

Desenvolvimento, caracterização e aplicação de material cerâmico piezoelétrico

Development, characterization and application of piezoelectric ceramic material

Willer Mota Ferreira¹, Idalci Cruvinel dos Reis¹,
Bacus de Oliveira Nahime¹, José de los Santos Guerra²,
Atair Carvalho da Silva²

¹Departamento de Tecnologia dos Materiais- DTE, Instituto Federal Goiano, Campus Rio Verde, Rodovia Sul Goiana, Km 01, Zona Rural, Gameleira 1, CEP: 75.901-970, Rio Verde, Goiás, Brasil.

²Grupo de Ferroelétricos e Materiais Multifuncionais, Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Av. João Naves de Ávila, 2121, Santa Mônica, CEP: 38.408-100, Uberlândia, Minas Gerais, Brasil.
e-mail: willermota@hotmail.com, idalci.reis@ifgoiano.edu.br, bacusnahime@ifgoiano.edu.br, santos@ufu.br, taircarvalho22@gmail.com

RESUMO

O presente estudo tem por objetivo desenvolver um material cerâmico piezoelétrico (baseado em PZT) que terá como finalidade um sensor de vibração que auxiliará detecção de falhas estruturais, sua aplicação se dará com o auxílio de uma plataforma de prototipagem eletrônica (arduíno). 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 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 nos parâmetros esperados. Na análise de MEV foi observado um aumento significativo do tamanho médio dos grãos quando se comparado ao tamanho médio das partículas da amostra calcinada. O ensaio de EDS identificou os reagentes presentes no material, o ensaio de WDS apresentou a média das porcentagens de cada reagente identificado em diferentes pontos da amostra. No ensaio de propriedades dielétricas verificou-se que a constante dielétrica máxima para PZT está em 12.693 a uma temperatura de Curie 366,13°C, fato que confirma a estequiometria prevista e que o material se apresenta na fase romboédrica. A aplicação se deu com o auxílio do arduíno, onde o sensor apresentou a capacidade de emitir uma tensão elétrica em resposta a uma pressão mecânica. Diante dos resultados, o material produzido apresenta potencial a ser usado como um sensor na detecção de falhas estruturais.

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

ABSTRACT

This study aims to develop a piezoelectric (PZT based) ceramic material that will be used as a vibration sensor to help detect structural failures. Its application will be made with the help of an electronic prototyping platform (arduino). 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 (XRD and Raman), microstructural (SEM, EDS and WDS) and dielectric characterization tests were performed after the development and characterization of the ceramic material, which was applied with the aid of an arduino. The results of XRD demonstrated the formation of the desired PZT phases, the Raman spectroscopy confirmed the rhomboid phase of the material, presenting its characteristic modes in the expected parameters. In SEM analysis a significant increase in the average grain size was observed when compared to the average particle size of the calcined sample. The EDS assay identified the reagents present in the material, the WDS assay presented the average of the percentages of each reagent identified at different points of the sample. In the test of dielectric

properties, it was found that the maximum dielectric constant for PZT is 12.693 at a Curie temperature of 366.13°C, which confirms the predicted stoichiometry and that the material presents itself in the rhombohedral phase. The application was made with the aid of the Arduino, where the sensor presented the ability to emit an electrical voltage in response to mechanical pressure. Given the results, the material produced presents potential to be used as a sensor for structural failure detection.

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

1. INTRODUÇÃO

A vigilância da saúde de estruturas de concreto alcançou uma grande importância nos últimos anos. Devido as dimensões e complexidades das obras civis existe a necessidade de uma inspeção sistemática, que em 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 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 um desastre de grandes proporções, considerado como um desastre industrial, humanitário e ambiental e é relatado como o maior acidente de trabalho do Brasil, novamente é demonstrado o quanto necessário é desenvolvimento de sistemas integrados de redução de risco com uma manutenção e um monitoramento eficaz.

Algumas técnicas de monitoramento vêm sendo relatadas na literatura, tendo como enfoque sensores com base na resposta de vibração de baixa frequência. Devido sua vantagem de baixo custo, leveza, uma 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 tem chumbo em sua composição, que demonstram propriedades ferroelétricas, ópticas e magnéticas com uma faixa superior a outros tipos de materiais.

Os materiais ferroelétricos apresentam dois fenômenos englobados em suas propriedades, a piezoelectricidade e a piroelectricidade. A piezoelectricidade 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 uma mudança de polarização espontânea devido à 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, devido às 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 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) onde trabalhou no intuito de desenvolver as propriedades elétricas que sejam adequadas para o uso em equipamentos eletrônicos [7]. Oliveira *et al.*, [8] intensificou seus estudos no processo de síntese e caracterização PZT por meio dois métodos químicos, o método do precursor polimérico (PPM) e o método hidrotermal assistido por micro-ondas (MAHM), foi identificado que no méto-

do do PPM o material possui um laço típico do material ferroelétrico e pelo método MAHM um material com características paraelétricas.

Em relação aos métodos de aplicação do sensor a base de PZT, pode-se dizer que são empregados por diferentes formas, como: fixação do sensor em diferentes pontos da estrutura com um auxílio de uma cola epóxi, onde o objetivo é a análise das forças mecânicas de uma estrutura carregada [9], aplicação do sensor PZT em um formato tubular incorporando-o em uma laje de concreto armado convencional visando a identificação de possíveis danos [10], ou até mesmo incorporação de sensores de PLZT em uma viga de concreto armado a fim de analisar a tensão de cisalhamento [11]

Diante da contextualização exposta, o presente trabalho visa o estudo de um material cerâmico piezoeletrônico (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 piezoeletrônico (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.

Como objetivos específicos o trabalho busca: preparar o material cerâmico piezoeletrônico (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 (arduíno).

2. MATERIAL E METODOS

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 piezoeletrônico).

2.1. Material

O material principal do estudo foi o PZT, onde 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).

Empregou-se a moagem mecânica, com o uso de um moinho de bolas a fim de se ter uma melhor homogeneização e a diminuição do tamanho das partículas dos reagentes utilizados, os pós foram imergidos em álcool isopropílico e esferas de alumina (8mm), que foram utilizadas como agente de moagem na proporção de 20:1 (massa das bolas: massa dos reagentes), após esse processo 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, EDS/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 microssonda 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 foram essenciais para o projeto, tais como: Match, X'Pert HighScore, OriginPro, ImageJ, AutoCAD e Plataforma Arduíno.

2.2. Métodos

Nesta seção, são apresentados todos os procedimentos experimentais para a preparação da pastilha de PZT ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$), 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 (Fig. 1).

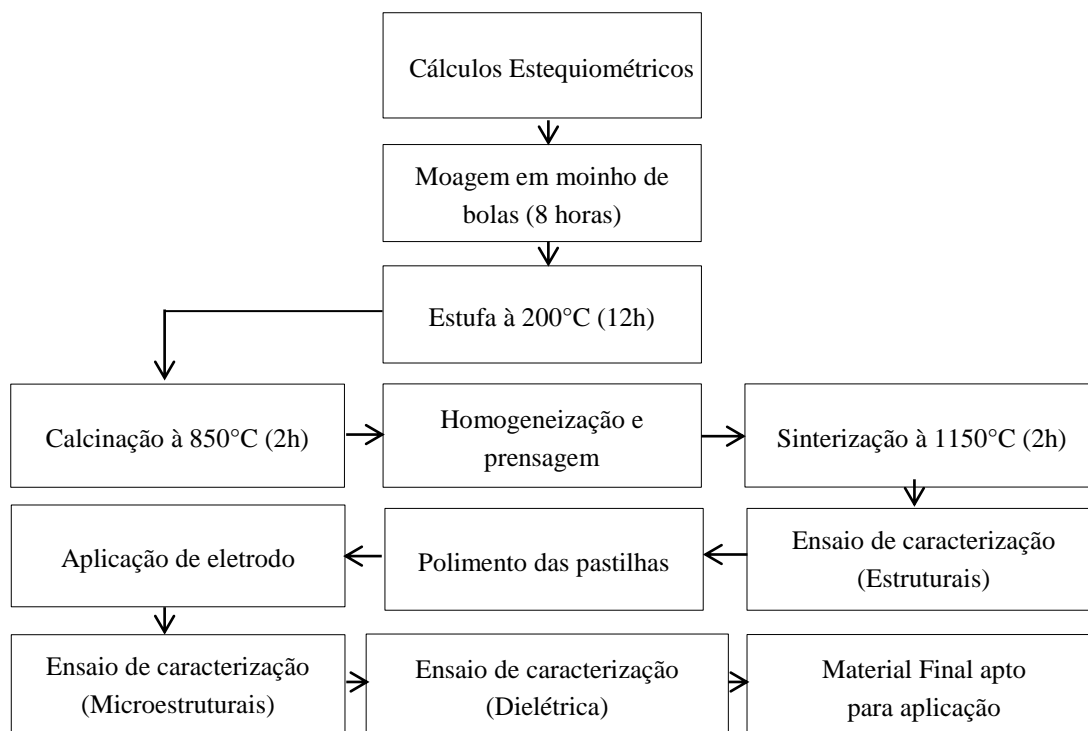


Figura 1: Fluxograma de preparação da cerâmica de PZT.

Para o desenvolvimento do sensor, foi produzido 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 [12].

RAHAMAN [13] diz que, o processo de desenvolvimento do material por reação de estado sólido, é dividido em três etapas: inicial (mistura), intermediário (calcinação) e final (sinterização).

Foi definida uma composição prévia do material ($\text{Pb}(\text{Zr}_{0,55}\text{Ti}_{0,45})\text{O}_3$), onde no diagrama de fases do PZT [14, 15], essa composição se apresenta no limite morfotrópico de fase, região em que as propriedades elétricas desse material são máximas. Foi necessário realizar o cálculo estequiométrico do material para definir a quantidade exata de cada reagente utilizado. Segundo o diagrama de fase do PZT, 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 (Tab. 1) 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 [16].

Tabela 1: 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 uma taxa de 3% para o PbO, seguindo o estudo realizado por Lima [17]

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 2, está exemplificado a quantidade de material necessária para a produção de 5g do material PZT.

Tabela 2: 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 um período de 8 horas, a homogeneização se deu devido ao 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 uma temperatura de 850°C por 2 horas [14].

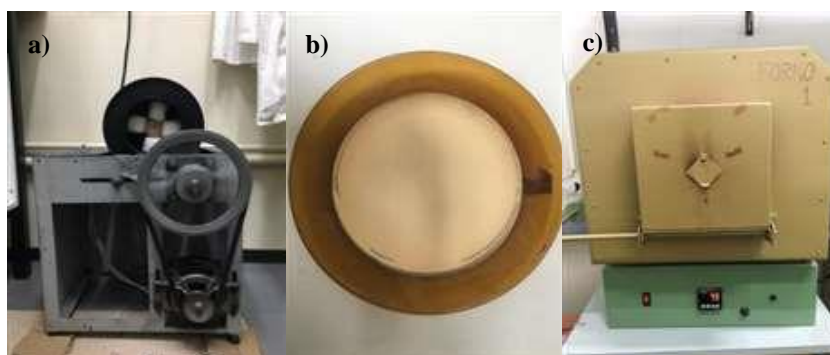


Figura 2: Equipamentos e amostra: a) Moinho de bolas no processo de homogeneização do material; b) pó de PZT seco e aglomerado; c) Forno do tipo mufla utilizado nos ensaios.

Os pós calcinados foram novamente homogeneizados para quebrar qualquer possível aglomeração gerada no processo de calcinação. 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 uma 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 um material compactado de modo a formar um sólido mecanicamente estável, denso e homogêneo [18], ou seja, nessa etapa deve ocorrer a formação dos grãos com redução da porosidade e amostras com alto grau de densificação [19].



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 [19], pode-se observar o pó envolto na base do cadinho (Fig. 4b).

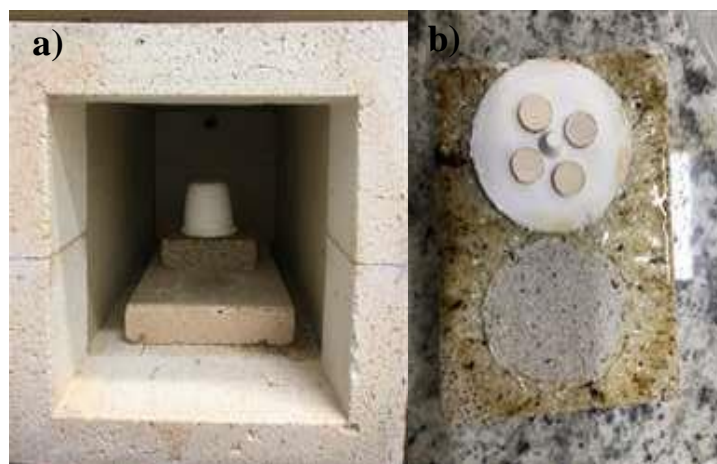


Figura 4: Sinterização das amostras: a) Amostras no cadinho de alumina no início do processo de sinterização; b) Amostras sinterizadas.

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, onde foi empregado um tratamento térmico de 1150°C por 2h [20].

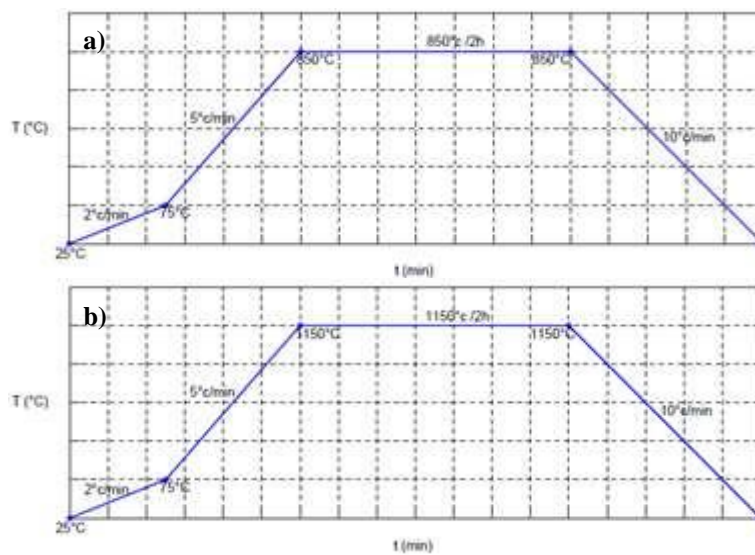


Figura 5: Rampas de aquecimentos adotadas: a) Rampa adotada para a amostra calcinada, b) Rampa adotada para a amostra sinterizada.

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 (eletrodo) nas duas faces das amostras (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.

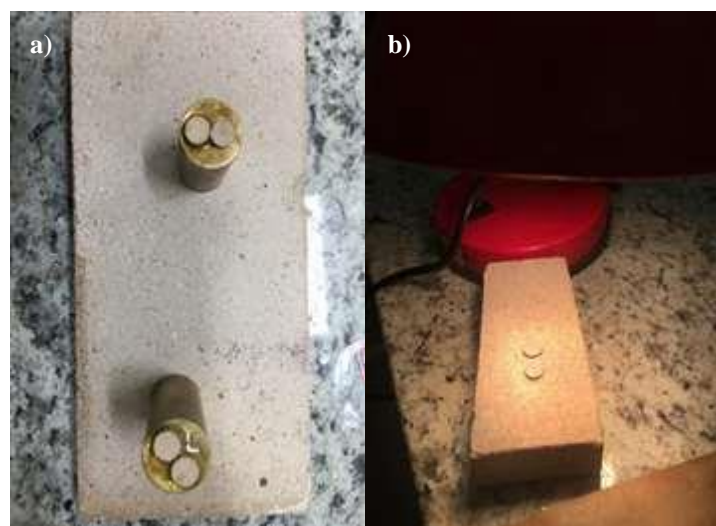


Figura 6: Amostras em processo de finalização: a) Amostras lixadas; b) Aplicação do eletrodo.

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.

As mostras também passaram pela caracterização de espectroscopia Raman, que é um método útil para estudar mudanças e evoluções microestruturais no material submetido aos diferentes tratamentos térmicos [19].

Foram realizadas também as caracterizações de MEV, onde foi avaliada a estrutura superficial da amostra. O ensaio de EDS permitiu determinar, de forma quantitativa composição química da amostra, para auxiliar de forma quantitativa foi realizado o ensaio de WDS, onde 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 baseia-se na interação de um campo externo com o momento dipolar elétrico da amostra), onde o ensaio foi realizado em uma ampla faixa de frequências, sendo: 10KHz, 20KHz, 30KHz, 50KHz, 70KHz e 100KHz. Como as propriedades elétricas são funções do volume e/ou dimensão da amostra, foi aferido as medidas de diâmetro e espessura das amostras rigorosamente (Tab. 3).

Tabela 3: 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 arduíno é apresentado na Figura 7.

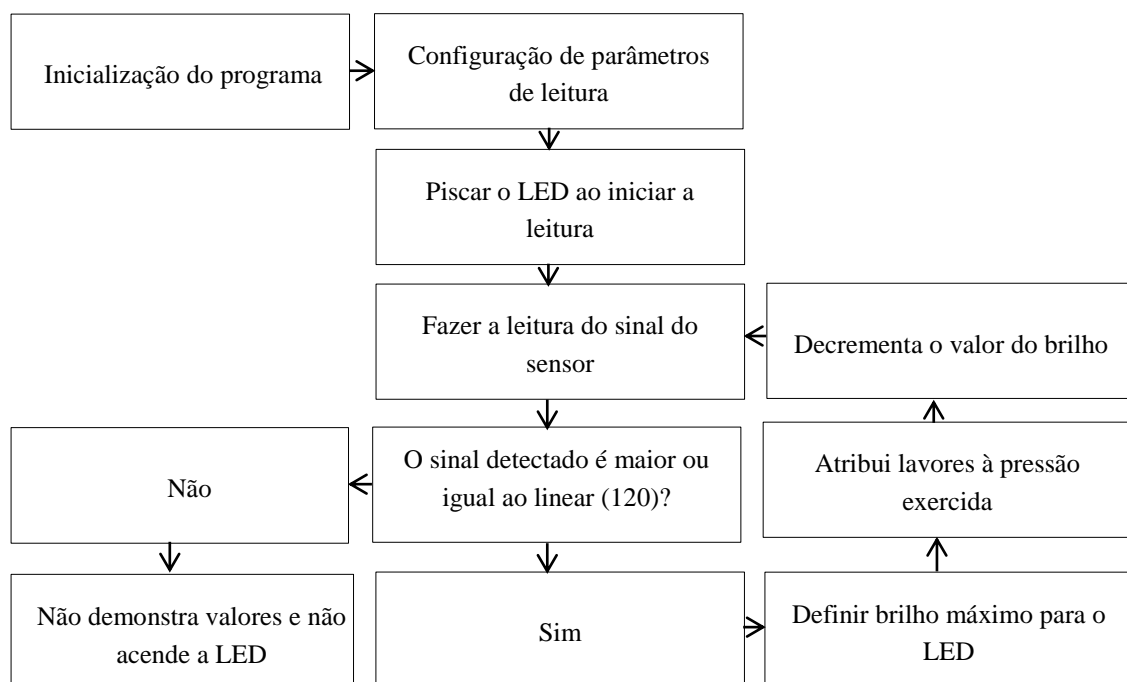


Figura 7: Fluxograma do processo de leitura pelo arduíno.

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

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, onde 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.

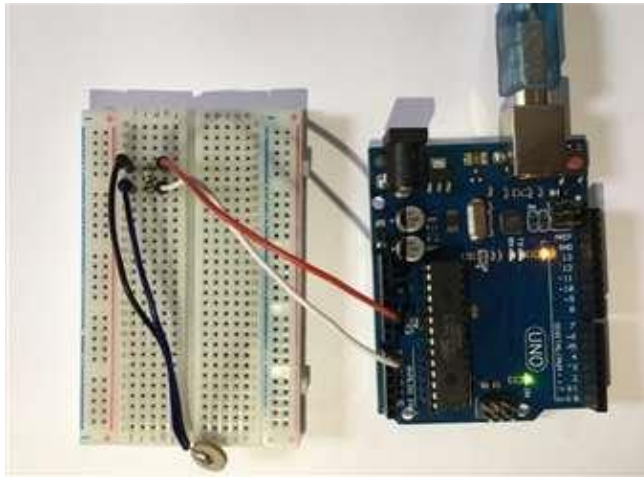


Figura 8: Esquemático de montagem para aferição dos picos de voltagem.

Já o esquemático de ligação da cerâmica ao Arduino é demonstrado na Figura 9, onde 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 arduíno 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 uma 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.

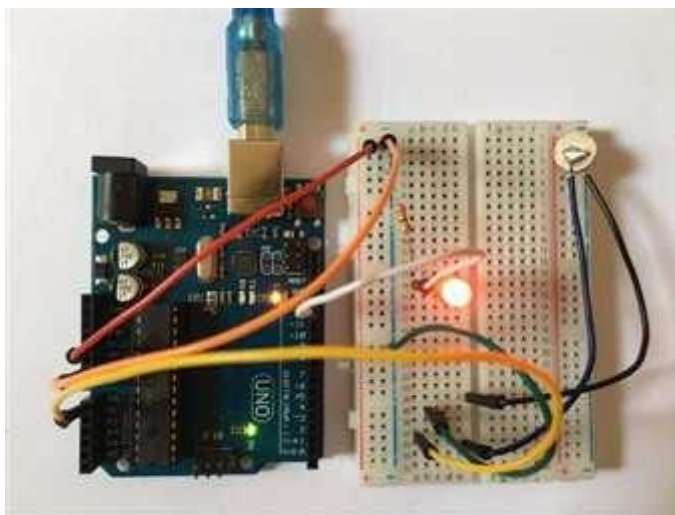


Figura 9: Esquemático de montagem Arduino-Sensor.

O arduíno faz a leitura do valor presente em um pino configurado como entrada analógica (pino 5, no caso). Internamente, o arduíno possui um conversor analógico-digital (é um dispositivo eletrônico capaz de gerar uma representação digital a partir de uma 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 arduíno (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.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este 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.

3.1. 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 2.2.

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 $\text{K}\alpha_1$ 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.

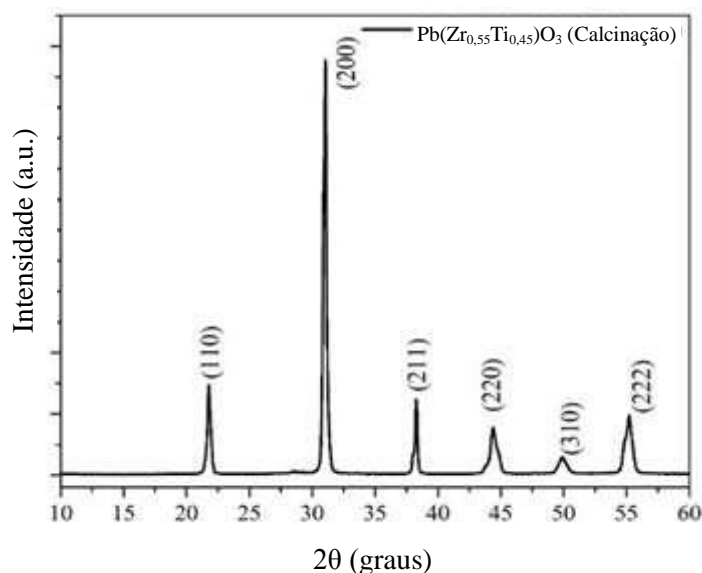


Figura 10: Difratograma pó de PZT calcinado ($850^\circ\text{C}/2$ horas) .

O resultado de difração de raios-X da composição estudada do pó de PZT, preparados com um 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 [14, 15]. Não foi observado a presença de fases secundárias (PT, PZ ou ZT) ou segregação de fases (PbO e ZrO_2 livres) [21].

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

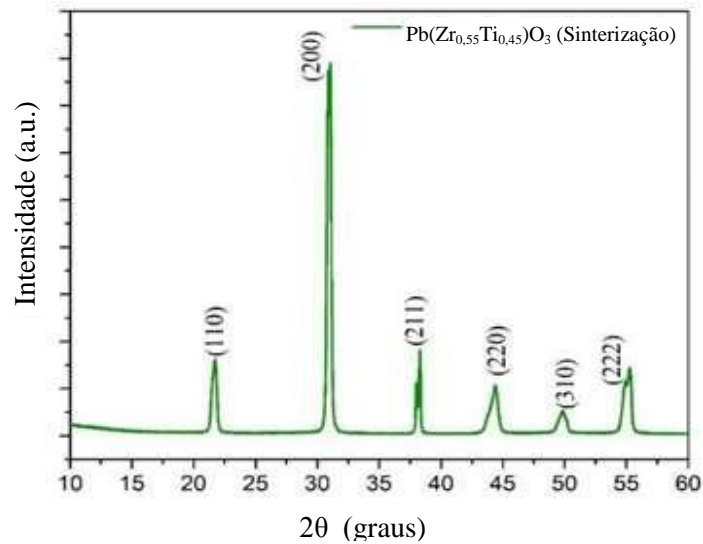


Figura 11: Difratoograma pastilha de PZT sinterizada (1150°C/ 2 horas).

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.

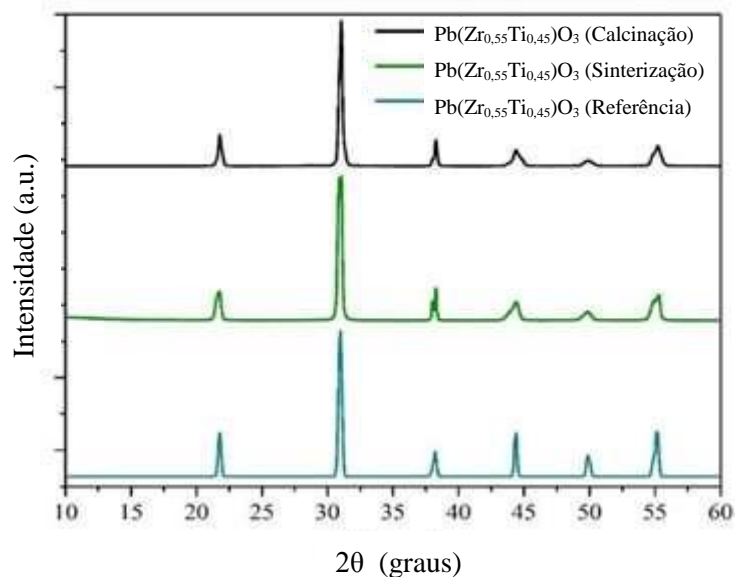


Figura 12: Comparação entre as amostras (calcinada e sinterizada) e a carta de referência.

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

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

Onde 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 um fator numérico frequentemente tratado como sendo um fator de forma dos cristalitos que compõem a amostra. Na ausência de mais detalhes sobre o cristalito, $k = 0.9$ é uma boa aproximação [22, 23].

Os dados do tamanho do cristalito foram definidos seguindo o pico de maior intensidade ($2\theta = 30,867^\circ$), os dados então expressos na Tabela 4.

Tabela 4: Tamanho médio dos cristaliticos das amostras.

COMPOSIÇÃO	TRATAMENTO TÉRMICO UTILIZADO	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).

3.2. Espectroscopia Raman

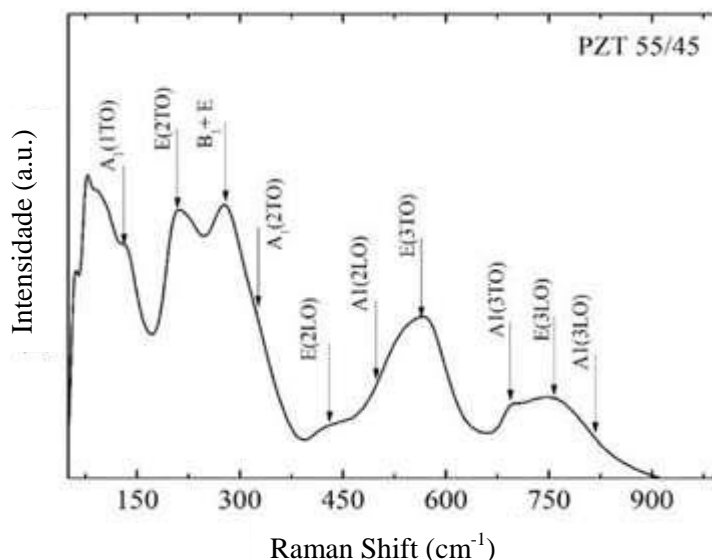
Raman é uma técnica não destrutiva utilizada para adquirir informações estruturais como arranjo atômico e ordenação cristalina de um material a curta e média distância [24].

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 [25].

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, onde 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 [26].


Figura 13: Modos vibracionais Raman para o PZT (55/45).

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 $A_1(3LO)$ [17, 26, 27], que correspondem neste estudo, aos valores de 130, 209, 282, 327, 431, 499, 564, 693, 758 e 820 cm^{-1} , respectivamente.

3.3. 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 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 [28, 29]. 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 Figura 14 apresenta uma comparação entre diferentes ampliações no pó de PZT calcinado à 850°C/ 2h.

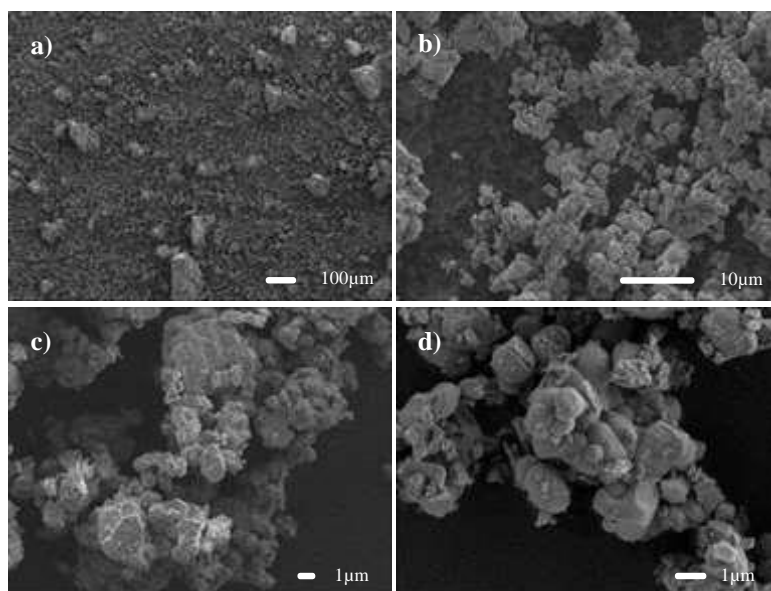


Figura 14: MEV da amostra calcinada. a) ampliada em 100x, b) ampliada em 2500x, c) ampliada em 5000x e d) ampliada em 10000x.

Já a Figura 15 apresenta uma comparação entre diferentes ampliações na pastilha sinterizada à 1150°C/ 2h.

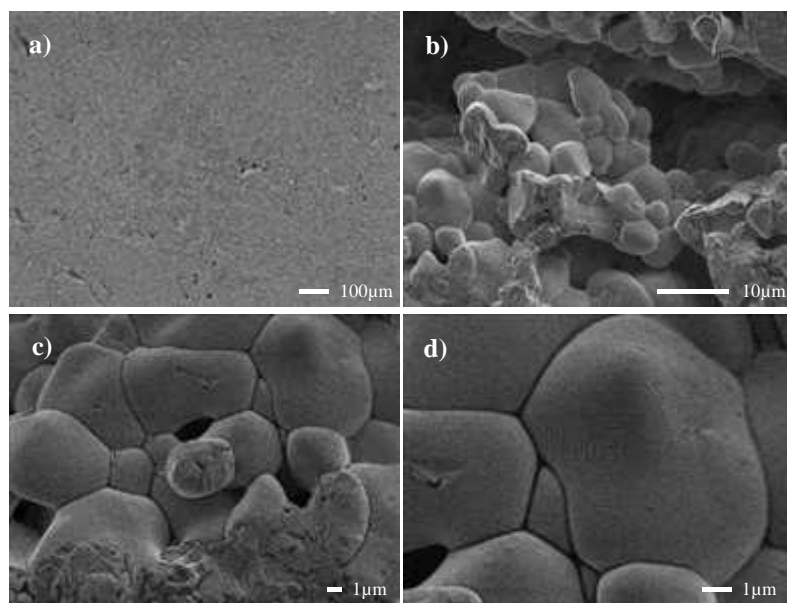


Figura 15: MEV da amostra sinterizada. a) ampliada em 100x, b) ampliada em 2500x, c) ampliada em 5000x e d) ampliada em 10000x.

Em relação ao tamanho das partículas (para o material calcinado) e tamanho dos grãos (para o material sinterizado), 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 5 apresenta dos dados coletados das contagens realizadas na amostra calcinada.

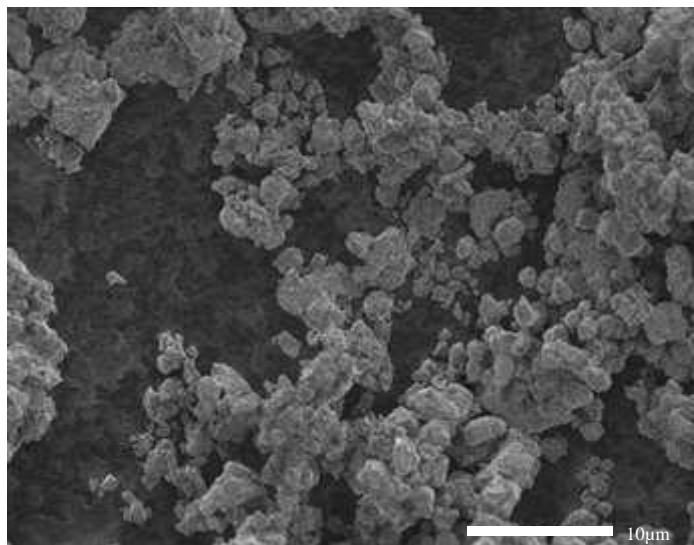


Figura 16: MEV da amostra calcinada, com ampliação de 2500x.

Tabela 5: 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 médio do tamanho dos grãos na amostra sinterizada (Figura 17) os parâmetros de cálculo foram os mesmos adotados na amostra calcinada. A Tabela 6 apresenta o tamanho médio dos grãos da pastilha sinterizada

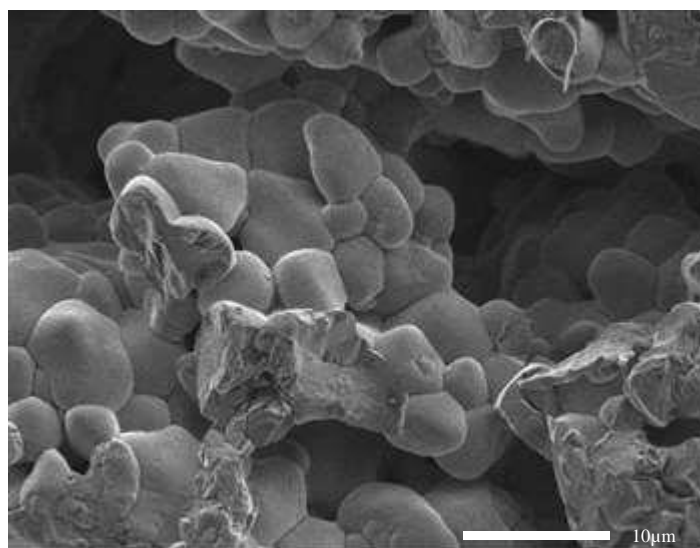


Figura 17: MEV da amostra sinterizada, com ampliação de 2500x.

Tabela 6: 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 um 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 [21].

A microestrutura observada para a mostra sinterizada apresenta uma 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 [30].

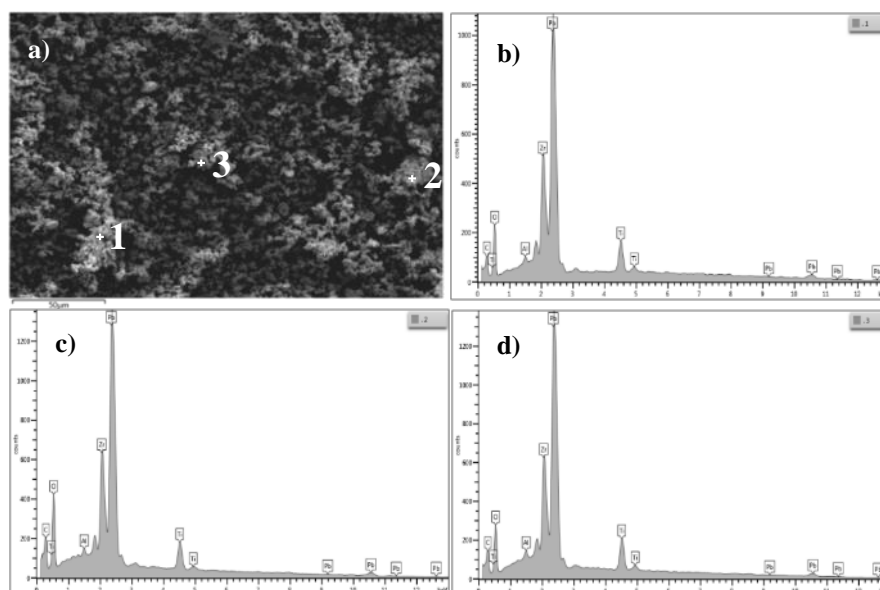
Uma característica do material sinterizado, de alguma forma se assemelhando à estrutura granular, o que certamente favorece a formação de um material ferroelétrico. Este tipo de estruturas granulares de tamanho micrométrico, permite a exploração tecnológica de materiais dielétricos e ferroelétricos/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

3.4. Espectrometria 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).

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 sonda 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, onde revela a identificação de todos os elementos constituintes na estequiometria preparada. A Figura 18a representa os pontos analisados na amostra e a Figura 18 (b, c e d) representa os espectrômetros do pó calcinado.


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 19a representa os pontos analisados na amostra e a

Figura 19 (b, c e d) representa os espectrômetros da pastilha sinterizada.

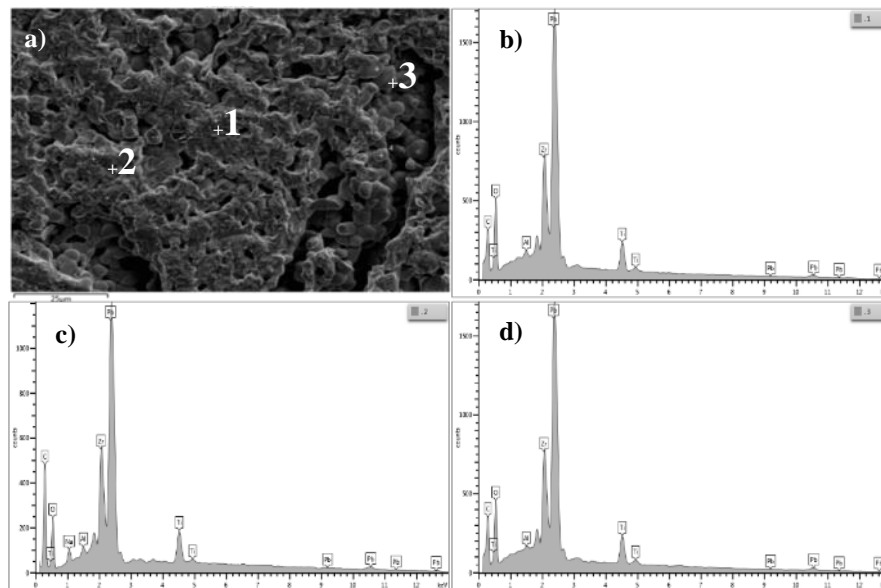


Figura 19: EDS da pastilha sinterizada: a) Pontos analisados na amostra, b) Ponto 1, c) Ponto 2 e d) Ponto 3.

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 [31]. 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 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.

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).

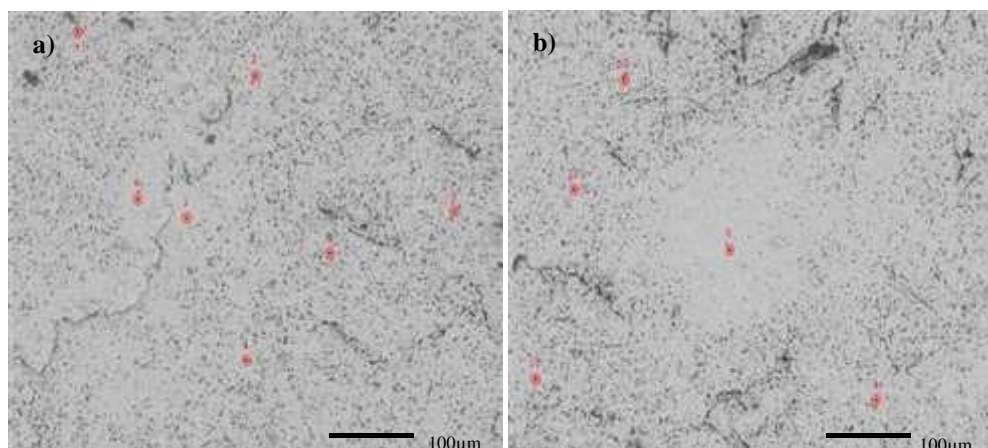


Figura 20: Análise de microsonda eletrônica na pastilha sinterizada. a) Parte da amostra com os 6 primeiros pontos analisados; b) Parte da amostra com os 6 últimos pontos analisados.

A partir de cada ponto analisado, foram obtidos os parâmetros apresentados na Tabela 7, 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 uma média dos resultados dos pontos analisados, se tem: 68,54% de PbO, 19,36% de ZrO₂ e 11,11% de TiO₂.

Tabela 7: 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, deveria apresentar 100% de todos os componentes, 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. As 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.

3.5. 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 torna-se cúbica simples [32].

Para a estequiometria adotada (55/45), a transição de fase deve acontecer, em teoria, em torno de 360°C (T_c para a estequiometria estudada), seguindo parâmetros do Diagrama de fase do PZT [14, 15]. 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 ao redor de $366,13^\circ\text{C}$, 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.

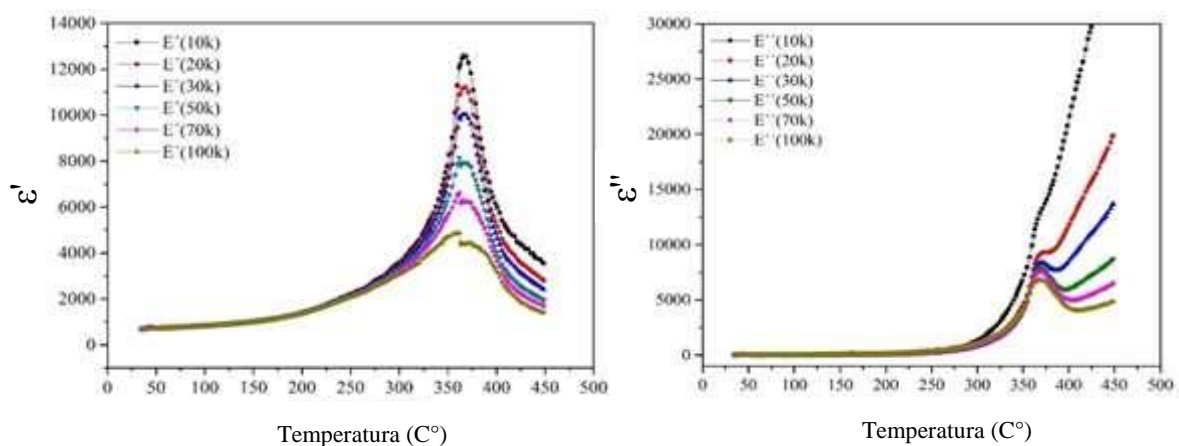


Figura 21: Dependência com a temperatura da permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ''), para diferentes frequências na estequiometria estudada.

Verificou-se que a constante dielétrica máxima para PZT está em 12693 a uma T_c de $366,13^\circ\text{C}$, 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 uma temperatura ($T_{\epsilon''_{\text{max}}}$) 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 devido a algum defeito do material, como por exemplo, a porosidade encontrada na análise de MEV. A condutividade do material pode ser observada, no PZT, devido a uma baixa densificação e pela presença de poros na amostra [33].

3.6. Aplicação Do Sensor

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

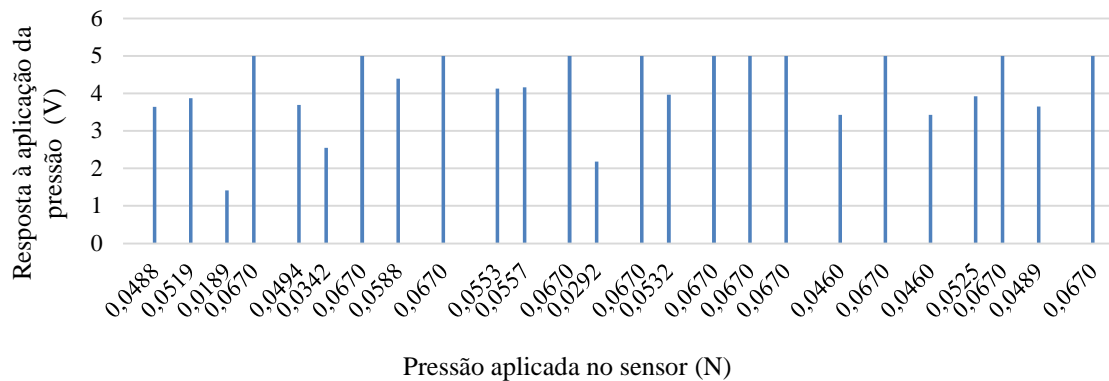


Figura 22: Relação entre a pressão aplicada no sensor (N) e a resposta à aplicação da pressão (V).

O ensaio aplicação ajudou a comprovar a eficiência do sensor na detecção de falhas, onde 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 tem uma aderência à solda pura, ou seja, se necessita do eletrodo para auxiliar o contato entre o sensor e o jumper.

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, onde os propósitos foram todos alcançados. Além dessas etapas, o sensor passou pelo processo de aplicação, onde 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, onde 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 um 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 à 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 (arduíno), onde 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 arduíno, o valor lido pelo arduíno 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.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) bolsa 303447 / 2019-2, Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) bolsas PPM-00661-16 e APQ-02875-18 e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código Financeiro 001 Agências brasileiras de apoio financeiro.

BIBLIOGRAFIA

- [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, M. C., FONTENELLE, A. S., MATOS, Y. M. P., *et al.* “Avaliações de risco em barragens: estudo de caso da barragem malcozinhado no nordeste brasileiro”. <http://dx.doi.org/10.5216/reec.v14i1.46356>. *Reec - Revista Eletrônica de Engenharia Civil*, [S.L.], v. 14, n. 1, p. 25-42, 28 ago. 2017. Universidade Federal de Goiás.
- [3] ROCHE, C., THYGESEN, K., BAKER, E. “Mine Tailings Storage: safety is no accident”. *Arendal: Un Environment*, Grid-arendal, 2017. 70 p.
- [4] KITTEL, C. “Introdução a física do estado sólido”. 8. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2006. 598 p.
- [5] SILVA, A. C. “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. L.S., BARRANCO, P., CALDERÓN, F., *et al.* “Substituição do Pb²⁺ por La³⁺ na rede cristalina do sistema ferroelétrico PZT (53/47): influência nas propriedades estruturais, microestruturais e elétricas”. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0366-69132005000100005>. *Cerâmica*, [S.L.], v. 51, n. 317, p. 19-23, mar. 2005.
- [7] WATTANASARN, H., AINTHARASRI, R., NGENNAM, T., *et al.* “Microstructure and ferroelectric properties under various temperatures of (1 – x) Pb (Zr_{0.52}Ti_{0.48}) O₃ -xCa₃Co₄O₉ composite materials”. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.246>. *Journal Of Alloys And Compounds*, [S.L.], v. 806, p. 187-194, out. 2019.
- [8] OLIVEIRA, C. A., LONGO, E., VARELA, J.A. *et al.* Synthesis and characterization of lead zirconate titanate (PZT) obtained by two chemical methods. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.068>. *Ceramics International*, [S.L.], v. 40, n. 1, p. 1717-1722, jan. 2014.
- [9] SOH, C. K., TSENG, K., BHALLA, S., *et al.* “Performance of smart piezoceramic patches in health monitoring of a RC bridge”. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0964-1726/9/4/317>. *Smart Materials And Structures*, [S.L.], v. 9, n. 4, p. 533-542, 1 ago. 2000.
- [10] GAO, W., HUO, L., LI, H. *et al.* “Smart concrete slabs with embedded tubular PZT transducers for damage detection”. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1361-665x/aa9c72>. *Smart Materials And Structures*, [S.L.], v. 27, n. 2, p. 2-12, 5 jan. 2018.
- [11] MA, Y., CHENG, X., JIANG, Q. *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”. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1361-665x/aae0a7>. *Smart Materials And Structures*, [S.L.], v. 27, n. 11, p. 115-130, 15 out. 2018.
- [12] 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.
- [13] RAHAMN, M. N. Ceramic processing and sintering. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 2003.
- [14] LANZA, A.C. “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.
- [15] SANTOS, H., SILVA, L. P. C.; PASSOS, F. 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>.
- [16] JAFFE, B., *et al.* “Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramics”. DOI.org (Crossref), doi:10.1063/1.1721741. *Journal of Applied Physics*, vol. 25, no 6, junho de 1954, p. 809-10.
- [17] LIMA, E. C. “Estrutura e propriedades de filmes finos ferroelétricos do sistema PZT”. 2011. 118 p. Tese (*Doutorado*) - Unesp- Campus Ilha Solteira, Ilha Solteira, 2011.

- [18] SHAW, N. J. “Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: a review of the models”. *Power Metallurgy International*, Freiburg Im Breisgau, v. 21, p. 16 - 21, 1989.
- [19] REIS, I. C. “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.
- [20] VERÍSSIMO, M. I. S. “Aplicações analíticas de sensores de massa baseados em diferentes substratos piezoelétricos”. 2003. 209 p. Tese (*Doutorado*) - Universidade de Aveiro, Portugal, 2003.
- [21] AMOR, L. B., BOUTARFAIA, A., BENTOUILA, O. “Effects of Zr/Ti ratio and sintering temperature on Structural and electrical properties of PFN-PNN-PZT ceramics near the morphotropic phase boundary”. *Journal Of Applied Engineering Science & Technology*, Ouargla, v. 1, n. 4, p. 21-28, 2018.
- [22] KLUG P.; ALEXANDER L.E. X-ray Diffraction procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. New York: John Wiley and Sons. 1974.
- [23] CULLITY B.D. Elements of X-Ray Diffraction, Prentice Hall, Inc. 2001.
- [24] 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.
- [25] FRANTTI, J., LANTTO, V. “Structural studies of Nd-modified lead zirconate titanate ceramics between 11 and 680 K at the morphotropic phase boundary”. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.56.221>. *Physical Review B*, [S.L.], v. 56, n. 1, p. 221-236, 1 jul. 1997.
- [26] CAMARGO, Emerson R.; LEITE, Edson R.; LONGO, Elson. “Synthesis and characterization of lead zirconate titanate powders obtained by the oxidant peroxo method”. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.02.008>. *Journal Of Alloys And Compounds*, [S.L.], v. 469, n. 1-2, p. 523-528, fev. 2009.
- [27] BUIXADERAS, E., BERTA, M., KOZIELSKI, L., *et al.* “Raman spectroscopy of Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ graded ceramics around the morphotropic phase boundary”. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/01411594.2011.552049>. *Phase Transitions*, [S.L.], v. 84, n. 5-6, p. 528-541, maio 2011.
- [28] MALGHAN, S. G. “Characterization of Ceramic Powders”. In: *Engineered Materials Handbook, Ceramics and Glasses*. v. 4, n. 11, p. 65-72, 1991.
- [29] SALA, O. Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho. 2. ed. São Paulo: Ed. UNESP, 1996. 223 p.
- [30] BENCAN, A., MALIC, B., DRNOVLEK, S. *et al.* “Structure and the Electrical Properties of Pb(Zr,Ti)O₃ - Zirconia Composites”. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04803.x>. *Journal Of The American Ceramic Society*, [S.L.], v. 95, n. 2, p. 651-657, 9 set. 2011.
- [31] REED, S. J. B. Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology. New York: Cambridge University Press, 2005.
- [32] LANZA, A. C. “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.
- [33] SILVA JUNIOR, P.S. “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.

ORCID

Willer Mota Ferreira	https://orcid.org/0000-0003-3675-2733
Idalci Cruvinel dos Reis	https://orcid.org/0000-0002-3098-3912
Bacus de Oliveira Nahime	https://orcid.org/0000-0002-7292-7919
José de los Santos Guerra	https://orcid.org/0000-0002-7906-4343
Atair Carvalho da Silva	https://orcid.org/0000-0001-7007-0643