos materiais dielétricos em diferentes frequências do espectro eletromagnético.



Fonte: Adaptado de Ward (2015).

A Polarização Interfacial (P_i), pode ocorrer em dielétricos heterogêneos, que possuem frações condutoras de eletricidade pelo acúmulo de cargas nas interfaces entre os componentes quimicamente diferentes do material (SCHNABEL, 2014).

Polarização atômica (P_a), também conhecida por Polarização Molecular, é o resultado de um deslocamento mútuo entre íons constituintes da molécula (átomos ou grupos de átomos carregados) e ocorrem para intervalos de tempo da ordem de 10^{-13} s, sendo praticamente independente da temperatura (CALLISTER E RETHWISCH, 2012).

Polarização eletrônica (P_e) - ocorre por causa de pequeno deslocamento da nuvem eletrônica em relação ao núcleo do átomo num intervalo de tempo inferior a 10^{-15} s (EDMINISTER, 2012). A polarização eletrônica e atômica são mecanismos de polarização rápida que ocorre quase que instantaneamente, ou seja, a reorientação responde rapidamente às mudanças do campo elétrico e, com a remoção ele o centro de cargas o átomo volta a sua posição inicial (CALLISTER E RETHWISCH, 2012).

Já a Polarização dipolar (P_d), também muito conhecida com Polarização Orientacional, é formada pela orientação dos dipolos permanentes na direção do campo aplicado, pelas moléculas polares, presentes no dielétrico. Este fenômeno provoca a dissipação de energia que dependerá da resposta dos dipolos em relação ao campo elétrico, a relaxação dielétrica. Trata-se de um processo lento, com um intervalo de tempo da ordem de 10^{-6} s e que depende fortemente da temperatura (MICHELL, 2004).

Para campos elétricos produzidos por corrente alternada, cada mecanismo de polarização possui uma frequência característica, foi demonstrado na Figura 2 a relação entre a dependência da parte real da constante dielétrica e a frequência da voltagem alternada (MOULSON; HERBERT, 2003).

2.2. Ferroeletricidade

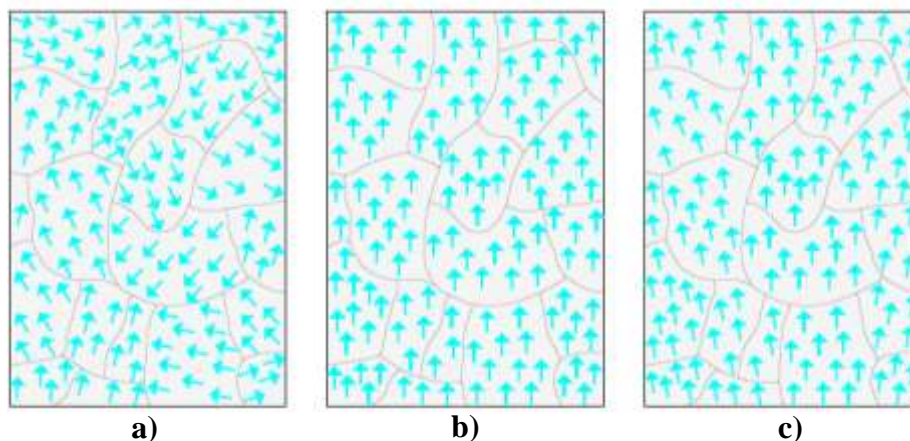
Os materiais ferroelétricos pertencem a uma classe especial de dielétricos chamados de dielétricos não lineares (XU, 1991). Esses materiais apresentam como característica principal o fato de exibir uma polarização na ausência de um campo elétrico externo, isso se dá pela transformação estrutural em todo o cristal, gerando microrregiões polares chamadas domínios ferroelétricos.

As regiões denominadas domínios ferroelétricos, quando os dipolos elétricos estão orientados numa direção comum de tal forma que somente sob um campo elétrico aplicado nestas regiões podem se alinhar, incrementando a polarização no sistema. A característica já conhecida dos materiais ferroelétricos, em relação a sua dependência de polarização em função do campo elétrico externo aplicado, é conhecida como curva de histerese ferroelétrica (QUIROGA, 2015).

A Figura 3 é a representação esquemática da configuração dos domínios ferroelétricos, a Fig. 3a ilustra um material ferroelétrico não polarizado, dessa forma a polarização espontânea resultante é nula. Com a aplicação de um campo elétrico os domínios podem ser rearranjados de forma a se alinharem na mesma direção do campo

aplicado (Fig. 3b). Já a Figura 3c ilustra o alinhamento dos domínios após a remoção do campo externo, verifica-se que há polarização remanescente no material, conhecida como efeito memória.

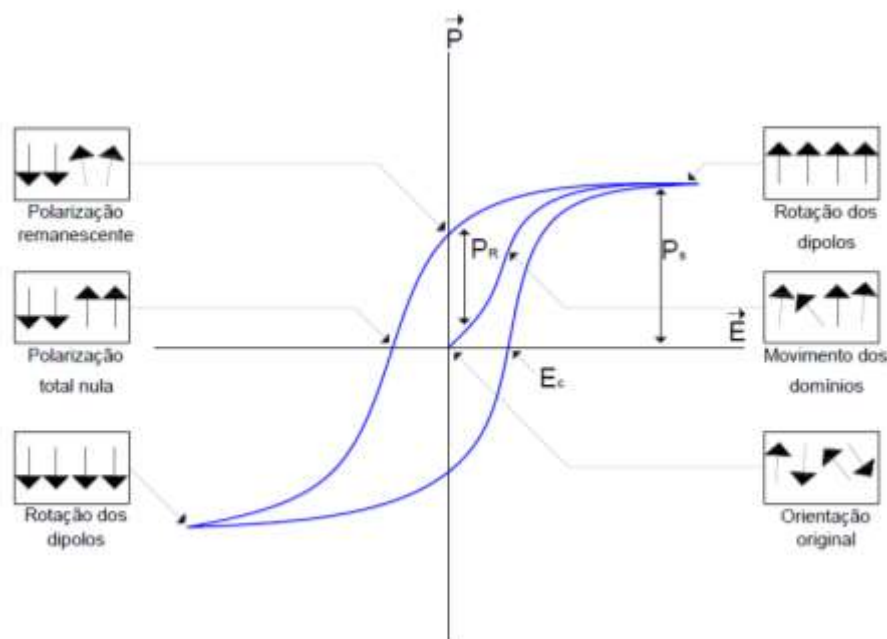
Figura 3: Configuração dos domínios ferroelétricos: (a) sem a presença de um campo elétrico aplicado, (b) com campo aplicado e (c) após o campo elétrico ser removido.



Fonte: Adaptado de Reis (2015).

A curva de histerese é representada na Figura 4, é ilustrado que para um material não polarizado há domínios com dipolos orientados em diferentes direções, ou seja, ao se aplicar um campo elétrico, esses domínios tendem a se orientar na direção do campo elétrico até que todos os dipolos estejam orientados, situação que se chama de polarização de saturação (P_s). Ao remover o campo elétrico, muitos dipolos permanecem na orientação imposta a eles exibindo uma polarização remanescente (P_r), sendo necessário aplicar um campo elétrico na direção oposta com tal intensidade para que a polarização se torne nula novamente. O campo necessário para que isso ocorra é chamado de campo coercitivo (E_c) (REIS, 2015).

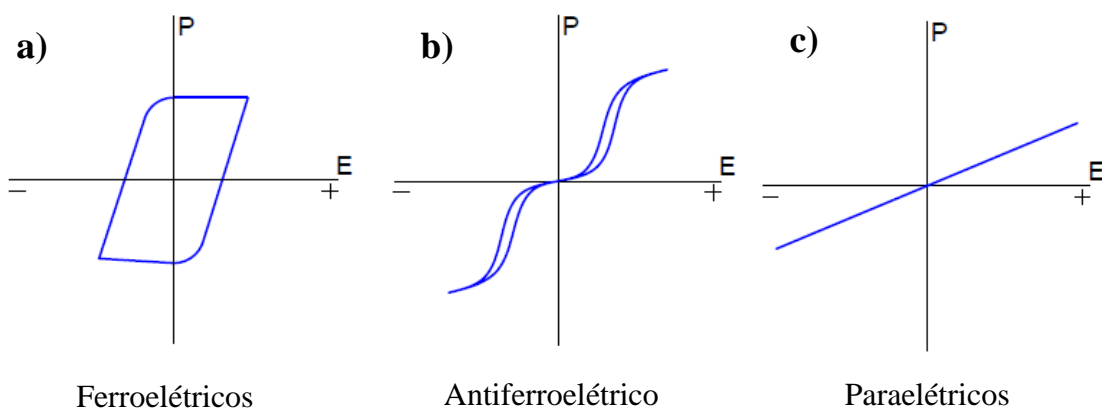
Se continuar a aumentar o campo negativamente terá novamente uma situação de saturação da polarização em que os dipolos estão orientados em direção oposta da obtida no primeiro quadrante, e o ciclo pode se completar revertendo novamente o campo elétrico (KAO, 2004).

Figura 4: Curva de histerese para um ferroelétrico ideal.

Fonte: Adaptado de Kao (2004).

As curvas de histerese podem ser de vários tipos e formas, e podem identificar o material de uma forma específica. A Figura 5 apresenta algumas formas típicas para os ciclos de histereses, sendo: materiais ferroelétricos (Fig. 5a), o material apresenta perda de sua simetria estrutural; materiais antiferroelétricos (Fig. 5b), e dipolos adjacentes apresentam direções opostas, anulando a polarização macroscópica; e material dielétrico (paraelétrico) (Fig. 5c), típico de um capacitor, em que o cristal assume a sua forma mais simétrica (REIS, 2015).

Figura 5: Curvas de histerese típicas de cerâmicas ferroelétricas (Polarização X Campo Elétrico): a) materiais ferroelétricos; b) materiais antiferroelétricos e c) material paraelétrico.



Fonte: Adaptado de Haertling (1999).

Cada material ferroelétrico possui uma temperatura particular, chamada de temperatura de Curie (T_c), na qual ocorre a transição da fase ferroelétrica para a paraelétrica, ou seja, acima de T_c , a polarização tende a zero e o ordenamento ferroelétrico desaparece, deixando de apresentar polarização espontânea (GUY, 1976).

Os ferroelétricos apresentam uma transição de fases que se correlaciona com a mudança na simetria da célula unitária. A T_c representa a temperatura no qual o material ferroelétrico sofre uma transição de fase ferroelétrica para a paraelétrica, em que $T > T_c$, os materiais ferroelétricos, ditos normais, estão dentro dessa condição. A permissividade dielétrica tem seu valor máximo no ponto de Curie, acima da T_c o material é paraelétrico, não exibe ferroeletricidade (SILVA, 2013a).

Além disso, os materiais ferroelétricos possuem uma série de fenômenos associados, como por exemplo a piezoeletricidade e a piroeletricidade, tornando-os materiais atrativos para aplicações na indústria de dispositivos eletrônicos (ETZOLD, 2000).

2.2.1. Piroeletricidade

A piroeletricidade é o fenômeno em que o sólido exibe dependência da sua polarização espontânea em função da temperatura, fazendo com que o cristal exiba cargas elétricas em sua superfície correspondentes à mudança da temperatura, ou seja, ao se aquecer um cristal, o mesmo apresentará em suas extremidades um campo elétrico de acordo com a variação de temperatura à qual foi submetido. (UCHINO, 2009)

Para Chew (2003), a piroeletricidade é a resposta elétrica de um material polar como resultado da mudança na temperatura. A resposta piroelétrica pode se dar devido a: cargas produzidas com a mudança na polarização pela variação da temperatura quando as dimensões do material são fixadas, sendo nesse caso um efeito piroelétrico primário; ou ainda quando o material tem suas dimensões alteradas pela expansão térmica resultando numa contribuição adicional de carga induzida piezoeletricamente, nesse caso sendo um efeito secundário.

2.2.2. Piezoeletricidade

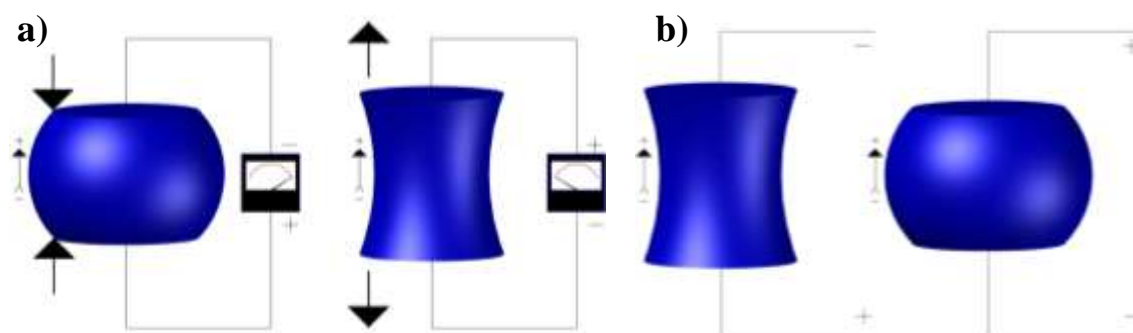
O efeito piezoeletrico foi descoberto pelos irmãos Curie (1880) que perceberam quando comprimidos, os cristais de quartzo, turmalina e sal de Rochelle, ao longe de

determinados eixos, produzem uma diferença de potencial elétrico sobre suas superfícies (RANGEL, 2014).

A piezoelectricidade é uma propriedade inerente a certos materiais, sendo que sua existência ou não em um determinado material depende da simetria de sua estrutura, exigindo a ausência de um centro de simetria no cristal. Apenas neste caso, haverá deslocamento do centro elétrico de carga quando o cristal estiver submetido a um esforço mecânico, e uma resultante geração de carga sobre as faces do cristal (SILVA, 1993).

Para a grande maioria dos sólidos, a aplicação de uma tensão mecânica causa uma deformação, que está diretamente ligada ao módulo de elasticidade. Para os sólidos piezoelétricos, a aplicação de uma tensão mecânica, além de gerar deformação, produz aparecimento de cargas elétricas na superfície (JAFFE, 1971). Portanto, a deformação no sólido produz deslocamento elétrico que é proporcional à força aplicada (efeito piezoelétrico direto (Fig. 6a)), consequentemente, quando é aplicado um campo elétrico no sólido, este pode vir a se deformar (efeito piezoelétrico inverso (Fig. 6b)).

Figura 6: Comportamento de um material piezoelétrico: a) Efeito Piezoelétrico Direto; b) Efeito Piezoelétrico inverso.



Fonte: Adaptado de Sá (2009).

Segundo Callister e Rethwisch (2012), os materiais piezoelétricos são utilizados em transdutores, que são dispositivos que convertem energia elétrica em deformações mecânicas, ou vice-versa, outras aplicações empregam esse tipo de material como: agulhas fonográficas, microfones, alto-falantes, alarmes sonoros e dispositivos ultrassônicos de geração de imagem. Por exemplo, uma agulha fonográfica conforme cruza as ranhuras de um disco, uma variação de pressão é imposta sobre um material piezoelétrico que está localizado na agulha, que é então transformada em sinal elétrico e amplificada antes de ir para o alto-falante.

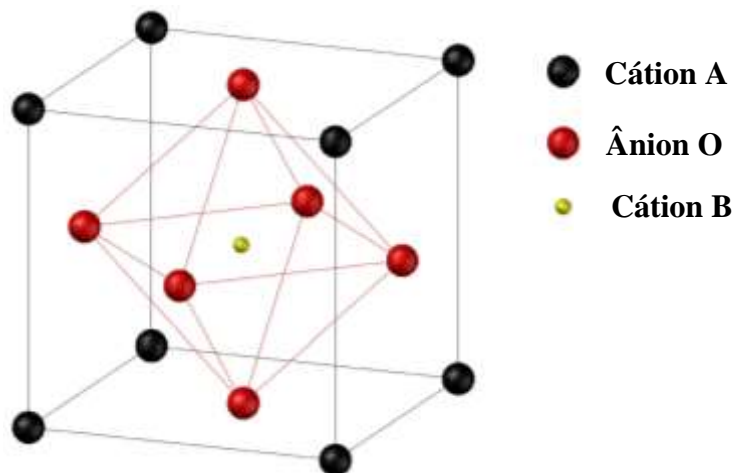
2.3. Estrutura Cristalina Perovskita

A estrutura perovskita apresenta fórmula química ABO_3 , que é caracterizada pela presença de dois elementos metálicos, sendo que A e B são cátions e O é um ânion (Oxigênio). O cátion presente no sítio A da estrutura perovskita tem um raio iônico maior do que B. As estruturas perovskitas podem ser simples ou complexas.

Exemplos de estruturas perovskitas simples, são: $BaTiO_3$, $CaTiO_3$, $SrZrO_3$ e $SrSnO_3$, entre outras (LI-WEI *et al.*, 2010). As estruturas perovskitas duplas ordenadas (complexas) possuem como fórmulas químicas mais comum $A_2BB'O_6$ ou $A_3B_2A'O_9$, e resultam do ordenamento dos íons B e B' nos sítios da célula unitária da perovskita, alguns exemplos são: $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ e Ba_2MnMoO_6 (RIEDEL; CHEN, 2011).

A Figura 7 representa uma estrutura perovskita com simetria cúbica, os cátions A são localizados no vértice da célula unitária (cor preta), enquanto o cátion B está localizado no centro do cubo (cor amarela) e os oxigênios estão localizados nas faces (cor vermelha) (SANTOS; SILVA, 2015).

Figura 7: Estrutura perovskita cúbica ideal.



Fonte: Adaptado de Santos e Silva (2015).

A classe de materiais cerâmicos que pertencem à estrutura cristalina perovskita é caracterizada por uma “riqueza” de fenômenos e propriedades, ao qual estão incluídos, ferroeletricidade, piezeletricidade, piroeletricidade, eletrostricção, altas constantes dielétricas, altas permissividades e propriedades óticas e eletro-ópticas (KINGON; DAVIS, (1991).

2.4. Titanato Zirconato de Chumbo (PZT)

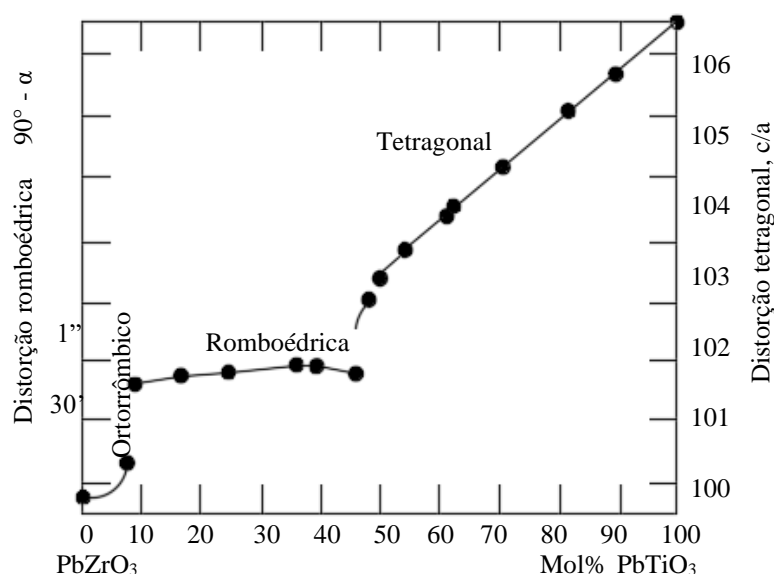
O PZT é o nome habitual para o composto Titanato Zirconato de Chumbo, sua fórmula química é $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$, onde $0,10 < x < 0,90$. O PZT é uma solução sólida de zirconato de chumbo ($PbZrO_3$) e titanato de chumbo ($PbTiO_3$), estes sólidos possuem estrutura composta de inúmeros cristalitos e cada um deles é formado por uma infinidade de células unitárias, as quais exibem uma estrutura cristalina perovskita (GASPAROTTO, 2003).

No caso do PZT, os sítios A da estrutura perovskita são ocupados íons de chumbo (Pb^{2+}) e os sítios B pelos íons de zircônio (Zr^{+4}) ou titânio (Ti^{+4}), sendo alternados ao longo de toda a estrutura cristalina, conforme a estequiometria calculada, os íons de oxigênio são alocados no centro de cada face da célula unitária (BERTOTTI; MAYERGOZ, 2005).

As posições dos íons são relacionadas aos seus raios iônicos. Quando a estrutura perovskita apresenta Zr^{+4} no sítio B, se têm a fase romboédrica do zirconato de chumbo, que forma o sistema PZ com fórmula química $PbZrO_3$. Já quando o Ti^{+4} ocupa o mesmo sítio, se têm a presença da fase tetragonal do titanato de chumbo, que forma o sistema PT com fórmula $PbTiO_3$.

No processo de formação da fase cristalina do PZT, quando a solubilidade da fase ortorrômbica na fase tetragonal atinge uma dada concentração, há redução na distorção tetragonal gerando uma fase romboédrica ferroelétrica (JONA; SHIRANE, 1962). A figura 8 apresenta o diagrama de fases para as misturas PT e PZ.

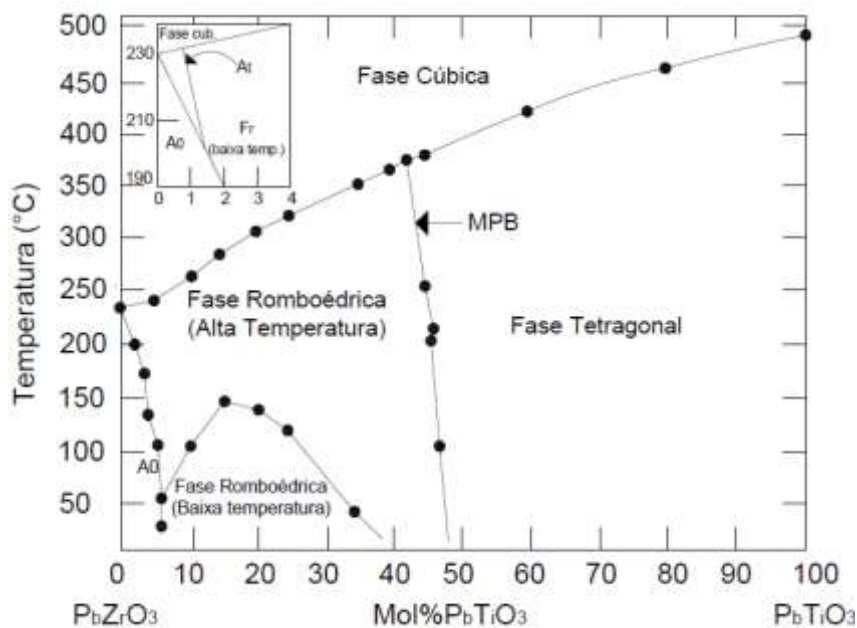
Figura 8: Distorção da célula unitária à temperatura ambiente para o sistema PZT.



Fonte: Adaptado de Sá (2009).

A Figura 9 apresenta o diagrama de fase do PZT, ilustrando bem o sistema PT em sua estrutura tetragonal e o sistema PZ em sua estrutura romboédrica (alta e baixa temperatura). Nota-se as regiões que o material apresenta uma única fase e outras regiões em que ocorrem a coexistência de duas fases com estruturas diferentes em função da composição e da temperatura (LANZA, 2013).

Figura 9: Diagrama de fase do PZT preparado por mistura de óxidos.



Fonte: Adaptado de Santos e Silva (2015) e Lanza (2013).

O diagrama de fase do PZT apresenta uma faixa delimitadora de fases denominada de Contorno de Fase Morfotrópica (MPB) que está a cerca de $X \cong 0,50$, faixa na qual há a coexistência das fases romboédrica e tetragonal e o material apresenta as melhores propriedades eletromecânicas, dielétricas e piezoelétricas (GONÇALVES, 2011).

Segundo Lima (2015), ainda não existem explicações capazes de demonstrar quais são as grandes respostas que esses materiais apresentam próximo ao MPB. Contudo, existe na literatura três diferentes modelos que se baseiam na coexistência de fases (ISUPOV, 1968), na instabilidade próxima a temperatura ambiente (MISHRA; PANDEY; SINGH, 1996) e na rotação da polarização (FU; COHEN, 2000; BELLAICH; GARCIA; VANDERBILT, 2000; VANDERBILT; COHEN; 2001).

Sob temperaturas maiores que 375°C e em composições estequiométricas próximas ao MPB, a estrutura se torna cúbica simples. Esta temperatura é chamada de ponto de Curie ou temperatura de Curie (T_c) do PZT, acima da qual não é permitido a

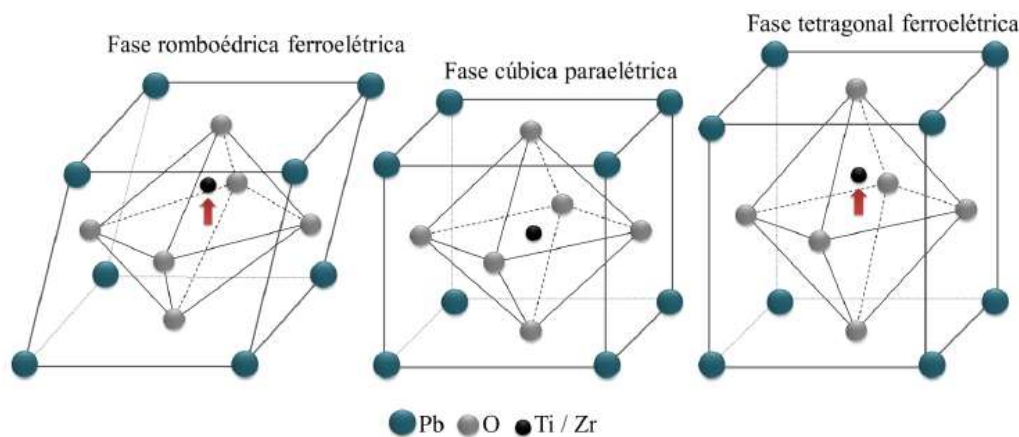
formação de domínios e o material muda sua característica ferroelétrica, tornando-se um dielétrico comum, também denominado de paraelétrico. Contudo, esse material volta a ser ferroelétrico ao chegar em sua temperatura característica (LANZA, 2013).

Gonçalves (2011) complementa que, a temperatura/tempo de calcinação do compósito cerâmico exerce grande influência sobre a estrutura cristalina do PZT, em alta temperatura o material apresenta uma estrutura perovskita cúbica paraelétrica, em que o chumbo é posicionado nos vértices, o zircônio e o titânio no centro da célula unitária (dependendo da simetria estudada), os oxigênios se apresentam nas faces da célula unitária. Assim que a temperatura é reduzida para um valor abaixo de uma temperatura crítica, ou seja, temperatura de Curie, a estrutura cúbica é distorcida. A temperatura de Curie depende da composição e da microestrutura do material.

O sistema possui ainda duas fases antiferroelétricas, uma ortorrômbica, “Ao” e uma tetragonal, “At”, região em que composições de baixa concentração de titânio, são formadas (< 5%). Segundo Jaffe e Berlincourt (1965), as subfases romboédricas formadas com baixas temperaturas e altas temperaturas não provocam mudanças na simetria do cristal ou multiplicidade da célula, mas há significativa mudança no volume da célula primitiva, e as mudanças maiores são observadas nos parâmetros eletromecânicos, que ao serem medidos, torna possível fazer a avaliação das distorções ocorridas.

Segundo Noheda (2002), para composições ricas em titânio, os cátions irão se deslocar ao longo da direção (0 0 1), apresentando estrutura tetragonal, e nas composições rica em zircônio, os cátions se posicionarão ao longo do plano (1 1 1) resultando em estrutura romboédrica, estruturas exemplificadas na Figura 10.

Figura 10: Estrutura perovskita do $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ com estrutura romboédrica na fase ferroelétrica, cúbica na fase paraelétrica e estrutura tetragonal na fase ferroelétrica.



Fonte: Gonçalves (2011).

Segundo Gonçalves (2011), as setas representadas na Figura 10 indicam o deslocamento dos cátions titânio/zircônio do centro de simetria da célula unitária nas estruturas tetragonal e romboédrica, ocasionando formação de um dipolo permanente, fazendo com que tais materiais apresentem propriedades ferroelétricas por sua polarização espontânea. Esse dipolo pode ser reorientado dentro da célula, gerando regiões com diferentes orientações de polarização, denominados de domínios.

Assim que um campo elétrico é aplicado, os dipolos elétricos dos vários domínios são orientados na mesma direção. Se a intensidade do campo elétrico for aumentada, os dipolos se alinham ao campo com valor acima da saturação de polarização. Ao se retirar o campo elétrico, os dipolos se abrandam, mas não retornam necessariamente às suas posições iniciais, conseqüentemente é gerado um fenômeno chamado de polarização remanente.

Segundo Sá (2009), as propriedades de uma cerâmica piezoelétrica são definidas por seus coeficientes piezoelétricos, dielétricos e elásticos. Todos são funções do estado de polarização e dependentes da amplitude, tornando-se não lineares ou irreversíveis quando a tensão ou o campo aplicado excede os limites característicos do material.

2.5. Métodos de caracterização

Neste tópico, são apresentados alguns processos experimentais que são utilizadas para caracterização das cerâmicas de PZT, sendo: Propriedades estruturais (Difração de Raios-x (DRX) e Espectroscopia Raman), Propriedades microestruturais (Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrometria de Dispersão de Energia (EDS) e Espectrometria por dispersão de comprimento de onda (WDS)) e, por fim, medidas dielétricas.

2.5.1. Difração de Raios-X (DRX)

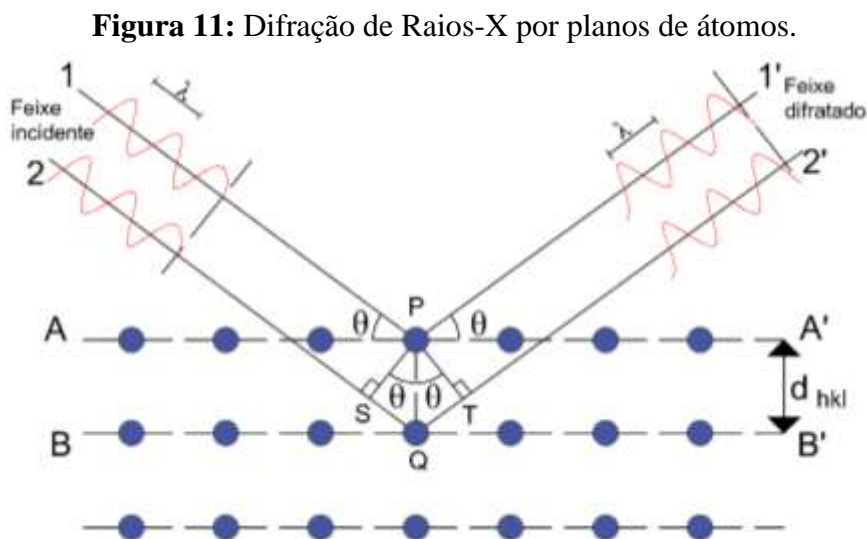
A técnica de difração de Raios-X é indicada para a identificação das fases cristalinas presentes em um material. Isto é possível porque em um material cristalino os átomos estão posicionados em arranjo repetitivo ou periódico de longo alcance e a distância entre os planos cristalinos é comparável ao comprimento de onda dos Raios-X (CULLITY, 2001).

Raios-X é uma forma de radiação eletromagnética que possui altas energias e pequenos comprimentos de onda da ordem de grandeza do espaçamento atômico para sólidos. Quando um feixe de Raios-X incide em um material sólido, uma porção deste feixe será espalhado em todas as direções pelos elétrons associados com cada átomo ou íon que fica no caminho do feixe (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Quando o ângulo de incidência do feixe (θ) e a distância interplanar de uma determinada série de planos cristalográficos (d_{hkl}) têm valores que satisfaçam a lei de Bragg, os valores de d_{hkl} dependem da estrutura cristalina do material. Desta forma, o padrão de difração de raios X será característico do cristal que o produziu (CULLITY, 2001). A condição para interferência construtiva entre as frentes de onda produzidas por átomos de um determinado conjunto de planos cristalográficos equivalentes é dada pela lei de Bragg (Eq. 5):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (5)$$

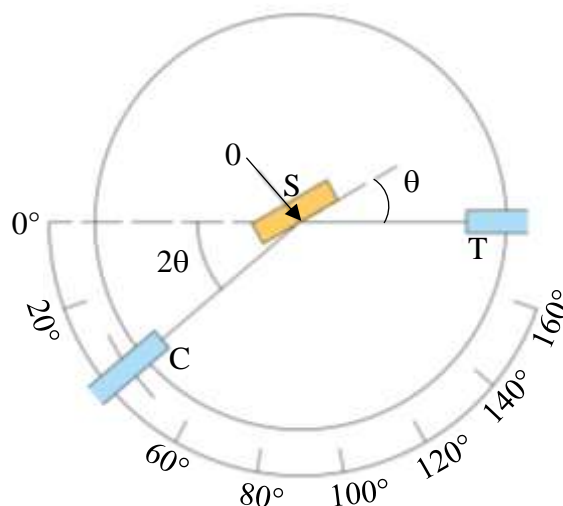
Sendo n um número inteiro (1, 2, 3...) correspondente à ordem de difração dos planos do cristal em questão, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} é a distância interplanar e 2θ é o ângulo entre o feixe incidente e o feixe difratado. A Figura 11 representa a situação na qual se cumpre a lei de Bragg.



Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2012).

A Figura 12 representa, esquematicamente, um difratômetro de Raios-X, em que T é a fonte Raios-X, S é a amostra, C é o detecto e O é o eixo ao redor do qual giram a amostra e o detector.

Figura 12: Diagrama esquemático de um difratômetro de Raios-X.



Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2012).

Neste trabalho, as caracterizações estruturais das amostras foram realizadas no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI), em Goiânia-GO. O CRTI foi concebido e implantado como um centro multiusuário e multi-institucional para apoiar e promover a realização de atividades de pesquisa científica, tecnológica e de inovação, visando atender demandas de universidades, centros de pesquisa, empresas e governos.

As medidas de difração de Raios-X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Bruker D8 Discover. Utilizou-se radiação monocromática de um tubo com anodo de cobre acoplado a um monocromador Johansson para $K\alpha_1$ operando em 40kV e 40mA, configuração Bragg-Brentano θ - 2θ detector unidimensional Lynxeye[®], intervalo de 2θ de 10° a 90°, com passo de 0,01°. As amostras foram mantidas em rotação de 15 rpm durante a medida.

2.5.2. Espectroscopia Raman

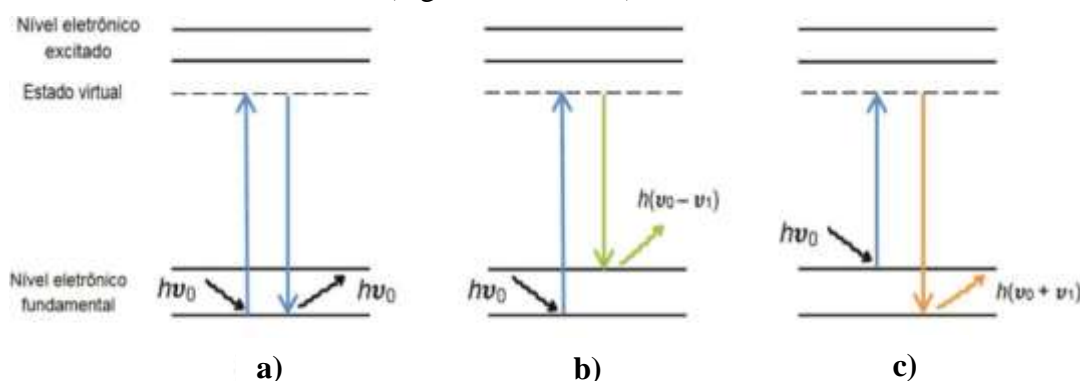
A espectroscopia Raman é uma técnica de espalhamento baseada no Efeito Raman, descoberto e publicado em 1928 pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman. O efeito se caracteriza por uma alteração na frequência de uma pequena fração

da radiação incidente quando esta é espalhada por moléculas ou estruturas cristalinas (SANTOS, *et al.*, 2019).

Trata-se também de uma técnica não destrutiva, não invasiva e que não requer um preparo específico das amostras para que se realize a análise (DAS e HENDRY, 2011; FARIA, SANTOS e GONÇALVES, 1996; FREDERICCI, *et al.*, 2016), e podem possibilitar o estudo de regiões micrométricas e das diferentes fases minerais presentes. Além disso, os espectros Raman apresentam alta resolução (ROACH e REDDY, 2004) e são como uma “impressão digital” do material analisado, concedendo detalhes estruturais que possibilitam a identificação de um determinado mineral e de outros materiais sólidos (DAS e HENDRY, 2011; NASDALA, *et al.*, 2004).

O espalhamento ocorre por meio da interação das moléculas de uma amostra com uma luz monocromática eletromagnética. Nessa interação, os fótons incidentes excitam a molécula que está inicialmente em um nível vibracional do estado eletrônico fundamental para um estado virtual (intermediário), do qual ela se recupera imediatamente (cerca de 10 a 14s) (FERRARO, NAKAMOTO e BROWN, (2002), são apresentadas de três formas distintas, de acordo com a Figura 13.

Figura 13: Espalhamento da radiação eletromagnética: a) espalhamento elástico (Rayleigh); b) espalhamento inelástico (região Stokes); c) espalhamento inelástico (região anti Stokes).



Fonte: Santos *et al.*, 2019.

A Figura 13a é representada para quando o espalhamento ocorre elasticamente (dispersão Rayleigh), uma vez que se emprega o princípio da conservação de energia, pois o fóton é espalhado sem sofrer alteração em seu valor de comprimento de onda, ou seja, a energia do fóton é a mesma antes e após sua interação com a matéria (OLIVEIRA, 2001).

O espectro Raman na chamada região Stokes (espalhamento inelástico, Fig. 13b), representa o fóton espalhado com energia menor que a do incidente, já a Figura 13c, representa a região anti-Stokes, fóton espalhado com energia maior que a do incidente (FARIA, SANTOS e GONÇALVES, 1996).

2.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica microanalítica que consegue obter imagens que permitem analisar detalhadamente a mudança morfológica da microestrutura, por meio de uma análise detalhada do crescimento dos grãos (REIS, 2015).

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (elétrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de até 30kV. Essa variação de tensão permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento.

A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (elétrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando em uma aceleração em direção ao elétrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes de elétrons em direção a abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007).

O MEV possui três partes principais: uma coluna eletro-óptica que gera o feixe eletrônico, um sistema de vácuo incluindo a câmara que fica a amostra, a parte de detecção do sinal e o sistema de geração de imagem (Sun, 2004; Suzuki, 2002).

Quando se trata de materiais sólidos, a técnica de MEV é muito versátil para se realizar as observações de características microestruturais. Sua principal utilidade é a alta resolução que pode ser obtida nas amostras observadas. Outra característica importante é a aparência tridimensional das imagens obtidas (PEREIRA, SILVA E COSTA, 2013).

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada neste trabalho com o objetivo de observar as propriedades microestruturais, principalmente o tamanho e a morfologia das partículas (amostra calcinada), grãos (pastilha sinterizada) e presença de poros. Essa caracterização microestrutural das amostras foi realizada no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI), em Goiânia-GO.

As amostras foram fixadas sobre fita adesiva de carbono e recobertas com material condutor (carbono) em uma evaporadora a vácuo JEOL-JEE-420. As imagens foram obtidas com um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) JEOL JSM-7100F.

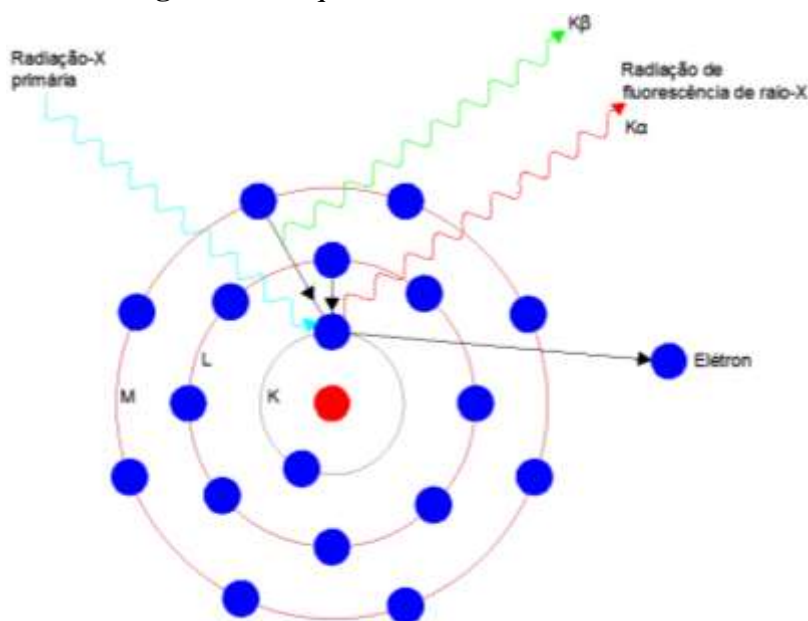
Como análises pontuais, que auxiliam o MEV, tem-se a Espectrometria de Dispersão de Energia (EDS) e a Espectroscopia por Dispersão de Comprimento de Onda (WDS).

2.5.3.1. Espectrometria de Dispersão de Energia (EDS)

O Equipamento EDS ou EDX, é um Espectrômetro de Raios-X que apresenta um método baseado no princípio de energia de um fóton espectro do Raios-X, em que sua frequência é proporcional à energia (ABREU, *et al.*, 2017).

Quando os elétrons do feixe principal se chocam com os átomos da amostra, ocorre a emissão de radiação em forma de Raios-X de várias frequências, cujos fótons atingirão um detector, que será capaz de determinar suas respectivas energias. Isso torna possível a elaboração de um espectro, com o eixo x representando a energia dos fótons (keV) e o eixo y representando o número de fótons recebidos (contagens), a Figura 14 apresenta o esquema de emissão de Raios-X do EDS (ABREU *et al.*, 2017).

Figura 14: Esquema da emissão de Raios-x.



Fonte: Adaptado de Kestenbach e Bota Filho (1994).

As energias dos fótons emitidos pela amostra são específicas para cada elemento químico, como demonstrado na Figura 14, elétrons com alta energia que são provenientes do MEV, retiram elétrons das camadas mais próximas do núcleo, ao saírem, acontece uma vacância que é preenchida por um elétron de uma camada externa. Quando o elétron decai para a vacância ele emite um fóton, como os níveis de energia de um átomo possuem valores fixos para cada elemento químico, a energia dos Raios-X emitidos é característica do átomo (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007).

A técnica de Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia, utiliza o princípio de energia de um fóton $E = h\nu$ em que h é a constante de Planck e ν é a frequência eletromagnética, os fótons que a amostra emite bombardeiam os detectores de Raios-X (GONÇALVES, 2008).

Para análises qualitativas é utilizado como método o EDS pois fornece os dados necessários para amostra, de uma forma rápida usando métodos de coleta mais simples (CHANDLER, 1977).

A técnica de caracterização de EDX será empregada neste trabalho com o objetivo de qualificar elementos químicos presentes em determinadas regiões nas amostras. Essa caracterização microestrutural das amostras foi realizada no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI), em Goiânia-GO.

As análises por EDS foram realizadas com um detector de Raios-X Oxford Instruments X-MaxN acoplado ao microscópio com tensão de aceleração de elétrons de 15 kV.

2.5.3.2. Espectrometria por dispersão de comprimento de onda (WDS)

WDS (Espectroscopia por Dispersão de Comprimento de Onda) é uma técnica que utiliza a fluorescência de Raios-X por dispersão de comprimento de onda para a análise química. O espectrômetro é composto por uma fonte de radiação, normalmente um tubo de Raios-X ou feixe de elétrons, que ao irradiar uma amostra produz fluorescência e esta será detectada. O sistema de detecção é composto por colimadores, cristais analisadores e detectores. Ele segue os mesmos padrões da análise por EDS, mas com um rigor no preparo das amostras (ÇUBUKÇU, 2008).

Microanálises por WDS demandam maior tempo na execução e na configuração do equipamento, contudo fornecem resultados quantitativos com maior precisão quando comparado com o EDS (REED, 2005).

As análises por EDS e WDS são técnicas complementares, uma vez que é necessário um conhecimento preliminar (EDS) das amostras seguido de análises quantitativas (WDS) dos minerais de maior interesse.

Essa caracterização da amostra foi realizada no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI), em Goiânia. A amostra foi fixada sobre fita adesiva de carbono e recoberta com material condutor (carbono) em uma evaporadora a vácuo JEOL-JEE-420.

A espectrometria por dispersão de comprimento de onda (WDS) foi realizada em uma microsonda eletrônica JEOL JXA-8230, com cinco detectores WDS com os cristais LDE1, LDE2, TAP, PET/L-H e LIF-L/H. Também foi utilizado para controle um espectrômetro por dispersão de energia (EDS) JEOL acoplado ao microscópio. As análises foram executadas sob uma condição de corrente de 20 kV e 40 nA com abertura de feixe de 2 μm . O tempo de análise variou de 20 a 60 segundos por elemento de acordo com a abundância esperada no mineral.

2.5.4. Medidas dielétricas

Algumas das aplicações dos materiais ferroelétricos dependem das propriedades dielétricas, que são dimensionadas pelos parâmetros permissividade dielétrica e perdas dielétricas. O comportamento desses parâmetros em função de fatores externos (temperatura, campo elétricos, etc.) é de grande importância para compreender os mecanismos de polarização intrínsecos nesses sistemas (REIS, 2015).

Lanza (2013) diz que, uma característica importante dos materiais ferroelétricos é o comportamento dielétrico em função da frequência. Os métodos comumente empregados se baseiam na medida da capacitância de um capacitor de placas paralelas, tendo entre as placas o material que se quer investigar (Eq.6):

$$k = \epsilon r(\omega) = \frac{\epsilon'(\omega)}{\epsilon_0} \quad (6)$$

Em que k é a constante dielétrica do meio ou permissividade relativa, $\epsilon'(\omega)$ é a permissividade do meio e ϵ_0 é a permissividade no vácuo, com valor $8,85418 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{N.m}^2$.

O fator de perda dielétrico ($\text{tg } d$) é calculada utilizando em função da frequência (Eq.7):

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (7)$$

Em que ϵ' é a parte real e ϵ'' a parte imaginária da permissividade elétrica (ϵ).

As medidas dielétricas utilizadas neste trabalho têm como objetivo identificar as características da transição de fase, bem como a temperatura de Curie do material. Para obter essas características foi utilizado um controle de temperatura Flyever FE50-RP, uma ponte LCR marca Hioki, modelo 3532-50, e um computador para realizar a coleta dos dados. Essa caracterização da amostra foi realizada no Laboratório de Ferroeelétricos e Materiais Multifuncionais, localizado na Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

2.6. Sensor

Segundo Sá (2009), um sensor pode ser definido como um dispositivo que recebe e responde a um estímulo ou um sinal. Contudo, os sensores artificiais são aqueles que respondem com sinal elétrico a um estímulo ou um sinal. Já um transdutor é um dispositivo que converte um tipo de energia em outra, não necessariamente em um sinal elétrico. Muitas vezes um sensor é composto de um transdutor e uma parte que converte a energia resultante em um sinal elétrico. Podem ser de indicação direta ou em par com um indicador de modo que o valor detectado se torne legível pelo homem.

Os sensores de contato são aqueles que requerem um contato físico com os objetos em seu ambiente, além de produzir um sinal de medida. O material estudado neste trabalho visa desenvolver sensores de contato nos quais, a transmissão de vibrações da estrutura ao componente piezoelétrico em contato físico com a mesma, irá se converter em sinais elétricos, podendo ser interpretados por um circuito eletrônico.

Estudos desenvolveram sensores piezoelétricos de PZT, tendo como principal objetivo a monitorização de estruturas, Hou, Zhang e Ou (2013), estudaram as tensões de cisalhamento em blocos de mármore, o sensor de contato foi alocado entre dois blocos e submetido a força de cisalhamento e a carga gerada por ele é convertida para um sinal de tensão por um conversor de tensão de carga. Gu *et al.* (2006), utilizou o sensor como um agregado ao concreto a fim de avaliar seu processo de endurecimento.

Já Liao *et al.* (2011), incorporou os sensores piezoelétricos em uma coluna de concreto armado e por meio de uma mesa vibratória foi reproduzido abalos sísmicos na estrutura em diferentes níveis de agitação até a mesma alcançar a falha. O sensor conseguiu identificar bons índices de danos por meio da energia mecânica que a estrutura propagou.

2.6.1. Arduíno

Arduino é uma plataforma eletrônica de código aberto, de baixo custo e simples implementação. Para sua utilização, basta enviar ao microcontrolador da placa eletrônica um conjunto de instruções, utilizando a linguagem de programação Arduino (baseada em C/C++) por meio da IDE Arduino (Integrated Development Environment) (ARDUINO, 2020).

Segundo McRoberts (2011), o Arduino é uma plataforma de prototipagem eletrônica, criada em 2005 na Itália, e tem como objetivo facilitar a interação do mundo físico com o mundo virtual, a partir de estímulos digitais e analógicos em suas portas.

Além disso, o Arduino também pode ser descrito como um pequeno computador capaz de processar informações de dispositivos e componentes externos conectados a ele por meio de suas entradas e saídas, de acordo com o que se é programado. Também se conhece o Arduino como plataforma de computação física ou embarcada, isto é, um dispositivo de hardware com um sistema de software interagindo com o ambiente (MCROBERTS, 2011).

A alimentação da placa Arduino UNO acontece por meio do conector USB (Universal Serial Bus) acoplado a um computador, ou de outra maneira, quando há uma fonte com tensão externa. Por ele também acontece a comunicação com o computador, facilitando a transferência dos arquivos dos programas da placa Arduino, bem como a entrada ou a transferência de dados entre ambos. A Tabela 1 mostra algumas características da placa legítima Arduino UNO.

Tabela 1: Características do Arduino Uno7.

Microcontrolador	ATmega328P
Tensão de operação	5V
Tensão recomendada de entrada	7-12V (tipicamente 9Vcc)
Tensão limite de entrada	6-20V
Portas PWM Digital E/S	6 portas
Portas Analógicas E	6 portas
Corrente DC por porta E/S	20 Ma
Memória Flash	32KB (ATmega 328P)
SRAM	2kB (ATmega 328P)
EEPROM	1KB (ATmega 328P)

Velocidade de Clock	16MHz
Resolução	10 bits (2 ¹⁰ = 1024 subdivisões)
Comprimento	68,6 mm
Largura	53,4 mm
Massa	25g

Fonte: Santos (2015).

Com essa plataforma de prototipagem pode-se ler sensores, controlar saídas a partir de botões, controlar motores, até mesmo adicionar outras placas de ampliação de funcionalidades (MONK, 2014). Atualmente, existe uma variedade de placas de prototipagem no mercado, cada uma com sua característica e funcionalidade específica.

Estudos utilizando o Arduino são relatados na literatura. Freitas e Silva (2017), estudaram os efeitos de vibrações mecânicas exercidas sobre uma pastilha piezoelétrica convencional, tendo como auxílio de leitura das respostas a plataforma de prototipagem eletrônica do Arduino. Já Ribeiro et al. (2017) monitorou, através do arduino, a temperatura e umidade de sistema de reforço de estruturas de concreto armado.

3. MATERIAL E PROGRAMA EXPERIMENTAL

Neste tópico, será abordada a fase experimental desta pesquisa, apresentando os materiais e equipamentos adotados durante o projeto. É discutido também os procedimentos metodológicos utilizados para obtenção do material final (sensor piezoelétrico) e o processo de aplicação do sensor desenvolvido.

3.1. Material

O material principal do estudo foi o PZT, em que os reagentes analíticos precursores utilizados foram: óxido de chumbo (VETEC- 99% de Pureza), óxido de titânio (VETEC- 98% de Pureza) e óxido de zircônio (ALDRICH- 99% de Pureza).

A fim de melhor homogeneização dos óxidos se utilizou o moinho de bolas, e os pós foram imersos em álcool isopropílico e suas partículas foram quebradas com o auxílio de esferas de alumina (8mm), em seguida o material foi transferido para uma estufa de secagem (FANEM, modelo 311CG). Para tratamento térmico (Calcinação e Sinterização) utilizou-se o forno mufla (Fornitec- F2 - DM/T Trifásico).

Os óxidos foram prensados com o auxílio da prensa uniaxial de bancada (Bonvenau- 4 Ton), regularizados com lixa d'água nº 600 e pó de alumina (9 μm), higienizados com acetona em cuba de ultrassom (Cristófoli- 50/60 Hz), por fim, as pastilhas cerâmicas foram revestidas com tinta prata condutiva (eletrodo).

Para a caracterização dos materiais foi necessário realizar o ensaio de DRX, Raman, MEV, ESD/WDS, caracterização dielétrica e ferroelétrica. As amostras submetidas a DRX foram analisadas no difratômetro da marca SHIMADZU modelo DRX-6000, as de MEV utilizaram o detector de Raios-X Oxford Instruments X-MaxN acoplado ao microscópio com tensão de aceleração de elétrons de 15 kV.

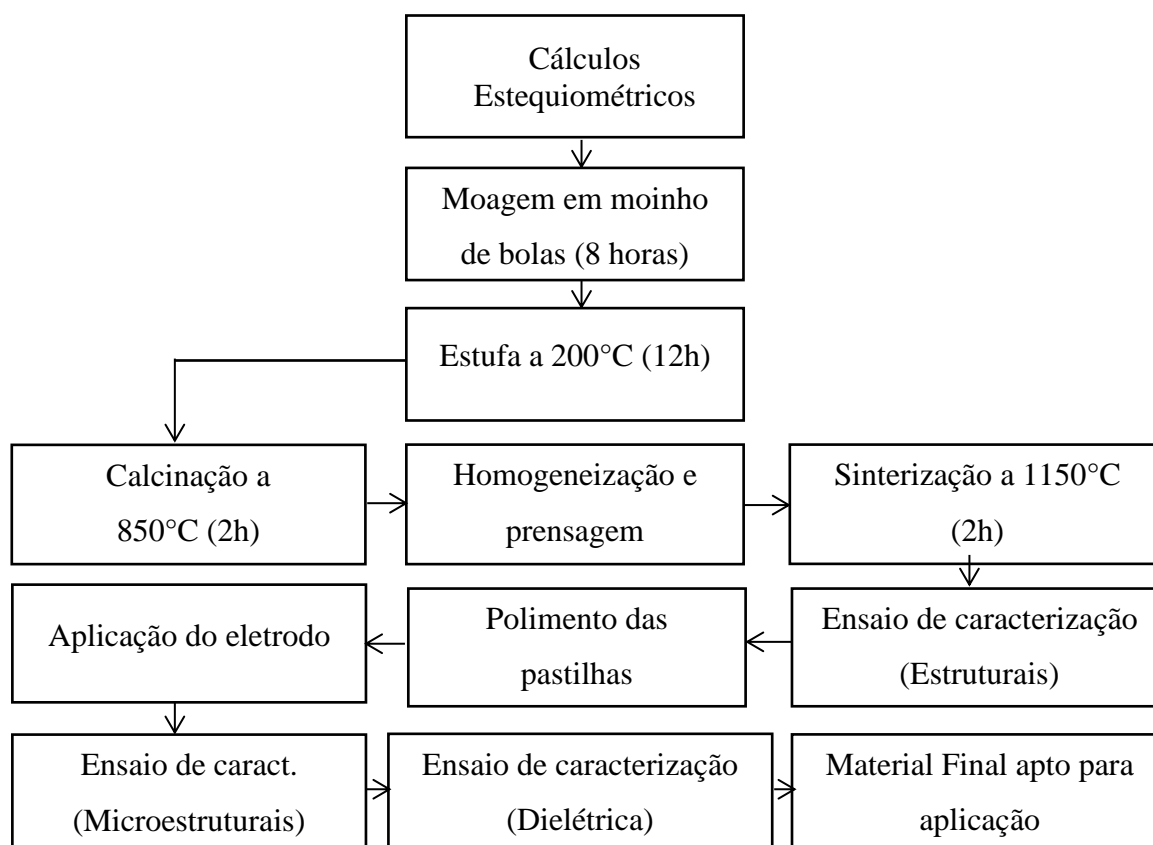
As análises por EDS foram realizadas com um detector de Raios-X Oxford Instruments X-MaxN acoplado ao microscópio com tensão de aceleração de elétrons de 15 kV.

A espectrometria por dispersão de comprimento de onda (WDS) foi realizada em uma microsonda eletrônica JEOL JXA-8230, com cinco detectores WDS com os cristais LDE1, LDE2, TAP, PET/L-H e LIF-L/H. As medições dielétricas foram realizadas usando uma ponte LCR HIOKI 3532-50 HITESTER.

Além disso, o uso de programas computacionais foi essencial para o projeto, tais como: Match! 3, X'Pert HighScore, OriginPro, ImageJ, AutoCAD e Plataforma Arduíno.

3.2. Programa Experimental

Nesta seção, são apresentados todos os procedimentos experimentais para a preparação da pastilha de $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT), até a técnica utilizada para aplicação do sensor desenvolvido. O processo utilizado para de obtenção do sensor está apresentado detalhadamente no fluxograma a seguir, Figura 15.

Figura 15: Fluxograma de preparação da cerâmica de PZT.

Fonte: Autor (2020).

Para o desenvolvimento do sensor, foi produzida a cerâmica de PZT do processo convencional de reação de estado sólido, mais conhecido como mistura de óxidos. A Reação de estado sólido é caracterizada pelo aquecimento de reagentes sólidos, permanecendo sólidos e ocorrendo mudança na dimensão, densidade e forma das partículas (KAKIHANA, 1996).

Para Rahaman (2003), o processo de desenvolvimento do material por reação de estado sólido, é dividido em três etapas: inicial (mistura), intermediária (calcinação) e final (sinterização).

Foi definida uma composição prévia do material (55/45), e essa composição está presente no limite morfotrópico de fase, coexistindo duas fases ferroelétricas. Foi necessário realizar o cálculo estequiométrico do material para definir a quantidade exata de cada reagente utilizado. Segundo o diagrama de fase do PZT (Figura 9), a composição definida deve se apresentar sua fase na região romboédrica.

Para a obtenção da quantidade de massa de cada óxido, foi preciso primeiramente calcular a massa de um mol do produto a partir da massa atômica e do número de átomos existentes de cada reagente. Em seguida, calcular a massa molar de

cada reagente (Tabela 2) levando em consideração a estequiometria adotada, sendo Pb ($Zr_{0,55}Ti_{0,45}$) O₃, segundo Jaffe (1954) essa composição apresenta propriedade piezoelétricas ótimas.

Tabela 2: Cálculo da massa molar dos elementos.

Elemento	Massa molar (g/mol)	Número de átomos	Massa molar (g/mol)
O	15,9994	3	47,9982
Pb	207,21	1	207,21
Zr	91,224	0,55	50,1732
Ti	47,867	0,45	21,54015
TOTAL			326,92155

Fonte: Autor (2020).

Dois fatores distintos, para se determinar a massa necessária de cada reagente, foram levados em conta, sendo: a taxa de pureza de cada reagente e a volatilização do chumbo, por isso, foi considerado acrescentar a taxa de 3% para o PbO, seguindo o estudo realizado por Lima (2011).

A partir da massa molar de cada metal, foi calculado a quantidade de cada óxido a ser utilizado para a obtenção final do PZT. Na Tabela 3, está exemplificado a quantidade necessária de material para a produção de 5g do material PZT.

Tabela 3: Cálculo da quantidade de massa dos reagentes.

Reagente	Pureza (%)	Massa necessária (g)	Massa com correção de pureza (g)
PbO	99	3,4138	3,5517
ZrO ₂	99	1,0369	1,0470
TiO ₂	98	0,5499	0,5609

Fonte: Autor (2020).

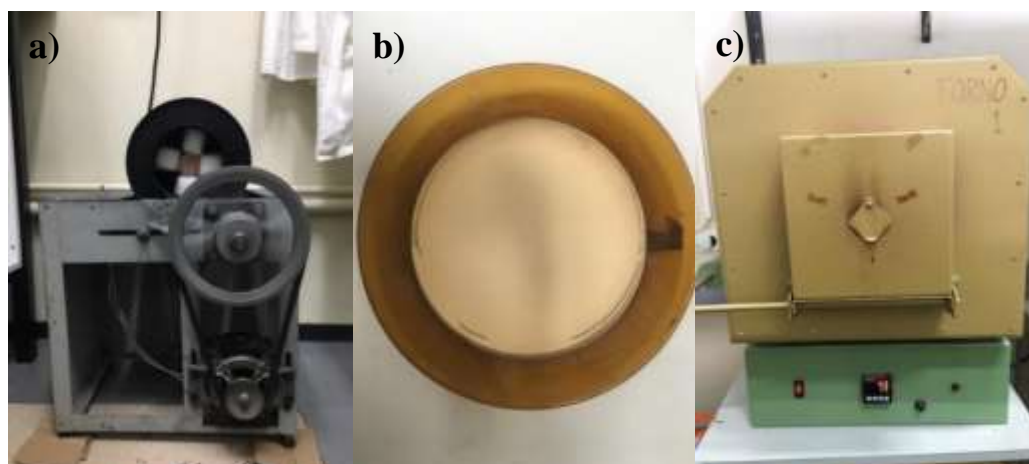
Ao finalizar o cálculo estequiométrico dos óxidos, foi realizado a moagem com o auxílio do moinho de bolas (Fig. 16a). Os pós foram colocados em um recipiente de polipropileno (próprio para sua mistura e que não contamine o material). Esferas de alumina (20g para cada 1g material) foram adicionadas aos pós e em meio a álcool isopropílico (SILVA, 2013a). O recipiente contendo a amostra foi levado ao moinho de

bolas durante o período de 8 horas (tempo experimental adotado), a homogeneização se deu por atrito das esferas de alumina e do pó cerâmico.

Após o período de mistura, a amostra foi levada à estufa, a temperatura de 110°C por 12 horas para a eliminação do álcool, obtendo então, um pó seco e homogeneizado (Fig. 16b). Os pós foram submetidos ao primeiro tratamento térmico (calcinação) em um forno do tipo mufla (Fig. 16c) a uma temperatura de 850°C por 2 horas (seguindo valores de temperatura e tempo adotados por Lima (2011)).

A calcinação teve por principal objetivo favorecer termodinamicamente a reação entre os constituintes, havendo formação de fases intermédias que ajudam na obtenção da fase final do material (SU, 1998).

Figura 16: Equipamentos e pó de PZT: a) Moinho de bolas no processo de homogeneização do material; b) pó de PZT seco e aglomerado; c) Forno do tipo mufla utilizado nos ensaios.



Fonte: Autor (2020).

Os pós calcinados foram homogeneizados em um almofariz e pistilo de ágata para quebrar qualquer possível aglomeração gerada no processo de calcinação. A cerca de 0,800g do material calcinado foi prensado com o auxílio de uma prensa hidráulica (Fig. 17a) em forma de pastilha com aproximadamente 2 mm de espessura e 10 mm de diâmetro a força de 200kgf/cm² por 5 minutos, produzindo assim 4 pastilhas distintas (Fig. 17b) que foram em seguida, submetidas ao processo de sinterização.

O processo de sinterização busca obter um material compactado de modo a formar um sólido mecanicamente estável, denso e homogêneo (SHAW, 1989), ou seja, nessa etapa deve ocorrer a formação dos grãos com redução da porosidade e amostras com alto grau de densificação (REIS, 2015).

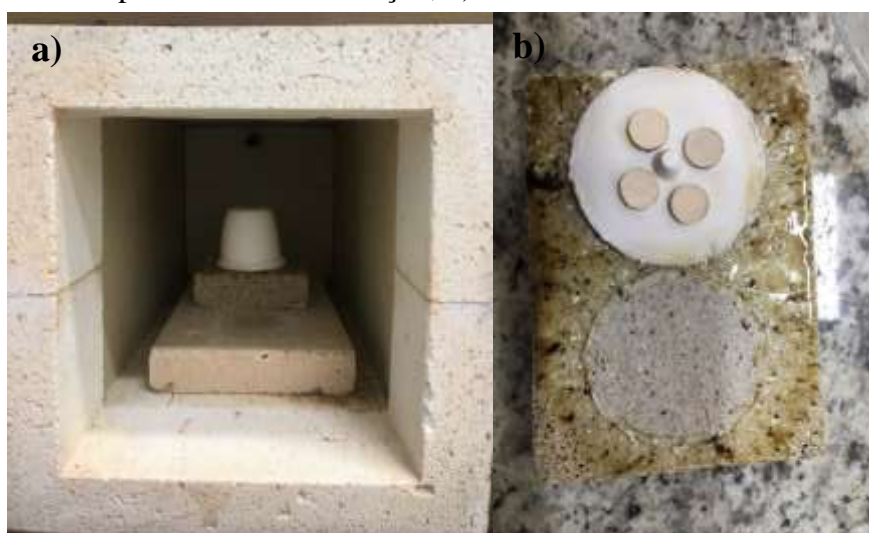
Figura 17: Equipamento e amostras: a) Prensa hidráulica 4 ton.; b) Materiais prensados em formato de pastilhas.



Fonte: Autor (2020).

As pastilhas foram sinterizadas em cadinho de alumina (Fig. 18a), a fim de se ter um controle de temperatura nesse processo, e evitar prejuízos a amostra, o cadinho foi selado com alumina (REIS, 2020), pode-se observar o pó envolto na base do cadinho (Fig. 18b).

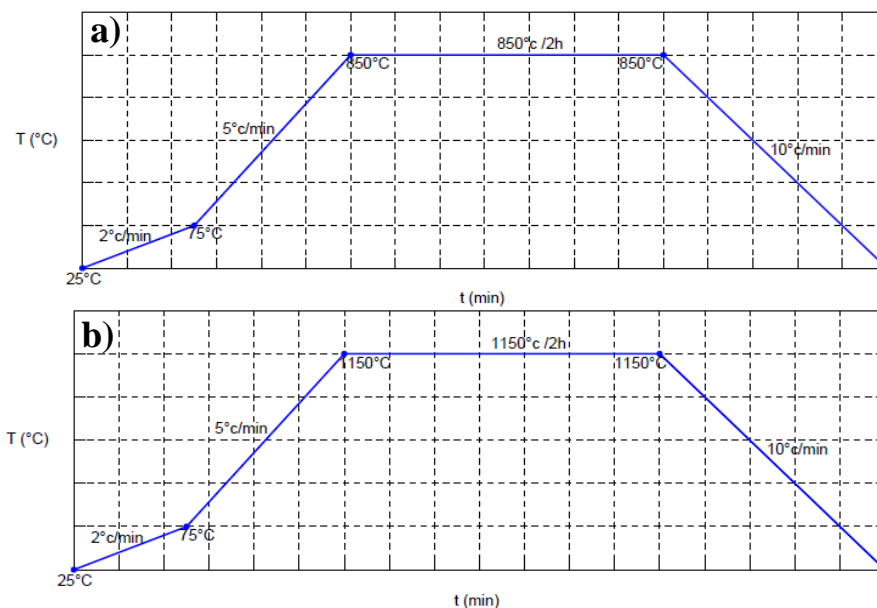
Figura 18: Sinterização das amostras: a) Amostras no cadinho de alumina no início do processo de sinterização; b) Amostras sinterizadas.



Fonte: Autor (2020).

A rampa de aquecimento para a amostra calcinada (850°C por 2 horas) é apresentada na Figura 19a. Já, a Figura 19b representa a rampa de aquecimento da pastilha sinterizada, e foi empregado um tratamento térmico de 1150°C por 2h (Fernandez, 2017).

Figura 19: Rampas de aquecimentos adotadas: a) Rampa adotada para a amostra calcinada, b) Rampa adotada para a amostra sinterizada.

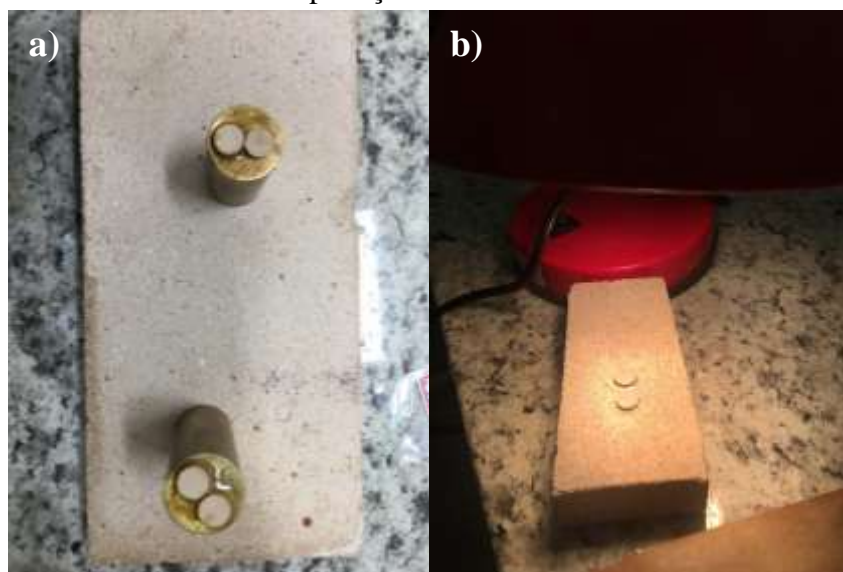


Fonte: Autor (2020).

Após sinterizadas, as superfícies das amostras foram regularizadas em pó de alumina (1 μm), este procedimento também garante melhores condições superficiais para colocação de eletrodos (Fig. 20a). As amostras foram limpas com acetona em cuba de ultrassom, aplicando-se manualmente, em seguida, o eletrodo nas duas faces da pastilha (tinta de prata) (Fig. 20b).

Para evaporação do solvente e melhor fixação do eletrodo na amostra, foi feita a secagem e cura do material em forno mufla a uma temperatura de 500°C por 10 minutos (temperatura empregada por meios de métodos experimentais), produzindo assim o material final, que foi liberado para os ensaios de caracterização.

Figura 20: Amostras em processo de finalização: a) Polimento das amostras; b) Aplicação do eletrodo.



Fonte: Autor (2020).

Pequenas amostras foram retiradas (no processo de calcinação e sinterização) para se realizar caracterização por DRX, e assim analisar a formação das fases desejadas (PbO, TiO₂, ZrO₂), além de se verificar possíveis impurezas e fases secundárias. A estrutura cristalina foi analisada e comparada com perfis de difração de um estudo já publicado com os mesmos valores estequiométricos adotados.

Amostra também passou pela caracterização de espectroscopia Raman, que é um método útil para se investigar mudanças e evoluções microestruturais no material submetido aos diferentes tratamentos térmicos (REIS, 2015).

Foram realizadas também as caracterizações de MEV, e foi avaliada a estrutura superficial da amostra. O ensaio de EDS permitiu determinar, de forma quantitativa a composição química da amostra, para auxiliar de forma quantitativa foi realizado o ensaio de WDS, em que foi avaliado a composição do material em diferentes pontos.

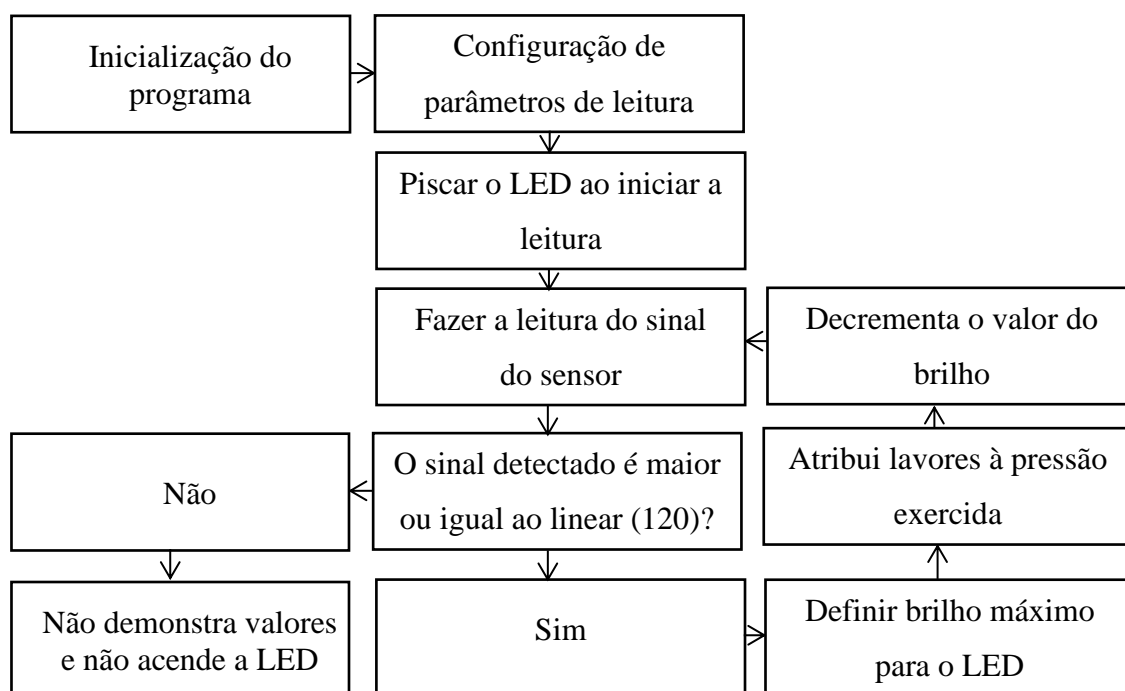
As pastilhas foram caracterizadas eletricamente por meio da análise de impedâncias (que consiste em medir as propriedades dielétricas de um meio como função da frequência, o método se baseia na interação de um campo externo com o momento dipolar elétrico da amostra). Como as propriedades elétricas são funções do volume e/ou dimensão da amostra, foi aferido as medidas de diâmetro e espessura das amostras rigorosamente (Tabela 4).

Tabela 4- Dimensões das amostras.

Amostra	Diâmetro (mm)	Espessura (mm)	Ab (mm ²)
1	9,24	1,39	67,05
2	9,27	1,40	67,49
3	8,25	1,27	67,20
4	9,02	1,55	63,90

Fonte: Autor (2020).

Com o material cerâmico finalizado, foi dado início a segunda parte do estudo, a aplicação. Essa parte consistiu na captação dos dados fornecidos pelo material piezoelétrico por meio do Arduino Uno R3, que tem como função ler o sinal de corrente elétrica proveniente do sensor. O fluxograma de todo o processo envolvendo o Arduino é apresentado na Figura 21.

Figura 21- Fluxograma do processo de leitura pelo Arduino.

Fonte: Autor (2020).

O disco piezo pode produzir uma tensão superior a suportada pela entrada do Arduino, portanto foi usado um resistor $1M\Omega$ em paralelo com o sensor, para reduzir os picos de tensão para níveis mais seguros para as entradas do Arduino.

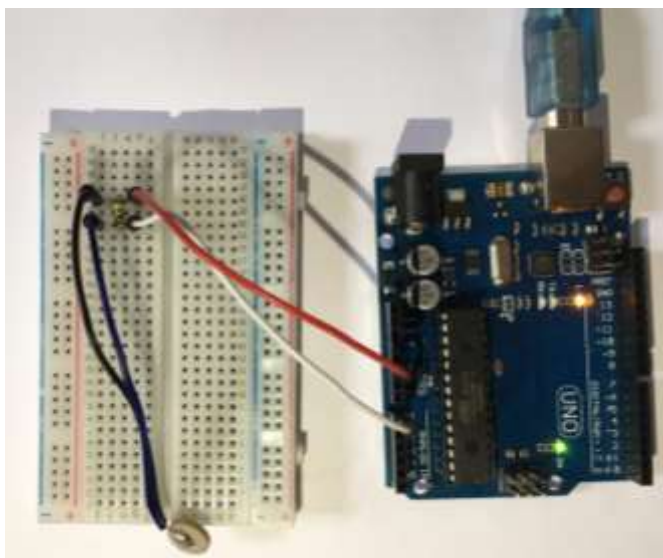
Foi realizado, em cada uma das faces, a solda entre a pastilha cerâmica (a qual foi aplicada anteriormente o eletrodo) e o jumper (nome dado ao condutor utilizado para

conectar dois pontos de um circuito eletrônico), essa ligação foi adotada para auxiliar na leitura dos valores emitidos da pastilha por meio da aplicação de forças mecânicas.

Inicialmente, para se determinar a potencialidade do sensor em apresentar picos de tensão sobre forças mecânicas, foi desenvolvido o código numa linguagem C++, e que ao ser traduzida, após a compilação, foi gerado um código reconhecido pelo Arduino. Os valores de tensão são expressos em um monitor serial, e os picos de voltagem alcançam valores de até 5V.

O esquemático de montagem para essa análise inicial está apresentado na Figura 22, essa parte do estudo ajudou a entender a potencialidade do sensor antes de ser aplicado ao código principal.

Figura 22- Esquemático de montagem para aferição dos picos de voltagem.

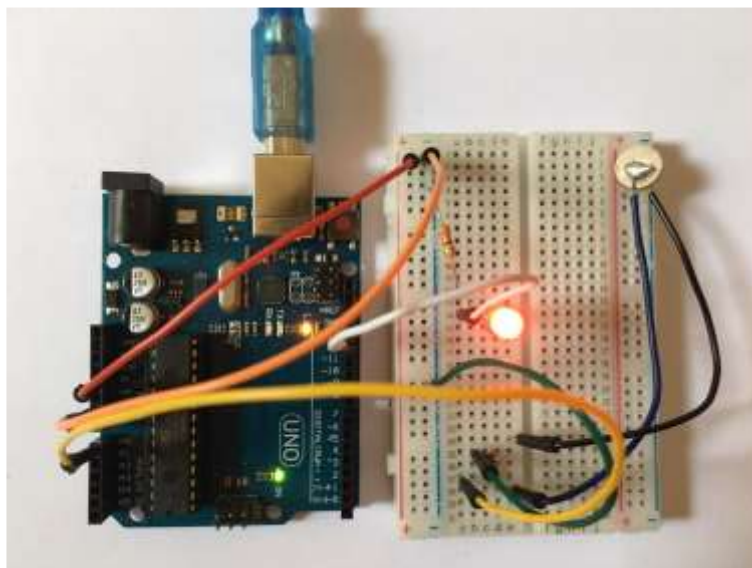


Fonte: Autor (2020).

Já o esquemático de ligação da cerâmica ao Arduino é demonstrado na Figura 23, e esse esquemático foi o efetivamente adotado para captar os valores emitidos pelo sensor. O sensor foi conectado à entrada analógica com potência de leitura de 5v, ao ser pressionado o sensor envia sinais ao Arduino que lê essa movimentação e aciona o LED, que está conectado a entrada digital.

Para ser impresso os valores lidos pelo sensor, um material de carga conhecida (0,0035kg) foi lançado em queda livre a altura de 0,05m. O valor de impacto entre o material lançado e o sensor foi calculado gerando um valor fixo de 0,0067N, como não se conhece a real resistência do sensor foi optado por esse método de teste a fim de preservar o material.

Figura 23- Esquemático de montagem Arduino-Sensor.



Fonte: Autor (2020).

O Arduino faz a leitura do valor presente em um pino configurado como entrada analógica (pino 5, no caso). Internamente, o Arduino possui um conversor analógico-digital (é um dispositivo eletrônico capaz de gerar uma representação digital a partir da grandeza analógica, normalmente um sinal representado por um nível de tensão ou intensidade de corrente elétrica.) de 10 bits, dessa forma, o valor retornado por esta função estará na faixa de 0 a 1023 conforme o valor presente no pino.

Sendo assim, esse valor de máximo de leitura do Arduino (1023) foi convertido para o valor da força de impacto entre o sensor e material lançado, portanto, foi realizado as conversões seguindo os valores impressos no monitor serial.

4.JUSTIFICATIVA

O monitoramento estrutural é importante para garantir segurança aos usuários e boa vida útil do empreendimento. Para realizar a avaliação de uma estrutura, diferentes ensaios podem ser aplicados, e estes podem ser divididos em dois grupos: ensaios destrutivos e não destrutivos (RAMOS, 2019)

Estudo de métodos de fiscalização estrutural tem alta importância para o mundo, com o avanço do tempo novas e grandes construções são necessárias, e com isso um estudo e aprimoramento de metodologias que auxiliem no desenvolvimento de um material que auxilie em uma fiscalização de rápido resultado e não destrutivo para a estrutura pode contribuir significativamente.

Assim, este estudo é justificado pela necessidade de se investigar um método escolhido para desenvolver o sensor, que tenha capacidade de avaliar a integridade estrutural sem haver a necessidade de um ensaio destrutivo, é eficaz. Desta forma, este trabalho pretende servir como instrumento de pesquisa e colaboração para estudantes da área e futuros trabalhos a serem desenvolvidos.

5.OBJETIVOS

5.1. Geral

Desenvolver de um material cerâmico piezoelétrico (baseado em Titanato Zirconato de Chumbo) que terá como finalidade um sensor e que ao trabalhar sua aplicação, com o auxílio de uma plataforma de prototipagem eletrônica (Arduino), o sensor possa gerar uma tensão elétrica em resposta a uma pressão mecânica, dando indícios que o sensor pode ser usado na detecção de falhas estruturais.

5.2. Específicos

- Preparar o material cerâmico piezoelétrico (PZT), com o auxílio inicial da mistura de óxidos e tratamentos térmicos;
- Investigar as propriedades do material por meio de ensaios de caracterização estruturais e microestruturais e ensaio de capacidade dielétrica;
- Avaliar a capacidade do sensor de quantificar os esforços exercidos sobre ele, tendo como auxílio uma plataforma de prototipagem eletrônica (Arduino).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, Renato M; JÚNIOR, Juarês B de A; AZEVEDO, Pedro F; MANSOUR, Rafael C; MACHADO, William R; SILVA, Marcelo H P da. Análise em microscopia eletrônica de varredura (MEV) de resíduo de tiro. **Revista Militar De Ciência E Tecnologia**, Rio de Janeiro, v. 34, ed. 3, p. 10-12, 2017.

ARDUINO. **What is Arduino?** Disponível em: <https://www.arduino.cc/en/Main/FAQ#toc2>. Acesso em 13 mai. 2020.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR 15.575-1: **Edificações Habitacionais** – Desempenho – Parte 1: Requisitos gerais. Rio de Janeiro: ABNT, 2013.

BELLAICHE, L.; GARCIA, A.; VANDERBILT, D. Finite-temperature properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ alloys from first principles. **Physical Review Letters**, New York, v. 84, n. 23, p. 5427-5429, 2000.

BERTOTTI, G.; MAYERGOZ, I. D. **The Science of Hysteresis**, New York: Academic Press, 2005. V. 3.

CALLISTER JR, W. D; RETHWISCH, D. G. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Abordagem Integrada**. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2012. 845p.

CHEW, K. H. et al. Primary and secondary pyroelectric effects of ferroelectrics 0-3 composites. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 94, n. 2, p.1134-1145, 2003.

ÇUBUKÇU, H. Evren; ERSOY, Orkun; AYDAR, Erkan; ÇAKIR, Uner. WDS versus silicon drift detector EDS: a case report for the comparison of quantitative chemical analyses of natural silicate minerals. **Micron**, [S.L.], v. 39, n. 2, p. 88-94, fev. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micron.2006.11.004>.

CULLITY B. D; STOCK, S. R. **Elements of x-ray diffraction**. 3.ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2001.

DAS, S; HENDRY, M. J. Application of Raman Spectroscopy to Identify Iron Minerals Commonly Found in Mine Wastes. **Chemical Geology**, [s. l.], v. 290, ed. 3, p. 101-108, 2011.

DEDAVID, B.A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura** - Aplicações e preparação de amostras. CEMM, IDEIA -PUCRS, Brasil, 2007.

EDMINISTER, J. A. **Eletromagnetismo**. Coleção Schaum. cap. 7, 2ª edição, 1993.

ETZOLD, K. F. **Ferroelectric and Piezoelectric Materials**. The Electrical Engineering Handbook, Ed. Richard Boca Raton: CRC Press LLC, 2000.

FARIA, D. L. A. de; SANTOS, L. G. C.; GONÇALVES, N. S. Uma Demonstração Sobre O Espalhamento Inelástico De Luz: Repetindo O Experimento De Raman. **Química Nova**, São Paulo, v. 20, ed. 3, p. 319-323, 21 nov. 1996.

FERNANDEZ, C. P.; ZABOTTO, F. L.; GARCIA, D.; KIMINAMI, R. H. G. A. Sinterização ultrarrápida por micro-ondas de compósitos particulados PZT/FCO preparados por mistura em ultrassom. **Cerâmica**, [S.L.], v. 63, n. 367, p. 376-386, set. 2017. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132017633672115>.

FERRARO, John; NAKAMOTO, Kazuo; BROWN, Chris W. **Introductory Raman Spectroscopy**. [S. l.]: Academic Press, 2002. 434 p. v. 2. ISBN 9780122541056.

FONTENELLE, M. C. et al. Avaliações de risco em barragens: estudo de caso da barragem malcozinhado no nordeste brasileiro. **Reec - Revista Eletrônica de**

Engenharia Civil, [s.l.], v. 14, n. 1, p. 25-42, 28 ago. 2017. Universidade Federal de Goiás. <http://dx.doi.org/10.5216/reec.v14i1.46356>.

FREDERICCI, Catia; FERREIRA, Daniela Colevati; OLIVEIRA, Mirian Cruxen Barros de; PINTO, Natasha da Silveira. Aplicação da espectroscopia Raman na identificação de minerais asbestiformes. **Revista IPT: Tecnologia e Inovação**, São Paulo, v. 13, ed. 1, p. 14-20, 2016.

FREITAS, V. Weber B.; SILVA, J. C. **Sensor de Vibração Mecânica Utilizando Plataforma Arduíno e Material Piezoelétrico**. Ecop/ufersa, Mossoró, v. 1, n. 1, p. 174-182, jun. 2017.

FU, H.; COHEN, R. E. Polarization rotation mechanism for ultrahigh electromechanical response in single-crystal piezoelectrics. **Nature**, London, v. 403, p. 281-283, 2000.

GAO, Weihang et al. Smart concrete slabs with embedded tubular PZT transducers for damage detection. **Smart Materials and Structures**, [s.l.], v. 27, n. 2, p.025002-12, 5 jan. 2018. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1361-665x/aa9c72>.

Gasparotto G.; Simões A. Z.; Zaghete M. A.; Perazolli L.; Varela J. A.; Longo. E. Síntese e caracterização da cerâmica PZT dopada com íons bário. **Cerâmica**, São Paulo, v. 1, n. 49, p. 110-115, jan. 2003.

GONÇALVES, Além-Mar Bernardes. **Síntese de Nanofios de Óxido de Cobre (CuO) e Fabricação de Nanodispositivos**. 2008. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

GONÇALVES, Mayra Dancini. **Perovskitas baseadas no PZT e PLZT sintetizadas usando o método dos complexos oxidantes de peróxido (OPM)**. 2011. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

GU, H et al. Concrete early-age strength monitoring using embedded piezoelectric transducers. **Smart Materials and Structures**, [s.l.], v. 15, n. 6, p.1837-1845, 2 nov. 2006. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0964-1726/15/6/038>.

GUERRA, J. de Los Santos et al. Substituição do Pb²⁺ por La³⁺ na rede cristalina do sistema ferroelétrico PZT (53/47): influência nas propriedades estruturais, microestruturais e elétricas. **Cerâmica**, [s.l.], v. 51, n. 317, p.19-23, mar. 2005. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0366-69132005000100005>.

GUY, Albert G. **Essentials of materials science**. Manhattan: McGraw-Hill, 1976. 468 p.

HAERTLING, G. H. Ferroelectric ceramics: History and technology. **J. Am. Ceram. Soc.** 82(4):797, 1999

HOU, S; ZHANG, H B; OU, J P. A PZT-based smart aggregate for seismic shear stress monitoring. **Smart Materials and Structures**, [s.l.], v. 22, n. 6, p.065012-10, 30 abr. 2013. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0964-1726/22/6/065012>.

ISUPOV, V. A. Properties of Pb (Ti, Zr) O₃ piezoelectric ceramics and nature of their orientational dielectric polarization. **Soviet Physics Solid State**, New York, v. 10, p. 989-9, 1968.

JAFFE, B., et al. Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramics. **Journal of Applied Physics**, vol. 25, n. 6, jun. de 1954, p. 809–10. DOI.org (Crossref), doi:10.1063/1.1721741.

JAFFE, B., W. R. Cook, et al. **Piezoelectric Ceramics**. London: Academic Press. 1971. vii, 317 p. ISBN 0-12-379550-8

JAFFE, H., BERLINCOURT, A. D., **Piezoelectric Transducers Materials**, Proceeding., IEEE, v.53, n. 10, p. 72-86. 1965.

JONA, F.; SHIRANE, G., **Ferroelectric Crystal**, New York, Pergamon Press, 1962, cap 4-5.

KAKIHANA, M. Invited review "Sol-Gel" preparation of high temperature superconducting oxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, New York, v. 6, n. 1, p. 7-55, 1996.

KAO, K. C. **Dielectric phenomena in solids: with emphasis on physical concepts of electronic processes**. London: Elsevier Academic Press, 2004. 581 p.

KESTENBACH, H, BOTTA FILHO, W. J., **Microscopia eletrônica: transmissão e varredura**. Associação Brasileira de Metalurgia, São Paulo, 1994.

KINGON I. A., DAVIS F. R., Engineering Properties of Multicomponents and Mutiphase Oxides, **Ceramics and Glasses**, v. 4, n. 11, p. 758-74. 1991.

KITTEL, Charles. **Introdução a física do estado sólido**. 8. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2006. 598 p.

LAGÔA, T.; MANSUR, R. Vale Teria Omitido Problemas De Segurança Em Relatório. **O TEMPO**, 2019. Disponível em: <https://www.otempo.com.br/cidades/desastre-em-brumadinho/vale-teria-omitido-problemas-de-seguranca-em-relatorio-1.2128460>. Acesso em: 10, out. 2019.

LANZA, Alexandre Costa. **Reciclagem do titanato-zirconato de chumbo (PZT) pelo método coprecipitado**. 2013. 67 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência em Materiais, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2013.

LIAO, Wen-i et al. Structural health monitoring of concrete columns subjected to seismic excitations using piezoceramic-based sensors. **Smart Materials And Structures**, [s.l.], v. 20, n. 12, p.125015-11, 28 nov. 2011. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0964-1726/20/12/125015>.

LIMA, Elton Carvalho. **Estrutura e propriedades de filmes finos ferroelétricos do sistema PZT**. 2011. 118 p. Tese (Doutorado) - Unesp- Campus Ilha Solteira, Ilha Solteira, 2011.

LI-WEI, Shi; YI-FENG, Duan; XIAN-QING, Yang; LI-XIA, Qin. Structural, Electronic and Elastic Properties of Cubic Perovskites SrSnO_3 and SrZrO_3 under Hydrostatic Pressure Effect. **Chinese Physics Letters**, [S.L.], v. 27, n. 9, p. 1-4, set. 2010. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0256-307x/27/9/096201>.

MA, Yongli et al. A cement-based 1–3 piezoelectric composite sensor working in d 15 mode for the characterization of shear stress in civil engineering structures. **Smart Materials And Structures**, [s.l.], v. 27, n. 11, p.115013-12, 15 out. 2018. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1361-665x/aae0a7>.

MCROBERTS. M. *Arduíno básico*. São Paulo: Novatec. 2011.

MITCHELL, Brian s. **An Introduction to Materials Engineering and Science**: for chemical and materials engineers. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2004. 976 p.

MISHRA, S. K.; PANDEY, D.; SINGH, A. P. Effect of phase coexistence at morphotropic phase boundary on the properties of $\text{Pb}(\text{ZrxTi}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics. **Applied Physics Letters**, New York, v. 69, n. 12, p. 1707-1709, 1996.

MONK, S. **Projetos com arduino e android**. Porto Alegre: Bookman, 2014.

MOULSON, J. M.; HERBERT A. J. **Electroceramics**: Materials, Properties, Applications. Wiley, 2003.

NASDALA, L.; SMITH, D.; KAINDL, R. ZIEMANN, M. A.; Em Spectroscopic methods in mineralogy, Beran, A.; Libowitzky, E., eds.; **Eotvos University Press**: Budapest 2004, cap. 7

NOHEDA, B. Structure and high-piezoelectricity in lead oxide solid solutions. **Solid State And Materials Science**, [s.l.], v. 6, n. 1, p. 27-34, fev. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1359-0286\(02\)00015-3](http://dx.doi.org/10.1016/s1359-0286(02)00015-3).

OLIVEIRA, Luiz Fernando C. de. Espectroscopia Molecular. **Cad. Química Nova**. 4. ed. São Paulo: [s. n.], 2001. v. 1, p. 24-30.

PEREIRA, Eduardo; SILVA, Isac José da; COSTA, Marienne do Rocio de Mello Maron da. Avaliação dos mecanismos de aderência entre argamassa colante e substrato não poroso. **Ambiente Construído**, [S.L.], v. 13, n. 2, p. 139-149, jun. 2013. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1678-86212013000200011>.

QUIROGA, David Antonio Barbosa. **Processamento e propriedades do sistema ferroelétrico livre de chumbo (Bi, Na) TiO₃—(Bi, K)TiO₃—BaTiO₃**. 2015. 96 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.

RAHAMN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 2003.

RAMOS, David Henrique. **Avaliação de Ensaio não Destrutivos Aplicados ao Concreto Armado**. 2019. 139 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

RANGEL, Renato Franklin. **Caracterização de uma Célula Tubular Pezoelétrica Para Geração de Energia Elétrica**. 2014. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

REED, S. J. B. **Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology**. New York:Cambridge University Press, 2005.

REIS, Idalci Cruvinel dos. **Estudo Das Propriedades Físicas De Sistemas Ferroelétricos Com Estruturas Tipo Aurivillius**. 2015. 140 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pósgraduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2015.

RIBEIRO, Rafael Oliveira; SILVA, Thiago Guarniari Corrêa da; ESCOBAL, Amanda D.; TARALLO, André de Souza; DALFRÉ, Gláucia Maria. Uso Da Plataforma Arduino Na Monitorização Automática De Temperatura E Umidade De Sistema De Reforço De Estruturas De Concreto Armado. **II Enict**, Araraquara, v. 1, n. 1, p. 1-4, out. 2017.

RIEDEL, Ralf; CHEN, I-Wei. **Ceramics Science and Technology**. Weinheim: Wiley-Vch, 2010. 888 p.

ROACH, Nicole; REDDY, Krishna R. Review of X-ray, electron beam and spectroscopic methods for characterization of contaminated soils. **Trends in Soil Science**, Chicago, v. 3, ed. 1, p. 1-18, 2004.

ROCHE, Charles; THYGESEN, Kristina; BAKER, Elaine. **Mine Tailings Storage: safety is no accident**. Arendal: Un Environment, Grid-arendal, 2017. 70 p.

SÁ, Fabrício Gomes de. **Síntese e caracterização de compósitos de cimento portland modificados com PZT**. 2009. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência em Materiais, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2009.

SANTOS, Adriele R.; MENEZES, Denise B.; ELLENA, Javier; ANDRADE, Marcelo B. Aplicação Da Espectroscopia Raman Na Caracterização De Minerais Pertencentes A Uma Geocoleção. **Química Nova**, São Paulo, v. 42, n. 5, p. 489-496, 18 jul. 2019.

SANTOS, Heloia; SILVA, Ludmila de Paula C.; PASSOS, Fabio B. Perovskite-type Mixed Oxides as Catalyst for Syngas Production by Methane Conversion. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], v. 7, n. 4, p.1441-1468, 2015. Sociedade Brasileira de Quimica (SBQ). <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20150079>.

SANTOS, J. A. **Instrumentação eletrônica com o Arduino aplicada ao ensino de física**. 2015. 71 f. Dissertação (Mestrado Profissional Ensino de Física). Programade Pós-Graduação em Física. Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRP –Recife-PE, 2015. Disponível em: <http://www.tede2.ufrpe.br:8080/tede2/handle/tede2/5486> .Acesso em: 13 maio. 2020.

SCHNABEL, Wolfram. **Polymers and Electromagnetic Radiation: fundamentals and practical applications**. Weinheim: Wiley-Vch, 2014. 360 p.

SHAW, N. J. Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: a review of the models. **Powerd Metallurgy International**, Freiburg Im Breisgau, v. 21, p. 16 - 21, 1989.

SILVA, Atair Carvalho da. **Síntese de cerâmicas ferroelétricas de plzt – análise composicional e mecanismos de vacâncias**. 2013a. 111 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2013.

SILVA, E. C. N. **Modelagem Vibracional de Transdutores de Ultra-Som Piezoelétricos Pelo Método De Elementos Finitos**. São Paulo, 1993. Tese (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – (SP).

SILVA, Rafael Hubert. **Síntese de fibras cerâmicas de PZT através da técnica de Electrospinning e avaliação da correlação entre fluxo e tensão aplicada com as características das fibras produzidas**. 2013b. 71 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

SOH, C K et al. Performance of smart piezoceramic patches in health monitoring of a RC bridge. **Smart Materials And Structures**, [s.l.], v. 9, n. 4, p.533-542, 1 ago. 2000. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0964-1726/9/4/317>.

SU, Bo. **Novel fabrication processing for improved lead zirconate titanate (PZT) ferroelectric ceramic materials**. 1998. 140 f. Tese (Doutorado) - Curso de School Of Metallurgy And Materials, University Of Birmingham, Birmingham, 1998.

Suzuki E., High-resolution scanning electron microscopy of immunogold-labelled cells by the use of thin plasma coating of osmium. **Journal Of Microscopy**, [S.L.], v. 208, n. 3, p. 153-157, dez. 2002. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1046/j.1365-2818.2002.01082.x>.

UCHINO, Kenji. **Ferroelectric Devices**. 2. ed. New York: Crc Press, 2009. 367 p.

VAN VLACK, L. H. **Propriedades dos Materiais Cerâmicos**. São Paulo: Edgard Blucher, 1973. 318 p.

VANDERBILT, D.; COHEN, M. H. Monoclinic and triclinic phases in higher-order Devonshire theory. **Physical Review B**, New York, v. 63, n. 9, p. 094108, 2001.

VERÍSSIMO, Marta Isabel dos Santos. **Aplicações analíticas de sensores de massa baseados em diferentes substratos piezoelétricos**. 2003. 209 p. Tese (Doutorado) - Universidade de Aveiro, Portugal, 2003.

WARD, Azza Abbas. **State of the art: dielectric materials for advanced applications**. [s.l.]: Nrc, 2015. 70 p.

WATTANASARN, Hassakorn et al. Microstructure and ferroelectric properties under various temperatures of $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3-x\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ composite materials. **Journal Of Alloys And Compounds**, [s.l.], p.1-28, jul. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.246>.

XU, Yuhuan. **Ferroelectric Materials and Their Applications**. [S. L.]: Elsevier / North Holland, 1991. 391 p.

7. CAPÍTULO I

(Normas de acordo com a Revista IBRACON de Estruturas e Materiais-RIEM)

Desenvolvimento, caracterização e aplicação de material cerâmico piezoelétrico

Willer Mota Ferreira – Engenheiro Civil/ Mestrando em Engenharia Aplicada e Sustentabilidade - <https://orcid.org/0000-0003-3675-2733> – willermota@hotmail.com.^a

Idalci Cruvinel dos Reis – Professor Doutor em Ciências dos Materiais - <https://orcid.org/0000-0002-3098-3912>.^a

Bacus de Olivera Nahima - Professor Doutor em Ciências dos Materiais - <https://orcid.org/0000-0002-7292-7919>.^a

Jose de Los Santos Guerra – Professor Doutor em Física- <https://orcid.org/0000-0002-7906-4343>.^b

Atair Carvalho da Silva – Doutor em Ciência dos Materiais.^b

^aDepartamento de Tecnologia dos Materiais- DTE, Instituto Federal Goiano- Campus Rio Verde- IF Goiano, Rio Verde, GO, Brasil.

^bInstituto de Física- INFIS, Universidade Federal de Uberlândia- Campus Santa Mônica-UFU, Uberlândia, MG, Brasil.

Resumo: O presente estudo tem por objetivo desenvolver um material cerâmico piezoelétrico (baseado em Titanato Zirconato de Chumbo) que terá como finalidade um sensor e que ao trabalhar sua aplicação, com o auxílio de uma plataforma de prototipagem eletrônica (arduíno), o sensor possa gerar uma tensão elétrica em resposta a uma pressão mecânica, dando indícios que o sensor pode ser usado na detecção de falhas estruturais. O pó cerâmico foi preparado por meio de mistura de óxidos (PbO, ZrO₂ e TiO₂), respeitando a composição definida, sendo Pb(Zr_{0,55}Ti_{0,45})O₃. Os pós foram calcinados em 850°C por 2h e prensados em formato de pastilhas, que em seguida foram sinterizadas a 1150°C por 2h. Foram realizados ensaios de caracterização estruturais (DRX e Raman), microestruturais (MEV, EDS e WDS) e caracterização dielétrica, após o desenvolvimento e caracterização do material cerâmico, o mesmo foi aplicado/avaliado com o auxílio de um Arduino. Os resultados de DRX demonstraram a formação das fases do PZT desejadas, a espectroscopia Raman confirmou a fase romboédrica do material, apresentando seus modos característicos e nos parâmetros esperados. Na análise de MEV foi analisado a morfologia do material, também foi observado aumento significativo do tamanho médio dos grãos (4,68 µm- Pastilha sinterizada) quando comparado ao tamanho médio das partículas da amostra calcinada (1,57 µm). Com o EDS foi possível identificar os reagentes presentes em diferentes pontos do material, os dados de EDS foram aprimorados quantitativamente com o auxílio do ensaio de WDS, e a média da porcentagem de cada reagente identificado em diferentes pontos analisados na amostra (68,54% de PbO; 19,36% de ZrO₂ e 11,11% de TiO₂) apresenta valores próximos a

quantidade estabelecida no início do estudo. O ensaio de propriedades dielétricas demonstrou alta permissividade para o material e que de fato ele está na composição prevista (55/45), além de se confirmar um material em sua fase romboédrica, a comparação dos resultados foi realizada se baseando no diagrama de fases do PZT. A aplicação se deu com o auxílio do Arduino, em que uma força máxima e de valor conhecido (0,0670N) foi aplicada sobre o sensor, o Arduino captou os resultados emitidos pelo sensor em forma de potencial elétrico, e o valor máximo de pressão resultou em resposta de 5v. Diante destes resultados, o material aqui produzido apresenta potencial a ser usado como um sensor de vibração na detecção de possíveis falhas estruturais.

Palavras-chave: Piezoelectricidade, ferroelectricidade, PZT, sensor, dielétrico.

Abstract: This study aims to develop a piezoelectric ceramic material (based on lead zirconate titanate) that will have as its purpose a sensor and by working its application, with the help of an electronic prototyping platform (arduino), the sensor can generate an electrical voltage in response to mechanical pressure, giving indications that the sensor can be used in to detect structural failures. The ceramic powder was prepared by mixing oxides (PbO, ZrO₂ and TiO₂), respecting the defined composition, being Pb(Zr_{0,55}Ti_{0,45})O₃. The powders were calcined at 850°C for 2h and pressed in tablet form, which were then sintered at 1150°C for 2h. Structural (DRX and Raman), microstructural (SEM, EDS and WDS) and dielectric characterization tests were performed, after the development and characterization of the ceramic material then it was applied/assessed with the aid of an arduino. The DRX results demonstrated the formation of the desired PZT phases, Raman spectroscopy confirmed the rhomboid phase of the material, presenting its characteristic modes and the expected parameters. In SEM analysis the morphology of the material was analyzed, a significant increase in the average grain size (4.68 μm- Sintered wafer) was also observed when compared to the average particle size of the calcined sample (1.57 μm). With the EDS it was possible to identify the reagents present in different points of the material, the EDS data were quantitatively improved with the aid of the WDS assay, where the average percentage of each reagent identified in different points analyzed in the sample (68.54% of PbO; 19.36% of ZrO₂ and 11.11% of TiO₂) presents values close to the quantity established at the beginning of the study. The dielectric properties assay showed a high permissiveness for the material and in fact it is in the predicted composition (55/45), besides confirming a material in its rhomboid phase, the comparison of the results was made based on the PZT phase diagram. The application was made with the arduino help, where a maximum force and known value (0.0670N) was applied on the sensor, then the arduino captured the results emitted by the sensor in the form of electrical potential, where the maximum value of pressure resulted in a response of 5v. In view of these results, the material produced here presents a potential to be used as a vibration sensor to detect possible structural failures.

Keywords: Piezoelectric, ferroelectric, PZT, sensor, dielectric.

8. INTRODUÇÃO

A vigilância da saúde de estruturas de concreto alcançou grande importância nos últimos anos. Devido as dimensões e complexidades das obras civis existe a necessidade de uma inspeção sistemática, que muitas vezes demandam técnicas automatizadas. A vida útil é uma medida temporal da durabilidade de um edifício ou de suas partes e o tempo previsto para a duração de determinado produto. Para a estrutura, a NBR 15.575-1 prevê uma vida útil igual ou superior a 50 anos, período que implica em uma vistoria cautelosa e periódica [1].

Catástrofes estruturais podem ser evitadas a partir de um monitoramento contínuo e eficaz. No Brasil, como forma de minimizar o risco de uma barragem, são executadas inspeções periódicas objetivadas na identificação de anomalias no barramento e suas estruturas auxiliares. Com base em inspeções é realizada a avaliação de risco da barragem, de modo a ser o principal instrumento para a prevenção de possíveis acidentes [2].

Recentemente, grandes tragédias ocorreram no país, o rompimento da barragem de Mariana ocorrido em 5 novembro de 2015 no subdistrito de Bento Rodrigues, município brasileiro de Mariana em Minas Gerais foi o maior desastre ambiental na história do Brasil provocado por vazamento de minério, a conclusão do estudo demonstra que existem alguns motivos causadores do rompimento, como por exemplo: erro na análise de risco e negligência na manutenção e monitoramento da barragem [3].

Outro caso mais recente foi rompimento da barragem de Brumadinho que ocorreu em 25 de janeiro de 2019 e estava localizada no ribeirão Ferro-Carvão, na região de Córrego do Feijão, no município brasileiro de Brumadinho, a 65 km de Belo Horizonte, também em Minas Gerais, cujo rompimento resultou em desastre de grandes proporções, considerado como desastre industrial, humanitário e ambiental e é relatado como o maior acidente de trabalho do Brasil, novamente é demonstrado o quão necessário é o desenvolvimento de sistemas integrados de redução de risco com manutenção e monitoramento eficaz.

Algumas técnicas de monitoramento vêm sendo relatadas na literatura, tendo como enfoque sensores com base na resposta de vibração de baixa frequência sobre as estruturas. Devido sua vantagem de baixo custo, leveza, alta largura de banda, disponibilidade de tamanhos e formas, os sensores cerâmicos piezoelétricos são muitas

vezes, utilizados para induzir e detectar ondas de tensão para avaliação não destrutiva de estruturas de concreto.

Diversos tipos de processamento foram e estão sendo propostos para se obter óxidos com estrutura perovskita, dando maior importância àqueles que têm chumbo em sua composição, que demonstram propriedades ferroelétricas, ópticas e magnéticas com faixa superior a outros tipos de materiais.

Os materiais ferroelétricos apresentam dois fenômenos englobados em suas propriedades, a piezoeletricidade e a piroeletricidade. A piezoeletricidade se refere ao efeito de uma polarização elétrica induzida no material quando se aplica uma força ou pressão mecânica. Já a propriedade piroelétrica ocorre quando há mudança de polarização espontânea pela variação de temperatura. Os materiais ferroelétricos possuem estas duas propriedades e ainda apresentam propriedades dielétricas e eletro-ópticas relacionada à mudança do índice de refração sob influência de um campo elétrico aplicado [4].

Neste contexto, por suas excelentes propriedades ferroelétricas, piroelétricas e piezoeletricas, as cerâmicas à base de Titanato Zirconato de Chumbo (PZT) encontram diversas aplicações importantes na área dos materiais inteligente, como por exemplo, sensores e atuadores [5].

Com isso, estudos relacionados a compósitos de materiais utilizando PZT também são explorados, um estudo demonstrou a influência nas propriedades estruturais, microestruturais e elétricas de um compósito de Titanato Zirconato de Chumbo modificado com lantânio (PLZT), utilizando o lantânio como material dopante por auxiliar na melhora das propriedades dielétricas que modificam positivamente a rede cristalina do sistema ferroelétrico [6].

Outra pesquisa intensificou os estudos relacionados ao compósito de Titanato zirconato de chumbo dopado com cobalto e cálcio (PZT-CCO) e trabalhou no intuito de desenvolver as propriedades elétricas que sejam adequadas para o uso em equipamentos eletrônicos [7].

Em relação aos métodos de aplicação do sensor à base de PZT, pode-se dizer que são empregados por diferentes formas, como: fixação do sensor em diferentes pontos da estrutura com auxílio de uma cola epóxi, em que o objetivo é a análise das forças mecânicas de uma estrutura carregada [8], aplicação do sensor PZT em formato tubular incorporando-o em laje de concreto armado convencional visando a identificação de possíveis danos [9], ou até mesmo incorporação de sensores de PLZT em viga de concreto armado a fim de analisar a tensão de cisalhamento [10]

Diante da contextualização exposta, o presente trabalho visa o estudo de um material cerâmico piezoelétrico (baseado em PZT), a fim de se verificar a capacidade do material em ser usado como sensor em detecção de falhas estruturais. Sendo assim, a pesquisa pretende responder ao seguinte questionamento: *O Titanato Zirconato de Chumbo (PZT), dentro da estequiometria adotada ($Pb(Zr_{0,55}Ti_{0,45})O_3$), apresenta potencialidade em seu uso como sensor de detecção de falhas estruturais?*

O estudo tem por objetivo geral, desenvolver um material cerâmico piezoelétrico (baseado em Titanato Zirconato de Chumbo) que terá como finalidade um sensor e que ao trabalhar sua aplicação, com o auxílio de uma plataforma de prototipagem eletrônica (Arduino), o sensor possa gerar uma tensão elétrica em resposta a uma pressão mecânica, dando indícios que o sensor pode ser usado na detecção de falhas estruturais.

Como objetivos específicos o trabalho busca: preparar o material cerâmico piezoelétrico (PZT), com o auxílio inicial da mistura de óxidos e tratamentos térmicos; Investigar as propriedades do material por meio de ensaios de caracterização, que irão indicar se o material apresenta propriedades mínimas para ser usado como sensor na detecção de falhas estruturais; Avaliar a capacidade do sensor de quantificar os esforços exercidos sobre ele, tendo como auxílio uma plataforma de prototipagem eletrônica (Arduino).

9. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico, será abordada a fase experimental desta pesquisa, apresentando os materiais e equipamentos adotados durante o projeto. É discutido também os procedimentos metodológicos utilizados para obtenção do material final (sensor piezoelétrico).

9.1. Materiais

O material principal do estudo foi o PZT, e os reagentes analíticos precursores utilizados foram: óxido de chumbo (VETEC- 99% de Pureza), óxido de titânio (VETEC- 98% de Pureza) e óxido de zircônio (ALDRICH- 99% de Pureza).

A fim de melhor homogeneização dos óxidos se utilizou o moinho de bolas, e os pós foram imergidos em álcool isopropílico e suas partículas dos foram quebradas com o auxílio de esferas de alumina (8mm), em seguida o material foi transferido para uma

estufa de secagem (FANEM, modelo 311CG). Para tratamento térmico (Calcinação e Sinterização) utilizou-se o forno mufla (Fornitec- F2 - DM/T Trifásico).

Os óxidos foram prensados com o auxílio da prensa uniaxial de bancada (Bonvenau- 4 Ton), regularizados com lixa d'água n° 600 e pó de alumina (9 μm), higienizados com acetona em cuba de ultrassom (Cristófoli- 50/60 Hz), por fim, as pastilhas cerâmicas foram revestidas com tinta prata condutiva (eletrodo).

Para a caracterização dos materiais foi necessário realizar o ensaio de DRX, Raman, MEV, ESD/WDS, caracterização dielétrica e ferroelétrica. As amostras submetidas a DRX foram analisadas no difratômetro da marca SHIMADZU modelo DRX-6000, as de MEV utilizaram o detector de Raios-X Oxford Instruments X-MaxN acoplado ao microscópio com tensão de aceleração de elétrons de 15 kV.

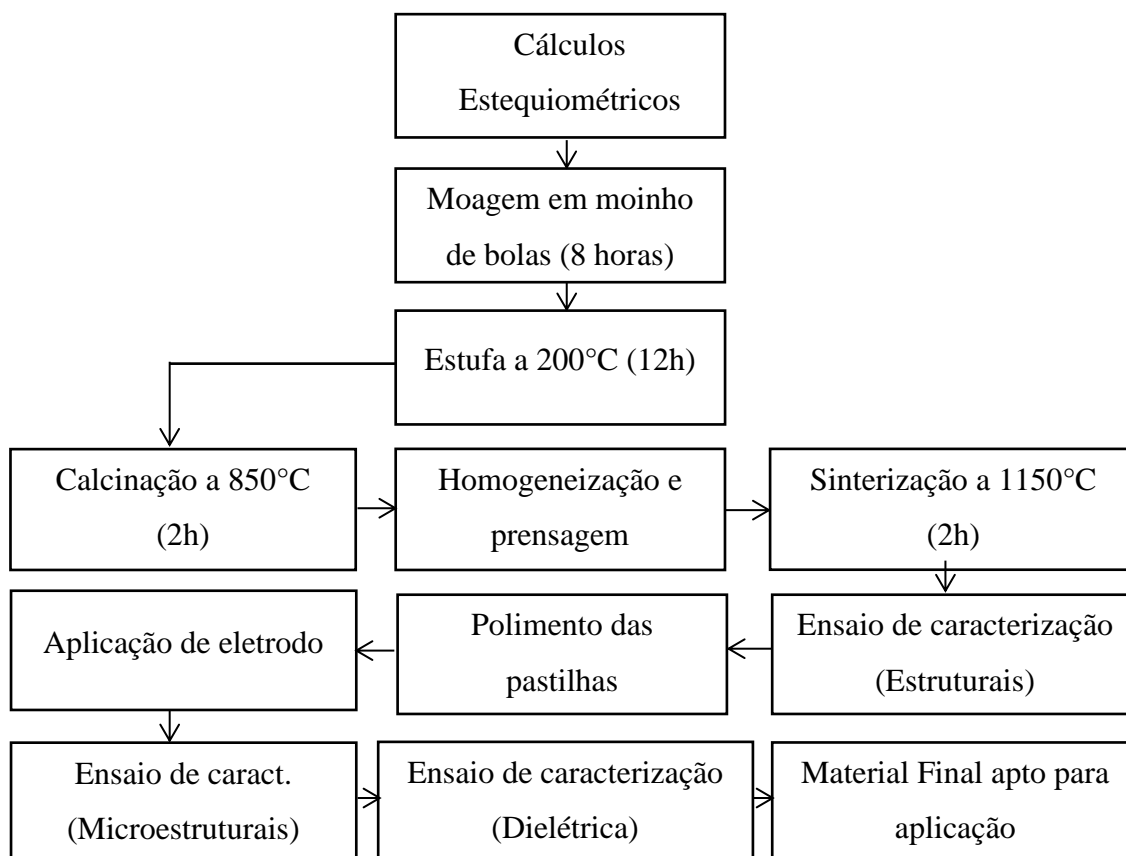
As análises por EDS foram realizadas com um detector de Raios-X Oxford Instruments X-MaxN acoplado ao microscópio com tensão de aceleração de elétrons de 15 kV.

A espectrometria por dispersão de comprimento de onda (WDS) foi realizada em uma microsonda eletrônica JEOL JXA-8230, com cinco detectores WDS com os cristais LDE1, LDE2, TAP, PET/L-H e LIF-L/H. As medições dielétricas foram realizadas usando uma ponte LCR HIOKI 3532-50 HITESTER.

Além disso, o uso de programas computacionais foi essencial para o projeto, tais como: Match! 3, X'Pert HighScore, OriginPro, ImageJ, AutoCAD e Plataforma Arduino.

9.2. Métodos

Nesta seção, são apresentados todos os procedimentos experimentais para a preparação da pastilha de $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT), até a técnica utilizada para aplicação do sensor desenvolvido. O processo utilizado para a preparação da cerâmica de PZT está apresentado detalhadamente no fluxograma a seguir, Figura 1.

Figura 1. Fluxograma de preparação da cerâmica de PZT.

Para o desenvolvimento do sensor, foi produzida a cerâmica de PZT por meio do processo convencional de reação de estado sólido, mais conhecido como mistura de óxidos. A Reação de estado sólido é caracterizada pelo aquecimento de reagentes sólidos, permanecendo sólidos e ocorrendo mudança na dimensão, densidade e forma das partículas [11].

Rahaman [12] diz que, o processo de desenvolvimento do material por reação de estado sólido, é dividido em três etapas: inicial (mistura), intermediária (calcinação) e final (sinterização).

Foi definida uma composição prévia do material (55/45), e essa composição está presente no limite morfotrópico de fase, coexistindo duas fases ferroelétricas. Foi necessário realizar o cálculo estequiométrico do material para definir a quantidade exata de cada reagente utilizado. Segundo o diagrama de fase do PZT [13, 14], a composição definida deve se apresentar sua fase na região romboédrica.

Para a obtenção da quantidade de massa de cada óxido, foi preciso primeiramente calcular a massa de um mol do produto a partir da massa atômica e do número de átomos existentes de cada reagente. Em seguida, calcular a massa de cada

reagente (Tabela I) levando em consideração a estequiometria adotada, sendo, $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,55}\text{Ti}_{0,45})\text{O}_3$, segundo estudo, essa composição apresenta propriedade piezoelétricas ótimas [15].

Tabela I: Cálculo da massa molar dos elementos.

Elemento	Massa molar (g/mol)	Número de átomos	Massa molar (g/mol)
O	15,9994	3	47,9982
Pb	207,21	1	207,21
Zr	91,224	0,55	50,1732
Ti	47,867	0,45	21,54015
TOTAL			326,92155

Dois fatores distintos, para se determinar a massa necessária de cada reagente, foram levados em conta, sendo: a taxa de pureza de cada reagente e a volatilização do chumbo, por isso, foi considerado acrescentar a taxa de 3% para o PbO , seguindo o estudo realizado por Lima [16]

A partir da massa molar de cada metal, foi calculado a quantidade de cada óxido a ser utilizado para a obtenção final do PZT. Na Tabela 3, está exemplificado a quantidade necessária de material para a produção de 5g do material PZT.

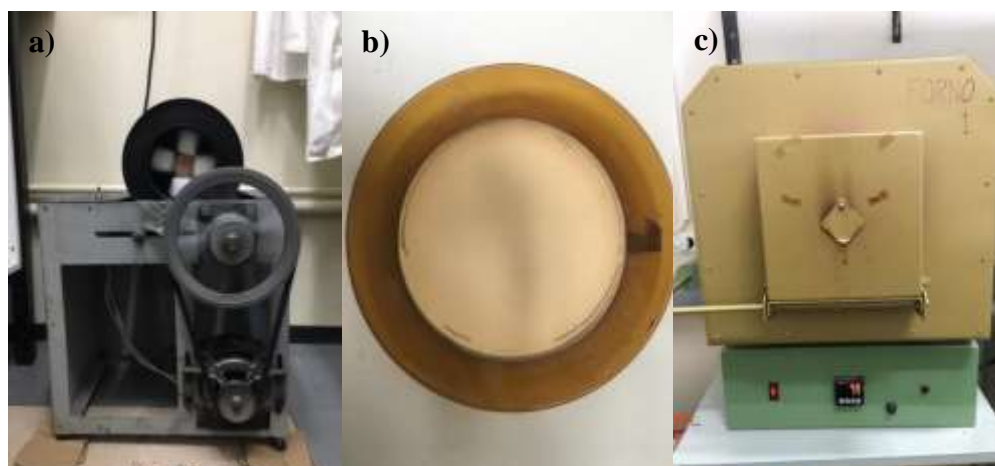
Tabela II: Cálculo da quantidade de massa dos reagentes.

Reagente	Pureza (%)	Massa necessária (g)	Massa com correção de pureza (g)
PbO	99	3,4138	3,5517
ZrO_2	99	1,0369	1,0470
TiO_2	98	0,5499	0,5609

Ao finalizar o cálculo estequiométrico dos óxidos, foi realizado a moagem com o auxílio do moinho de bolas (Fig. 2a). Os pós foram colocados em um recipiente de polipropileno (próprio para sua mistura e que não contamine o material). Esferas de alumina (20g para cada 1g material) foram adicionadas aos pós e em meio a álcool isopropílico. O recipiente contendo a amostra foi levado ao moinho de bolas durante o período de 8 horas, a homogeneização se deu pelo atrito das esferas e dos pós.

Após o período de mistura, a amostra foi levada à estufa, a uma temperatura de 110°C por 12 horas para a eliminação do álcool, obtendo então, um pó seco e homogeneizado (Fig. 2b). Os pós foram submetidos ao primeiro tratamento térmico (calcinação) em um forno do tipo mufla (Fig. 2c) a temperatura de 850°C por 2 horas [13].

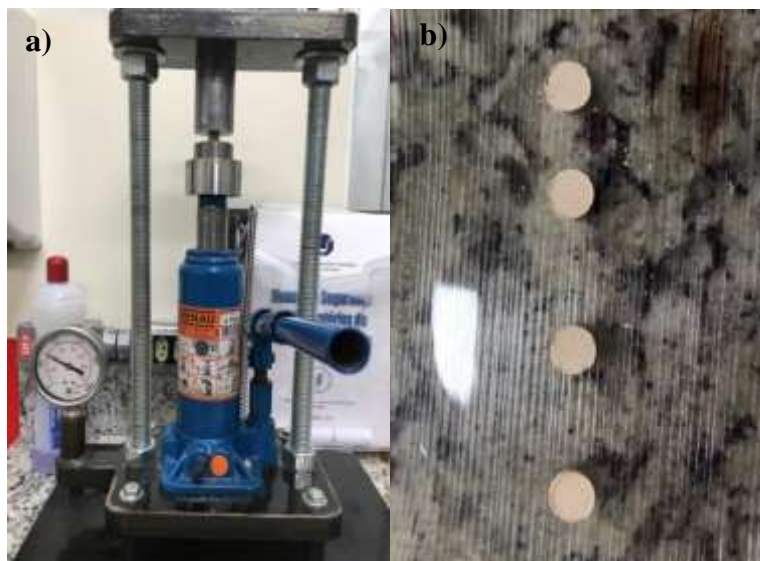
Figura 2: Equipamentos e amostra: a) Moinho de bolas no processo de homogeneização do material; b) pó de PZT seco e aglomerado; c) Forno do tipo mufla utilizado nos ensaios.



Os pós calcinados foram novamente homogeneizados para quebrar qualquer possível aglomeração gerada no processo de calcinação. A cerca de 0,800g do material calcinado foi prensado com o auxílio de uma prensa hidráulica (Fig. 3a) em forma de pastilha com aproximadamente 2 mm de espessura e 10 mm de diâmetro a pressão de 200kgf/cm² por 5 minutos, em seguida, as pastilhas foram submetidas ao processo de sinterização (Fig. 3b).

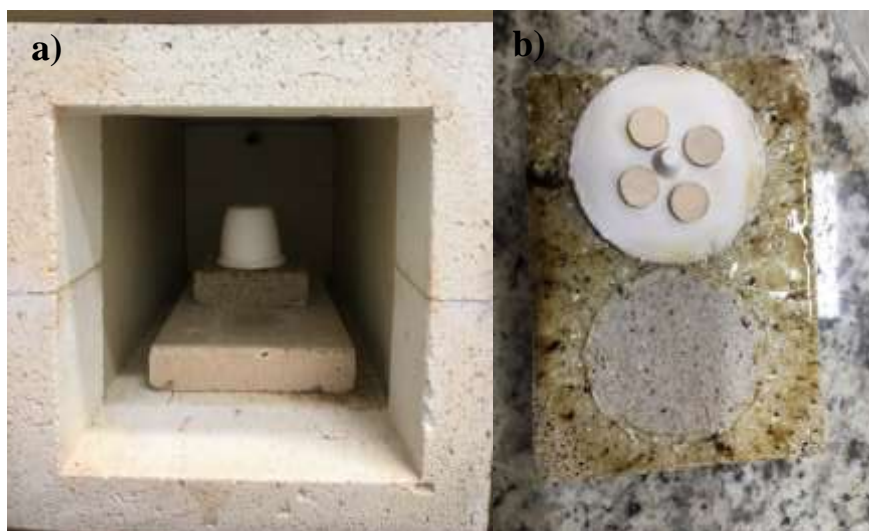
O processo de sinterização busca obter material compactado de modo a formar um sólido mecanicamente estável, denso e homogêneo [17], ou seja, nessa etapa deve ocorrer a formação dos grãos com redução da porosidade e amostras com alto grau de densificação [18].

Figura 3: Equipamento e amostras: a) Prensa hidráulica (4 ton.); b) Materiais prensados em formato de pastilhas.



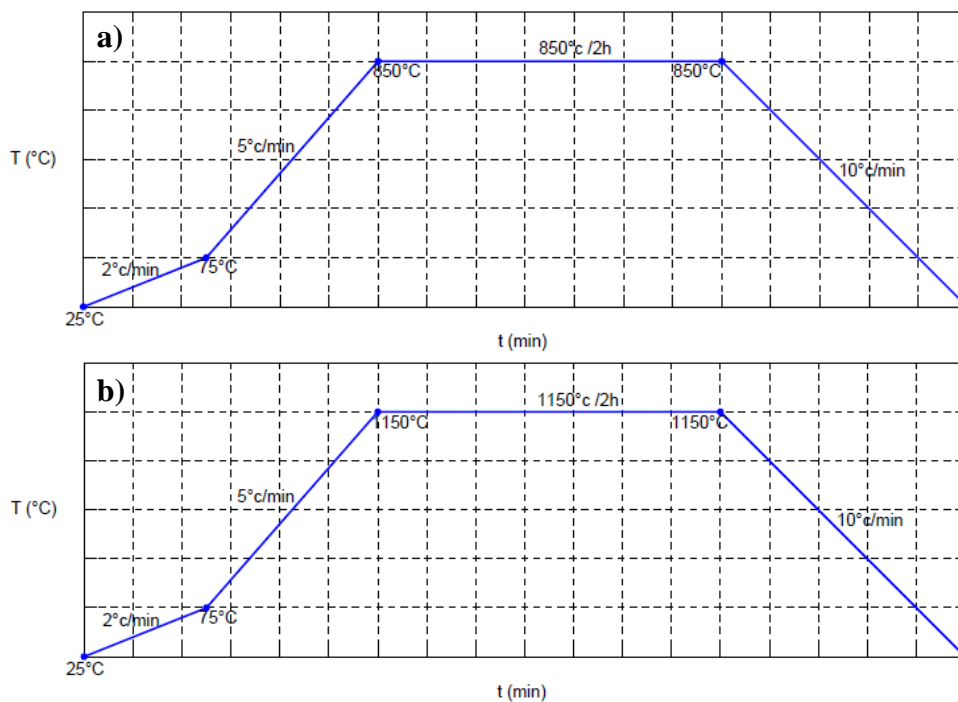
As pastilhas foram sinterizadas em cadinho de alumina (Fig. 4a), a fim de se ter um controle de temperatura nesse processo, e evitar prejuízos a amostra, o cadinho foi selado com alumina [18], pode-se observar o pó envolto na base do cadinho (Fig. 4b).

Figura 4: Sinterização das amostras: a) Amostras no cadinho de alumina no início do processo de sinterização; b) Amostras sinterizadas



A rampa de aquecimento para a mostra calcinada é apresentada na Figura 5a. Já, a Figura 5b representa a rampa de aquecimento da pastilha sinterizada, em que foi empregado um tratamento térmico de 1150°C por 2h [19].

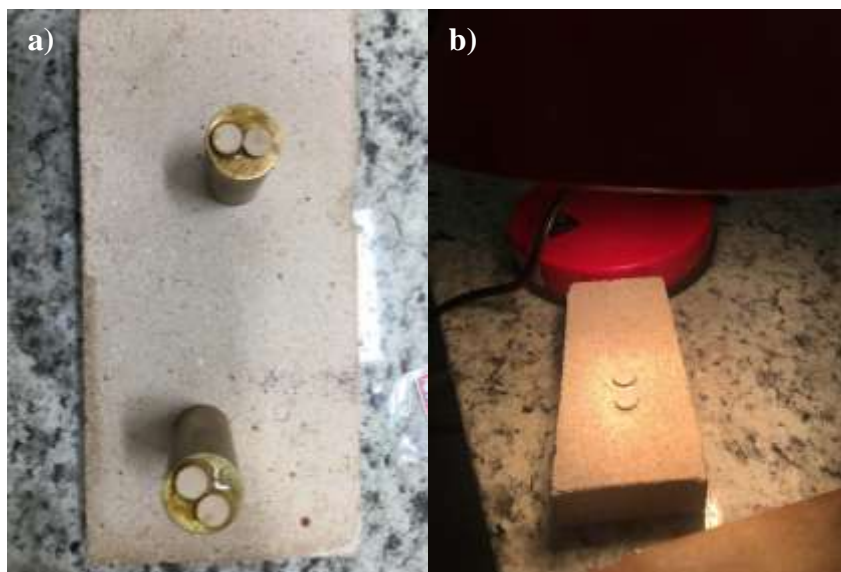
Figura 5: Rampas de aquecimentos adotadas: a) Rampa adotada para a amostra calcinada, b) Rampa adotada para a amostra sinterizada.



Após sinterizadas, as superfícies das amostras foram regularizadas em pó de alumina (9 μm), este procedimento também garante melhores condições superficiais para colocação de eletrodos (Fig. 6a). As amostras foram limpas com acetona em cuba de ultrassom, aplicando-se manualmente, em seguida, tinta de prata nas duas faces (Fig. 6b).

Para evaporação do solvente e melhor fixação do eletrodo na amostra, foi feita a secagem e cura do material em forno mufla a uma temperatura de 500°C por 10 minutos (temperatura empregada por meios de métodos experimentais), produzindo assim o material final, que foi liberado para os ensaios de caracterização.

Figura 6: Amostras em processo de finalização: a) Amostras lixadas; b) Aplicação de tinta prata condutiva.



Pequenas amostras foram retiradas (no processo de calcinação e sinterização) para se fazer a caracterização por DRX, e assim analisar a formação das fases desejadas (PZT) além de se verificar possíveis impurezas e fases secundárias. A estrutura cristalina foi analisada e comparada com perfis de difração de estudos já publicados com os mesmos valores estequiométricos adotados.

Amostra também passou pela caracterização de espectroscopia Raman, que é um método útil para estudar mudanças e evoluções microestruturais no material submetido aos diferentes tratamentos térmicos [18].

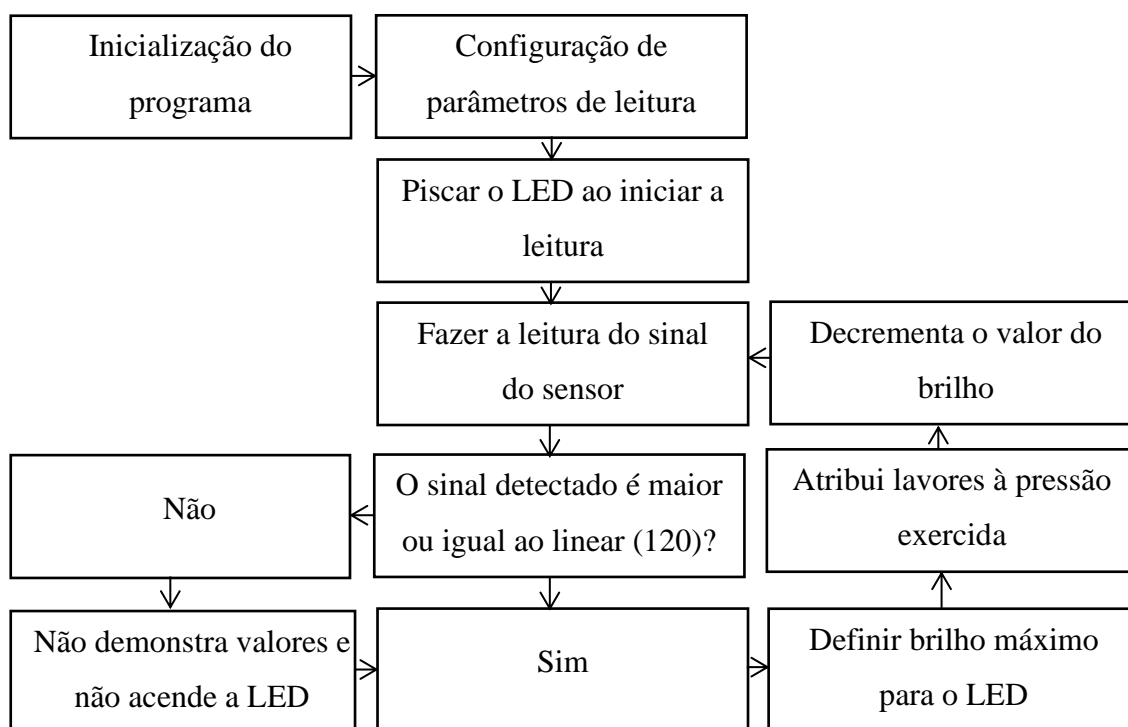
Foram realizadas também as caracterizações de MEV, e foi avaliada a estrutura superficial da amostra. O ensaio de EDS permitiu determinar, de forma quantitativa a composição química da amostra, para auxiliar de forma quantitativa foi realizado o ensaio de WDS, que foi avaliado a composição do material em diferentes pontos.

As pastilhas foram caracterizadas eletricamente por meio da análise de impedâncias (que consiste em medir as propriedades dielétricas de um meio como função da frequência, o método se baseia na interação de um campo externo com o momento dipolar elétrico da amostra). Como as propriedades elétricas são funções do volume e/ou dimensão da amostra, foi aferido as medidas de diâmetro e espessura das amostras rigorosamente (Tabela III).

Tabela III- Dimensões das amostras.

Amostra	Diâmetro (mm)	Espessura (mm)	Ab (mm ²)
1	9,24	1,39	67,05
2	9,27	140	67,49
3	8,25	1,27	67,20
4	9,02	1,55	63,90

Com o material cerâmico finalizado, foi dado início a segunda parte do estudo, a aplicação. Essa parte consistiu na captação dos dados fornecidos pelo material piezoelétrico por meio do Arduino Uno R3, que tem como função ler o sinal de corrente elétrica proveniente do sensor. O fluxograma de todo o processo envolvendo o Arduino é apresentado na Figura 7.

Figura 7: Fluxograma do processo de leitura pelo Arduino.

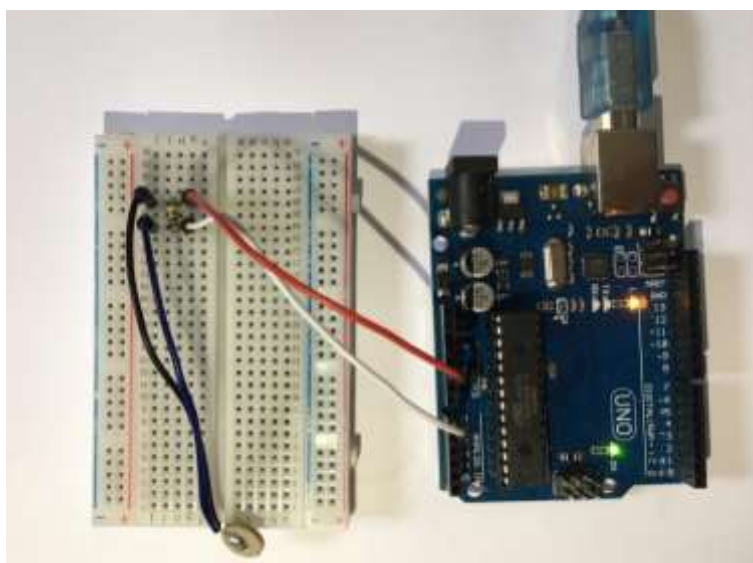
O disco piezo pode produzir uma tensão superior a suportada pela entrada do Arduino, portanto foi usado um resistor $1M\Omega$ em paralelo com o sensor, para reduzir os picos de tensão para níveis mais seguros para as entradas do Arduino.

Foi realizado, em cada uma das faces, a solda entre a pastilha cerâmica (a qual foi aplicada anteriormente o eletrodo) e o jumper (nome dado ao condutor utilizado para conectar dois pontos de um circuito eletrônico), essa ligação foi adotada para auxiliar na leitura dos valores emitidos da pastilha por meio da aplicação de forças mecânicas.

Inicialmente, para se determinar a potencialidade do sensor em apresentar picos de tensão sobre forças mecânicas, foi desenvolvido o código numa linguagem C++, e que ao ser traduzida, após a compilação, foi gerado um código reconhecido pelo Arduino. Os valores de tensão são expressos em um monitor serial, e os picos de voltagem alcançam valores de até 5V.

O esquemático de montagem para essa análise inicial está apresentado na Figura 8, essa parte do estudo ajudou a entender a potencialidade do sensor antes de ser aplicado ao código principal.

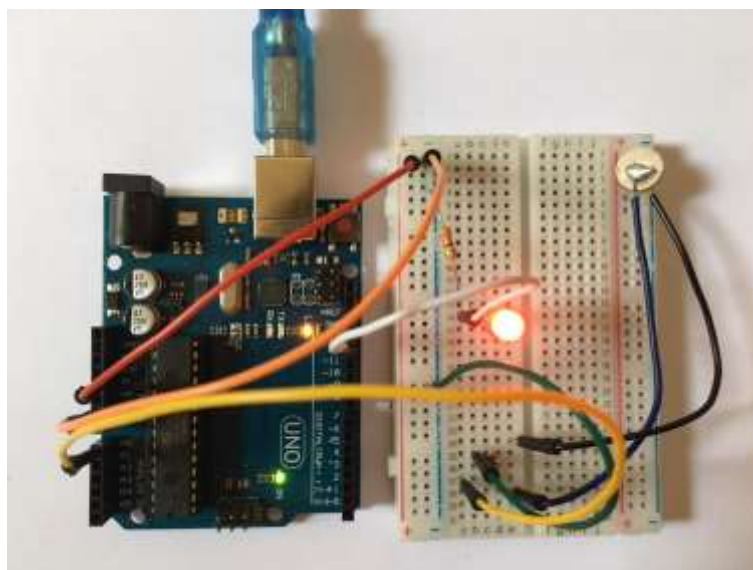
Figura 8: Esquemático de montagem para aferição dos picos de voltagem.



Já o esquemático de ligação da cerâmica ao Arduino é demonstrado na Figura 9, e esse esquemático foi o efetivamente adotado para captar os valores emitidos pelo sensor. O sensor foi conectado à entrada analógica com potência de leitura de 5v, ao sofrer o impacto mecânico o sensor envia sinais ao Arduino que lê essa movimentação e aciona o LED, que está conectado a entrada digital.

Para ser impresso os valores lidos pelo sensor, um material de carga conhecida (0,0035kg) foi lançado em queda livre a altura de 0,05m. O valor de impacto entre o material lançado e o sensor foi calculado gerando um valor fixo de 0,0067N, como não se conhece a real resistência do sensor foi optado por esse método de teste a fim de preservar o material.

Figura 9: Esquemático de montagem Arduino-Sensor.



O Arduino faz a leitura do valor presente em um pino configurado como entrada analógica (pino 5, no caso). Internamente, o Arduino possui um conversor analógico-digital (é um dispositivo eletrônico capaz de gerar uma representação digital a partir de grandeza analógica, normalmente um sinal representado por um nível de tensão ou intensidade de corrente elétrica.) de 10 bits, dessa forma, o valor retornado por esta função estará na faixa de 0 a 1023 conforme o valor presente no pino.

Sendo assim, esse valor de máximo de leitura do Arduino (1023) foi convertido para o valor da força de impacto entre o sensor e material lançado, portanto, foi realizado as conversões seguindo os valores impressos no monitor serial.

10. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esse tópico está subdividido da seguinte forma: propriedades estruturais (caracterização por difração de Raios-x e espectroscopia Raman), propriedades microestruturais (Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia por Dispersão de Energia e Espectrometria por dispersão de comprimento de onda (WDS)) e propriedades dielétricas.

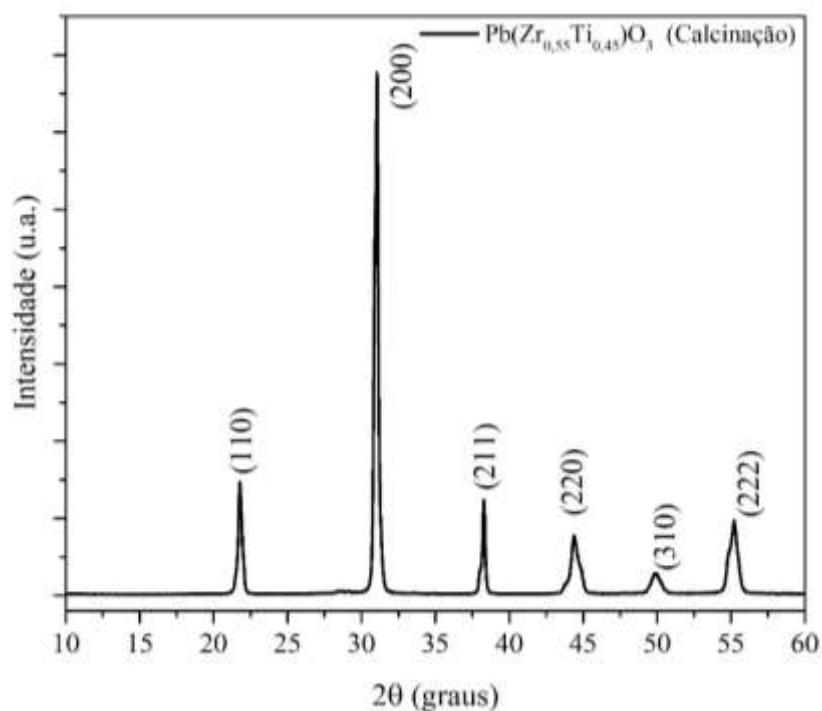
10.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Inicialmente, estudos de preparação e caracterização dos pós precursores na composição de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,55}\text{Ti}_{0,45})\text{O}_3$ foi realizado. Os detalhes da preparação dos pós precursores foram descritos na seção 9.2.

As medidas de difração de Raios-X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Bruker D8 Discover. Utilizou-se radiação monocromática de um tubo com anodo de cobre acoplado a um monocromador Johansson para $K\alpha_1$ operando em 40kV e 40mA, configuração Bragg-Brentano θ - 2θ , detector unidimensional Lynxeye®, intervalo de 2θ de 10° a 60° , com passo de $0,01^\circ$. As amostras foram mantidas em rotação de 15 rpm durante a medida.

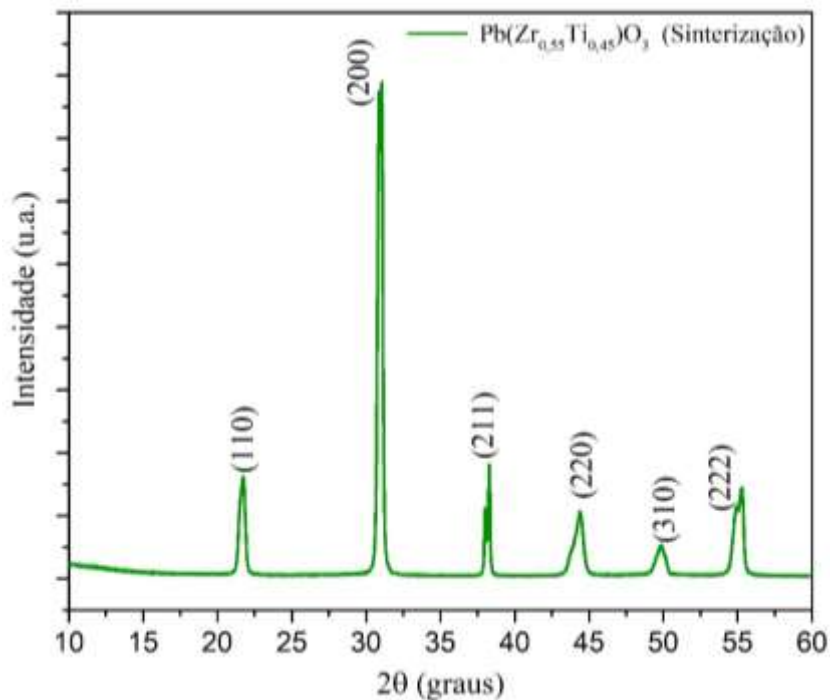
O resultado de difração de Raios-X da composição estudada do pó de PZT, preparados com excesso de 3 mol% de PbO e calcinados a 850°C por 2 horas, é apresentado na Figura 10. Conforme o difratograma, a composição 55/45 é correspondente a fase romboédrica [13,14]. Não foi observado a presença de fases secundárias (PT, PZ ou ZT) ou segregação de fases (PbO e ZrO_2 livres) [20].

Figura 10: Difratograma pó de PZT calcinado.



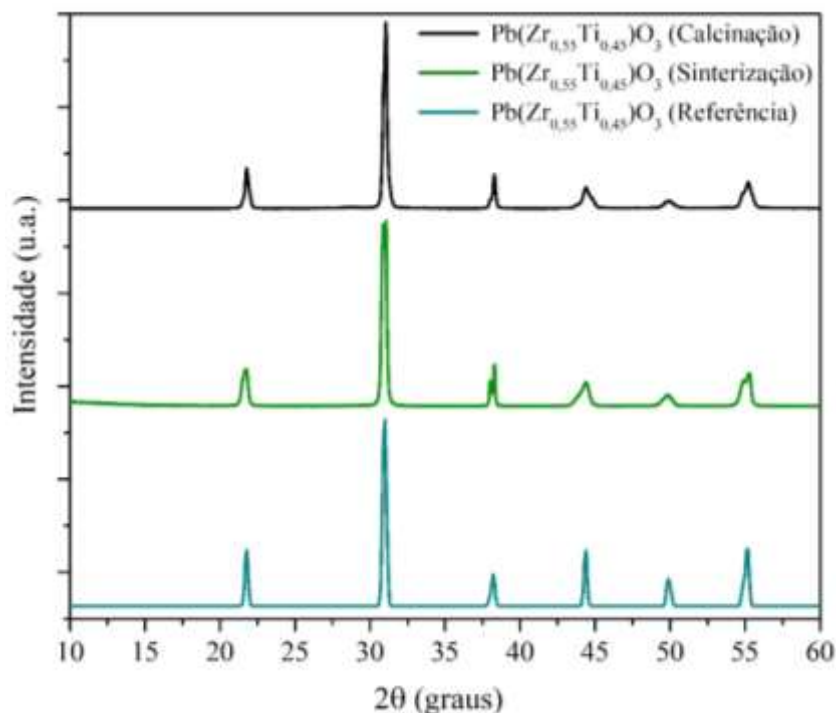
Seguindo os mesmos padrões de análise já relatados, a Figura 11 apresenta o DRX da pastilha sinterizada a 1150°C por 2 horas.

Figura 11: Difratoograma pastilha de PZT sinterizada.



Já, a Figura 12 traz a comparação entre a amostra calcinada, a sinterizada e carta referência n° 230134 obtida por meio do banco de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) com a mesma estequiometria adotada neste estudo.

Figura 12: Comparação entre as amostras (calcinação e sinterizada) e a carta de referência.



Foi realizado o cálculo dos tamanhos cristalitos das amostras por meio da equação de Scherrer, sendo:

$$\beta = \frac{K \cdot D}{\lambda \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

Em que o β é a largura a meia altura do pico de difração, D é o tamanho do cristalito na direção perpendicular aos planos da rede, θ é o ângulo de Bragg para a reflexão em destaque e k é fator numérico frequentemente tratado como sendo fator de forma dos cristalitos que compõem a amostra. Na ausência de mais detalhes sobre o cristalito, $k = 0.9$ é uma boa aproximação [21, 22].

Os dados do tamanho do cristalito foram definidos seguindo o pico de maior intensidade ($2\theta = 30,867$), os dados então expressos na Tabela IV.

Tabela IV: Tamanho médio dos cristalitos das amostras.

Composição	Tratamento térmico	Tamanho médio do cristalito (μm)
$\text{Pb}(\text{Zr}_{0,55}\text{Ti}_{0,45})\text{O}_3$	Calcinação	50,6
$\text{Pb}(\text{Zr}_{0,55}\text{Ti}_{0,45})\text{O}_3$	Sinterização	54,4

Como observado, o tamanho médio do cristalino aumenta conforme o material passa por um novo tratamento térmico (sinterização).

10.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Raman é uma técnica não destrutiva utilizada para adquirir informações estruturais como arranjo atômico e ordenação cristalina de um material a curta e média distância [23].

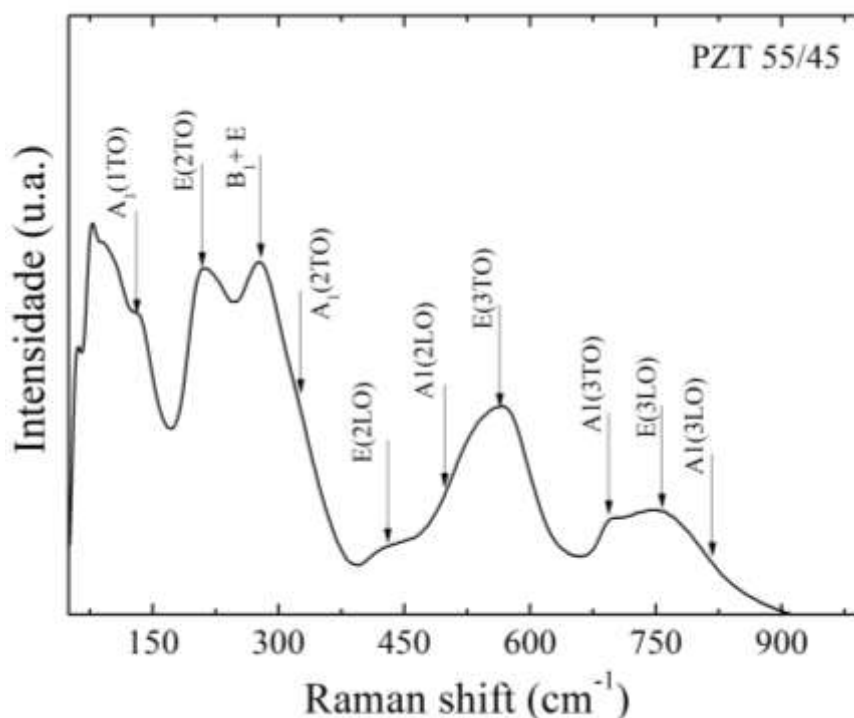
A técnica ofereceu um estudo complementar ao material cerâmico (PZT), o estudo por espectroscopia Raman é um método útil para estudar mudanças ou evoluções microestruturais em materiais submetidos a diferentes tratamentos térmicos. Os espectros Raman dos materiais analisados neste trabalho exibem picos característicos na região entre 100 a 1000 cm^{-1} .

Espectro apresentado na Figura 13 é característico para PZT puro em temperatura ambiente sem quaisquer modos extras além daqueles atribuído à fase PZT. Os modos Raman são atribuídos no topo da figura [24].

Uma modificação visível, que demonstra a transição de fase, é a divisão do pico em aproximadamente 250 cm^{-1} que é amplo, mas quase único quando o material apresenta zircônio em maior quantidade, para a estequiometria adotada podem ser identificados dois picos, localizado em 210 e 278 cm^{-1} .

Outro fator interessante que diferencia os espectros romboédrico e tetragonal podem ser observadas na região chamada de anti-Stokes, em que o pico mais intenso localizado em 210 cm^{-1} é identificável apenas para estrutura romboédrica, enquanto para estrutura tetragonal apenas uma banda larga é observada nesta mesma região [25].

Figura 13: Os modos vibracionais Raman para o PZT.



A análise realizada entra em concordância com o DRX realizado na amostra. Os modos vibracionais Raman para o PZT são, $A_1(1TO)$, $E(2TO)$, B_1+E , $A_1(2TO)$, $E(2LO)$, $A_1(2LO)$, $E(3TO)$, $A_1(3TO)$, $E(3LO)$ e $A_1(3LO)$ [16, 25, 26], que correspondem neste estudo, aos valores de 130, 209, 282, 327, 431, 499, 564, 693, 758 e 820 cm^{-1} , respectivamente.

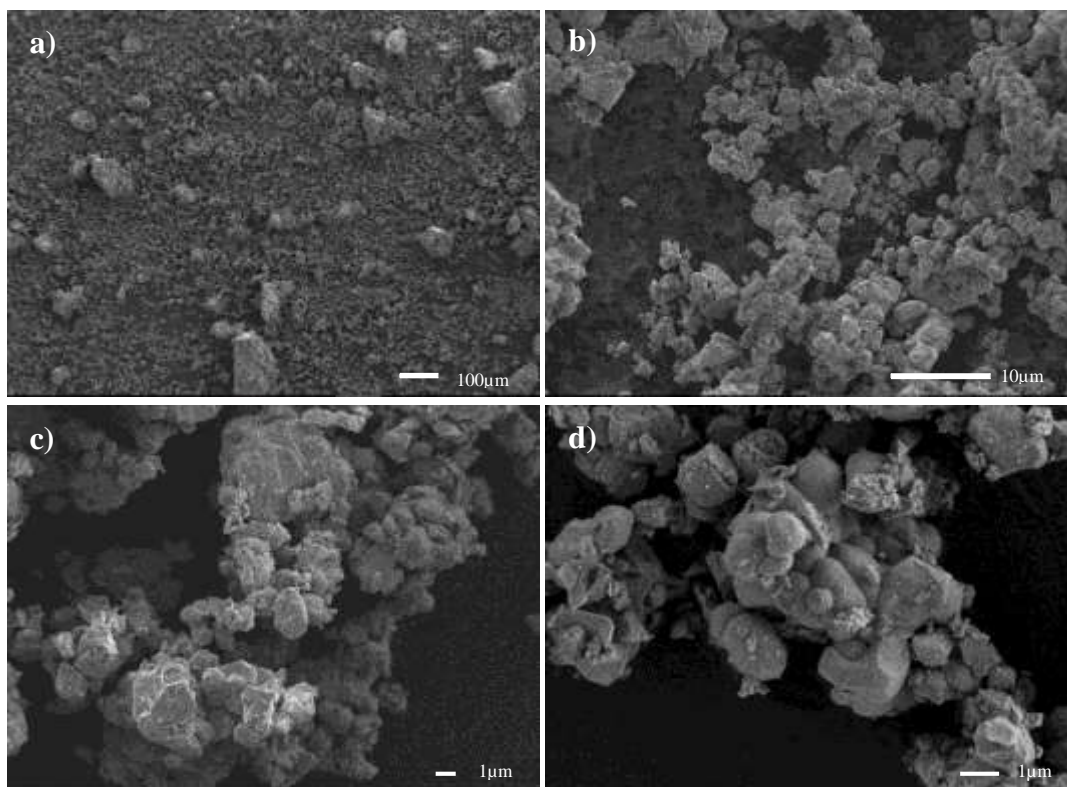
10.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As imagens obtidas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras de PZT foram utilizadas para investigar a morfologia e o tamanho médio dos grãos. As amostras foram fixadas sobre fita adesiva de carbono e recobertas com material condutor (carbono) em uma evaporadora a vácuo JEOL-JEE-420. As imagens foram obtidas com um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) JEOL JSM-7100F. As medidas de MEV foram realizadas para oito ampliações diferentes: 100, 500, 1.000, 2.500, 5.000, 10.000, 15.000 e 20.000 vezes.

A análise morfológica visa reunir o estudo de tamanho, formato e textura da microestrutura das partículas [27,28]. A formação dos grãos é dependente da forma e tempo de sinterização da cerâmica. Por isso, foi definido neste estudo, para efeito de comparação, que o pó calcinado e a pastilha sinterizada deveriam passar pelo processo de Microscopia Eletrônica de Varredura, para se avaliar a evolução do material.

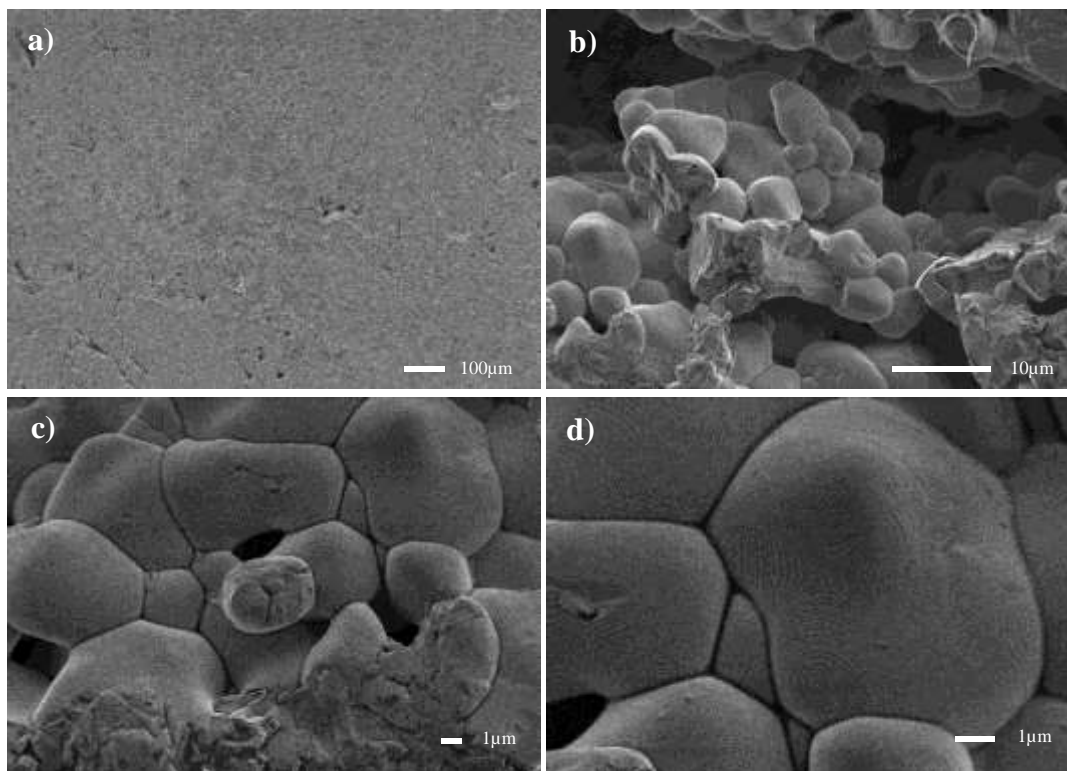
A Imagem 14 apresenta a comparação entre diferentes ampliações no pó de PZT calcinado à 850°C/ 2h.

Figura 14: MEV da amostra calcinada. a) ampliada em 100x, b) ampliada em 2500x, c) ampliada em 5000x e d) ampliada em 10000x.



Já, a Imagem 15 apresenta a comparação entre diferentes ampliações na pastilha sinterizada a 1150°C/ 2h.

Figura 15: MEV da amostra sinterizada. a) ampliada em 100x, b) ampliada em 2500x, c) ampliada em 5000x e d) ampliada em 10000x.



Em relação ao tamanho das partículas (para o material calcinado) e tamanho dos grãos (para o material sinterização), foi realizado o cálculo, com o auxílio do programa ImageJ, tanto na amostra calcinada quanto na amostra sinterizada, foram utilizados como base a aproximação de 2500 vezes, para efeito médio real, foram contadas 100 medidas distribuídas na imagem. A Figura 16 demonstra o material analisado e a Tabela V apresenta dos dados coletados das contagens realizadas na amostra calcinada.

Figura 16: MEV da amostra calcinada, com ampliação de 2500x.

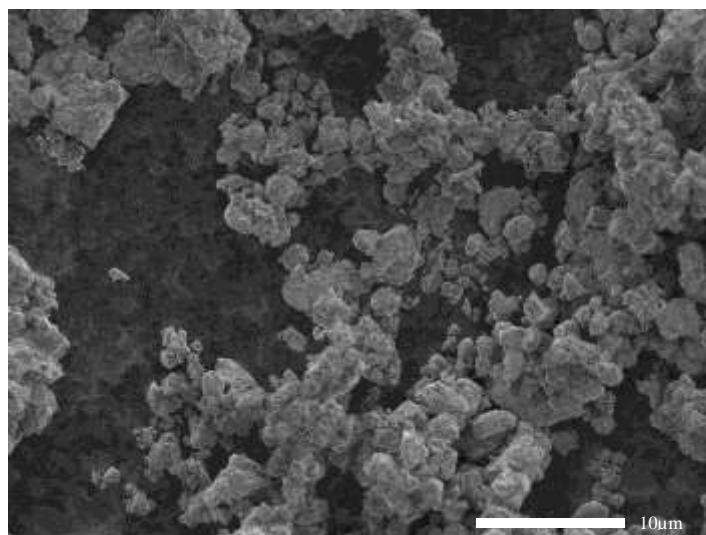
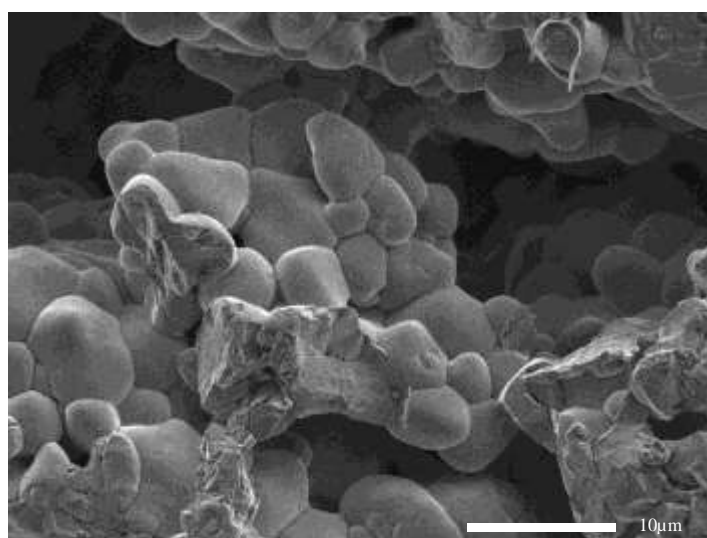


Tabela V: Média do tamanho das partículas do pó calcinado.

Dados	Valores (μm)
Média do tamanho das partículas	1,571
Desvio padrão	0,507
Tamanho mínimo	0,594
Tamanho máximo	3,154

Para o cálculo na amostra sinterizada (Figura 17) os parâmetros de cálculo foram os mesmos adotados na amostra calcinada. A Tabela VI apresenta o tamanho médio dos grãos da pastilha sinterizada.

Figura 17: MEV da amostra sinterizada, com ampliação de 2500x.**Tabela VI:** Média do tamanho dos grãos da pastilha sinterizada.

Dados	Valores (μm)
Média do tamanho dos grãos	4,681
Desvio padrão	1,453
Tamanho mínimo	2,147
Tamanho máximo	8,634

Em uma comparação geral, o tamanho médio dos grãos apresentou aumento considerável entre as amostras, de 1,5 a 4,6 μm para as etapas de tratamento térmico, já esperado, pois é objetivo do tratamento térmico. A microestrutura do pó calcinado apresenta um material com partículas levemente granulares, ou seja, as particular são arredondados de vários formatos e tamanhos diferentes, obtendo valores entre 3,154 μm e 0,594 μm , seguindo padrões de estudo já publicado [20].

A microestrutura observada para a mostra sinterizada apresenta a distribuição média de tamanhos de grãos considerável, com variação de 8,634 μm e 2,147 μm e também com a presença de poros, os valores seguem os padrões médios da literatura [29].

Uma característica do material sinterizado, de alguma forma se assemelhando à estrutura granular, o que certamente favorece a formação de um material ferroelétrico. Este tipo de estruturas granulares de tamanho micrométrico, permite a exploração tecnológica de materiais dielétricos e ferroelétricos/ piezoelétricos recursos relacionados ao tamanho dos grãos.

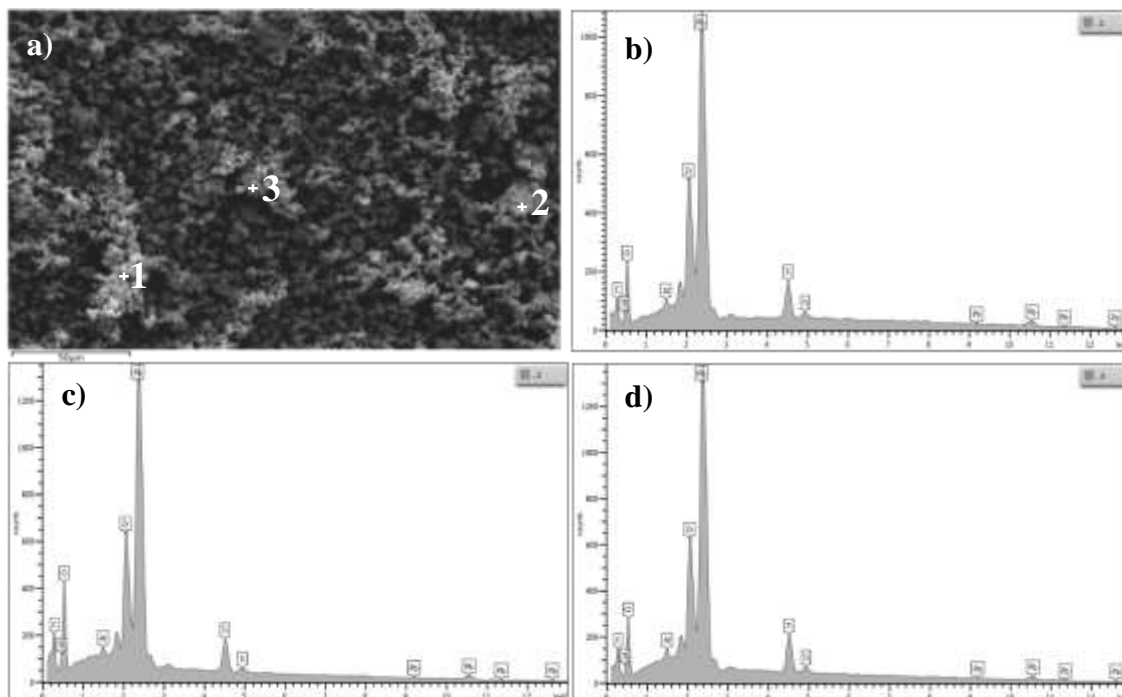
10.4. ESPECTRÔMETRIA DE DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS)

A microanálise eletrônica é utilizada para determinar qualitativamente e quantitativamente os elementos presentes em determinada região na amostra analisada. As análises composicionais foram realizadas pela técnica de espectroscopia por dispersão de energia (EDS) com um detector de Raios-X Oxford Instruments X-MaxN acoplado ao microscópio com tensão de aceleração de elétrons de 15 kV.

O EDS foi adotado para agregar ao trabalho com dados qualitativos, apresentando quais são os materiais presentes na amostra. Para dados representar os dados quantitativos, foi adotado o método de microsonda eletrônica, que determina as porcentagens mais precisas de todos os componentes do grão analisado.

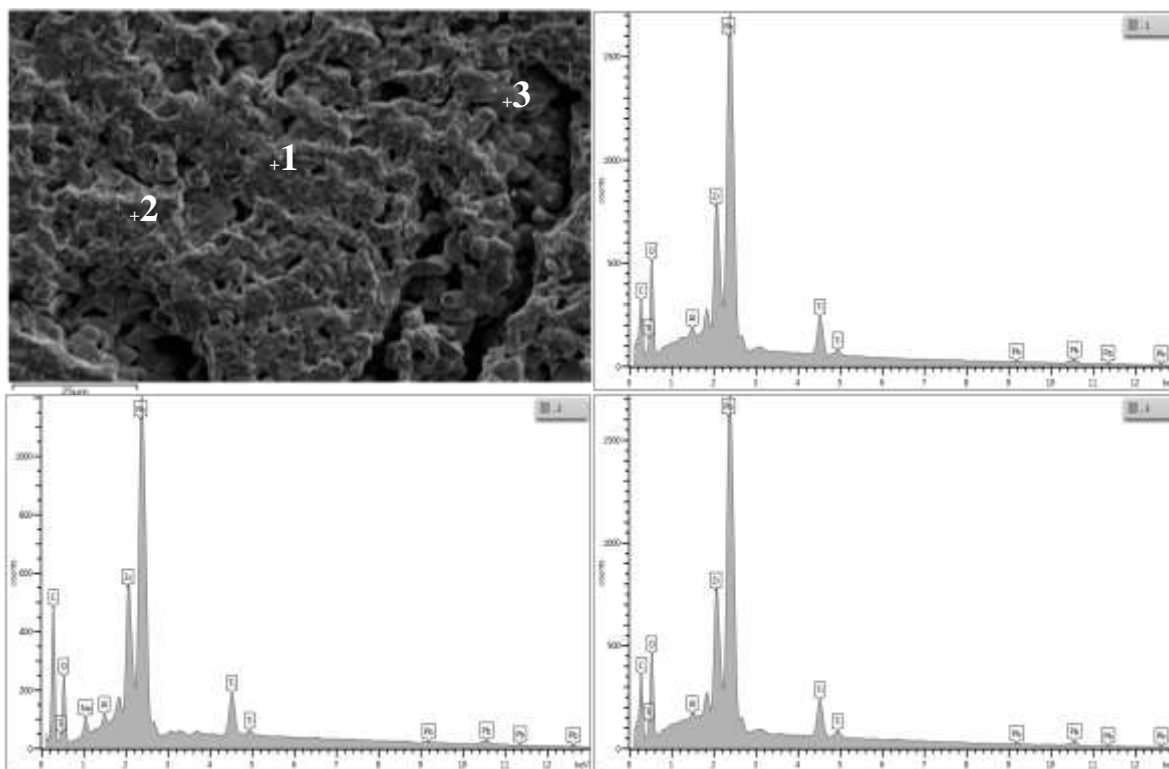
O resultado da medida de EDS, para o material calcinado, é apresentado na Figura 18, e revela a identificação de todos os elementos constituintes na estequiometria preparada.

Figura 18: EDS Pó calcinado: a) Pontos analisados na amostra, b) Ponto 1, c) Ponto 2 e d) Ponto 3.



A Figura 19 segue os mesmos padrões de análise, com 3 pontos distintos da amostra analisados, contudo, aqui é analisado a pastilha sinterizada. A Figura 18a representa os pontos analisados na amostra e a Figura 18 (b, c e d) representa os espectrômetros da pastilha sinterizada.

Figura 19: EDS da pastilha sinterizada: a) Pontos analisados na amostra, b) Ponto 1, c) Ponto 2 e d) Ponto 3.



Como observado, os espectrogramas de todos os pontos apresentam os reagentes esperados e em quantidades próximas, indicando uma amostra linear em toda sua área analisada. Tanto na amostra calcinada quanto na sinterizada, os reagentes utilizados estão presentes.

Para se ter os dados quantitativos das amostras analisadas, foi realizado o ensaio de espectrometria por dispersão de comprimento de onda (WDS).

Tanto o EDS quanto WDS permitem determinar a composição química de amostras com tamanhos muito reduzidos, possibilitando uma análise pontual [30]. Desta forma, enquanto o MEV permite visualizar imagens, o EDS e WDS permitem a imediata identificação da sua composição. Contudo o WDS apresenta dados mais precisos relacionados a composição.

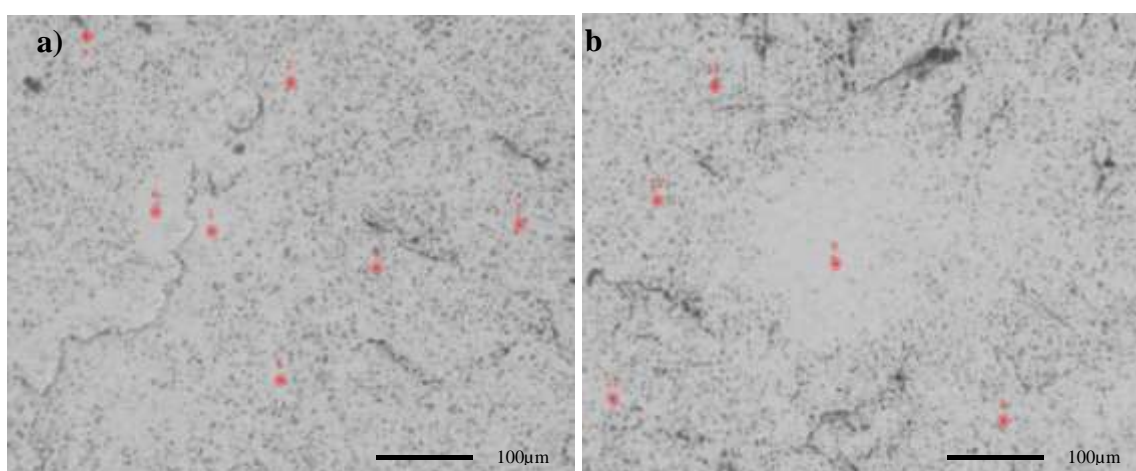
A amostra analisada foi fixada sobre fita adesiva de carbono e recoberta com material condutor (carbono) em uma evaporadora a vácuo JEOL-JEE-420.

A espectrometria por dispersão de comprimento de onda (WDS) foi realizada em uma microsonda eletrônica JEOL JXA-8230, com cinco detectores WDS com os cristais LDE1, LDE2, TAP, PET/L-H e LIF-L/H. Também foi utilizado para controle um espectrômetro por dispersão de energia (EDS) JEOL acoplado ao microscópio. As

análises foram executadas sob a condição de corrente de 20 kV e 40 nA com abertura de feixe de 2 μm . O tempo de análise variou de 20 a 60 segundos por elemento de acordo com a abundância esperada no mineral.

A leitura foi realizada em alguns pontos específicos da amostra sinterizada, a Figura 20 representa os pontos analisados na amostra, precisamente, foram 12 pontos distintos analisados em toda a pastilha (pontos vermelhos em destaque na Fig. 20).

Figura 20: Análise de microsonda eletrônica na pastilha sinterizada. a) Parte da amostra com os 6 primeiros pontos analisados; b) Parte da amostra com os 6 últimos pontos analisados.



A partir de cada ponto analisado, foram obtidos os parâmetros apresentados na Tabela VIII, os dados estão apresentados em porcentagem (%), levando em consideração os dados apresentados na Tabela II (quantidade de cada reagente utilizado nas amostras), os resultados aqui obtidos coincidem com os calculados.

A amostra calculada apresenta 68,27% de PbO, 20,73% de ZrO₂ e 11% de TiO₂. Na análise de WDS, quando realizado a média dos resultados dos pontos analisados, tem-se: 68,54% de PbO, 19,36% de ZrO₂ e 11,11% de TiO₂.

Tabela VII: Parâmetros obtidos por meio da análise de microsonda eletrônica nas cerâmicas de PZT.

Pontos analisados	Porcentagem encontrada dos Reagentes utilizados						Total
	ZrO ₂	TiO ₂	PbO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	
1	19,52	11,35	68,41	-	0,10	-	99,38
2	19,64	11,39	68,67	-	0,08	0,03	99,81
3	19,20	11,07	70,47	-	0,06	0,01	100,81
4	19,11	11,31	67,75	-	0,06	-	98,23

5	20,03	11,08	68,92	-	0,05	0,003	100,09
6	19,96	11,53	67,13	-	0,06	-	98,68
7	20,11	11,28	67,86	-	0,04	-	99,30
8	18,48	10,99	67,52		0,06	0,02	97,05
9	16,46	10,83	69,93	0,04	0,19	0,02	97,48
10	20,50	11,14	68,02	-	0,03	0,02	99,71
11	17,18	10,56	70,65	-	0,07	0,07	98,52
12	13,42	10,66	73,76	-	0,03	-	97,88
Média	19,36	11,11	68,54	0,04	0,07	0,02	98,99

O total em todos os pontos analisados, em teoria, deve ser de 100% de todos os componentes no total, essa diferença apresentada nos pontos analisados é atribuída a pequenas impurezas encontradas na microestrutura do material, que foi desconsiderada no cálculo total de comparação dos reagentes precursores. Essas impurezas correspondiam ao óxido de silício, óxido de alumínio e óxido de sódio, esses componentes não afetam na capacidade ferroelétrica do material.

Essas impurezas encontradas podem ser decorrentes dos processos de preparado das amostras, incluindo processos como moagem do material em pistilo e tratamentos térmicos realizados em cadinho de alumina.

10.5. PROPRIEDADE DIELÉTRICA

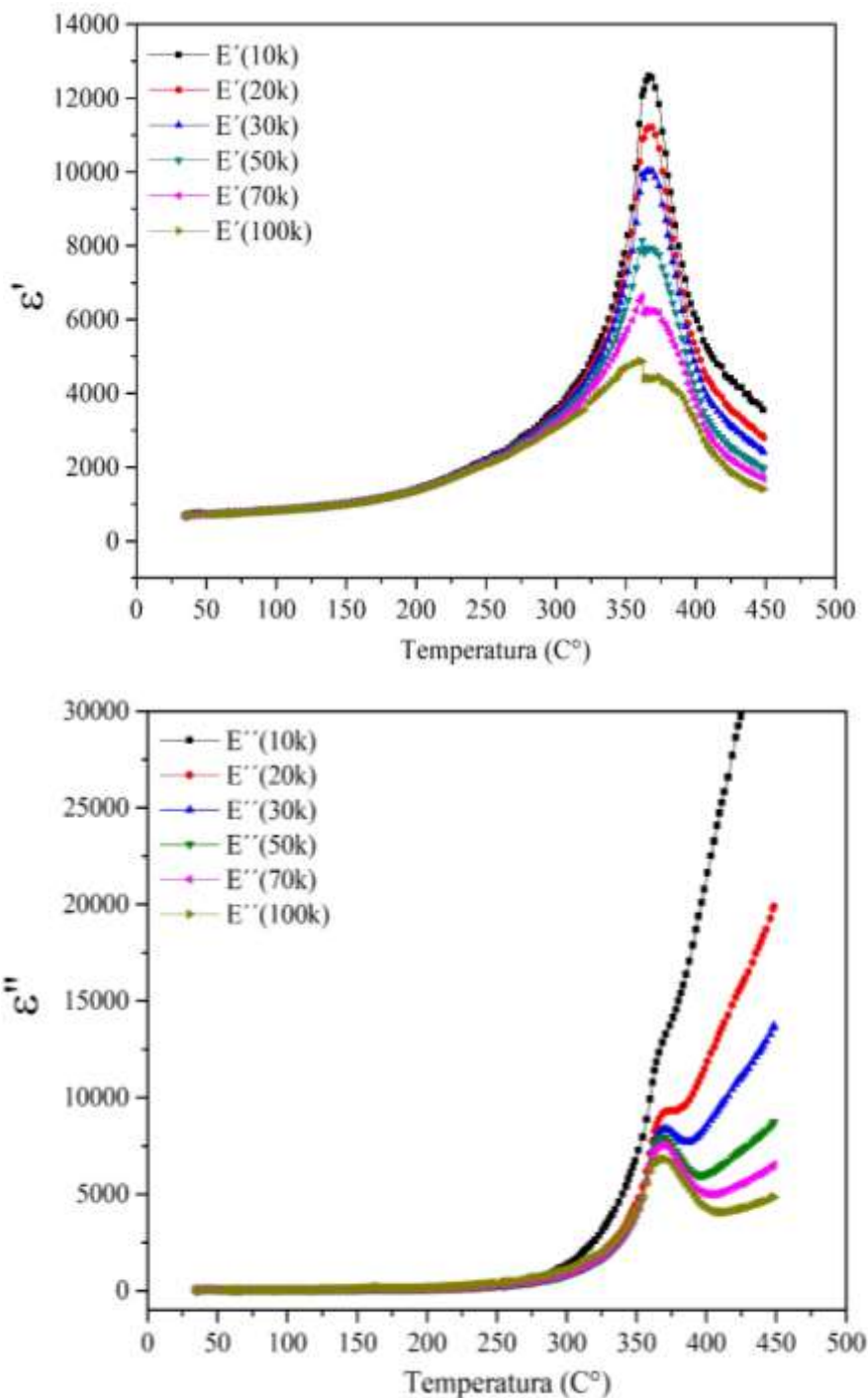
As propriedades dielétricas foram investigadas a partir da dependência da permissividade dielétrica em função da temperatura e da frequência, com o objetivo de avaliar as características da transição de fases. Neste trabalho, a dependência da permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') em função da temperatura, foi obtida em ampla faixa de frequências, sendo: 10KHz, 20KHz, 30KHz, 50KHz, 70KHz e 100KHz.

Nos materiais ferroelétricos, a fase ferroelétrica é delimitada pela temperatura de Curie (T_c), para o PZT, sob temperaturas maiores que 375°C a estrutura se torna cúbica simples [31].

Para a estequiometria adotada (55/45), a transição de fase deve acontecer, em teoria, a cerca de 360°C (T_c para a estequiometria estudada), seguindo parâmetros do Diagrama de fase do PZT [13, 14]. A Figura 21 mostra a dependência da permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') com a temperatura para a frequência de 10, 20, 30, 50, 70 e 100kHz, como observado, a temperatura de transição de fase ferroelétrica-paraelétrica

obtida está a cerca de 366,13°C, temperatura que bate com a teórica, ou seja, percebe-se que a temperatura de Curie (T_c) coincide com a temperatura de máxima permissividade dielétrica (T_m) para todas as frequências, fato que confirma a estequiometria prevista e que o material se apresenta na fase romboédrica.

Figura 21: Dependência com a temperatura da permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ''), para diferentes frequências na estequiometria estudada.



Verificou-se que a constante dielétrica máxima para PZT está em 12.693 a uma T_c de 366,13°C, a partir dessa temperatura, para essa composição estudada, o material se tornará paraelétrico, não apresentando capacidade de se ser utilizado como sensor.

O valor máximo do fator de perdas (ϵ''_{max}) foi obtido para a temperatura ($T_{\epsilon''_{max}}$) próxima ao observado para a permissividade dielétrica (T_m), como esperado para uma transição de fases dito “normal”.

A permissividade imaginária representa as perdas dielétricas do material, é observado que após a perda de permissividade de cada temperatura a gráfico começa a subir, esse fator é relacionado ao processo condutivo do material. Isso pode se dar por algum defeito do material, como por exemplo, a porosidade encontrada na análise de MEV. A condutividade do material pode ser observada, no PZT, por baixa densificação e pela presença de poros na amostra [32].

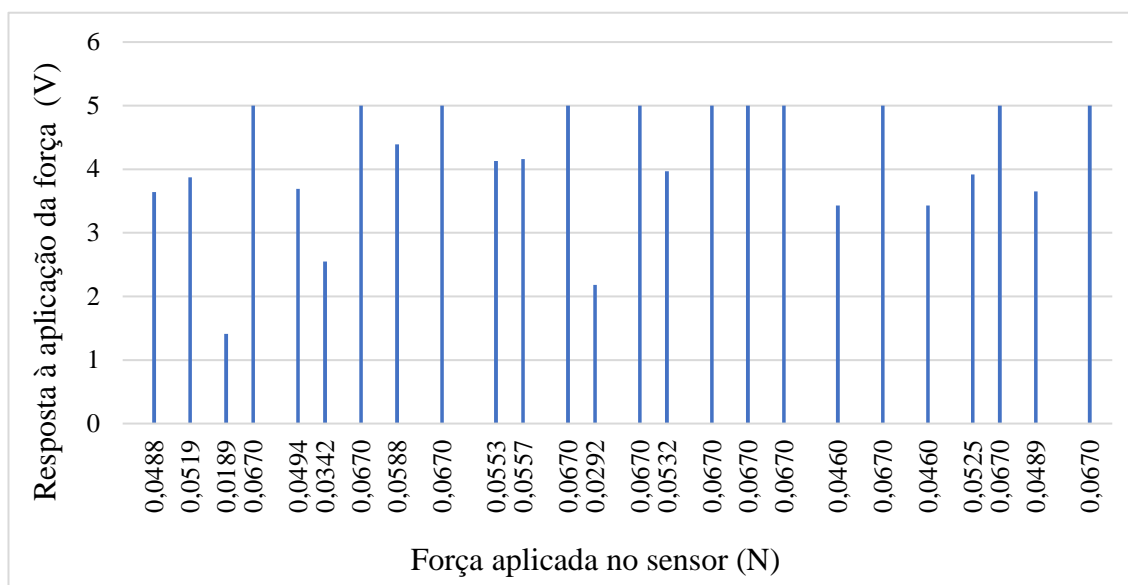
10.6. APLICAÇÃO DO SENSOR

O sensor foi testado com o auxílio de uma plataforma de prototipagem (Arduino), um código foi desenvolvido para ler o potencial elétrico do sensor ao ser submetido a força mecânica.

A Figura 22 mostra a relação entre a força mecânica aplicada no sensor (N) e a resposta à aplicação dessa força (V). O material foi lançado em queda livre repetidas vezes sobre o sensor e em menores espaços de tempo possíveis.

O sensor saiu do seu momento de repouso e foi submetido a força do material lançado sobre a superfície do sensor, que responde com os picos de voltagem, após o impacto o sinal do sensor retorna a seu ponto inicial. Os picos que respondem com o valor de 5v correspondem a força de 0,067N aplicada.

Figura 22: Relação entre a força aplicada no sensor (N) e a resposta à aplicação da pressão (V).



O ensaio aplicação ajudou a comprovar a eficiência do sensor na detecção de falhas, e foi possível relação a aplicação da força mecânica com a resposta do sensor em picos de tensão.

Ao se aplicar forças sobre o sensor, o impacto fez com que as patilhas fossem danificadas, retirando o eletrodo que ajudaria no processo de captação do sinal. O sensor não apresentou uma aderência à solda pura, ou seja, se necessita do eletrodo para auxiliar o contato entre o sensor e o jumper.

11. CONCLUSÕES

O intuito deste trabalho foi desenvolver, caracterizar e aplicar um material cerâmicas piezoelétrico, que tenha a possibilidade de ser utilizado como um sensor na detecção de falhas estruturais. Foram investigadas as propriedades estruturais, microestruturais, ferroelétricas e dielétricas utilizando recursos diversos para os estudos, e os propósitos foram todos alcançados. Além dessas etapas, o sensor passou pelo processo de aplicação, e sua real função foi testada.

Na investigação estrutural, o material foi avaliado por ensaios de DRX e Raman. O ensaio de DRX demonstrou as informações detalhadas sobre a estrutura cristalográfica da amostra, e pôde ser usada para identificar a fase de PZT desejada no material, as características apresentadas confirmam um material com simetria romboédrica. As medidas de Raman complementaram as análises estruturais, foram apresentados os

modos vibracionais característicos do PZT, além de confirmar a fase romboédrica material.

Para a avaliação microestrutural do material, ensaios de MEV e EDS/microsonda eletrônica, foram realizados. O ensaio de MEV demonstrou aumento do tamanho médio de grão, decorrente do tratamento térmico, seria o esperado. O pó calcinado apresentou partículas modulares, uma microestrutura de padrão regular em toda a imagem analisada. Para os grãos analisados na amostra sinterizada, percebeu-se um contorno de grãos bem definido. Uma característica interessante apresentada no material sinterizado é a baixa porosidade, o que certamente favorece a formação de um material ferroelétrico. E, as medidas de EDS apresentaram dados qualitativos referentes as amostras, diferentes pontos da amostra foram analisados e todos apresentaram os componentes esperados, foi utilizado o ensaio de microsonda eletrônica a fim de apresentar melhores resultados quantitativos, pode-se perceber com esse ensaio a confirmação das razões estequiométricas previstas inicialmente.

A análise da permissividade dielétrica indicou um valor de permissividade de 12.693 a uma Tc de 366,13°C, a temperatura coincide com a teórica, ou seja, a Tc coincide com a temperatura de máxima permissividade dielétrica (Tm) para a máxima frequência, fato que confirma a estequiometria prevista e que o material se apresenta na fase romboédrica.

A aplicação do sensor foi possível com o auxílio de uma plataforma de prototipagem eletrônica (Arduino), e foi lido o sinal de corrente elétrica proveniente do sensor de uma força mecânica aplicada sobre o mesmo. Ao ser aplicado uma carga conhecida, o sensor respondeu com sinal elétrico que foi lido pelo do Arduino, o valor lido pelo Arduino é limitado a 5v, mas já se entende a potencialidade do sensor.

Pode-se concluir que os resultados obtidos apresentam amostras ferroelétricas com características piezoelétricas de elevada qualidade e que existe um potencial real da aplicação do sensor em uma estrutura de concreto.

REFERÊNCIAS

- [1] Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR 15.575-1: **Edificações Habitacionais** – Desempenho – Parte 1: Requisitos gerais. Rio de Janeiro: ABNT, 2013.
- [2] FONTENELLE, Mariana Campos; FONTENELLE, Alexandre de Sousa; MATOS, Yago Machado Pereira de; MONTEIRO, Fernando Feitosa. Avaliações de risco em

- barragens: estudo de caso da barragem malcozinhado no nordeste brasileiro. **Reec - Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, [S.L.], v. 14, n. 1, p. 25-42, 28 ago. 2017. Universidade Federal de Goiás. <http://dx.doi.org/10.5216/reec.v14i1.46356>.
- [3] ROCHE, Charles; THYGESEN, Kristina; BAKER, Elaine. Mine Tailings Storage: safety is no accident. **Arendal: Un Environment**, Grid-arendal, 2017. 70 p.
- [4] KITTEL, Charles. **Introdução a física do estado sólido**. 8. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2006. 598 p.
- [5] SILVA, Atair Carvalho da. **Síntese de cerâmicas ferroelétricas de PLZT**: análise composicional e mecanismos de vacâncias. 2013. 109 f. Tese (Doutorado)- Unesp-Campus Ilha Solteira, Ilha Solteira, 2013.
- [6] GUERRA, J. de Los Santos; BARRANCO, P.; CALDERÓN, F.; GARCIA, D.; EIRAS, J. A. Substituição do Pb²⁺ por La³⁺ na rede cristalina do sistema ferroelétrico PZT (53/47): influência nas propriedades estruturais, microestruturais e elétricas. **Cerâmica**, [S.L.], v. 51, n. 317, p. 19-23, mar. 2005. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0366-69132005000100005>.
- [7] WATTANASARN, Hassakorn; AINTHARASRI, Ronnachai; NGENNAM, Thawatchai; PHOTANKHAM, Wattana; CHAYASOMBAT, Bralee; THANACHAYANONT, Chanchana; LIN, Jiang. Microstructure and ferroelectric properties under various temperatures of (1 - x) Pb (Zr_{0.52}Ti_{0.48}) O₃ -xCa₃Co₄O₉ composite materials. **Journal Of Alloys And Compounds**, [S.L.], v. 806, p. 187-194, out. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.246>.
- [8] SOH, C. K.; TSENG, K.; BHALLA, S.; GUPTA, A. Performance of smart piezoceramic patches in health monitoring of a RC bridge. **Smart Materials And Structures**, [S.L.], v. 9, n. 4, p. 533-542, 1 ago. 2000. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0964-1726/9/4/317>.
- [9] GAO, Weihang; HUO, Linsheng; LI, Hongnan; SONG, Gangbing. Smart concrete slabs with embedded tubular PZT transducers for damage detection. **Smart Materials And Structures**, [S.L.], v. 27, n. 2, p. 2-12, 5 jan. 2018. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1361-665x/aa9c72>.

- [10] MA, Yongli; CHENG, Xiangyang; JIANG, Qinghui; LI, Yingwei. A cement-based 1–3 piezoelectric composite sensor working in d 15 mode for the characterization of shear stress in civil engineering structures. **Smart Materials And Structures**, [S.L.], v. 27, n. 11, p. 115-130, 15 out. 2018. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1361-665x/aae0a7>.
- [11] KAKIHANA, M. Invited review "Sol-Gel" preparation of high temperature superconducting oxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, New York, v. 6, n. 1, p. 7-55, 1996.
- [12] RAHAMN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 2003.
- [13] LANZA, Alexandre Costa. **Reciclagem do titanato-zirconato de chumbo (PZT) pelo método coprecipitado**. 2013. 67 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência em Materiais, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2013.
- [14] SANTOS, Heloia; SILVA, Ludmila de Paula C.; PASSOS, Fabio B. Perovskite-type Mixed Oxides as Catalyst for Syngas Production by Methane Conversion. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], v. 7, n. 4, p.1441-1468, 2015. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20150079>.
- [15] JAFFE, B., et al. "Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramics". **Journal of Applied Physics**, vol. 25, no 6, junho de 1954, p. 809–10. DOI.org (Crossref), doi:10.1063/1.1721741.
- [16] LIMA, Elton Carvalho. **Estrutura e propriedades de filmes finos ferroelétricos do sistema PZT**. 2011. 118 p. Tese (Doutorado) - Unesp- Campus Ilha Solteira, Ilha Solteira, 2011.
- [17] SHAW, N. J. Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: a review of the models. **Powerd Metallurgy International**, Freiburg Im Breisgau, v. 21, p. 16 - 21, 1989.
- [18] REIS, Idalci Cruvinel dos. **Estudo Das Propriedades Físicas De Sistemas Ferroelétricos Com Estruturas Tipo Aurivillius**. 2015. 140 f. Tese (Doutorado) -

Curso de Programa de Pósgraduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2015.

- [19] VERÍSSIMO, Marta Isabel dos Santos. **Aplicações analíticas de sensores de massa baseados em diferentes substratos piezoelétricos**. 2003. 209 p. Tese (Doutorado) - Universidade de Aveiro, Portugal, 2003.
- [20] AMOR, Loubna Ben; BOUTARFAIA, Ahmed; BENTOUILA, Omar. Effects of Zr/Ti ratio and sintering temperature on Structural and electrical properties of PFN-PNN-PZTceramics near the morphotropic phase boundary. **Journal Of Applied Engineering Science & Technology**, Ouargla, v. 1, n. 4, p. 21-28, maio 2018.
- [21] Klug P.; ALEXANDER L.E. **X-ray Diffraction procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials**. New York: Jonh Wiley and Sons. 1974.
- [22] CULLITY B.D. **Elements of X-Ray Diffraction**, Prentice Hall, Inc. 2001.
- [23] MALGHAN, S.G., et al. **Physical and Chemical Characterization of Ceramic Powders**. in: *Ceramics, Today -Tomorrow’s Ceramics, Part D*, 66D, p. 49-59. 1991.
- [24] FRANTTI, J.; LANTTO, V. Structural studies of Nd-modified lead zirconate titanate ceramics between 11 and 680 K at the morphotropic phase boundary. **Physical Review B**, [S.L.], v. 56, n. 1, p. 221-236, 1 jul. 1997. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.56.221>.
- [25] CAMARGO, Emerson R.; LEITE, Edson R.; LONGO, Elson. Synthesis and characterization of lead zirconate titanate powders obtained by the oxidant peroxo method. **Journal Of Alloys And Compounds**, [S.L.], v. 469, n. 1-2, p. 523-528, fev. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.02.008>.
- [26] BUIXADERAS, E.; BERTA, M.; KOZIELSKI, L.; GREGORA, I. Raman spectroscopy of $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ graded ceramics around the morphotropic phase boundary. *Phase Transitions*, [S.L.], v. 84, n. 5-6, p. 528-541, maio 2011. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/01411594.2011.552049>.
- [27] MALGHAN, S. G. “Characterization of Ceramic Powders”. In: *Engineered Materials Handbook, Ceramics and Glasses*. v. 4, n. 11, p. 65-72, 1991.

- [28] SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. 2. ed. São Paulo: Ed. UNESP, 1996. 223 p.
- [29] BENCAN, Andreja; MALIC, Barbara; DRNOVLEK, Silvo; TELLIER, Jenny; ROJAC, Tadej; PAVLIC, Jernej; KOSEC, Marija; WEBBER, Kyle G.; RÖDEL, Jürgen; DAMJANOVIČ, Dragan. Structure and the Electrical Properties of Pb(Zr,Ti)O₃ - Zirconia Composites. **Journal Of The American Ceramic Society**, [S.L.], v. 95, n. 2, p. 651-657, 9 set. 2011. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04803.x>.
- [30] REED, S. J. B. **Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology**. New York:Cambridge University Press, 2005.
- [31] LANZA, Alexandre Costa. **Reciclagem do titanato-zirconato de chumbo (PZT) pelo método coprecipitado**. 2013. 67 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência em Materiais, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2013.
- [32] SILVA JUNIOR, Paulo Sergio da. **Estudo das Transições de Fase em Cerâmicas Ferroelétricas de PZT e PLZT Através de Espectroscopia Mecânica**. 2008. 133 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

12.CONCLUSÃO GERAL

O intuito deste trabalho foi desenvolver, caracterizar e aplicar um material cerâmicas piezoelétrico, que tenha a possibilidade de ser utilizado como um sensor na detecção de falhas estruturais. Foram investigadas as propriedades estruturais, microestruturais, ferroelétricas e dielétricas utilizando recursos diversos para os estudos, em que os propósitos foram todos alcançados. Além dessas etapas, o sensor passou pelo processo de aplicação, e sua real função foi testada.

Na investigação estrutural, o material foi avaliado por ensaios de DRX e Raman. O ensaio de DRX demonstrou as informações detalhadas sobre a estrutura cristalográfica da amostra, podendo ser usada para identificar a fase de PZT desejada no material, as características apresentadas confirmam um material com simetria romboédrica. As medidas de Raman complementaram as análises estruturais, foram apresentados os

modos vibracionais característicos do PZT, além de confirmar a fase romboédrica material.

Para a avaliação microestrutural do material, ensaios de MEV e EDS/microsonda eletrônica, foram realizados. O ensaio de MEV demonstrou aumento do tamanho médio de grão, decorrente do tratamento térmico, seria o esperado. O pó calcinado apresentou partículas modulares, uma microestrutura de padrão regular em toda a imagem analisada. Para os grãos analisados na amostra sinterizada, percebeu-se um contorno de grãos bem definido. Uma característica interessante apresentada no material sinterizado é a baixa porosidade, o que certamente favorece a formação de um material ferroelétrico. E, as medidas de EDS apresentaram dados qualitativos referentes as amostras, diferentes pontos da amostra foram analisados e todos apresentaram os componentes esperados, foi utilizado o ensaio de microsonda eletrônica a fim de apresentar melhores resultados quantitativos, pode-se perceber com esse ensaio a confirmação das razões estequiométricas previstas inicialmente.

A análise da permissividade dielétrica indicou um valor de permissividade de 12.693 a uma T_c de $366,13^\circ\text{C}$, a temperatura coincide com a teórica, ou seja, a T_c coincide com a temperatura de máxima permissividade dielétrica (T_m) para a máxima frequência, fato que confirma a estequiometria prevista e que o material se apresenta na fase romboédrica.

A aplicação do sensor foi possível com o auxílio de uma plataforma de prototipagem eletrônica (Arduino), e foi lido o sinal de corrente elétrica proveniente do sensor de uma força mecânica aplicada sobre o mesmo. Ao ser aplicado uma carga conhecida, o sensor respondeu com um sinal elétrico que foi lido pelo do Arduino, o valor lido pelo Arduino é limitado a 5v, mas já se entende a potencialidade do sensor.

Pode-se concluir que os resultados obtidos apresentam amostras ferroelétricas com características piezoelétricas de elevada qualidade e que existe potencial real da aplicação do sensor em estrutura de concreto.