

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Campus de Araraquara

CIBELE APARECIDA DE OLIVEIRA

**“OTIMIZAÇÃO DO PROCESSAMENTO PARA OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS
POLÍMERO/CERÂMICA COM PROPRIEDADES PIEZO E PIROELÉTRICAS”**

Araraquara

2012

CIBELE APARECIDA DE OLIVEIRA

**“OTIMIZAÇÃO DO PROCESSAMENTO PARA OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS
POLÍMERO/CERÂMICA COM PROPRIEDADES PIEZO E PIROELÉTRICAS”**

**Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade Estadual Paulista
“*Júlio de Mesquita Filho*”, como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Mestre em Química.**

Orientadora: Profa. Dra. Maria Aparecida Zaghete Bertochi

**Araraquara
2012**

Formação Acadêmica

- 2010 - 2012** Mestrado em Química.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP
Título: “Otimização do processamento para obtenção de compósitos polímero/cerâmica com propriedades piezo e piroelétricas”.
Orientador: Profa. Maria Aparecida Zaghete Bertochi
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- 2004 - 2008** Graduação em Licenciatura em Química.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP
Título: “Estudo teórico da ligação química e parâmetros espectroscópicos da molécula HgO utilizando o estado da arte da química quântica relativística”
Orientador: Prof. Luiz Guilherme Machado de Macedo
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

Trabalhos Publicados em Anais de Congressos 2010 a 2011.

Trabalhos publicados em anais de eventos (Completo)

1. OLIVEIRA, C. A., ZAGHETE, M. A., FUZARI JUNIOR, G. C., SAKAMOTO, W. K., LONGO, E., VARELA, J. A. Influência do tamanho de partícula e da razão cerâmica/polímero nas propriedades piezoelétricas do compósito PZT-PVDF In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia de Materiais- CBECimat, 2010, Campos do Jordão.
2. OLIVEIRA, C. A., ZAGHETE, M. A., FUZARI JUNIOR, G. C., SAKAMOTO, W. K., VARELA, J. A., LONGO, E. Obtenção de compósitos PZT-PVDF com diferentes razões cerâmica/polímero e suas propriedades In: XVIII Jornadas de Jóvenes Investigadores Asociación de Universidades Grupo Montevideo (AUGM), 2010, Santa Fé - Argentina.

Trabalhos publicados em anais de eventos (Resumo)

1. OLIVEIRA, C. A., ZAGHETE, M. A., FUZARI JUNIOR, G. C., LONGO, E., VARELA, J. A. Study and characterization of particulate $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ for the formation and optimization of PVDF-PZT composites In: X Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais- SBPMat, 2011, Gramado-RS.
2. OLIVEIRA, C. A., ZAGHETE, M. A., FUZARI JUNIOR, G. C., SAKAMOTO, W. K., LONGO, E., VARELA, J. A. Characterization of PZT-PVDF composites with different polymer/ceramic ratios In: IX encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais - SBPMat, 2010, Ouro Preto.

FICHA CATALOGRÁFICA

O48o

Oliveira, Cibebe Aparecida de
Otimização do processamento para obtenção de
compósitos polímero/cerâmica com propriedades piezo e
piroelétricas / Cibebe Aparecida de Oliveira. – Araraquara :
[s.n], 2012
97 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química

Orientador: Maria Aparecida Zaghe Bertochi

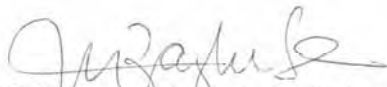
1. Materiais. 2. Sensor de energia. 3. PZT. I. Título.

CIBELE APARECIDA DE OLIVEIRA

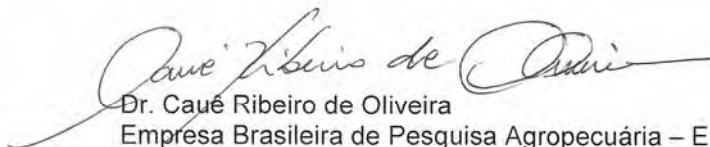
Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 23 de março de 2012.

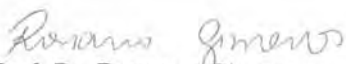
BANCA EXAMINADORA



Profª Drª Maria Aparecida Zaghete Bertochi (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA, São Carlos



Prof. Dr. Rossano Gimenes
Instituto de Ciências – UNIFEI, Itajubá - MG

Dedico

Á minha mãe querida, que SEMPRE esta ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela força, saúde e amor.

À minha orientadora Profa Dra Zaghete pela confiança, credibilidade, paciência e atenção.

Ao Prof Dr Sakamoto pela ajuda e por ter me recebido com carinho na Unesp de Ilha Solteira para realização de algumas medidas.

Ao amigo e Prof Dr Gilberto Fuzari Junior pela ajuda nos primeiros passos deste trabalho, obrigada pela paciência e atenção.

Aos profs. Drs. Mário Cilense e Marcelo Orlandi pelo auxílio e ajuda.

Aos profs. Drs Elson Longo e José Arana Varela pela oportunidade de desenvolver este trabalho no LIEC.

À todas as pessoas do grupo LIEC que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste.

Aos técnicos e funcionários do instituto, em especial Ademir e Luisa, pessoas fundamentais no dia a dia.

Aos amigos que acompanharam cada dificuldade e, cada um á sua maneira, teve sua contribuição. Obrigada: Anderson, Dani, Silvia, Gui, Glenda, Gisane, Gisele, Thiago, Andreza, Letícia, Juliano, Rodrigo, Tarek, Ranilson, Poli, Dani Berger, Joyce, Francini, Pirica, Alex (Timão) e João “de Ilha”.

À Neide pelas medidas de difração de raios-X e ao Vinícius.

As mulheres mais importantes da minha vida, minha mãe e irmã, pelo apoio e amor que sempre me deram, obrigada por entenderem a minha ausência, pelo incentivo, amor e pela torcida em cada etapa.

Ao Pedro pelo apoio, companhia, incentivo e ajuda na elaboração deste trabalho.

À todos os amigos que fiz nestes últimos anos.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

**Escalando uma
montanha
Com o medo a me
acompanhar
Sigo a risca a
façanha
De ao topo chegar[...]**
(Tânia Regina)

RESUMO

Materiais eletrocerâmicos possuem diversas aplicações, tais como: capacitor de multicamadas, transdutores, sensor piroelétrico e dispositivos eletro-ópticos. Nos últimos anos, tem ocorrido uma crescente demanda por eletrocerâmicas de melhor desempenho e funcionalidade acelerando o desenvolvimento de técnicas de síntese e visando a produção de pós com partículas bem definidas em tamanho, forma e cristalinidade. O método dos precursores poliméricos e a síntese hidrotérmica, tem se destacado entre as demais técnicas, pois são consideradas ideais para a preparação destas partículas. Baseado neste contexto, este projeto teve como objetivo utilizar o método dos precursores poliméricos e a síntese hidrotérmica assistida por microondas para preparar pós com estrutura perovskitas, como o titanato zirconato de chumbo $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, com tamanho de partículas controlado, boa cristalinidade e estabilidade química. A cerâmica foi associada a um polímero para formar um compósito na forma de filmes. O polímero usado foi fluoreto de polivinideno, PVDF, já conhecido na literatura. Foram controlados o tamanho das partículas cerâmicas e a espessura dos filmes compósitos visando estabelecer um ótimo para as propriedades piezoelétricas e piroelétricas. A polarização tornou-se mais efetiva com a inclusão do polímero condutor a polianilina (PAni). A condutividade foi controlada pelos processos de protonação, desprotonação e reprotonação. Os resultados mostraram que é possível obter filmes compósitos e a melhor proporção foi de 30/70 v/v (cerâmica/polímero) garantindo boas propriedades eletrocerâmicas e ainda a flexibilidade proporcionada pelo polímero. Para a formação do compósito, PZT-PAni-rp/PVDF, a melhor condição encontrada foi para os filmes em que o PZT obtido foi pelo método dos precursores poliméricos, para tamanho de partículas entre 1,1-2,3 μm e morfologia arredondada, espessura em torno de 200 μm , melhores resultados de d_{33} , condutividade e P_r foi encontrado para esta condição. Melhor resultado para medida piroelétrica foi encontrado para compósitos em que o PZT foi sintetizado pela SHM e tamanho de partículas até 1,1 μm .

Palavras-chave: compósito, piezoelétrico, piroelétrico, sensor de energia.

ABSTRACT

Electroceramic materials have many applications such as multilayer capacitor, transducer, pyroelectric sensor and electro-optical devices. In recent years, there has been a growing demand for electroceramics with better performance and functionality, accelerating the development of synthesis techniques and focusing on the production of powders with well-defined particle size, shape and crystallinity. The polymeric precursor method developed by Pechini and hydrothermal synthesis have stood out among the other techniques and they are considered ideal for the preparation of these particles. Based on this context, this project aimed to use the polymeric precursor method and hydrothermal synthesis assisted by microwave to prepare powders with perovskite structure, such as lead zirconate titanate $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, with controlled particle size, good crystallinity and chemical stability. The ceramic was associated with a polymer to form a composite in the form of films. The used polymer was polyvinylidene fluoride, PVDF, already known in the literature. We controlled the size of the ceramic particles and the thickness of the composite films to establish the best for the pyroelectric and piezoelectric properties. The polarization has become more effective with the inclusion of the conducting polymer polyaniline (PANI). The conductivity was controlled by the processes of protonation, deprotonation - reprotonation. The results showed that is possible to obtain composite films and the best ratio was 30/70 v / v (ceramic / polymer) electroceramics ensuring good properties and also the flexibility offered by the polymer. To formation the composite PZT-PANI-rp/PVDF, was the best condition found for the films that the PZT was obtained by the method of the polymeric precursor to larger particle sizes and rounded morphology, with a size between 1,1-2,3 and μm thickness around 200 μm , d_{33} best results, conductivity and P_r was found for this condition. Best result for measuring pyroelectric been found for composites that the PZT was synthesized by SHM and to size particle until 1,1 μm .

Keywords: composite, piezoelectric, pyroelectric, energy sensor

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Laço de histerese típico de um material ferroelétrico	19
Figura 2 – Posições dos íons na estrutura Perovskita (a) cúbica e (b) na estrutura tetragonal	20
Figura 3 – (a) Estrutura perovskita tipo ABO_3 cúbica ideal, acima de T_c . Em (b) Abaixo da T_c , observa-se distorção da fase tetragonal	21
Figura 4 – Estrutura perovskita vista com os octaedros de oxigênio BO_6	22
Figura 5 – Cella unitária do PZT com as diferentes fases, acima e abaixo da temperatura de Curie, T_c	24
Figura 6 – Diagrama de fases da solução sólida: $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$	25
Figura 7 – (a) Efeito piezoelétrico direto; (b) Efeito piezoelétrico de forma inversa...26	
Figura 8 – Relação dos materiais piezoelétricos e subgrupos com base na simetria27	
Figura 9 – Direções das forças aplicadas em um material piezoelétrico	29
Figura 10 – (a) Rede elementar do PVDF fase α ; (b) projeção da rede na conformação tg+tg-.....	33
Figura 11 – (a) Rede elementar do PVDF na fase β ; (b) cadeia na conformação zigue-zague planar	34
Figura 12 – Interconversão entre as diferentes formas da polianilina	37
Figura 13 – Padrões de conectividade proposto por Newnham	40
Figura 14 – Reações envolvidas no processo de síntese pelo MPP	42
Figura 15 – Sistema usado para fracionamento das partículas de PZT em duas faixas de tamanho, por sedimentação (a) tempo zero, coluna contendo a suspensão do pó assim como preparado, (b) após 10 minutos, retirada da alíquota contendo as partículas de maior diâmetro (béquer), alíquota da coluna contém as partículas de menor diâmetro	47
Figura 16 – Fluxograma ilustrando o processo de recobrimento do PZT com a polianilina e as etapas de protonação, desprotonação e reprotonação da PAni.....	49
Figura 17 – Difractogramas de raios X dos pós de PZT obtidos pelo método dos precursores poliméricos e calcinados em diferentes temperaturas, á 600, 700 e 800°C. Em (d) pela síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas 180°C/2h.....	54

Figura 18 – Difractogramas de raios X dos pós de PZT do intervalo de 35 a 50 ° obtido por varredura lenta. Em (a) PZT obtido pelo MPP, tratamento térmico de 800°C. Em (b) PZT obtido pela SHM 180°C/2h	54
Figura 19 – Difractogramas de raios X para pastilhas de PZT sinterizadas a 1000°C/2h obtidos por Singh: (a) x= 0,515, (b) x= 0,520, (c) x= 0,525, (d) x= 0,530. Em (c) é ilustrado a coexistência das fases tetragonal e romboédrica	56
Figura 20 – Histogramas da distribuição de tamanho de partículas do pó de PZT obtido pelo MPP com temperatura de calcinação de (a) 600, (b) 700 e (c) 800°C/3h. Em (d) histogramas da distribuição de tamanho de partículas PZT obtido pela SHM a 180°C/2h	59
Figura 21 – Histogramas da distribuição do tamanho de partículas da mistura dos pós de PZT sintetizados pelo MPP em 600, 700 e 800 °C que foram separados em (a) partículas entre 1,1-2,3 µm (b) partículas até 0,75 µm. Em (c) partículas de PZT sintetizadas pela SHM com tamanho entre 1,25-2,75 µm e (d) partículas de PZT sintetizadas pela SHM com tamanho até 1,1 µm	61
Figura 22 – Isotermas de adsorção/dessorção para o PZT sintetizado pelo MPP. Em (a) partículas entre 1,1-2,3 µm. Em (b) partículas com tamanho de até 0,75 µm. Em (c) PZT sintetizado via SHM partículas com tamanho entre 1,25-2,75 µm e (d) PZT sintetizado via SHM, partículas com tamanho até 1,1 µm	62
Figura 23 – Fotomicrografias obtidas pelas análises de MEV-FEG dos pós de PZT sintetizados pelo MPP calcinados á diferentes temperaturas (a) 600, (b) 700 e (c) 800 °C; (d) pó de PZT sintetizado via SHM concentração de 0,31 mol.L ⁻¹ a 180°C por 2 horas.....	65
Figura 24 – Fotomicrografias obtidas pelas análises de MEV-FEG dos pós de PZT obtidos pelo MPP (a) partículas com tamanho entre 1,1-2,3 µm, (b) partículas com tamanho até 0,75 µm. Pós de PZT sintetizados pela SHM, em (c) partículas com tamanho entre 1,25-2,75 µm e (d) partículas com tamanho até 1,1 µm	66
Figura 25 – Fotomicrografias obtidas pelas análises MEV-FEG de partículas de PZT recobertas com PAni protonada, antes do processo de desprotonação e reprotonação	67

Figura 26 – Análise Térmica realizada para o pó de PZT sintetizado pelo MPP e recoberto com a PAni reprotonada. Em (a) Pó de PZT com partículas entre 1,1-2,3 μm ; (b) Pó de PZT com partículas de até 0,75 μm	69
Figura 27 – Análise Térmica realizada para o pó de PZT sintetizado por SHM e recoberto com a PAni reprotonada. Em (a) Pó de PZT com partículas entre 1,25-2,75 μm ; (b) Pó de PZT com partículas até 1,1 μm	69
Figura 28 – Histerese ferroelétrica das pastilhas de PZT. (a) amostra obtida pelo MPP, (b) amostra obtida pela SHM.....	71
Figura 29 – Espectros de absorção na região do UV-visível obtidos para os pós de PZT pelo MPP sem PAni e com PAni respectivamente	72
Figura 30 – Fotomicrografias obtidas por MEV-FEG dos compósitos PZT- PAni-rp / PVDF. (a) PZT sintetizado pelo MPP partículas com tamanho entre 1,1-2,3 μm , (b) PZT obtido pelo MPP partículas até 0,75 μm , (c) PZT obtido pela SHM partículas entre 1,25-2,75 μm , (d) PZT obtido pela SHM partículas até 1,1 μm	73
Figura 31 – Corrente de despolarização PZT-PAni/PVDF 30/70v com PAni reprotonada em	78
Figura 32 – Coeficiente piroelétrico de compósitos com 30% em volume de PZT- PAni-rp/PVDF com a PAni reprotonada em pH = 3,7.....	78
Figura 33 – Histerese ferroelétrica de compósitos com 30% v PZT-PAni-rp/PVDF em que o PZT foi sintetizado pelo MPP, partículas de 1,1-2,3 μm Em (a) campo elétrico aplicado 2 MV/m e (b) campo elétrico aplicado de 10MV/m. Em (c) baixa frequência, 1.25Hz (d) alta frequência, 40Hz	81
Figura 34 – Histerese ferroelétrica de compósitos com 30% v PZT-PAni-rp/PVDF em que o PZT foi sintetizado pelo MPP, partículas até 0,75 μm . (a) campo elétrico aplicado de 2 MV/m e (b) campo elétrico de 10MV/m; (c) baixa frequência, 1.25Hz (d) alta frequência, 40Hz	82
Figura 35 – Histerese ferroelétrica de compósitos com 30% v PZT-PAni-rp/PVDF em que o PZT foi sintetizado pela SHM, partículas 1,25-2,75 μm . Em (a) campo elétrico aplicado 2 MV/m e (b) campo elétrico de 9 MV/m. Em (c) baixa frequência, 1.25Hz (d) alta frequência, 40Hz.....	84
Figura 36 – Histerese ferroelétrica de compósitos com 30% v PZT-PAni-rp/PVDF em que o PZT foi sintetizado pela SHM partículas menores, até 1,1 μm . Em	

(a) campo elétrico aplicado de 2MV/m e (b) campo elétrico de 9MV/m. Em
 (c) baixa frequência, 1.25Hz (d) alta frequência, 40Hz.....85

Figura 37 – Histerese ferroelétrica de compósitos PZT/PVDF com 30%v de conteúdo
 cerâmico: (a) PZT obtido pela SHM, campo aplicado de 9MV/m e (b) PZT
 obtido pelo MPP; campo elétrico aplicado de 10MV/m. Em (c) PZT obtido
 pela SHM, frequência baixa de 1,25Hz e (d) PZT obtido pelo MPP; em
 baixa frequência de 1,25Hz.....87

LISTA DE TABELA

Tabela 1 – Valores do fator de acoplamento K, para diferentes materiais	30
Tabela 2 – Reagentes químicos utilizados neste trabalho	44
Tabela 3 – Tamanho de partícula, área de superfície e perda de massa de PAni depositada para revestimento do PZT	63
Tabela 4 – Densidade das pastilhas de PZT a verde e após a sinterização	70
Tabela 5 – Medidas de coeficiente piezoelétrico, d_{33} , para amostras de pastilhas e de compósitos com a PAni e sem a PAni.....	75
Tabela 6 – Resultados de d_{33} e condutividade para compósitos PZT/PAni-rp/PVDF, com diferentes tamanhos de partículas e diferentes métodos de sínteses.....	76
Tabela 7 – Valores obtidos de polarização remanescente dos compósitos formados com as duas faixas de tamanho de partícula e pelos dois métodos de síntese. Variando o campo elétrico de 2, 9 e 10MV/m.....	88

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	8
LISTA DE TABELAS	12
1 INTRODUÇÃO	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 FERROELETRICIDADE	18
2.2 ESTRUTURA PEROVSKITA	20
2.3 TITANATO ZIRCONATO DE CHUMBO (PZT)	23
2.4 PIEZOELETRICIDADE	26
2.5 PIROELETRICIDADE	30
2.6 POLIFLUORETO DE VINILIDENO - PVDF	32
2.7 POLÍMEROS CONDUTORES – POLIANILINA (PANI)	34
2.8 COMPÓSITOS	38
2.9 MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS (MPP)	41
2.10 SÍNTESE HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS (SHM).....	42
3 OBJETIVOS	43
4 MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1 MATERIAIS UTILIZADOS.....	43
4.2 MÉTODOS DE SÍNTESE	44
4.2.1 <i>Preparação de pós $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$ (PZT) pela síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (SHM)</i>	<i>44</i>
4.2.2 <i>Preparação do citrato de titânio</i>	<i>45</i>
4.2.3 <i>Preparação do citrato de zircônio.....</i>	<i>45</i>
4.2.4 <i>Preparação de pós de $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$ pelo método de precursores poliméricos</i>	<i>46</i>
4.2.5 <i>Compactação e sinterização do PZT</i>	<i>46</i>
4.2.6 <i>Fracionamento dos pós de PZT obtidos em duas faixas de tamanho de partículas.....</i>	<i>47</i>
4.2.7 <i>Recobrimento das partículas de PZT com polianilina, PANi.....</i>	<i>48</i>
4.2.8 <i>Preparação dos compósitos PZT-PANi-rp/PVDF com os diferentes tamanhos de partículas</i>	<i>49</i>

4.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	50
4.3.1 Difração de Raios X (DRX)	50
4.3.2 Análise do tamanho de partículas	50
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEV-FEG).....	50
4.3.4 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	51
4.3.5 Análise de área superficial específica (BET).....	51
4.3.6 Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)...	51
4.3.7 Polarização	51
4.3.8 Condutividade DC	52
4.3.9 Coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33}	52
4.3.10 Corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC)	52
4.3.11 Medidas de histerese ferroelétrica	53
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X - (DRX)	53
5.2 ANÁLISE DO TAMANHO E DA DISTRIBUIÇÃO DE PARTÍCULA	57
5.3 ANÁLISE DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA - MÉTODO BET	61
5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE ALTA RESOLUÇÃO (MEV-FEG)	64
5.5 ANÁLISE TÉRMICA (TG-DTA)	67
5.6 MEDIDA DE DENSIDADE E HISTERESE FERROELÉTRICA PARA PÓS DE PZT	69
5.7 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-Vis) ..	71
5.8 FORMAÇÃO DO COMPÓSITO PZT-PANI-RP/PVDF E SUAS CARACTERIZAÇÕES	73
5.9 MEDIDAS DE HISTERESE FERROELÉTRICA	80
5.10 MEDIDAS DE HISTERESE FERROELÉTRICA PARA COMPÓSITOS PZT/PVDF SEM A PANI	86
6 CONCLUSÕES	88
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	89
REFERÊNCIAS.....	90

1 INTRODUÇÃO

Cerâmicas com estrutura perovskita à base de chumbo representam a principal classe dos materiais ferroelétricos utilizados comercialmente na forma de capacitores multicamadas, transdutores piezoelétricos, detectores piroelétricos e sensores ópticos. As propriedades destas cerâmicas são fortemente influenciadas pela densidade e microestrutura as quais dependem do processo de síntese do pó e processamento¹. Um aspecto importante a ser considerado é a diversificação das aplicações dos ferroelétricos - piezoelétricos, que abrange desde o uso popular em um tênis infantil até uso em sofisticados equipamentos eletrônicos. Dentre os materiais utilizados, o titanato e zirconato de chumbo, PZT, é o mais aplicado e mais eficiente².

Polímeros piezoelétricos como a fase β do polifluoreto de vinilideno, PVDF, mostram boas propriedades mecânicas, mas baixa constante piezoelétrica. As cerâmicas piezoelétricas, como o PZT, apresentam alta constante piezoelétrica, mas são inflexíveis, frágeis, portanto, são de difícil processamento³. Portanto, compósitos com cerâmica ferroelétrica imersa em matriz polimérica são uma alternativa bem estabelecida para substituir os materiais cerâmicos ou poliméricos ferroelétricos. A grande vantagem dos compósitos em relação a cada material distinto é a possibilidade de combinar, para situações específicas, a alta atividade piezo e piroelétrica da cerâmica com a excelente propriedade mecânica do polímero⁴⁻⁷. Os resultados indicam que o material compósito tem potencial para aplicação tecnológica em vários campos, por ser obtido na forma de filme flexível. No entanto, apesar das vantagens estes materiais apresentam dificuldade relacionada à polarização⁸, pois o campo elétrico efetivo para polarizar o grão cerâmico é muito menor que o campo elétrico aplicado para conduzir carga através do polímero. Assim, a inclusão de uma terceira fase condutora no compósito de forma a criar um fluxo elétrico contínuo entre as partículas ferroelétricas faz-se necessário para tornar a polarização mais eficiente e melhorar as propriedades elétricas destes compósitos.⁸

A Polianilina, PANi, é um dos polímeros condutores utilizado para melhorar a polarização destes compósitos devido a estabilidade de sua forma condutora em condições ambientes, a facilidade de polimerização, dopagem e baixo custo do

monômero⁹⁻¹¹. O grafite e o negro de fumo também conhecido por “*carbon Black*” tem sido utilizados para proporcionar condutividade e melhorar a polarização de diversos compósitos¹²⁻¹⁵. Fuzari e colaboradores¹⁶ desenvolveram um compósito de PZT/PVDF com a inclusão da terceira fase de um polímero condutor a polianilina, PANi. Obtiveram bons resultados para o coeficiente piezoelétrico, d_{33} , coeficiente piroelétrico e condutividade quando a PANi foi reprotonada em pH= 3,7¹⁶. XU et al.¹⁰ obtiveram um valor de d_{33} 80% maior para compósitos PZT/PVDF quando dopados com polianilina. O efeito da influência do tamanho de partícula foi observado por Rujijanagul, Jompruan e Chaipanich¹², maiores tamanhos de partícula de PZT, em torno de 1,3 μm , geraram melhores resultados de d_{33} .

Ounaies et al¹⁷ utilizaram partículas de PZT e nanotubos de carbono com o intuito de melhorar a piezoeletricidade das poliimidas e verificaram que a inclusão desses materiais facilitou a polarização e contribuiu para melhores propriedades dielétricas, piezoelétricas e mecânicas da matriz de poliimida. Greeshma, Balaji e Jayakumar¹⁸, investigaram a influência do tamanho de partícula na matriz de PVDF e no coeficiente piezoelétrico para compósitos PZT/PVDF. A razão PZT/PVDF foi 50% v e partículas nanométricas em torno 40 nm foram obtidas por moagem do PZT por até 18 horas, partículas que não passaram pelo processo de moagem estavam na ordem 106 μm . Neste estudo os autores concluíram que valores de d_{33} aumentam com o aumento do tamanho de partícula.

Arlt e Wegener¹⁹ trabalharam com partículas de PZT com uma faixa de tamanho de 250 nm a 1 μm após a moagem, as matrizes poliméricas utilizadas foram os copolímeros de PVDF, (P(VDF-HFP) e P(VDF-TrFE) que são fluoreto de polivinilideno-hexafluorpropileno, fluoreto de polivinilideno-trifluoretileno. Segundo os autores os compósitos foram polarizados à temperatura ambiente e a 120°C. A alta temperatura facilitou a polarização do compósito, devido à alteração da condutividade e permissividade da matriz polimérica melhorando valores de d_{33} . Este artigo alerta também que a atividade piezoelétrica pode ser prejudicada se a matriz também tiver propriedades piezoelétricas, pois com uma polarização efetiva induz-se “dipolos” destes polímeros além dos dipolos da cerâmica. Existe uma vasta literatura sobre o preparo e caracterização de compósitos cerâmica/polímero especialmente com o objetivo de aplicação do material como sensor ou atuador²⁰⁻²³.

Neste trabalho tivemos como objetivo a otimização do processamento para obter o compósito PZT/PVDF com a inclusão da PANi como a terceira fase

condutora. A PANi foi reprotonada com a intenção de controlar o grau de condutividade no compósito e contribuir para melhor polarização da amostra. As partículas de PZT foram obtidas por dois métodos de síntese, método dos precursores poliméricos e a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas. Estas partículas foram separadas em duas faixas de tamanhos, para obtenção dos compósitos em diferentes tamanhos de partículas de PZT e assim verificar qual seria o melhor resultado obtido para aplicações em sensores de pressão e temperatura, ou seja, quais melhores resultados para o coeficiente piezo e piroelétrico respectivamente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Ferroeletricidade

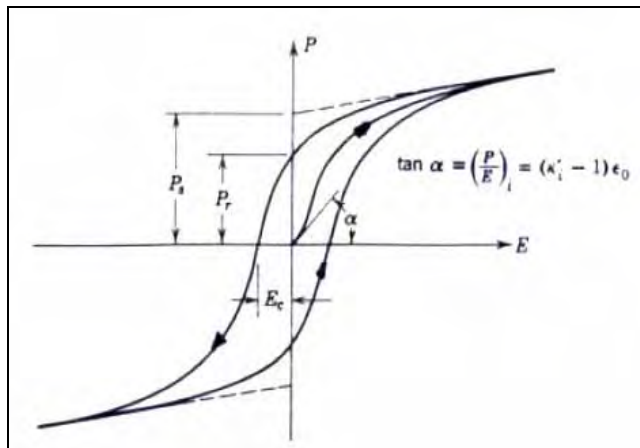
Cristais ferroelétricos possuem regiões com polarização uniforme chamadas domínios ferroelétricos. Dentro de um domínio, todos os dipolos elétricos estão alinhados na mesma direção. Pode haver muitos domínios em um cristal separados por fronteiras chamadas paredes de domínio²⁴.

A ferroeletricidade em cristais está associada a um deslocamento de cargas no centro de simetria que faz com que apareça um desequilíbrio dando origem ao dipolo elétrico com uma dada orientação que pode se estender ao longo da rede cristalina e ter uma polarização espontânea. É importante lembrar que a polarização espontânea só ocorre até certa temperatura e se esta é aumentada até uma temperatura crítica (T_c), chamada de temperatura de Curie, o cristal perde a sua ferroeletricidade, sua polarização espontânea e, passa a ser um paraelétrico como é o caso da estrutura cúbica, que é centro simétrica.

Em um material ferroelétrico o centro de cargas positivas não irá coincidir com o centro de cargas negativas, resultando em materiais formados por dipolos intrínsecos. Entretanto, pelas disposições aleatórias desses dipolos, as contribuições de momento de dipolo se anulam. Desta forma, com a aplicação de campo elétrico capaz de provocar torques nos dipolos, a amostra pode ser polarizada e assim permanecer, mesmo após a retirada do campo. No entanto, normalmente não ocorrem rotações individualizadas dos dipolos, e sim grupos de dipolos com momentos de dipolo resultantes que sofrem essa rotação. Esses grupos são chamados de domínios²⁵⁻²⁷.

Na Figura 1 observa-se um gráfico de polarização versus campo elétrico aplicado. Esse gráfico é conhecido como laço de histerese e mostra como um ferroelétrico tem polarização remanescente.

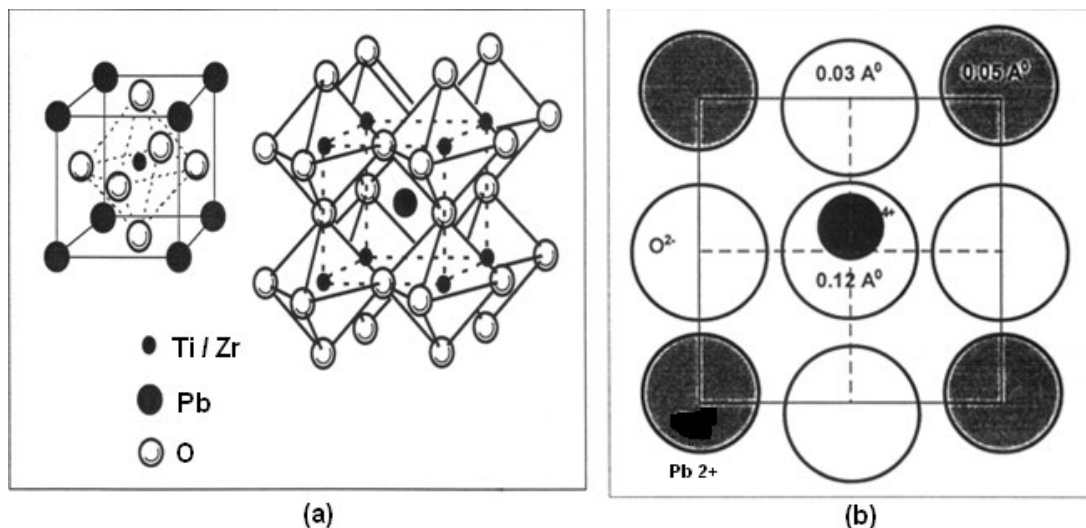
Figura 1 – Laço de histerese típico de um material ferroelétrico



Fonte: Fuzari Junior, 2011¹⁶.

No material ferroelétrico a polarização espontânea pode ser invertida pela aplicação de um campo elétrico, denominado campo coercivo (E_c). Para campos mais elevados, atinge-se a polarização de saturação (P_s) e removendo-se o campo aplicado, a polarização não retorna ao valor nulo, definindo a chamada polarização remanescente (P_r). Nesses materiais a temperatura em que ocorre a transformação de fase de ferroelétrica para paraelétrica é a temperatura de Curie^{29,30}. No caso do Zirconato titanato de chumbo, PZT, a estrutura perovskita ABO_3 , esta representada na Figura 2.

Figura 2 – Posições dos íons na estrutura Perovskita (a) cúbica e (b) na estrutura tetragonal



Fonte: Fuzari Junior, 2011¹⁶.

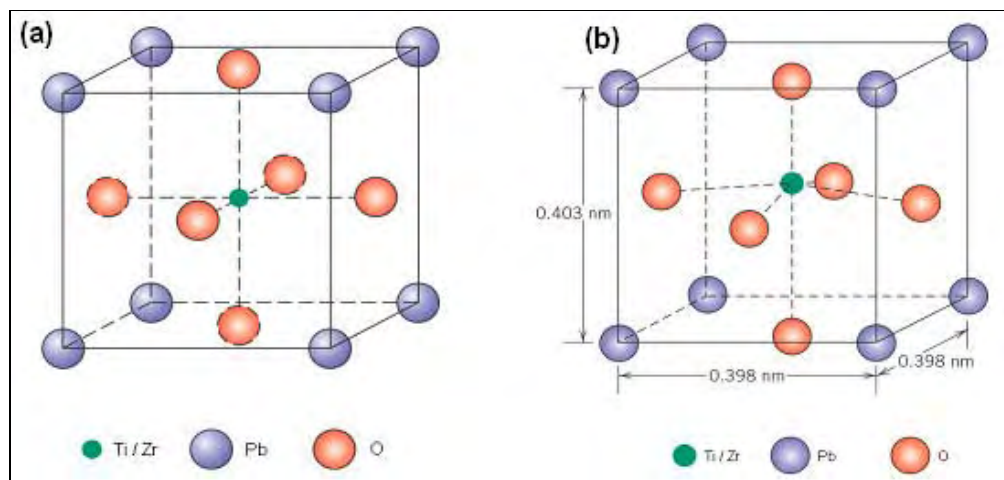
Acima de 350°C, temperatura de Curie, o PZT tem uma estrutura cúbica estável, Figura 2(a) e, perde sua ferroeletricidade passando a ter características de um dielétrico. Abaixo de 350° o material tem estrutura tetragonal, onde o íon Ti^{+4} ou Zr^{+4} ocupam a posição (B) deslocando-se na rede em relação o centro da célula unitária. Portanto, o centro das cargas positivas não coincide com o das cargas negativas, formando um dipolo elétrico, Figura 2(b). Embora esse deslocamento seja inferior a uma pequena fração de Angstrom, é muito maior que os deslocamentos iônicos que ocorrem na maior parte dos sólidos. Como resultado, tem-se um momento de dipolo intenso para a célula unitária, o que leva o PbZrTiO_3 a ter uma constante dielétrica muito elevada. Materiais ferroelétricos sempre terão piezo e ou piroeletricidade, embora materiais piezo ou piro nem sempre são ferroelétricos.

2.2 Estrutura perovskita

O nome perovskita, a princípio era denominado somente ao titanato de cálcio, CaTiO_3 , por ter sido o primeiro mineral encontrado a possuir esta estrutura. Posteriormente, esta denominação estendeu-se aos compostos que apresentavam estrutura similar como o titatano de bário (BaTiO_3), niobato de sódio (NaNbO_3), titanato zirconato de chumbo ($\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$) entre outros³¹.

A estrutura do tipo perovskita é característica da maioria dos compostos de fórmula molecular ABO_3 . Sendo que diferentes átomos podem ocupar as posições dos vértices (A), estes sítios podem ser ocupados pelos cátions divalentes como Pb^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} . Os átomos menores ocupam a posição no centro da rede de octaedro formado pelos oxigênios, podem ser cátions trivalentes, tetravalentes ou pentavalentes, como La^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Figura 3(a).

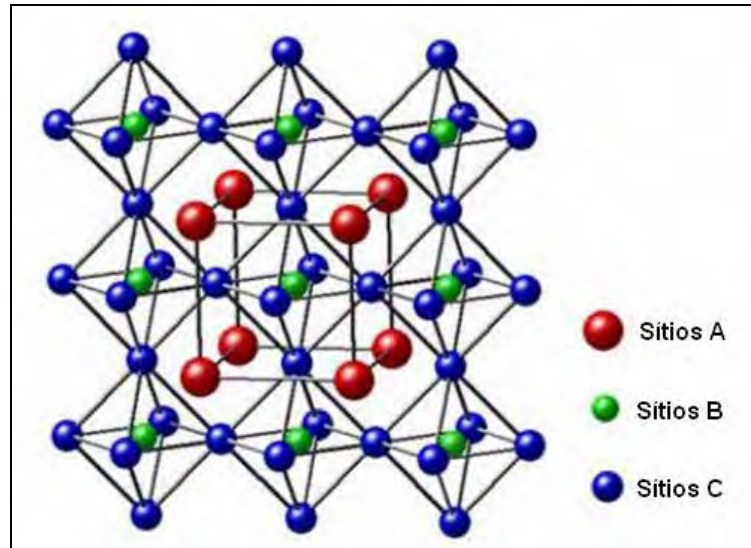
Figura 3 – (a) Estrutura perovskita tipo ABO_3 cúbica ideal, acima de T_c . Em (b) Abaixo da T_c , observa-se distorção da fase tetragonal



Fonte: Callister Junior, 2006³².

Os cátions do sítio A são coordenados por 12 íons de oxigênio em que as ligações acontecem pelos interstícios dos octaedros e cada cátion do sítio B, são coordenados por seis oxigênios, BO_6 (Figura 4).

Figura 4 – Estrutura perovskita vista com os octaedros de oxigênio BO_6



Fonte: Santos, 2005³³.

Sendo assim, para obter a estabilidade e garantir que todos os átomos da estrutura tipo perovskita de célula unitária estejam em contato entre si, deve existir a seguinte relação proposta por Goldschmidt³⁴⁻³⁸.

$$R_A + R_B = \sqrt{2} (R_B + R_O) \quad (1)$$

Onde R_A é o raio iônico do cátion A, R_B é o raio iônico do cátion B e R_O é o raio iônico do oxigênio.

Devido a sua geometria, a estrutura cúbica ideal tem $t = 1$; assim o fator de tolerância de Goldschmidt “t” mede o quanto uma estrutura desvia-se da estrutura cúbica ideal. Na prática, as estruturas que possuem um fator de tolerância entre $0,77 \leq t \leq 1,00$ são consideradas estáveis³⁵. Enquanto, aquelas que apresentam um baixo valor de tolerância são levemente distorcidas, mas não são ferroelétricas, e as que exibem $t > 1$ tendem a ser ferroelétricas. Para $t > 1$ as estruturas hexagonais tendem a ser estáveis, enquanto para $t < 1$ tem a mudança da estrutura cúbica para romboédrica e ortorrômbica³⁵. Portanto, a relação entre os raios iônicos R_B/R_O e R_A/R_O deve satisfazer a seguinte relação:

$$0,41 < R_B/R_O < 0,73 \text{ e } R_A/R_O > 0,73$$

Assim a valência do íon A deve ser de 1 a 3 e a dos íons B de 3 a 5.

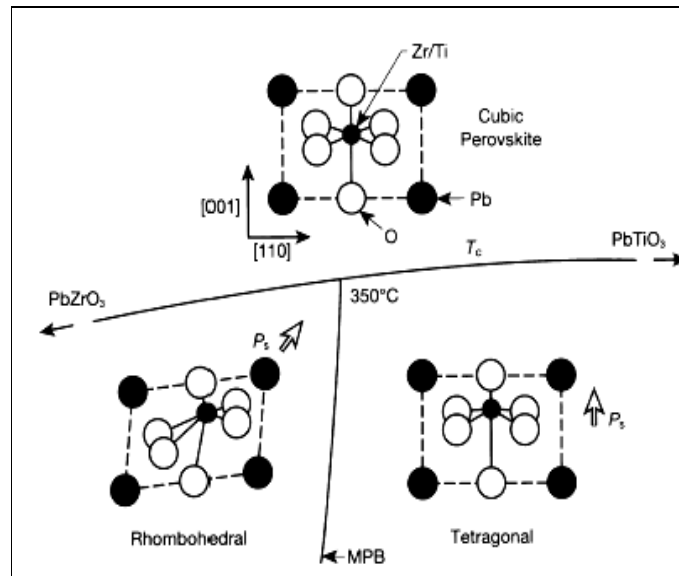
Como discutido a estabilidade da estrutura pode ser prevista baseando-se no raio iônico. Quando o valor de tolerância exceder este limite, o raio do cátion A é suficientemente grande e não consegue entrar nas suas posições da rede cristalina. Assim, a rede cúbica sofre uma deformação em um de seus eixos e torna-se tetragonal. Esta deformação tetragonal é responsável pelo aumento da polarizabilidade dos íons A e tal distorção é responsável pela ferroeletricidade da estrutura perovskita.

Certamente, poucos óxidos têm uma estrutura cúbica simples à temperatura ambiente, geralmente são estruturas distorcidas e, por não apresentarem centro de simetria, possuem um dipolo permanente que lhes confere propriedades ferroelétricas.

2.3 Titanato zirconato de chumbo (PZT)

O titanato zirconato de chumbo, $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$, é uma solução sólida entre o zirconato de chumbo e o titanato de chumbo que pertence à classe das perovskita e apresenta comportamento ferroelétrico, o que permite importantes aplicações tecnológicas em transdutores, amplificadores e sensores^{39,40}. Possui alto valor da constante dielétrica (>1000)¹⁶, alta densidade ($\rho = 7.9 \text{ g/cm}^3$)⁴¹ e temperatura de Curie elevada (em torno de 350°C)⁴². Quando a estrutura perovskita apresenta Zr^{4+} na posição (B), tem-se a fase romboédrica PbZrO_3 . Contudo, quando Ti^{4+} ocupa o sítio (B) da estrutura perovskita, tem-se a presença da fase tetragonal, PbTiO_3 ⁴³.

Figura 5 – Cella unitária do PZT com as diferentes fases, acima e abaixo da temperatura de Curie, T_c

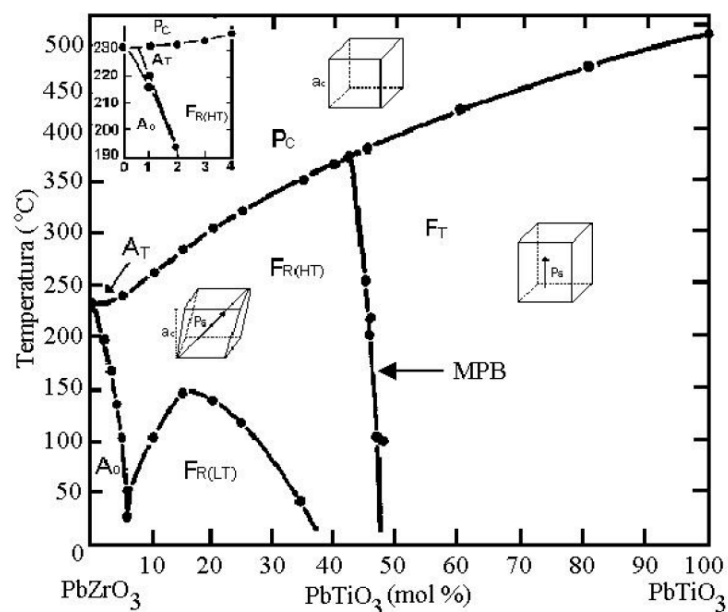


Fonte: Silva, 2004⁴⁴.

O limite morfotrópico de transição de fases (LMF) ou fronteira de fase morfotrópica (MPB) é a região em que coexistem as fases tetragonal e romboédrica (Figura 5). Nesta região encontramos as melhores propriedades dielétricas e piezoelétricas da cerâmica PZT⁴⁰.

A palavra morfotrópica é utilizada quando se refere a uma mudança estrutural abrupta que ocorre em solução sólida com variação na composição. Em estudos realizados através da técnica de Difração de Raios X constatou-se que para o $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$ as duas fases podem coexistir numa faixa de composição em torno de $0,49 \leq x \leq 0,64$ ⁴⁴. A simetria tetragonal (F_T) é representada pela região rica em titânio (Ti) e a simetria romboédrica (F_R) é a região rica em zircônio (Zr)⁴⁵. Os aspectos básicos do diagrama de fase do PZT estão apresentados na Figura 6.

Figura 6 – Diagrama de fases da solução sólida: $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$



Fonte: Adaptado de Randall et al, 1998⁴⁶.

Se os íons de Ti^{4+} , no PT, são substituídos parcialmente por íons Zr^{4+} , com uma relação molar x , uma solução sólida do sistema binário, $(\text{PbZrO}_3)_x - (\text{PbTiO}_3)_{1-x}$, é formada.

Em temperaturas altas, acima de T_c , PZ e PT formam uma solução sólida contínua isomórfica de simetria cúbica. Soluções sólidas ricas em PbTiO_3 (47 a 50%), tornam-se ferroelétrica de simetria tetragonal, antes do ponto Curie. Na região rica em PbZrO_3 (50 a 53%) conduz a uma fase ferroelétrica de simetria romboédrica (Figura 6).

O melhor efeito ferroelétrico e piezoelétrico são encontrados, em composições obtidas próximo da fronteira (ou limite) entre as fases tetragonal (F_T), distorção $\langle 001 \rangle$ e romboédrica (F_R), distorção $\langle 111 \rangle$, distorções essas, na vizinhança de 50 mol%.

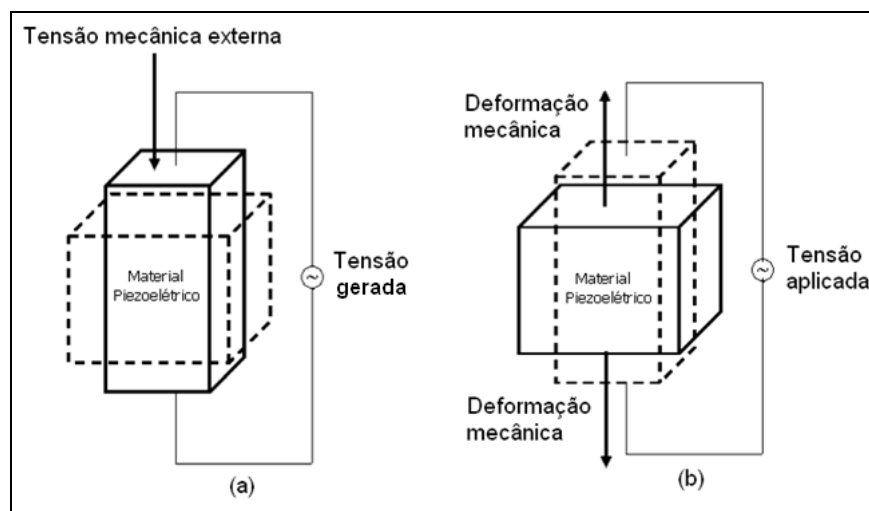
A coexistência das duas fases, na MPB, resultam em 14 possíveis direções cristalográficas de polarização, 6 tetragonais $\{001\}$ e 8 romboédricas $\{111\}$ que podem variar de grão para grão durante o processo de polarização, resultando em melhores propriedades piezoelétricas. As propriedades piezoelétricas⁴⁰ do PZT são dependentes da estequiometria, rota de síntese, dopagem, contudo, sempre as

melhores propriedades piezoelétricas tais como alta constante dielétrica e fator de acoplamento planar existem na MPB⁴⁴.

2.4 Piezoeletricidade

A palavra *Piezoeletricidade* tem origem do grego no qual o prefixo “piezo” significa “pressão” e, desta forma, pode ser definida como “eletricidade por pressão”⁴⁷. O fenômeno da piezoeletricidade é entendido como uma interação entre os sistemas mecânico e elétrico que ocorre em cristais sem centro de simetria⁴⁸, condição primordial para que um cristal apresente piezoeletricidade. Essa propriedade física tem sua origem, na anisotropia do cristal, ou seja, no fato da resposta do material a um estímulo externo não ser a mesma em todas as direções. Sendo assim, um sistema cúbico, por exemplo, não gera piezoeletricidade devido suas características centro simétricas.

Figura 7 – (a) Efeito piezoelétrico direto; (b) Efeito piezoelétrico de forma inversa

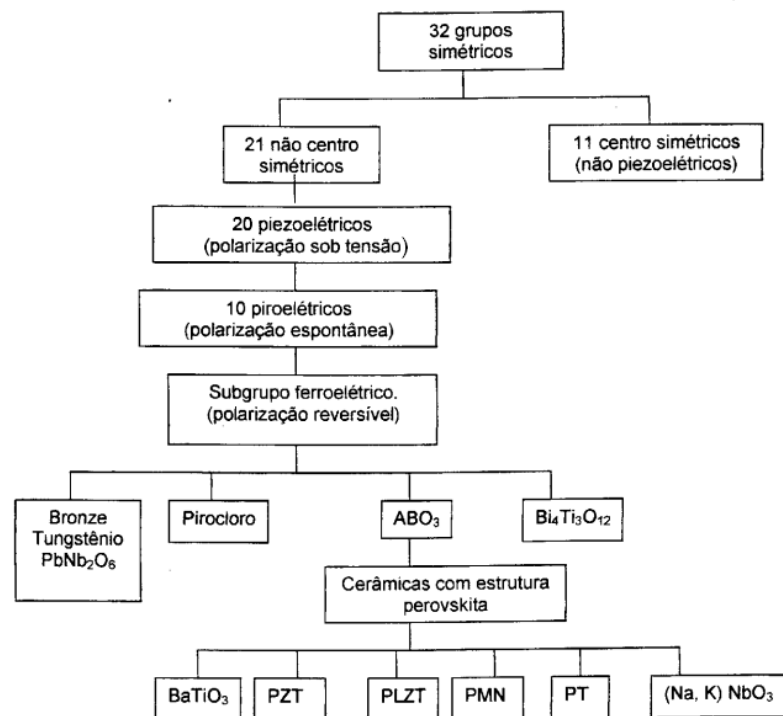


Fonte: Adaptado de Ukil, 2011⁴⁹.

O efeito piezoelétrico pode ocorrer de forma direta ou inversa. O efeito piezoelétrico direto é a capacidade que certos materiais tem de tornar-se eletricamente carregados quando submetidos a uma tensão mecânica, ou seja, o material gera uma corrente elétrica quando sofre uma deformação mecânica. Ao

contrário disso, o efeito piezoelétrico inverso é a deformação mecânica que o material sofre quando submetido a um campo elétrico⁵⁰. Este fenômeno foi descoberto pelos irmãos Curie (Pierre e Jacques) em 1880⁵¹ que observaram que cargas elétricas positivas e negativas eram geradas em várias partes da superfície de um cristal de quartzo quando este era comprimido em diferentes direções dependendo da simetria do cristal (Figura 7).

Figura 8 – Relação dos materiais piezoelétricos e subgrupos com base na simetria



Fonte: Adaptado de Haertling, 1999⁵².

Sabe-se que os materiais cristalinos são divididos em 32 classes⁵² ou grupos de simetria diferentes. Destas classes, 21 não possuem centro de simetria (condição necessária para que um material seja piezoelétrico) e 11 são centrossimétricas. Das 21 classes, 20 são piezoelétricas e destas, 10 são piroelétricas (Figura 8).

Quando aplicado uma tensão o material piezoelétrico gera uma deformação e tem-se uma carga elétrica proporcional a força aplicada, entretanto, apresenta sinais contrários para a compressão e distensão. E quando um campo elétrico E é

aplicado, tem-se uma deformação no sólido, expansão ou contração que depende da polaridade do campo aplicado. Para estes dois efeitos a constante de proporcionalidade é a constante piezoelétrica d , tendo o mesmo valor para os dois efeitos. Portanto, as equações que descrevem o efeito piezoelétrico são:

$$D = q / A = d T_d \quad (2)$$

Em que:

D = deslocamento elétrico

q = carga elétrica

A = área

T_d = tensão de deformação

$$S = dE \quad (3)$$

S = deformação relativa

E = campo elétrico.

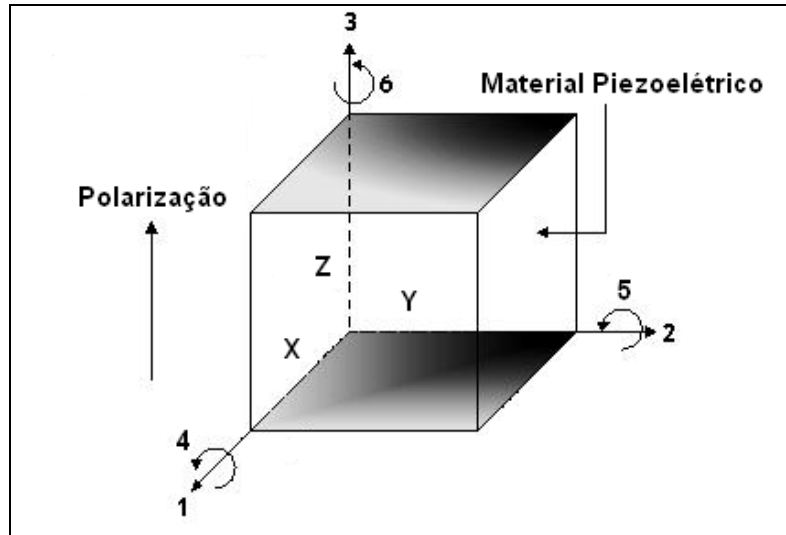
$$d = D/T_d = S/E \quad (4)$$

onde, d é a constante piezoelétrica de carga.

Por tratar-se de cerâmicas piezoelétricas anisotrópicas, ou seja, as constantes físicas piezoelétricas, dielétricas ou elásticas, dependem da direção em que é aplicada a força mecânica ou campo elétrico, torna-se comum representar cada constante por uma letra com dois números subscritos, como no caso da constante piezoelétrica d_{33} , estes números subscritos indicam a direção onde é aplicada a tensão mecânica (força/área da superfície) e também a direção em que o elemento cerâmico foi polarizado.

O efeito piezoelétrico depende das direções, o eixo de referência 3 é paralelo ao eixo de polarização, em um sistema de coordenadas a direção do pólo positivo, normalmente, é tomado como sendo o eixo Z, e as direções X, Y e Z são representadas por 1, 2 e 3 respectivamente (Figura 9).

Figura 9 – Direções das forças aplicadas em um material piezoelétrico



Fonte: Adaptado de Noliac Group, 2011⁵³.

O efeito piezoelétrico é obtido nos materiais ferroelétricos quando orienta-se os domínios de cada cristalito e para isso é necessário aplicar um campo elétrico intenso em uma dada direção para polarizar a cerâmica, tem-se:

$$G = E/T \, d = S/D = d/K\epsilon_0 \quad (5)$$

A constante piezoelétrica de carga (d) e a constante piezoelétrica de voltagem (G) descrevem os parâmetros do material cerâmico piezoelétrico; G representa o campo elétrico gerado pelo material por unidade de tensão mecânica aplicada⁴⁴. Onde K é o fator de acoplamento eletromecânico e ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo ou constante dielétrica no vácuo.

A forma mais efetiva para se conhecer a intensidade do efeito piezoelétrico é determinar o fator de acoplamento eletromecânico, K . Assim, quando um campo elétrico é aplicado, o fator de acoplamento mede a fração de energia elétrica convertida em energia mecânica; ou vice-versa quando um cristal ou cerâmica é tensionado. Sendo assim, a relação é dada em termos de K^2 , equação 6.

$$K^2 = \frac{\text{energia elétrica convertida em energia mecânica}}{\text{energia elétrica aplicada}} \quad (6)$$

Dependendo do material piezoelétrico utilizado os valores de K tem grande variação. Uma cerâmica piezoelétrica pode converter de 30 a 75% da energia aplicada, de uma forma para outra, dependendo da composição do material e das direções das forças envolvidas. Portanto, como a conversão de energia não é completa, o valor de K é sempre menor que um.

Tabela 1 – Valores do fator de acoplamento K, para diferentes materiais

	Quartzo	BaTiO ₃ (cerâmica)	Pb(Zr,Ti)O ₃ (cerâmica)	Sal de Rochelle (24º)
K	0.1	0.4	0.5 - 0.7	0.9

Fonte: Adaptado de Martinez, et al., 1995 ⁵⁴.

2.5 Piroeletricidade

Outro fenômeno associado a materiais ferroelétricos, é a piroeletricidade que é característica de materiais que exibem uma carga elétrica proporcional a temperatura a qual são submetidos. Portanto, a piroeletricidade é a resposta elétrica de um material polarizado em função de uma mudança de temperatura⁵⁵. Assim os cristais ferroelétricos (que apresenta polarização espontânea) podem ser chamados de “piroelétricos”.

Pode-se descrever o efeito piroelétrico como o coeficiente piroelétrico π ³³; com uma pequena variação da temperatura, ΔT , no cristal e de maneira gradual, leva a mudança no vetor de polarização espontânea, ΔP_s , que é dado por:

$$\Delta P_s = \pi \cdot \Delta T \quad (7)$$

Portanto o fenômeno de piroeletricidade consiste numa variação na polarização elétrica resultante de variações na temperatura⁵⁵. 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 devido à expansão térmica resultando numa contribuição adicional de carga induzida piezoeletricamente, nesse caso, sendo um efeito secundário^{55,56} A corrente de despolarização do material nos permite obter a medida do coeficiente piroelétrico, que trata da relação entre a variação da polarização elétrica e a variação da temperatura. A equação 8 permite determinar o coeficiente piroelétrico em função da corrente piroelétrica.

$$p(T) = \frac{dP}{dT} = \frac{d(Q/A)}{dT} = \frac{1}{A} \frac{dQ}{dT} = \frac{1}{A} \frac{dQ/dt}{dT/dt} = \frac{1}{A} \frac{I_p}{dT/dt} \quad (8)$$

Em que:

P é a polarização, A área dos eletrodos, I_p a corrente piroelétrica e dT/dt a taxa de aquecimento.

Em um compósito, o coeficiente piroelétrico 'p' das partículas cerâmicas piroelétricas, com coeficiente piroelétrico p_c e permissividade relativa ϵ_c disposta em uma matriz (polimérica) com permissividade dielétrica ϵ_p , pode ser dado pela relação:

$$p = \frac{\epsilon - \epsilon_p}{\epsilon_c - \epsilon_p} p_c \quad (9)$$

Em que:

ϵ é a permissividade dielétrica efetiva do compósito.

Recentemente alguns trabalhos mostraram que o modelo de Poon-Shin⁵⁷ tem propiciado bons resultados para compósitos com conectividade 0-3. Neste modelo, o deslocamento elétrico em uma inclusão é aproximado, sendo a soma dos deslocamentos devido ao meio e as inclusões, tratadas como uma matriz de dipolos elétricos aleatoriamente distribuídos⁵⁷.

2.6 Polifluoreto de vinilideno - PVDF

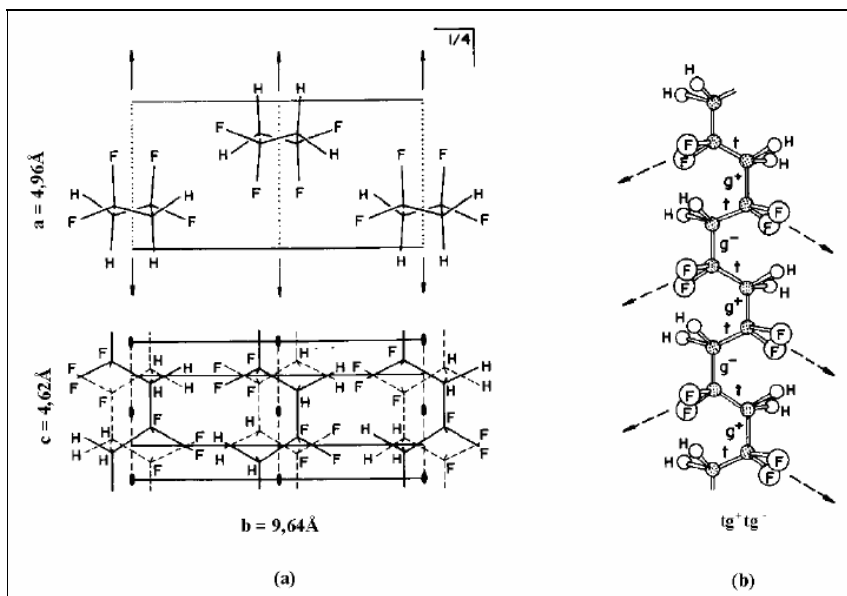
Os piezo-polímeros, como pode ser chamado o polifluoreto de vinilideno (PVDF), tem grande importância em diversos campos devido à sua facilidade de processamento, flexibilidade, excelentes propriedades mecânicas, ópticas, térmicas. É também um termoplástico resistente a ataques de diversos produtos químicos^{16, 58}. São úteis como sensores eletromecânicos, instrumentação médica, robótica, transdutores de ultra-som ou debaixo d'água, entre outros⁵⁸.

O PVDF é formado por unidades repetidas de $(-\text{H}_2\text{C}-\text{CF}_2-)_n$, o seu peso molecular médio é 105 g/mol que depende da forma de obtenção ou história térmica. O PVDF pode possuir grau de cristalinidade de 45 a 60%, é considerado um polímero semicristalino com temperatura de fusão (T_m) na faixa de 165 a 179°C e temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de -34°C, tendo a estrutura cristalina esferulítica (formada por lamelas cristalinas radiais)¹⁶. Algumas das propriedades como a baixa temperatura de fusão, garantem ao PVDF fácil processamento por fusão e mistura mecânica, o que permite facilidade em termos de produção em massa. É um polímero linear que possui dipolos elétricos permanentes, aproximadamente perpendiculares à direção de suas cadeias. Esses dipolos são formados pela diferença de eletronegatividade entre os átomos de hidrogênio e flúor. Pode-se assim formar quatro fases estruturais distintas α , β , γ e δ , que podem ser interconvertidas pela aplicação de energia mecânica, térmica ou elétrica^{16,59}.

A fase α do PVDF é mais comum, sendo a fase apolar, obtida usualmente pelo resfriamento do fundido. A fase α pode produzir filmes orientados por estiramento a temperaturas superiores a 120°C. Nesta fase, as cadeias ficam dispostas em uma estrutura conformacional tg^+tg^- , com as moléculas na forma helicoidal que permitem maior distanciamento entre os átomos de flúor dispostos ao longo da cadeia. O empacotamento das cadeias resulta em momentos dipolares dispostos paralelamente, mas em direções opostas, esta distribuição garante a fase α apolar⁵⁹.

A Figura 10(b) ilustra a projeção da cadeia tg^+tg^- , com seus momentos de dipolos indicados por setas pontilhadas e a Figura 10(a) apresenta uma vista da fase α segundo Bachmann e Lando⁶⁰, onde as cadeias estão representadas por linhas sólidas e pontilhadas^{50,60}.

Figura 10 – (a) Rede elementar do PVDF fase α ; (b) projeção da rede na conformação tg+tg–

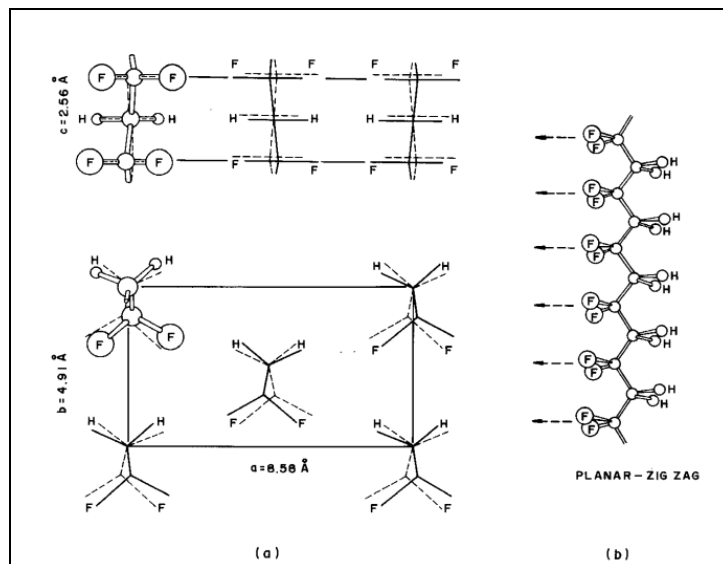


Fonte: Adaptado de Bachmann e Lovinger, 1982^{59,60}.

A fase β (polar) é considerada de grande importância devido a sua propriedade ferroelétrica e alta atividade piezo e piroelétrica dentre os polímeros.

Geralmente a fase β é obtida pelo estiramento mecânico da fase α em condições adequadas de temperaturas¹⁶. Song et al.⁶¹ obtiveram o PVDF na fase β por cristalização a partir do fundido usando resfriamento rápido. Pela figura 11(a) observa-se através das linhas contínuas e tracejadas a disposição das cadeias numa célula unitária da rede na fase β . Nesta fase, as cadeias seguem uma conformação zigue-zague^{59, 62, 63} como ilustra a Figura 11(b).

Figura 11 – (a) Rede elementar do PVDF na fase β ; (b) cadeia na conformação zigue-zague planar



Fonte: Adaptado de Lovinger, 1982⁵⁹.

As formas γ e δ são menos comuns e não são de interesse do trabalho proposto.

2.7 Polímeros Condutores – Polianilina (PAni)

A polianilina (PAni) é um dos polímeros condutores que tem recebido bastante atenção nos últimos anos. Em 1862 foi descrito pela primeira vez com o nome de "black aniline"⁶⁴.

A grande importância deste polímero condutor se deve ao fato da sua estabilidade na forma condutora em condições ambientes, a facilidade de polimerização, dopagem e baixo custo do monômero viabilizando também várias aplicações tecnológicas e industriais como construção de baterias recarregáveis, dispositivos eletrocromáticos, janelas inteligentes, sensores químicos e térmicos, etc^{64,65}.

A descoberta por MacDiarmid et al⁶⁶ de que tratando o poliacetileno, que também é um polímero condutor, com uma base ou ácido de Lewis era possível aumentar a condutividade em até 13 ordens de grandeza e que este processo

envolve a adição ou remoção de elétrons da cadeia polimérica, sendo denominado “dopagem”, fez com que tivesse um crescimento significativo da pesquisa sobre estruturas poliméricas conjugadas, levando ao desenvolvimento de novas famílias de polímeros condutores como a polianilina, polipirrol, politiofeno⁶⁵.

Utiliza-se o termo dopagem para fazer analogia aos semicondutores inorgânicos cristalinos, já que em ambos os casos a dopagem é aleatória e não altera a estrutura do material⁶⁴. Esta “dopagem” de polímeros condutores envolve a dispersão aleatória ou agregação de dopantes em toda a cadeia, e altera o estado de oxidação sem alterar a estrutura. Como agentes dopantes podem ser utilizadas moléculas neutras, compostos ou sais inorgânicos que podem facilmente formar íons, compostos orgânicos ou poliméricos. O tipo de dopante utilizado (orgânico, inorgânico ou poliácido) tem influência nas propriedades e estruturas das polianilinas, como solubilidade, cristalinidade, condutividade elétrica, resistência mecânica, etc⁹.

Em princípio, acreditava-se que as propriedades elétricas dos polímeros condutores poderiam ser descritas pelo modelo de bandas, semelhante aos semicondutores inorgânicos em que a oxidação ou redução da cadeia polimérica causaria a remoção de elétrons da banda de valência ou adição de elétrons na banda de condução^{16,67}. Posteriormente, esse modelo foi esquecido, pois a condutividade dos polímeros intrinsecamente condutores (PCIs)⁶⁸ não poderia ser associada a elétrons desemparelhados, mas a portadores de carga de spin zero¹⁶. Os polímeros condutores apresentam características peculiares, uma vez que conduzem corrente mesmo não tendo a banda de valência (BV) parcialmente vazia ou uma banda de condução (BC) parcialmente ocupada.

Su et al⁶⁸. explicaram a condutividade do polímero condutor poliacetileno, propondo que poderia haver a formação de defeitos estruturais na cadeia, durante o processo de polimerização. Estes defeitos, os sólitons, são cargas deslocalizadas na cadeia que provocam níveis permitidos de energia dentro do gap. Portanto, quando a cadeia polimérica é oxidada ou reduzida formam-se os sólitons iônicos, indicando que a condução eletrônica envolve somente as bandas preenchidas no estado fundamental¹⁶.

No caso da polianilina e outros polímeros cíclicos, as duas possíveis formas de ressonância (aromática e quinônica) não são energeticamente equivalentes, ou seja, não são degeneradas. E para polímeros que possuem estados fundamentais não

degenerados, o mecanismo de condução acontece via pôlarons e bipôlarons que são os defeitos e deformações na cadeia polimérica, os quais são responsáveis pelo aumento na condutividade^{64,69}.

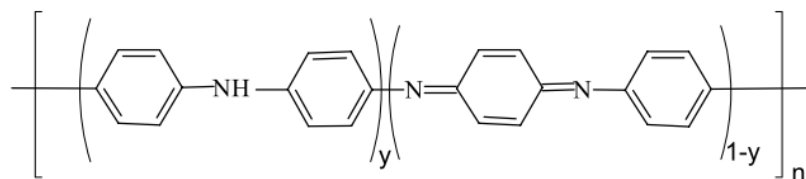
Quando se remove um elétron do topo da BV de um polímero conjugado, um buraco (ou cátion radical) é criado, mas este cátion radical não deslocaliza-se completamente pela cadeia, como esperado pela teoria de bandas clássica. Ocorre somente uma deslocalização parcial sobre algumas unidades monoméricas o que causa uma distorção estrutural local. O nível de energia associado ao cátion radical encontra-se no band gap do material. Este cátion radical, com spin $\frac{1}{2}$, associado à distorção do retículo na presença de um estado eletrônico localizado no band gap, recebe o nome de pôlaron^{67,70}.

Caso ocorra a remoção de um segundo elétron, do polímero já oxidado, duas situações podem ocorrer: este elétron pode ser retirado de um segmento diferente da cadeia polimérica, criando um novo pôlaron independente, ou o elétron é retirado de um nível polarônico já existente (remoção do elétron desemparelhado), levando à formação de um dicátion radical, que em física do estado sólido é chamado de bipôlaron⁶⁴. A formação do bipôlaron indica que a energia ganha na interação com o retículo é maior que a repulsão coulômbica entre as duas cargas, confinadas no mesmo espaço^{64,67,70}.

A energia necessária para a formação de um bipôlaron será exatamente igual a energia para a formação de dois pôlarons, entretanto, a formação de um bipôlaron leva a diminuição da energia de ionização do polímero. Sendo assim, um bipôlaron é termodinamicamente mais estável do que dois polârons, pois o ganho de energia decorrente da interação de duas cargas com o retículo é maior do que a repulsão coulômbica entre as cargas de mesmo sinal^{16,67}.

Desta forma, assim como nos semicondutores inorgânicos, os polímeros condutores, como a polianilina, devem ser dopados para apresentar maior condutividade, mas de maneira diferente aos semicondutores, pois os portadores de carga não são elétrons ou buracos localizados no interior de bandas, e sim estados polarônicos: os pôlarons e bipôlarons localizados no gap⁶⁷.

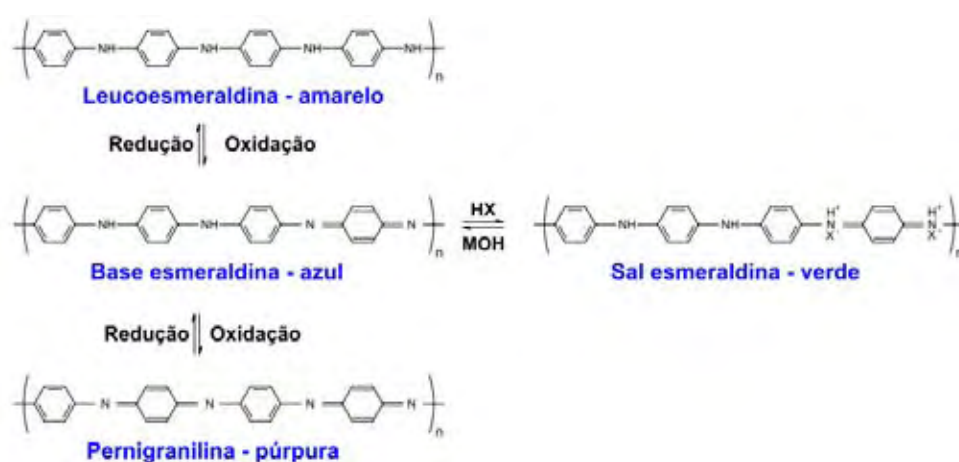
A polianilina, PAni, é um polímero condutor e representa uma família de compostos que pode ser esquematizada pela fórmula geral, a qual mostra somente as formas básicas da PAni.



Onde, nesta estrutura, y representa a fração de unidades reduzidas e $1-y$ a fração de unidades oxidadas⁶⁴. A princípio, y pode variar de 0 a 1, mas duas formas diferentes e uma intermediária são diferenciadas na literatura⁷⁰. Quando $y = 1$ tem-se a forma totalmente reduzida chamada de leucoesmeraldina; a forma no estado totalmente oxidado tem-se $y = 0$ e é chamada de pernigranilina e a forma parcialmente oxidada em que $y = 0,5$ é chamada de esmeraldina.

O sal esmeraldina da PAni, de coloração verde, apresenta maior valor de condutividade⁹. Através dos tratamentos com ácidos e bases ou mesmo pelas reações de oxidação e redução converte-se a PAni em suas diferentes formas. A condutividade da PAni pode ser controlada pelo pH do meio reacional¹⁶, em pH baixo, aproximadamente $\text{pH} = 4,0$. Este polímero condutor começa a sofrer o processo de dopagem ou redopagem, tendo a condutividade aumentada gradativamente com o decréscimo do pH.

Figura 12 – Interconversão entre as diferentes formas da polianilina



Fonte: Menezes, 2007⁶⁴.

Através da oxidação química do monômero anilina, usando um oxidante apropriado, ou por oxidação eletroquímica sobre diferentes eletrodos a polianilina pode ser sintetizada. Para ambos os métodos, quando a reação é realizada em meio ácido, o polímero é obtido na forma condutora, ou seja, no estado dopado.

A Polianilina apresenta uma característica que a diferencia dos outros polímeros condutores ou polímeros intrinsecamente condutores, que é o fato de que não basta que esteja em sua forma oxidada para tornar-se condutora. Por exemplo, a base esmeraldina é um composto isolante, que não necessita de oxidação ou redução para tornar-se dopada. A fase condutora é obtida através de uma simples protonação dos átomos de nitrogênio presentes em sua estrutura. A protonação da base esmeraldina azul, pode ser feita em solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) 1 mol.L⁻¹ e em pH = 1 produzindo um aumento da condutividade em 10 ordens de grandeza⁹.

O sal esmeraldina formado, de coloração verde, irá conter íons cloreto, Cl⁻, que serão os contra-íons. Assim, diz-se que a PANi está dopada com HCl. A desprotonação ocorre com o processo inverso pelo tratamento em solução aquosa alcalina, mudando a coloração do composto para azul, que é a cor característica da base esmeraldina e diz-se que a PANi está desdopada, ou podemos referir-se aos átomos de hidrogênio e dizer desprotonada.

2.8 Compósitos

Na busca por materiais que satisfaçam as necessidades requeridas para aplicação nas áreas mais distintas, existe uma alternativa vastamente empregada, que se trata da preparação de compósitos⁶. Compósito trata-se da mistura sólida de materiais distintos com algum tipo de interação química, seja de superfície, de van der Waals entre outros. É de interesse deste trabalho, especificamente, discutir compósitos polímero/cerâmica ferroelétrica. Na literatura podem ser encontrados os mais diferentes trabalhos dessa classe de materiais,^{20,21,71} normalmente constituídos para aplicações como sensores e/ou atuadores²⁰⁻²³. A utilização de um polímero como matriz é justificada pela sua propriedade viscoelástica e pela propriedade de amolecimento quando aquecido.

Li et al⁷², obtiveram nanopartículas de titanato de chumbo dopados com cálcio e lantânio preparados pelo método sol-gel. Estes compostos foram misturados com

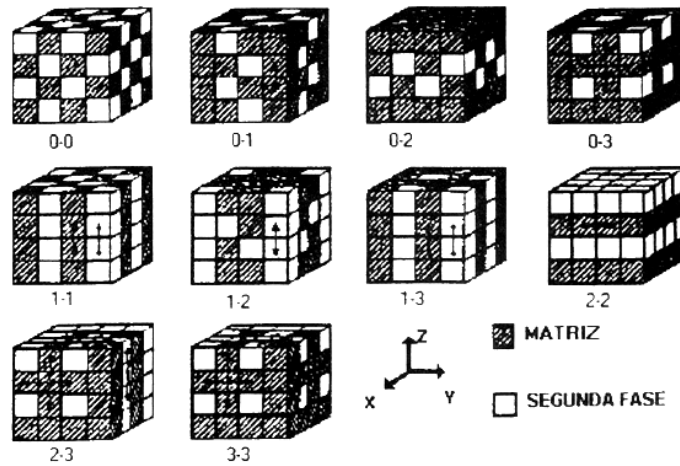
fluoreto de polivinilideno-trifluoretileno [P(VDF-TrFE)] e depositados em PET, com o objetivo de usar o nanocompósito como um filme sensor piroelétrico. Cálculos teóricos indicam que, com a adição de partículas cerâmicas, o coeficiente piroelétrico aumentou mais rapidamente do que as constantes dielétricas, melhorando a detecção do sensor. As propriedades piroelétricas do filme com fluoreto-trifluoretileno foram melhoradas com a adição de partículas cerâmicas piroelétricas e, além disso, o filme plástico utilizado como substrato mostrou ter um bom isolamento térmico, aumentando a tensão dos elementos piroelétricos e ao mesmo tempo diminuindo o ruído térmico. O baixo custo do material do substrato e também as baixas temperaturas sugerem que estes sensores possam ser comercializados⁷².

Portanto, a idéia de inserir partículas de titanato zirconato de chumbo com altos valores para piezo e piroeletricidade numa matriz polimérica é interessante, pois a matriz garante maior facilidade de rotação de domínios dipolares e ainda garante o aprimoramento das propriedades mecânicas do compósito. Uma maneira de melhorar a eficiência da polarização da partícula cerâmica é introduzir uma terceira fase no compósito, de forma a criar um fluxo elétrico contínuo entre as partículas ferroelétricas. Alguns trabalhos foram realizados neste sentido, mostrando que a inclusão de uma fase com condutividade controlada facilita o processo de polarização^{10, 73,74}.

Para o trabalho proposto, utilizou-se a fase condutora após a escolha da melhor amostra. Isto pode facilitar a permeação do campo reduzindo as chances de uma possível percolação prematura da fase condutora, garantindo que as partículas cerâmicas não serão autoconectadas.

Assim torna-se importante, no estudo de compósitos, referir-se à conectividade como as fases que estão dispostas nos compósitos. Newnhan⁷⁵ propôs dez diferentes formas de dispor compósitos constituídos por duas fases, ilustradas na Figura 13, conhecidas por padrões de conectividade.

Figura 13 – Padrões de conectividade proposto por Newnham



Fonte: Newnham, 1978⁷⁵.

Entre os padrões pode ser destacada a conectividade 0-3, que se trata de um modelo mais simples, o qual a matriz polimérica que é autoconectada nas três dimensões. Não há contato algum entre os grãos cerâmicos.

Algo que deve ser apontado é que o campo elétrico está relacionado à matriz polimérica, já que o campo elétrico local deve superar o campo coercivo. Existem modelos, como os de Furukawa⁷⁶ e Yamada⁷⁷ que explicam a dependência de campos locais em função das fases envolvidas e da geometria dos grãos dispersos no polímero. Segundo Maxwell-Wagner⁷⁸ um compósito de conectividade 0-3 pode ter seu processo de polarização otimizado, alterando a condutividade da vizinhança das partículas cerâmicas. Isso ocorre porque o fluxo elétrico que permeia o dielétrico é maior. O fenômeno pode ser expresso pela equação 10:

$$\frac{E_L}{E_0} = \frac{\sigma_p}{\sigma_c} \quad (10)$$

Sendo:

E_L = campo elétrico local

E_0 = campo elétrico aplicado

σ_p = condutividade do polímero

σ_c = condutividade da cerâmica

2.9 Método dos precursores poliméricos (MPP)

O método dos precursores poliméricos consiste na dissolução de sais dos cátions constituintes da cerâmica desejada em meio orgânico formado pelo ácido cítrico e etilenoglicol, tem-se boa homogeneidade química.

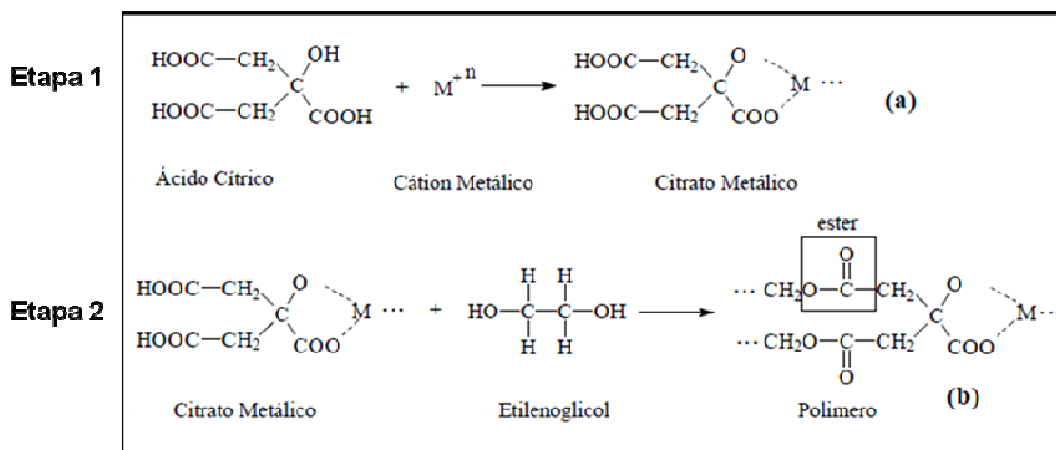
Este método promove a poliesterificação dos quelatos dos cátions, formando uma resina de alta viscosidade o que diminui a segregação dos cátions durante a decomposição térmica⁷⁹. É utilizado soluções de concentrações bem conhecidas permitindo bom controle estequiométrico e, conseqüentemente, possibilita o controle na razão Zr/Ti, que exerce forte influência sobre a estrutura cristalina e propriedades elétricas do PZT.

O processo explora a propriedade que certos ácidos α -hidroxicarboxílicos tais como láctico, cítrico e glicólico tem de formar quelatos com diversos cátions. Os cátions podem estar na forma de cloreto, carbonato, hidróxido, nitrato e acetato⁴⁴. Quando misturado a um álcool polihidroxilado (como etilenoglicol), sob aquecimento de 100°C para eliminação da água, tem-se a polimerização através da reação de esterificação entre o citrato do íon metálico e etilenoglicol. Assim obtêm-se um poliéster com os íons metálicos homogeneamente distribuídos (Figura14).

Após esta etapa, o poliéster é levado a tratamento térmico em torno de 400°C para que ocorra sua pirólise e, conseqüente, queima da matéria orgânica e eliminação de água. Para obtenção da fase estequiométrica inorgânica desejada são realizados tratamentos térmicos posteriores que variam para cada tipo de material, dependendo dos íons metálicos presentes, há eliminação residual de matéria orgânica e finalmente a obtenção do óxido metálico esperado⁷⁹.

A idéia geral do MPP é redistribuir os cátions através da estrutura polimérica sem a necessidade de atmosfera especial ou vácuo, tornando o custo e o processamento acessíveis.

Figura 14 – Reações envolvidas no processo de síntese pelo MPP



Fonte: Paris, 2000⁷⁹.

2.10 Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (SHM)

A síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas tem sido usada, como um método alternativo eficaz na obtenção de materiais, pois permite obter materiais cristalinos usando tempo curtos de síntese em torno de minutos e baixas temperaturas, sendo possível obter produtos com alta pureza, diferentes morfologias e tamanho, além de boa cristalinidade⁸⁰.

A SHM é uma variável do processo hidrotérmico tradicional e apresenta a vantagem de produzir partículas possuindo os parâmetros desejados em menor tempo por alcançar a temperatura final rapidamente. Esta particularidade permite a nucleação homogênea das partículas⁸¹. Um material transparente às micro-ondas como o copo de teflon permite que a radiação atravesse o recipiente e interaja direto com os íons em solução, este processo provoca a migração iônica e a rotação de dipolos, contribuindo para que ocorra o aquecimento localizado e muito rápido permitindo que a síntese ocorra em curtos tempos⁸².

Estas sínteses podem ser realizadas em fornos de micro-ondas convencionais (doméstico) adaptado para uso científico. Também existem no mercado fornos de micro-ondas específicos para síntese com diversos vasos reatores que permitem vários experimentos simultâneos onde diferentes amostras sob as mesmas condições de pressão e temperatura são sintetizadas.

3 OBJETIVOS

Otimizar os parâmetros para preparação de um compósito polímero/cerâmica, tais como: tamanho de partícula, razão polímero/cerâmica e controlar a condutividade do polímero condutor (polianilina) como a terceira fase deste compósito.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais utilizados

Preparou-se pós de PZT na razão zircônio/titânio de 52/48 pelos métodos dos precursores poliméricos e síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (SHM). Reagentes utilizados para preparação dos pós, pastilhas e também para formação de compósitos:

Tabela 2 – Reagentes químicos utilizados neste trabalho

Reagente	Pureza (%)	Procedência	Fórmula
Nitrato de Chumbo	99,7	Mallinckrodt	$Pb(NO_3)_2$
Oxicloreto de Zircônio	99,95	Merck	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$
Tetraisopropóxido de Titânio	99,95	Merck	$Ti(OC_3H_7)_4$
Óxido de Titânio	99,8	Vetec-Ltda	TiO_2
Hidróxido de Potássio	87,2	J. T. Baker	KOH
Hidróxido de Amônio	28,0-30,0	Quemis	NH_4OH
Ácido Clorídrico	36,5-35,0	Synth	HCl
Ácido Cítrico	99,5	Synth	$C_6H_8O_7$
Álcool isopropílico	99,5	Synth	C_3H_7OH
Etilenoglicol	99,5	Aldrich	$C_2H_6O_2$
Anilina	99,9	Mallinckrodt	$C_6H_5NH_2$
Persulfato de Amônio	98,0	Synth	$(NH_4)_2S_2O_8$
Polifluoreto de vinilideno	100	SOLEF	$(-H_2C-CF_2-)_n$
KAPTON®	100	Du pont	Poliimida

Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2012.

4.2 Métodos de síntese

4.2.1 Preparação de pós $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$ (PZT) pela síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (SHM)

O forno de microondas utilizado para a síntese foi um digestor MARCH-CEM (USA). Para a síntese do PZT via hidrotérmica preparou-se uma solução aquosa contendo $Pb(NO_3)_2$, com 5 % de excesso de chumbo para garantir a estequiometria, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ e, a seguir, adicionou-se TiO_2 e KOH a esta solução em proporções calculadas para que a concentração final estivesse em 0,31 mol/L. A suspensão resultante foi mantida à temperatura ambiente, sob agitação constante, para homogeneizar. Aproximadamente 30 mL desta suspensão foram colocados em frascos de teflon com capacidade para 90 mL. Os frascos foram hermeticamente fechados, para garantir a pressão interna constante, e colocados no digestor MARCH-CEM (forno de micro-ondas) para formação das partículas de PZT. Os pós

obtidos foram lavados sucessivamente até que a água de lavagem indicasse pH = 7,0 e, a seguir, foram secos à temperatura ambiente. Esta síntese não exige calcinação.

4.2.2 Preparação do citrato de titânio

Estas soluções foram preparadas na proporção já estabelecida em trabalhos anteriores realizados pelo grupo de pesquisa. Para preparar a solução de titânio o tetra-isopropóxido de titânio foi adicionado ao etilenoglicol aquecido a 60°C, sob agitação. A solução homogênea foi aquecida a 90°C e então o ácido cítrico foi adicionado à solução que foi mantida sob agitação até se tornar límpida. Usou-se a relação estequiométrica de: 1mol de tetra-isopróxido de titânio: 4 moles de ácido cítrico: 16 moles de etilenoglicol. A solução foi padronizada para determinar a concentração exata de Ti e garantir a estequiometria desejada da solução precursora de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$.

4.2.3 Preparação do citrato de zircônio

A solução de citrato de zircônio foi preparada adicionando se o hidróxido de zircônio à solução aquosa de ácido cítrico, sob agitação e com aquecimento de 90°C. O pH da solução foi ajustado e mantido em, aproximadamente, 3 com a adição de hidróxido de amônio. À solução acrescentou-se o etilenoglicol e manteve se o aquecimento até a formação de uma resina viscosa. A razão molar de zircônio: ácido cítrico e etilenoglicol foi de 1:4:16 moles, respectivamente.

As soluções de titânio e zircônio foram padronizadas por análise gravimétrica para determinar a concentração exata dos íons nas soluções. Partiu-se de uma massa conhecida destas soluções em que foi colocada em um cadinho de platina, pré-tarado. A resina foi calcinada a 900°C por 2 horas para a obtenção do óxido que foi pesado e a concentração de metal por grama de solução foi calculada. A padronização foi realizada em triplicata.

4.2.4 Preparação de pós de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ pelo método de precursores poliméricos

Massas das soluções de Ti e de Zr, predeterminadas, para preparar pós de PZT na razão zircônio/titânio de 52/48 foram homogeneizadas sob agitação e aquecimento. Na sequência adicionou-se a solução aquosa de nitrato de chumbo e, logo após, o ácido cítrico. A razão molar de Pb: ácido cítrico: etilenoglicol foi de 1:4:16. Após obter uma solução límpida adicionou-se o etilenoglicol para formação de um poliéster. O poliéster sofreu combustão num forno em temperatura de 300 °C a 400 °C. O material resultante da queima, ainda rico em carvão foi moído, em moinho de bolas, com bolas de zircônia em meio de álcool isopropílico (Moinho Marconi para jarros MA 500/CF/1). Após secagem o pó foi calcinado em forno tipo mufla nas temperaturas de 600, 700 e 800 °C por 4 horas para obter o PZT cristalino.

4.2.5 Compactação e sinterização do PZT

Pós de PZT cristalino foram prensados uniaxialmente, na forma de pastilhas, em molde de 10 mm de diâmetro. As pastilhas obtidas foram colocadas em dedeiras cirúrgicas das quais o ar foi removido com auxílio de uma bomba. As dedeiras foram seladas e prensadas isostaticamente sob pressão de 200 MPa por 1 minuto, melhor condição encontrada em trabalho já realizado em parceria com este grupo de pesquisa¹⁶. Após este processo as amostras foram colocadas em uma barquinha de alumina na qual adicionou-se também pó de (PZT + PbO) no valor de 5% da massa das amostras. A barquinha foi então selada e colocada em forno tubular a 1200 °C por 3h com taxa de aquecimento de 10 °C/min, Este sistema é usado para minimizar a perda de chumbo por volatilização.

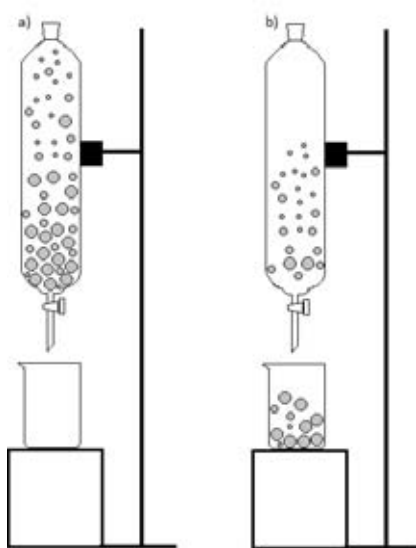
As amostras (pastilhas prensadas) foram pesadas e medidas antes e após a sinterização para determinar a perda de massa e calcular a densidade.

As amostras foram lixadas e polidas até obter espessura de 1 mm, em seguida foram depositados eletrodos de ouro nas faces paralelas para tornar possível a polarização, medidas de histerese e coeficiente piezoelétrico, d_{33} .

4.2.6 Fracionamento dos pós de PZT obtidos em duas faixas de tamanho de partículas

A separação das partículas em 2 faixas de tamanho foi feita com a ajuda de uma coluna de vidro com 80 cm de comprimento e 2,5 cm de diâmetro. Primeiramente, juntou-se os pós de PZT calcinados a 600, 700 e 800 °C pelo método dos precursores poliméricos, MPP, as partículas foram moídas num moinho atritor (Szegvari Atritor System) para romper os aglomerados, o mesmo processo de moagem foi feito para a síntese hidrotérmica, SHM. Os pós de PZT obtidos pela SHM foram suspensos em álcool isopropílico enquanto que para os pós obtidos pelo MPP usou-se água destilada e gotas de Extran. Estas suspensões foram colocadas na coluna de vidro e após 10 minutos de repouso recolheu-se uma alíquota de 150 ml (maior diâmetro). O volume restante foi recolhido com as partículas de menor diâmetro (Figura 15). Este procedimento foi repetido 3 vezes com cada alíquota para estreitar a faixa de distribuição de tamanhos, para cada fração do pó. As partículas recolhidas em cada alíquota foram caracterizadas quanto à distribuição de tamanho por sedimentometria e por MEV-FEG.

Figura 15 – Sistema usado para fracionamento das partículas de PZT em duas faixas de tamanho, por sedimentação (a) tempo zero, coluna contendo a suspensão do pó assim como preparado, (b) após 10 minutos, retirada da alíquota contendo as partículas de maior diâmetro (béquer), alíquota da coluna contém as partículas de menor diâmetro



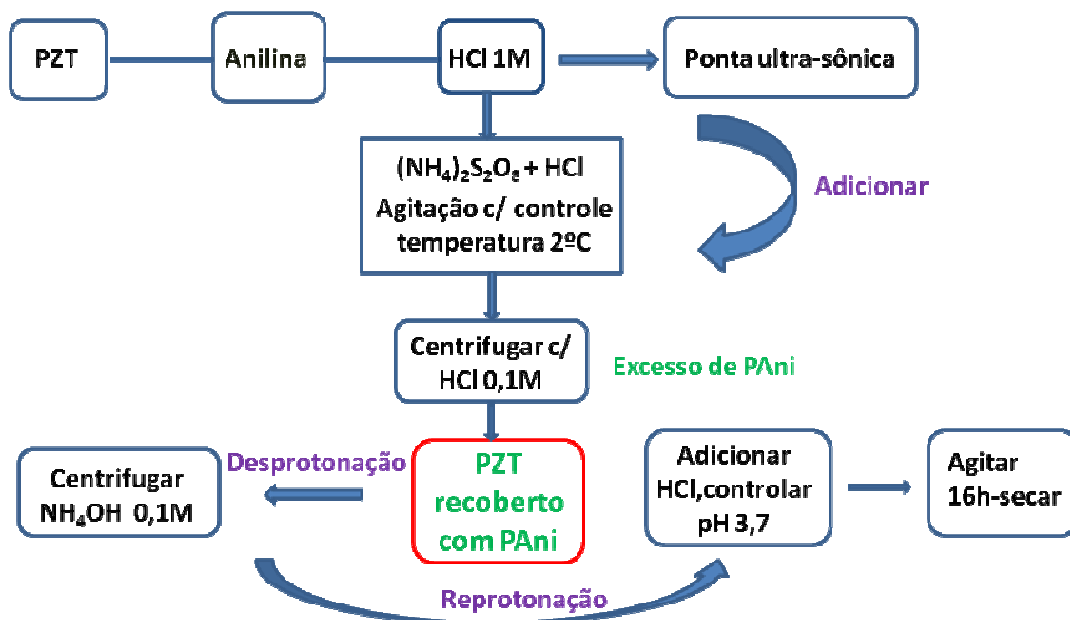
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2012.

4.2.7 Recobrimento das partículas de PZT com polianilina, PAni

A anilina usada para o processo de recobrimento do PZT foi destilada para eliminar moléculas foto oxidadas. O recobrimento foi feito usando se 60mL de ácido clorídrico 1 mol/L e 3mL de anilina destilada para 10g de PZT. Esta suspensão foi submetida à dispersão por ultrasson por 3 minutos para promover a homogeneização. A seguir, esta mistura foi colocada em um béquer contendo 0,096g do oxidante persulfato de amônio, 40 mL de ácido clorídrico 1 mol/L sob agitação e temperatura controlada de 2°C por um período de 2 horas. Esta mistura final tem coloração esverdeada característica da PAni protonada, chamada de esmeraldina. As partículas recobertas com PAni protonada (verdes) foram submetidas ao processo de desprotonação que consiste na lavagem com hidróxido de amônio 0,1 mol/L. A separação das partículas do sobrenadante foi feita por centrifugação a 7000 RPM por 5 minutos, observa se a mudança de cor de verde para azul. As partículas recobertas com PAni desprotonada (azul) foram então submetidas a uma protonação controlada (reprotonação). Nesta etapa colocou-se as partículas de PZT/PAni desprotonadas em uma solução, pH 3,7; obtida pela mistura de HCl e NH₄OH 0,1 mol/L, com auxílio de pHmetro.

Deixou-se a solução agitando por 16 horas para que o recobrimento parcial das partículas de PZT com a PAni fosse garantida, depois secou-se o pó de PZT-PAni-reprotonada em temperatura ambiente a fim de evitar maior aglomeração das partículas, todo este procedimento pode ser ilustrado na Figura 16.

Figura 16 – Fluxograma ilustrando o processo de recobrimento do PZT com a polianilina e as etapas de protonação, desprotonação e reprotonação da PAni.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2012.

O recobrimento do PZT, de diferentes tamanhos, com a PAni reprotonada em que o pH foi controlado em 3,7 e 30% em volume de cerâmica em relação ao polímero, PVDF, foi baseado na referência de apoio¹³ em que obteve-se um melhor resultado.

4.2.8 Preparação dos compósitos PZT-PAni-rp/PVDF com os diferentes tamanhos de partículas

As partículas de PZT-PAni-rp de tamanhos diferentes, preparadas pelos 2 processos de síntese, foram misturadas mecanicamente às partículas de PVDF. A mistura foi prensada a quente, 190 °C, entre folhas de kápton com uma pressão de aproximadamente 11,4 MPa por 2 minutos formando compósitos com espessura em torno de 200 μm . Após a prensagem foram depositados eletrodos de ouro por sputtering para fazer as caracterizações elétricas.

4.3 Métodos de caracterização

4.3.1 Difração de Raios X (DRX)

A difratometria de raios X foi usada para identificar as fases cristalinas dos materiais sintetizados. Utilizou-se um difratômetro de raios X modelo Rigaku Rotaflex com anodo rotatório, modelo rint 2000 com radiação $K\alpha$ de cobre, monocromatizada por cristal de grafite. A velocidade de varredura usada foi de 3 segundos a cada $0,02^\circ$. (UNESP - Instituto de Química - Araraquara).

4.3.2 Análise do tamanho de partículas

Para identificar a distribuição e o tamanho médio das partículas de PZT após o fracionamento foi utilizado o equipamento de análise de tamanho de partículas da marca BTC Brookhaven Instruments Corporation modelo BI-XDC Particle Sizer. As partículas obtidas pelo processo de separação (item 4.2.6) em duas faixas de tamanhos foram colocadas em meio de etilenoglicol, dispersas em ultrasson e analisadas. (UNESP - Instituto de Química - Araraquara).

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEV-FEG)

Os pós de PZT, e os filmes compósitos de PZT-PAni-rp/PVDF foram analisados por microscopia eletrônica de varredura com canhão por emissão de campo. Para análise por MEV-FEG os pós foram suspensos com álcool isopropílico e algumas gotas da suspensão foram colocadas na superfície de um pedaço de substrato de Si/Pt. Para análise dos compósitos, estes foram mergulhados em nitrogênio líquido e, a seguir, quebrados para analisar a superfície da fratura (espessura do compósito). As amostras foram recobertas com carbono grafite para realização destas medidas. Estas foram realizadas no LIEC de Araraquara com microscópio da marca JEOL JSM 7500F.

4.3.4 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

O estudo térmico foi feito por meio das análises das curvas de TG-DTA. As medidas foram realizadas no equipamento Netszch-Thermische Analyse com unidade de força PU 1.851.01 e com controlador TASC 414/2 (UNESP - Instituto de Química de Araraquara). O padrão utilizado foi alfa alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), as amostras de 0,6 g foram colocadas em cadinhos de Al_2O_3 , termopar de Pt10 (Pt/Pt-Rh 10%) e aquecidas a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e fluxo de ar sintético de $30\text{ cm}^3/\text{min}$.

4.3.5 Análise de área superficial específica (BET)

Medidas de adsorção de gás para determinar a área superficial foram realizadas para pós de PZT com diferentes tamanhos de partículas e sintetizados por diferentes processos de síntese. Utilizou-se gás nitrogênio para adsorção, baixas temperatura de operação e pressões relativas da ordem de 200 mmHg. As medidas de BET foram realizadas em um equipamento da marca Micromeritics e modelo ASAP 2010 da UNESP de Araraquara/SP.

4.3.6 Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Mediu-se os valores de energia de *band gap* por meio de análises na região do UV-visível para observar se o *gap* do PZT sofreria alguma alteração com a adição da PANi. Os espectros de reflectância difusa foram obtidos a partir das amostras sólidas utilizando o espectrofotômetro Cary UV-vis NIR 500 e como padrão de reflectância o MgO. (UNESP - Instituto de Química de Araraquara)

4.3.7 Polarização

Primeiramente os filmes compósitos foram polarizados através de uma fonte de tensão Trek Model 610C da UNESP de Ilha Solteira. A esse equipamento foram associados eletrodos para fixação dos filmes que são imersos em óleo de silicone em um béquer colocado sobre agitador magnético MA 85/CT da Marconi para aquecimento monitorado pelo termopar do próprio equipamento.

As amostras foram polarizadas em temperaturas maiores que a ambiente, 90°C , para garantir maior facilidade na rotação dos domínios e a não despolarização

do material após a retirada do campo, já que durante o resfriamento, o campo foi mantido. Para orientação das partículas de PZT do compósito, aplicou-se um campo elétrico DC de cerca de 8MV/m em todos os compósitos, para estabelecer um parâmetro de comparação. A relação entre o campo elétrico e a tensão elétrica é dada por:

$$E = V / l \quad (11)$$

onde l é a espessura do compósito e V a tensão elétrica aplicada. A amostra ficou com o campo elétrico aplicado por 30 minutos em 90°C em óleo de silicone e por 30 minutos, à temperatura ambiente, esfriando com o campo elétrico aplicado.

4.3.8 Condutividade DC

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas, em um equipamento KEITHLEY modelo 237, nos compósitos prensados e metalizados com ouro em ambas as faces e tiveram suas resistências medidas. Esta medida foi realizada no Instituto de Química da UNESP de Araraquara/SP.

4.3.9 Coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33}

A atividade piezoelétrica foi avaliada através da medida do coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} , realizada com um equipamento *Pennebaker Model 8000 Piezo d_{33} Tester*, da American Piezo Ceramics Inc acoplada a um multímetro 34401A, da Hewlett Packard. Para evitar problemas relacionados a não uniformidade dos compósitos, a medida é realizada em pelo menos 10 pontos distintos para cada amostra e a média desses pontos é tomada como o coeficiente d_{33} .

4.3.10 Corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC)

Uma amostra de compósito previamente polarizado foi aquecida a uma taxa constante, com eletrodos curto-circuitados, enquanto a corrente de despolarização foi registrada. Por meio da corrente de despolarização é possível obter a medida do coeficiente piroelétrico, o qual se trata da relação entre a variação da polarização

elétrica e a variação da temperatura. A medida foi feita de -10 à 60°C controlando a temperatura com nitrogênio líquido. A corrente de curto-circuito foi monitorada com um eletrômetro Keithley modelo 610C da UNESP de Ilha Solteira.

4.3.11 Medidas de histerese ferroelétrica

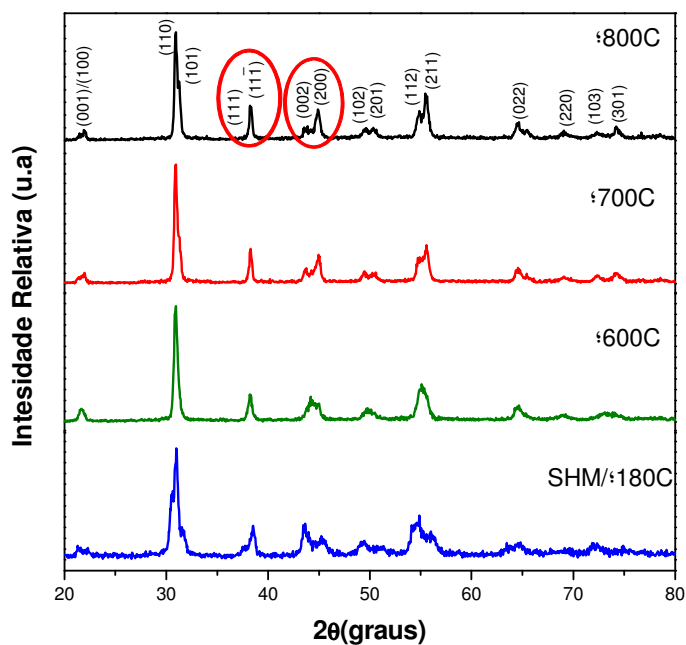
A característica ferroelétrica do material foi avaliada pela resposta da amostra quando sujeita a um campo elétrico alternado, configurando o que é chamado laço de histerese. A histerese ferroelétrica dos compósitos foi medida em temperatura ambiente, utilizando um equipamento *Radiant Technology* RT6000 HVA com amplificador de máxima diferença de potencial de 4000 Volts. Foram feitas medidas de histerese variando o campo elétrico aplicado ou a frequência. (UNESP-Araraquara).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Difração de Raios X - (DRX)

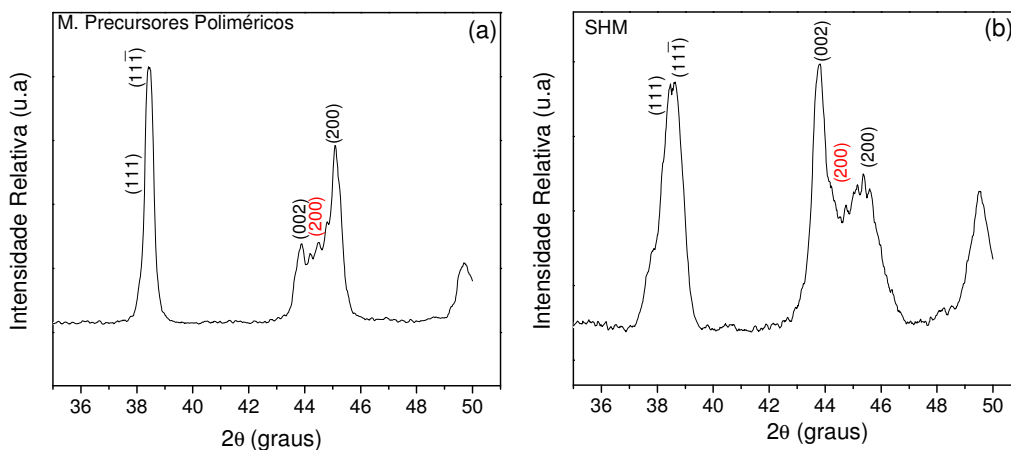
Os resultados de difratometria de raios X indicam a estrutura cristalina dos pós de PZT obtido pelo método dos precursores poliméricos, MPP, com diferentes tempos de calcinação e pela síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, SHM (Figura 17). Os resultados permitiram identificar a fase cristalina de titanato zirconato de chumbo com estrutura tetragonal pela comparação com ficha padrão de difração Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) n°33-0784. Entretanto, foram identificados também alguns picos da fase romboédrica, JCPDS n°73-2022. Este resultado está de acordo com a literatura, pois a razão Zr/Ti (52/48) usada neste trabalho está na região de transição de fase morfotrópica.

Figura 17 – Difratomogramas de raios X dos pós de PZT obtidos pelo método dos precursores poliméricos e calcinados em diferentes temperaturas, à 600, 700 e 800°C. Em (d) pela síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas 180°C/2h



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2012.

Figura 18 – Difratomogramas de raios X dos pós de PZT do intervalo de 35 a 50 ° obtido por varredura lenta. Em (a) PZT obtido pelo MPP, tratamento térmico de 800°C. Em (b) PZT obtido pela SHM 180°C/2h



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2012.

Singh et al⁸³ explicam que a coexistência das fases tetragonal e romboédrica pode ser devido à composição flutuante de Zr/Ti que gera sensibilidade na estrutura da rede cristalina, com pequenas variações na região de transição morfotrópica de fases, como afirma Kakegawa et al⁸⁴. Entretanto, após realizarem um estudo sobre a transição de fase para pós de PZT concluíram que estes pós são livres de tais flutuações. Para $x = 0,52$ apenas a fase tetragonal foi encontrada enquanto para $x=0,53$ observou-se a fase romboédrica. Se $x = 0,525$ dentro do intervalo da MBP observaram a ausência da flutuação na composição tendo a coexistência de ambas as fases⁸³.

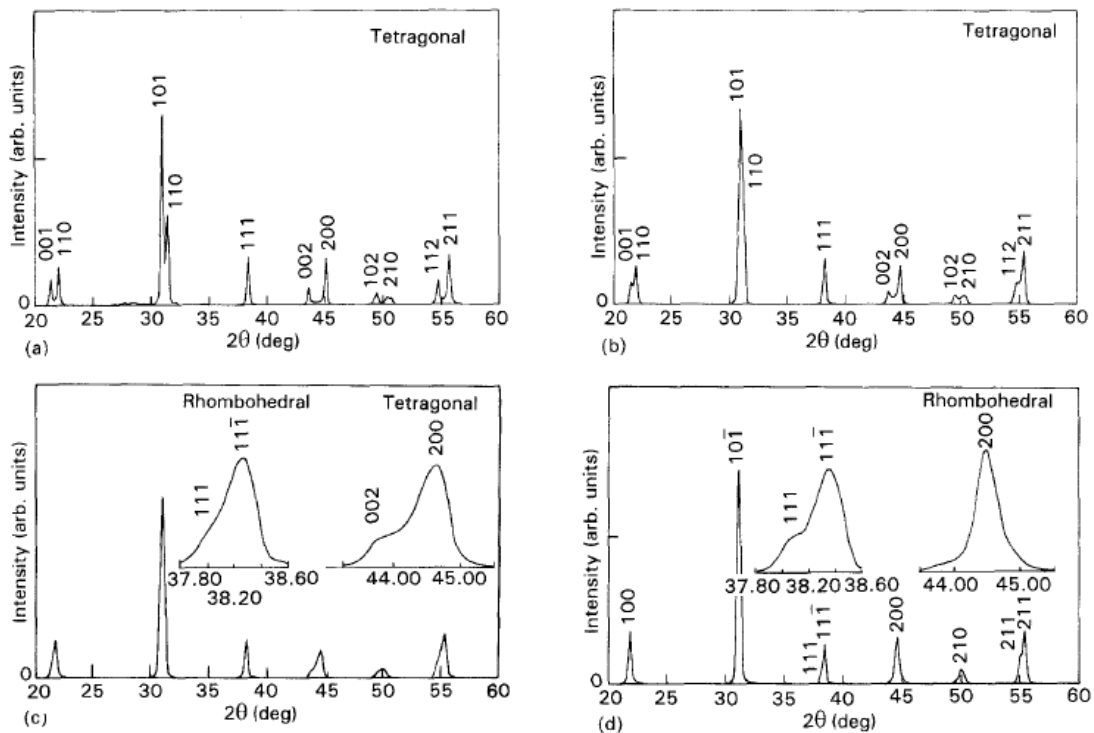
Neste trabalho, foram usadas várias temperaturas de calcinação (600, 700 e 800 °C) para avaliar o aumento do tamanho das partículas de PZT com o aumento da temperatura. Singh⁸³ também cita em seu trabalho que em temperaturas mais elevadas e com atmosfera de PbO, para que não haja perda de Pb, tem-se um aumento no tamanho de partícula e as distorções tetragonal e romboédrica tornam-se perceptíveis no difratograma de raios X. Este comportamento também foi observado no presente trabalho, com o aumento da temperatura de calcinação foi possível observar com melhor nitidez os picos e evidenciar a coexistência de fases na bifurcação de alguns picos do difratograma (Figura 17 e 18). Pelo MEV-FEG observou-se o aumento no tamanho das partículas de PZT com o aumento de temperatura de calcinação (Figura 23).

Difratogramas de raios X obtido por Singh et al⁸³ com partículas de PZT com tamanho médio de 0,1 μm preparados por mistura de óxido, variaram o x entre 0,515; 0,520; 0,525; 0,530, obtiveram a fase tetragonal para $x = 0,520$ e 0,515 e a fase romboédrica para $x= 0,53$. A fase morfotrópica ocorreu no intervalo de $0.520 < x < 0.530$. Portanto, se $x = 0,525$ ambas as fases coexistem, mas em uma gama estreita de composição $\Delta x \cong 0,01$ ⁸³ (Figura 19). Neste trabalho observa-se a coexistência para $x = 0,52$ já que picos correspondentes das duas fases (tetragonal e romboédrica) são observados no difratograma, pela Figura 18, obtido por uma varredura lenta de 0,02 s a cada 2θ no intervalo de 30 a 50 graus. Pode-se observar os picos bifurcados e consequente correspondência da fase tetragonal e romboédrica. Os picos destes difratogramas indicam a coexistência de fases, pois pela ficha padrão JCPDS n°33-0784 e JCPDS n°73-2022 os picos correspondem às duas fases (tetragonal e romboédrica). As formas geométricas (cúbicas) observadas nas amostras sintetizadas pela síntese hidrotérmica podem gerar texturização da

amostra quando preparada para análise, isto leva a mudança na intensidade do pico quando comparada com estas fichas padrão, entretanto, não há mudança na estrutura do material.

A pequena variação na composição encontrada em relação ao trabalho de Singh pode ser devido ao método utilizado para a preparação dos pós, já que se trata de uma faixa muito estreita a coexistência de duas fases. E, provavelmente, o método dos precursores poliméricos e método de síntese hidrotérmica não correspondem à mesma faixa de composição encontrado por Singh⁸³.

Figura 19 – Difratomogramas de raios X para pastilhas de PZT sinterizadas a 1000°C/2h obtidos por Singh: (a) $x = 0,515$, (b) $x = 0,520$, (c) $x = 0,525$, (d) $x = 0,530$. Em (c) é ilustrado a coexistência das fases tetragonal e romboédrica



Fonte: Singh, et al. 1993.

Pelos difratogramas de Singh et al⁸³ observa-se que na região de $2\theta = 37^\circ$ e $2\theta = 38^\circ$ os picos estão orientados nas direções (111) e $(11\bar{1})$ indicando a presença da fase romboédrica. Da mesma maneira que os picos na região de $2\theta = 44^\circ$ e $2\theta = 45^\circ$ orientados nas direções (002) e (200) indicam a presença da fase tetragonal.

Na figura 19(c) é possível perceber a coexistência dos picos característicos das duas fases quando $x = 0,525$.

Nos difratogramas obtidos neste trabalho é possível observar a semelhança com os picos citados por Singh⁸³. As Figuras 18(a-b) ilustram os picos bifurcados característicos da coexistência de fases. Os picos bifurcados com característica tetragonal aparecem levemente deslocados em comparação aos picos citados por Singh et al⁸³, isto pode ser devido ao método de síntese ser diferente.

Contudo um pico na direção (200) destacado em vermelho nas Figuras 18 (a-b) entre $2\theta=44^\circ$ e $2\theta=45^\circ$ característico da fase romboédrica é notado nos difratogramas indicando a presença de ambas as fases, reforçando que se trata da região de transição de fase morfotrópica. Este pico também é mostrado por Singh na Figura 19(d).

5.2 Análise do tamanho e da distribuição de Partícula

Diferentes métodos para a análise de tamanho de partícula são encontrados na literatura⁸⁵, um dos mais comuns é o peneiramento, que separa partículas com tamanhos a partir de 38 μm . A centrifugação é outro método de análise de tamanho o qual separa as partículas pela resposta às forças físicas que atuam sobre as mesmas em função do seu tamanho. Estes três métodos são fortemente influenciados pela forma das partículas, são relativamente simples e de baixo custo⁸⁵.

A análise de distribuição de partículas mede o diâmetro de Stokes, é assim chamado porque a lei de Stokes relaciona a velocidade de queda livre com o diâmetro de partículas esféricas. No caso de partículas não esféricas, o equipamento relaciona o diâmetro da partícula com o diâmetro de uma esfera do mesmo material que sedimenta à mesma velocidade, ou seja, determina diâmetros esféricos equivalentes⁸⁶.

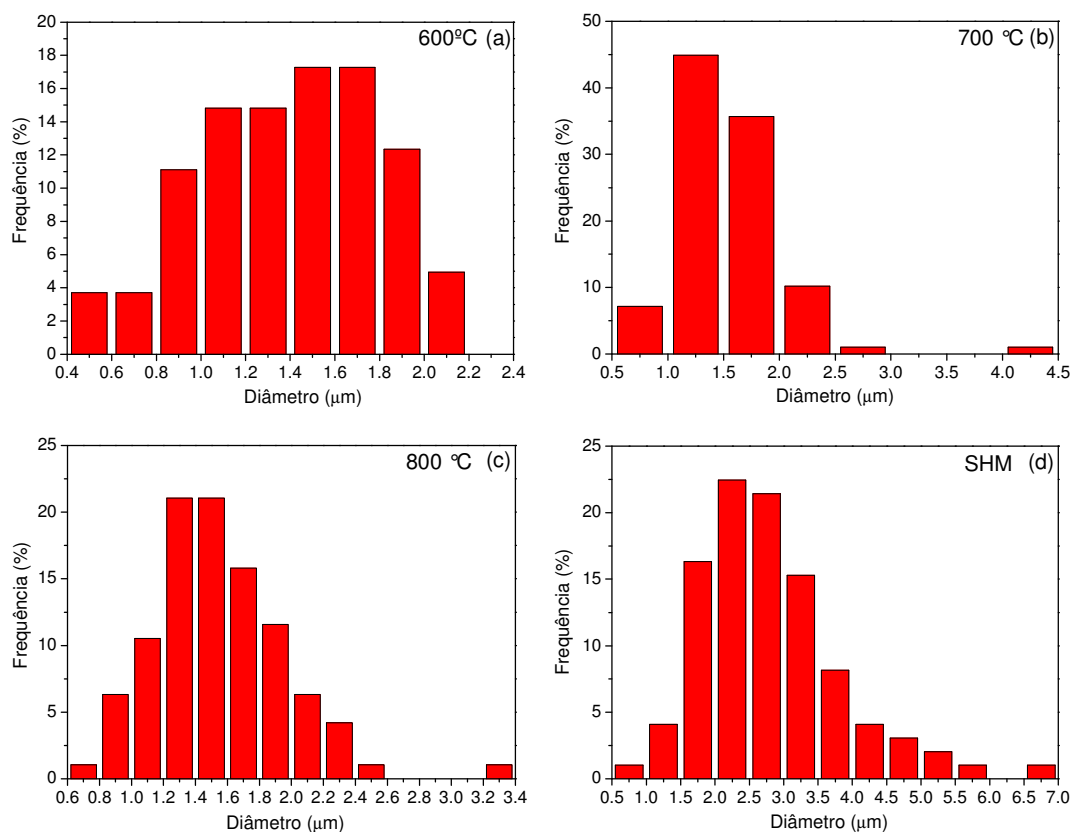
O método de sedimentação baseado na lei de Stokes, considera que as partículas de diferentes tamanhos caem com diferentes velocidades através de um fluido de viscosidade conhecida, permitindo a separação de tamanho em função do tempo de queda, este foi o método utilizado neste trabalho.

As partículas preparadas pelo método dos precursores poliméricos, MPP, e pela síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, SHM, foram suspensas em

etilenoglicol, para obter uma suspensão estável, colocadas num porta amostra e submetidas à análise por sedimentação.

Nota-se pela Figura 20(a) que para o pó calcinado a 600°C a porcentagem de aproximadamente 64% refere-se às partículas com tamanho entre 1,1 a 1,7 μm . Entretanto, como foi visualizado pelo MEV-FEG as partículas estavam aglomeradas, estes tamanhos referem-se aos aglomerados e não a partícula isolada. Observa-se pela Figura 20(b) que para a temperatura de calcinação de 700 °C, 81% das partículas apresentam tamanho entre 1,25 a 1,75 μm . Na Figura 20(c) observa-se que para o pó de PZT calcinado a 800°C, aproximadamente, 58% das partículas estão com tamanho entre de 1,3 a 1,7 μm . Pela Figura 20(d) referente aos pós de PZT sintetizados via SHM, nota-se que em torno de 80% das partículas estão com tamanho entre 1,25 a 3,25 μm . É importante ressaltar que as Figuras 20(a-d) ilustram a distribuição do tamanho de aglomerados com consequente faixa de tamanho dos mesmos. Isto pode ser corroborado ao analisarmos as fotomicrografias dos pós, Figuras 23 e 24³³. O aumento da temperatura favorece o crescimento das partículas e não do aglomerado³³, por isso, não se observa muita diferença nas faixas de tamanho, para as diferentes temperaturas. Alguns trabalhos na literatura utilizam a difração a laser (LLS) para analisar a distribuição de tamanho das partículas em conjunto com a técnica MEV-FEG^{33,83}. Neste trabalho foi usado um analisador de tamanhos de partícula que utiliza feixe de raios X para avaliar a distribuição de partículas, descrito no item 4.3.2.

Figura 20 – Histogramas da distribuição de tamanho de partículas do pó de PZT obtido pelo MPP com temperatura de calcinação de (a) 600, (b) 700 e (c) 800°C/3h. Em (d) histogramas da distribuição de tamanho de partículas PZT obtido pela SHM a 180°C/2h



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2012.

Considerando os resultados observados nos histogramas da distribuição de tamanho de partícula dos pós de PZT sem moagem onde constamos o alto grau de aglomeração, decidiu se pela moagem dos pós em moinho atritor para obter partículas mais dispersas, condição necessária para obter uma boa distribuição das partículas no compósito.

Após a moagem os pós foram fracionados em duas faixas de tamanho de partícula por sedimentometria. Cada uma destas frações foi então analisada quanto à distribuição do tamanho de partícula novamente. As Figuras 21(a-d) ilustram a nova distribuição onde se observa que as partículas estão mais bem distribuídas, assim como, é possível constatar tamanhos distintos para as duas frações de cada método.

As Figuras 21(a-b) ilustram a distribuição do tamanho de partícula do pó de PZT sintetizado pelo MPP. Observa-se que aproximadamente 95% das partículas menores apresentam tamanho inferior a 0,75 μm , sendo que destas, 55% tem tamanho de até 0,25 μm . Em relação às partículas maiores, 65% destas apresentam tamanho entre 1,1 e 2,3 μm .

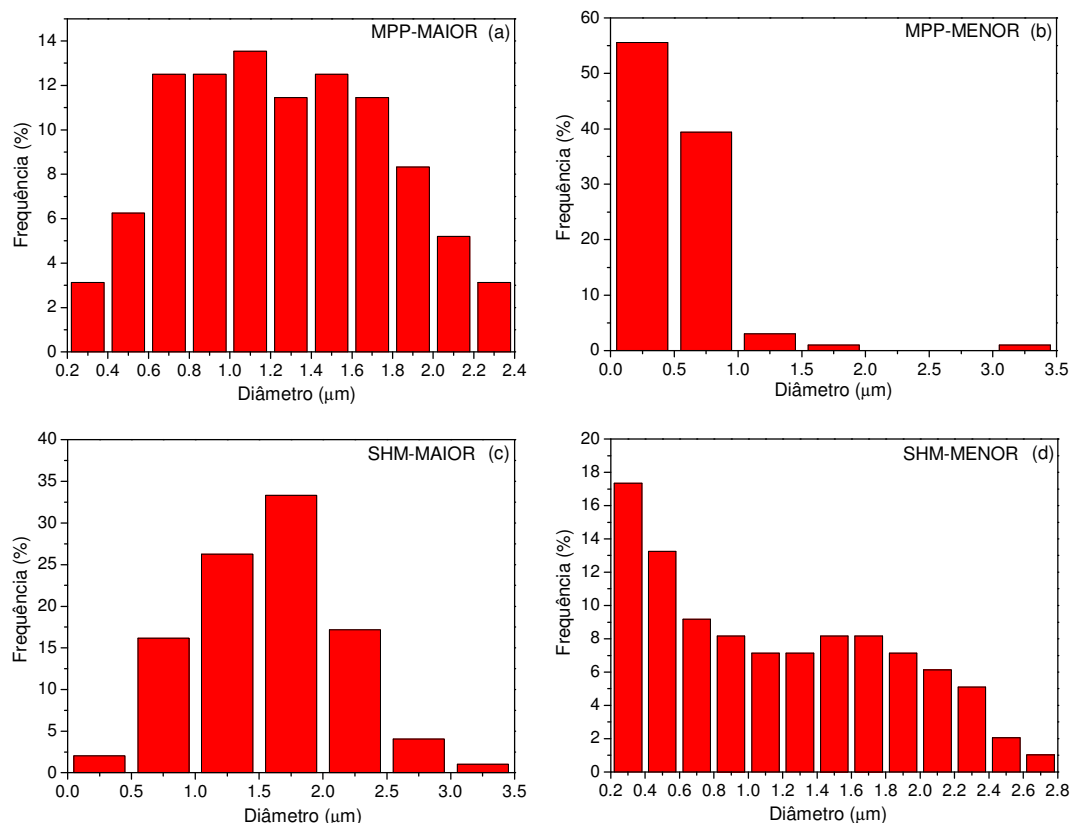
Pode-se observar pela Figura 21(c) que aproximadamente 55% das partículas menores sintetizadas pela SHM apresentam tamanho de partícula inferior a 1,1 μm . Por outro lado, observa-se pela Figura 21(d) que aproximadamente 81% das partículas maiores estão com tamanho entre 1,25 a 2,75 μm .

Isto comprova que o processo de moagem promoveu a quebra dos aglomerados, tanto do MPP, em que houve a formação de aglomerados mais densos, como também ajudou a separar melhor as faixas de tamanho e alguns aglomerados formados no método de SHM. Assim, a moagem e fracionamento foram eficientes.

Olhero e Ferreira⁸⁷ citam em seu trabalho que a moagem dos pós de sílica ajudou na separação de aglomerados e também contribuiu para aumento da densidade a verde aumentando a homogeneidade.

Este resultado da separação dos tamanhos de partículas é de grande importância, pois um dos objetivos é estabelecer se há influência nas propriedades em função do tamanho da fase cerâmica que compõe o compósito, visto que a propriedade piezoelétrica é uma propriedade de volume.

Figura 21 – Histogramas da distribuição do tamanho de partículas da mistura dos pós de PZT sintetizados pelo MPP em 600, 700 e 800 °C que foram separados em (a) partículas entre 1,1-2,3 μm (b) partículas até 0,75 μm . Em (c) partículas de PZT sintetizadas pela SHM com tamanho entre 1,25-2,75 μm e (d) partículas de PZT sintetizadas pela SHM com tamanho até 1,1 μm



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2012.

5.3 Análise de área superficial específica - Método BET

O estudo das isotermas de adsorção/dessorção de gases inertes é o método mais utilizado para a obtenção de informações a respeito da superfície dos materiais como a área de superfície específica, volume e forma de poros. Medidas de adsorção de gás são amplamente utilizados para determinar a área de superfície e distribuição de tamanho de poro de uma variedade de diferentes materiais sólidos, tais como adsorventes, catalisadores industriais, pigmentos, materiais cerâmicos e materiais de construção⁹⁰.

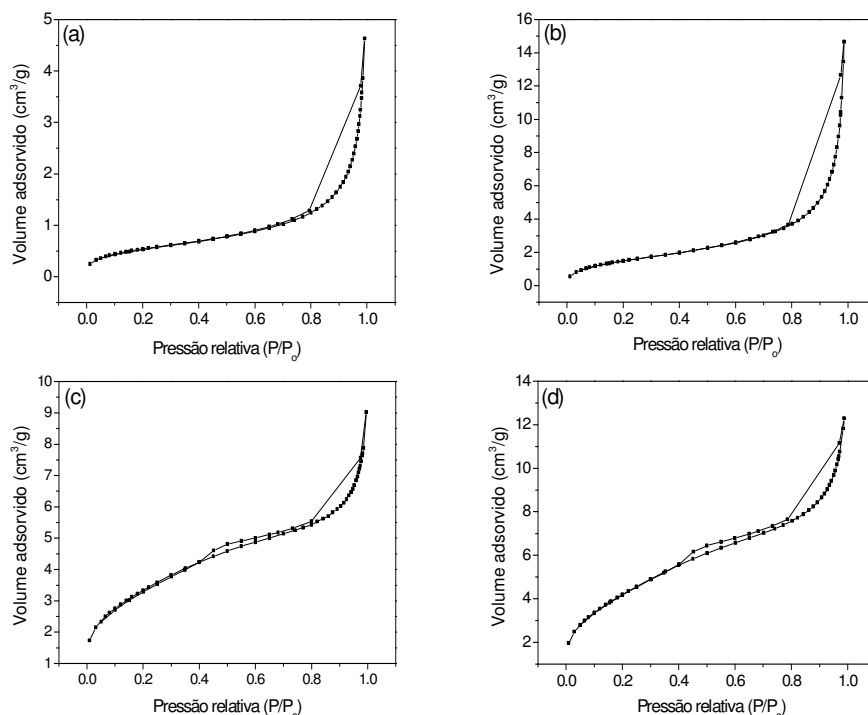
Brunauer, Emmett e Teller⁸⁹ propuseram em 1938 um modelo para determinar a superfície específica de sólidos a partir das isotermas de adsorção. A

área da superfície específica (S_{BET}) é tida como área superficial recoberta por uma molécula de gás, multiplicada pelo número de moléculas contidas em V_m que é o volume de gás necessário para recobrir inteiramente a superfície de um grama de sólido com uma camada monomolecular⁹¹.

Como é de interesse conhecer a área de superfície dos pós sintetizados, estes foram analisados por meio de medidas em ciclo completo das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio pelo método BET⁸⁹.

Sendo assim, esta técnica foi importante para determinar a área específica das partículas de PZT de diferentes tamanhos obtidas pelos dois métodos de síntese. Pela Figura 22 é possível observar as isotermas de adsorção/dessorção obtidas para as partículas maiores e menores de cada método. As isotermas são do tipo II, característica de materiais não porosos ou macroporosos⁹¹. Observa-se também a formação de histerese do tipo H3 indicando a presença de poros em forma de placas agregadas, semelhante a fendas o que pode ser confirmado analisando as fotomicrografias que mostram aglomerados.

Figura 22 – Isotermas de adsorção/dessorção para o PZT sintetizado pelo MPP. Em (a) partículas entre 1,1-2,3 μm . Em (b) partículas com tamanho de até 0,75 μm . Em (c) PZT sintetizado via SHM partículas com tamanho entre 1,25-2,75 μm e (d) PZT sintetizado via SHM, partículas com tamanho até 1,1 μm



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2012.

A Tabela 3 relaciona a faixa de tamanho de partícula, obtido pelos histogramas de distribuição de partículas, com a área de superfície e o método de síntese utilizado. É possível observar que as partículas, com faixa de maior tamanho, obtidas pelos dois métodos, tem área de superfície menor como esperado, portanto, a separação das partículas foi eficiente para os dois métodos de síntese. A área de superfície é maior, para as partículas com menores tamanhos. No entanto, comparando a área superficial das partículas menores de ambos os métodos nota-se que para o método SHM a área superficial é maior (Tabela 3).

As curvas de TG para estes pós (Figura 25 e 26) mostram maior eliminação de PANi para as partículas obtidas pelo método SHM que para as obtidas pelo MPP. Isto demonstra que a anilina de partida foi suficiente para recobrimento da superfície apesar da elevada área. No MPP, as partículas menores tiveram uma porcentagem de perda massa de polianilina levemente menor, entretanto, suficiente para recobrir a superfície, já que a área de superfície é $6\text{m}^2/\text{g}$. Pode se dizer que a polarização das amostras não foi prejudicada pela falta de anilina.

A comparação entre as faixas de tamanho de partícula maior para os diferentes métodos de síntese não se faz necessária, já que, a área de superfície é menor e, portanto, tem-se polianilina suficiente para o recobrimento destas.

Tabela 3 – Tamanho de partícula, área de superfície e perda de massa de PANi depositada para revestimento do PZT

Método de Síntese	Faixa de tamanho partícula (μm)*	Área de Superfície (m^2/g)	Perda de massa PANi (%)
Pechini	Maior (1,1-2,3)	2	2,2
	Menor (até 0,75)	6	1,4
SHM	Maior (1,25-2,75)	12	2,2
	Menor (até 1,1)	16	2,2

* Dados obtidos pelos histogramas da análise de distribuição de partícula.

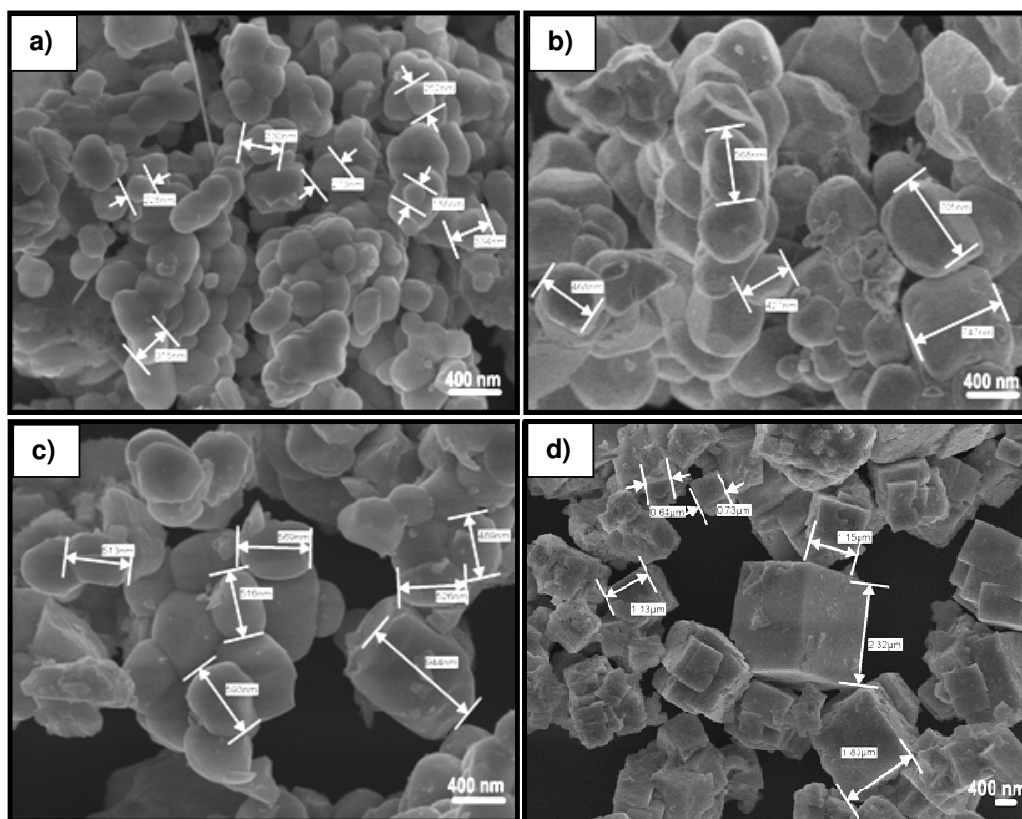
Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2012.

5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEV-FEG)

Pela microscopia eletrônica de varredura de alta resolução foi possível observar que as partículas preparadas por síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, SHM, possuem morfologia cúbica com diferentes tamanhos. Em trabalhos anteriores⁸² observou-se que para um tempo muito longo de síntese ocorre o processo de dissolução e re-precipitação das partículas gerando uma superfície mais irregular do que quando se tem um tempo de síntese menor de 2 horas⁸². Também já foi constatado em trabalhos realizados dentro do grupo de pesquisa que partículas formadas a partir de uma solução de menor concentração há o crescimento das partículas a partir de partículas já existentes em solução⁸². A partir desses dados estabeleceu-se que as melhores condições para síntese via hidrotérmica são temperatura de 180°C, tempo de 2 horas e concentração de 0,31 mol/L. A Figura 23(d) ilustra as partículas do pó obtido por SHM, que apresentam morfologia de cubos com diferentes tamanhos, porém com tamanhos da ordem de microns.

As Figuras 23(a-c) ilustram a morfologia das partículas de PZT preparadas pelo MPP. Observa-se partículas com morfologia arredondada e aglomeradas. Para as partículas obtidas pela SHM não há formação de grandes aglomerados, pois não há o processo de calcinação. Com o aumento da temperatura de calcinação observa-se o crescimento das partículas. Na literatura, Singh et al⁸³ também fazem uso da técnica MEV-FEG para determinar e visualizar o tamanho de partículas de PZT calcinados a 600 e 700 °C.

Figura 23 – Fotomicrografias obtidas pelas análises de MEV-FEG dos pós de PZT sintetizados pelo MPP calcinados á diferentes temperaturas (a) 600, (b) 700 e (c) 800 °C; (d) pó de PZT sintetizado via SHM concentração de 0,31 mol.L⁻¹ a 180 °C por 2 horas



Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2012.

As partículas selecionadas em duas frações com tamanhos diferentes, maior e menor, foram analisadas por MEV-FEG e as imagens estão ilustradas na Figura 24. É possível observar que as partículas permanecem aglomeradas, pelas cargas de superfície geradas durante a moagem, por isso, não é possível observar partículas monodispersas e sim pequenas partículas aglomeradas, Figura 24.

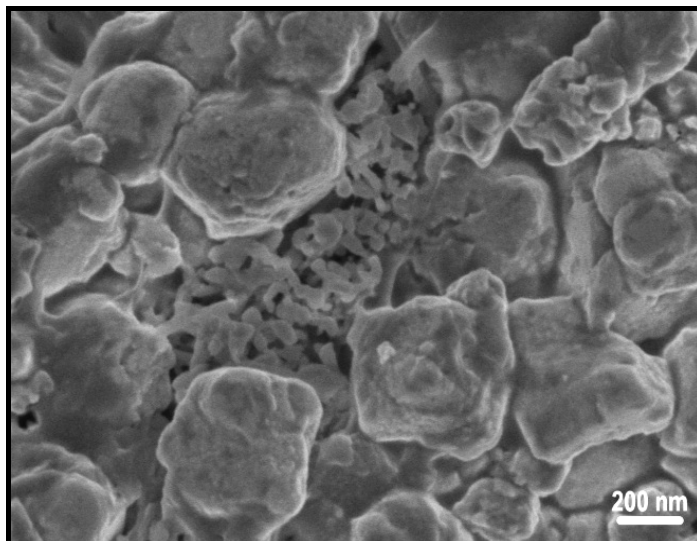
As partículas obtidas por SHM se aglomeram menos que as obtidas pelo método de MPP, isso pode estar relacionado à morfologia cúbica para SHM e também porque este método não possui a etapa de calcinação tendo mais dispersão destas partículas durante a síntese. No caso do MPP a morfologia arredondada e o processo de calcinação facilitam a aglomeração das partículas.

Figure 1 consists of four SEM images (a, b, c, d) showing ZnO nanostructures. Each image includes a 500 nm scale bar. (a) shows ZnO nanorods with dimensions ranging from 100 nm to 250 nm. (b) shows ZnO nanorods with dimensions ranging from 100 nm to 250 nm. (c) shows ZnO nanorods with dimensions ranging from 100 nm to 250 nm. (d) shows ZnO nanorods with dimensions ranging from 100 nm to 250 nm.

Estes lotes de amostras (maiores e menores) tiveram as partículas de PZT recobertas parcialmente com um polímero condutor, a polianilina. A PANi em seu estado protonado tem cor esverdeada o que permite identificá-la na superfície do PZT pela mudança de cor original, de amarelo pálido para verde.

66

Figura 25 – Fotomicrografias obtidas pelas análises MEV-FEG de partículas de PZT recobertas com PANi protonada, antes do processo de desprotonação e reprotonação



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2012.

5.5 Análise térmica (TG-DTA)

A termogravimetria (TG) acompanha a variação da massa de uma determinada amostra, em função da temperatura com uma taxa de aquecimento constante⁸⁸. Os resultados apresentados pela curva termogravimétrica (TG) indicam as temperaturas nas quais há perda de massa, assim como qual a massa envolvida no processo.

A curva da análise térmica diferencial (DTA) detecta a variação de energia envolvida nas transformações químicas sofridas pelo material em questão, e indica se a transformação é endotérmica ou exotérmica, se absorve ou libera energia respectivamente. Esta técnica foi empregada para analisar as partículas de PZT recobertas com PANi, com o objetivo de determinar qual a massa de polianilina que esta recobrindo as partículas. Conhecer a quantidade de polianilina é importante para saber se o volume de 3 mL de anilina foi suficiente, pois as partículas de menor tamanho tem maior área a ser recoberta.

As Figuras 26 e 27(a-b) indicam as curvas de TG e a perda de massa é $\cong 2\%$, no intervalo de temperatura de 0 a 750°C, isto permite afirmar que a quantidade de polianilina usada foi suficiente para recobrir a maior das áreas de superfície no

processo de síntese, pois em estudos com o mesmo sistema Fuzari e colaboradores¹⁶ obtiveram perda de massa de polianilina $\cong 1\%$ e este valor é equivalente a 5,5 % em volume de PANi¹⁶. Para o método da SHM observa-se que a porcentagem de PANi liberada é ligeiramente maior, indicando que havia mais deste polímero do que para os pós obtidos por MPP. Este resultado corrobora com a medida do coeficiente piroelétrico o qual foi mais elevado para a SHM, evidenciando possíveis canais de conexão que pode ter sido criado pela PANi. Pelo MPP, as partículas são mais aglomeradas dificultando recobrimento pela PANi.

Xu et al¹⁰ relatam que a porcentagem adequada de anilina esta entre 8 e 10% em volume de PANi nos compósitos de PZT/PVDF¹⁰. É importante ressaltar que a quantidade de PANi não pode ser muito alta devido a formação de caminhos de condução. No final da medida foi possível visualizar a mudança na cor do pó de verde para amarelo claro característico do PZT puro.

Pela DTA, observa-se a região de decomposição da PANi na faixa de temperatura de 300 à 400°C indicado pelo pico exotérmico para as Figuras 26 e 27 (a-b). Esta informação é importante e garante que a prensagem do compósito na temperatura de 190°C, inferior a temperatura de decomposição da polianilina, portanto, não causou alteração da PANi depositada.

Figura 26 – Análise Térmica realizada para o pó de PZT sintetizado pelo MPP e recoberto com a PANi reprotonada. Em (a) Pó de PZT com partículas entre 1,1-2,3 μm ; (b) Pó de PZT com partículas de até 0,75 μm

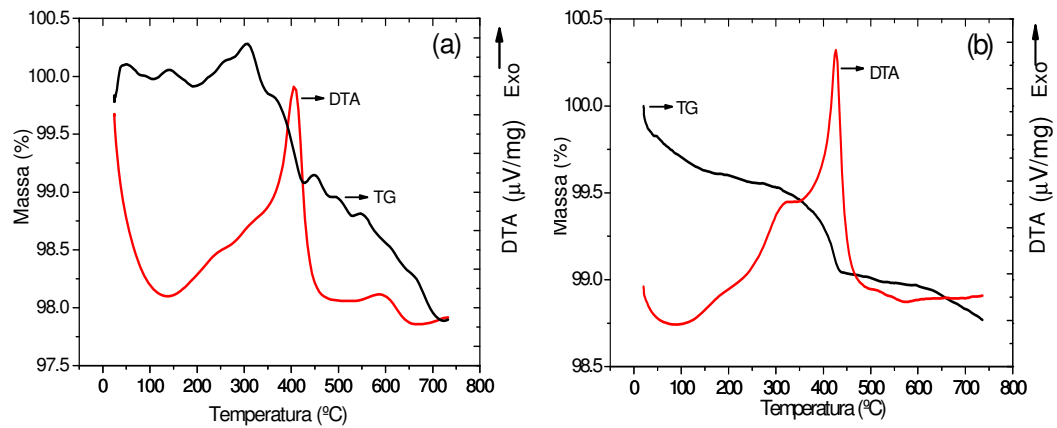
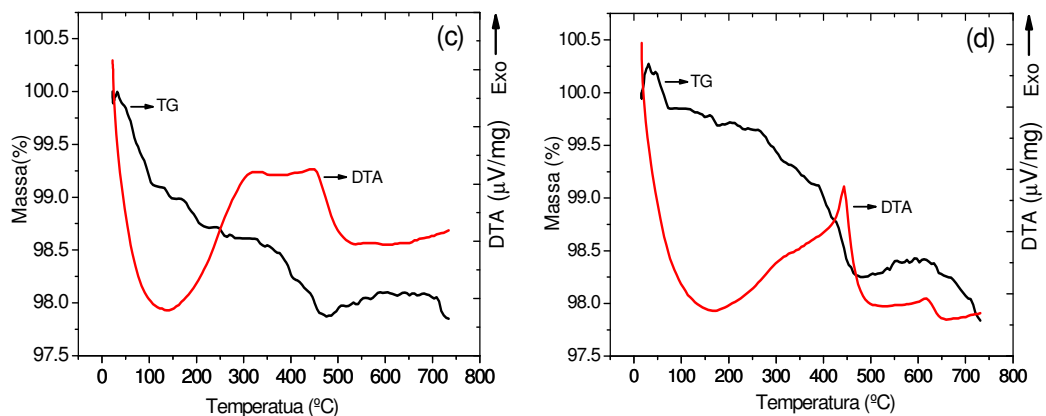


Figura 27 – Análise Térmica realizada para o pó de PZT sintetizado por SHM e recoberto com a PANi reprotonada. Em (a) Pó de PZT com partículas entre 1,25-2,75 μm ; (b) Pó de PZT com partículas até 1,1 μm



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2012.

5.6 Medida de densidade e histerese ferroelétrica para pós de PZT

A fim de investigar se o PZT obtido pelos diferentes processos de síntese apresentava propriedade piezoelétrica os pós foram prensados na forma de pastilhas as quais foram sinterizadas, polidas, receberam eletrodos, foram polarizadas e finalmente mediu se o coeficiente piezoelétrico longitudinal, d_{33} . É necessário conhecer essa propriedade, pois trata se da principal característica que será avaliada após a formação do compósito.

Os dados da Tabela 4 referem-se à média feita para três amostras de cada síntese. Após a sinterização á 1200°C por 3 horas pesou se as pastilhas e mediu-se o diâmetro e espessura para calcular a densidade relativa das amostras. A densidade teórica do PZT puro, encontrada na literatura foi 7,9 g/cm³ ⁴¹. Na literatura⁸⁷ encontramos que o processo de sinterização consiste em três estágios: o inicial em que tem-se o arredondamento das partículas e formação de pescoços, ou contorno de grãos. O estágio intermediário em que ocorre um acentuado crescimento de grão e o fechamento de poros e consequente densificação. O estágio final consiste da eliminação de poros residuais com pouco ou nenhuma densificação o crescimento de grãos é também observado neste estágio. Para o cálculo da densidade pela densidade teórica utilizou-se a equação 14:

$$\rho = m/v \quad (12)$$

$$v = \pi \cdot r^2 \cdot h \quad (13)$$

onde : h = espessura e r = raio

Sendo assim, a equação utilizada foi:

$$\rho = m / \pi \cdot r^2 \cdot h \quad (14)$$

Tabela 4 – Densidade das pastilhas de PZT a verde e após a sinterização

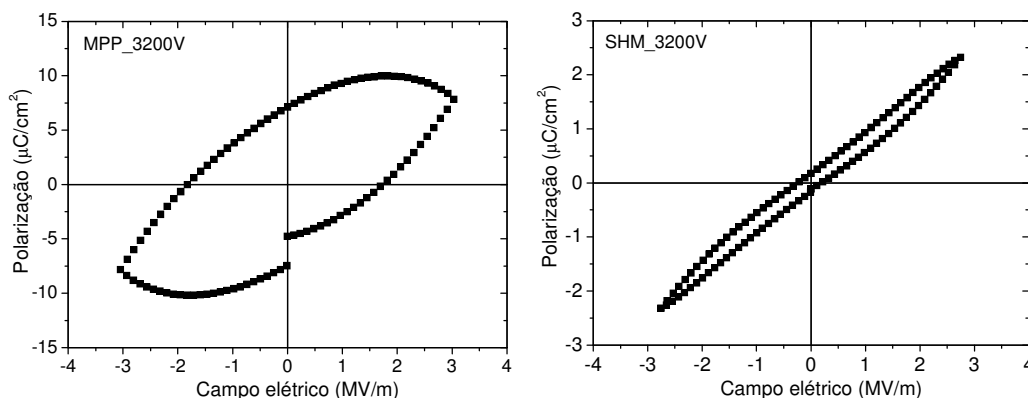
Amostras	Densidade a verde (g/cm³)	Densidade após sinterização (g/cm³)	Perda de Massa (%)
PZT (Pechini)	4,81 → 60,9%	7,20 → 91,2%	5,8
PZT (SHM)	4,42 → 56,0%	7,21 → 91,3%	2,9

Fonte: Elaborada pelo próprio autor, 2012.

Pela Tabela 4 observa-se que a densidade obtida foi em torno de 91% da densidade teórica. Este valor é bom, mas ainda um pouco baixo para se obter bons valores para medida piezoelétrica. A fim de confirmar o caráter ferroelétrico do PZT sinterizado, obtido pelo MPP e SHM, medidas de histerese também foram realizadas. Observou-se o laço típico de material ferroelétrico para as amostras preparadas pelo MPP, enquanto para as amostras preparadas por SHM o laço esta muito pouco aberto, Figura 28(b). Provavelmente um campo maior poderia abrir a histerese, isto deve estar ligado à forma cúbica das partículas não permitir uma boa

compactação a verde e dificulta a densificação da amostra sinterizada. A presença de poros maiores dificulta a permeação do campo elétrico e, conseqüentemente, a polarização da amostra, assim, não se tem uma boa propriedade.

Figura 28 – Histerese ferroelétrica das pastilhas de PZT. (a) amostra obtida pelo MPP, (b) amostra obtida pela SHM



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2012.

5.7 Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Um material com comportamento de um semicondutor tem a energia de band gap em torno de 3 eV⁹². A diferença entre um semicondutor e um isolante reside no valor do band gap, para os semicondutores a banda é estreita, enquanto, para o isolante a banda é mais larga. Devido ao pequeno valor de gap de um semicondutor, a agitação térmica causada pelo aumento da temperatura é capaz de fazer com que os elétrons da banda de valência saltem para a banda de condução, esses elétrons deixam buracos na camada de valência, que também são responsáveis pela condutividade do material²⁷.

O motivo principal de se medir o band gap foi comparar os valores do PZT recoberto com PAni, pois o objetivo é tornar o polímero menos resistivo sem modificar as características das partículas. Não se observou variação significativa no valor, o que permite dizer que o recobrimento do PZT pela PAni não tem influência no band gap do semicondutor, ou seja, não altera as propriedades do PZT.

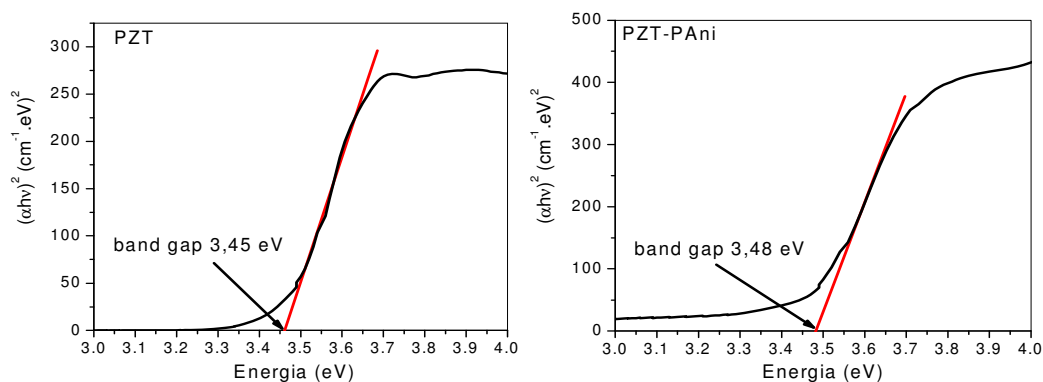
Os valores do *band gap* óptico foram obtidos pelas análises na região do UV-visível representadas pelos espectros da Figura 29 que mostra valores de *band gap*

em torno de 3,4 eV. A absorção óptica e a energia do *gap* são controladas pela ordem e desordem estrutural. O aumento desta energia pode estar associado com a redução de defeitos na rede estrutural do material, pois os menores valores de *band gap* estão relacionados à maior número de defeitos estruturais⁸². O espectro de absorção na região do UV-visível, Figura 29, foram obtidos com base na teoria de Kubelka-Munk^{82,93}.

A equação proposta por Wood e Tauc⁹³ foi utilizada para estimar a energia do *band gap* do material. Segundo os autores, esta energia está relacionada com absorbância e a energia do fóton de acordo com a seguinte equação: $h\nu\alpha \propto (h\nu - E_{gap})^n$, em que α é a absorbância, h é a constante de Planck, ν é a frequência, E_{gap} é a energia óptica do *band gap*, e n pode ter os valores de 1/2, 2, 3/2 ou 3⁹⁴. Os titanatos são caracterizados por apresentarem transições diretas permitidas, e neste caso, $n = 2$ ^{82,95}.

Tiwari⁹⁶, observou o *band gap* do PZT entre 3,2 e 3,7 eV. Por sua vez, Peng determinou *gap* de 3,6 eV. A diferença entre estes valores para um mesmo material pode-se dar pelas diferenças entre o processamento dos materiais e os diferentes tipos de defeitos gerados em cada síntese.

Figura 29 – Espectros de absorção na região do UV-visível obtidos para os pós de PZT pelo MPP sem PAni e com PAni respectivamente

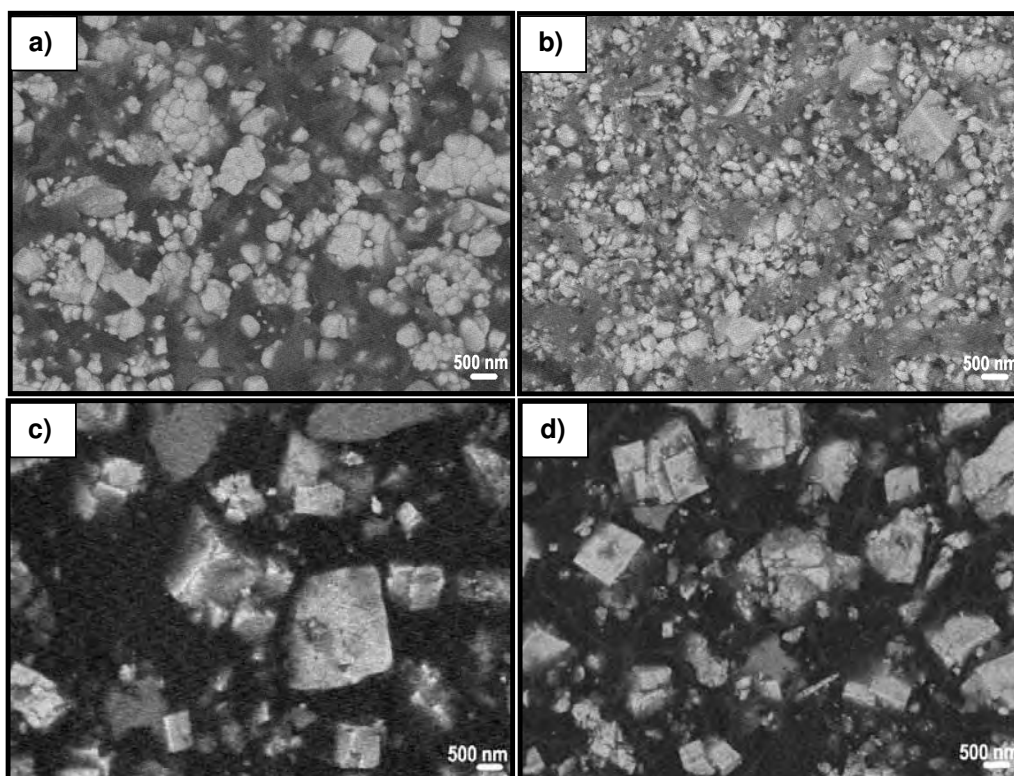


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2012.

5.8 Formação do compósito PZT-PAni-rp/PVDF e suas caracterizações

As partículas de PZT-PAni-rp (30% v) foram misturadas ao polímero PVDF (70% v) e por prensagem a quente obteve-se o compósito PZT-PAni-rp/PVDF. A Figura 30 foi obtida da secção transversal dos compósitos. Observa-se a morfologia cúbica das partículas de PZT-SHM e a morfologia arredondada para PZT-MPP. É possível visualizar também que a distribuição das partículas de PZT na matriz polimérica de PVDF está homogênea e bem próxima da conectividade 0-3 proposta por Newnham⁷⁵, em que a cerâmica está dispersa na matriz polimérica, no entanto, não tem contato entre si, Figuras 30(c-d). Nas regiões onde as partículas estão aglomeradas, Figuras 30(a-b) há regiões mistas de conectividade 0-3 e 3-1.

Figura 30 – Fotomicrografias obtidas por MEV-FEG dos compósitos PZT- PAni-rp / PVDF. (a) PZT sintetizado pelo MPP partículas com tamanho entre 1,1-2,3 μm , (b) PZT obtido pelo MPP partículas até 0,75 μm , (c) PZT obtido pela SHM partículas entre 1,25-2,75 μm , (d) PZT obtido pela SHM partículas até 1,1 μm



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2012.

Os melhores valores do coeficiente piezoelétrico longitudinal, d_{33} , foram obtidos para partículas com tamanho entre 1,1-2,3 μm preparadas pelo MPP, Tabela 5. A morfologia arredondada contribuiu para formar um compósito com distribuição mais homogênea das fases cerâmica e polimérica.

Os compósitos formados com partículas preparadas por SHM apresentaram medidas de condutividade e coeficiente piezoelétrico longitudinal, d_{33} menores que para o MPP. A morfologia cúbica das partículas, característica dos pós preparados por SHM dificulta a distribuição da cerâmica na matriz de PVDF, deixando espaços vazios na interface partículas/polímero. Esta heterogeneidade dificulta a permeação do campo elétrico através do compósito, diminuindo a eficiência da polarização da fase cerâmica e consequentemente a resposta piezoelétrica.

Observou também que os compósitos formados com partículas maiores indicaram maior caráter ferroelétrico no laço de histerese, melhores resultados para d_{33} (Tabela 5) e condutividade (Tabela 6) quando comparado aos resultados obtidos para o mesmo compósito com partículas menores. Este comportamento foi observado para os dois métodos de síntese. A literatura corrobora este resultado com a publicação de Rujijanagul et al.¹² que observaram o melhor resultado de d_{33} para partículas de PZT de maior tamanho, envoltas em partículas finas de grafite, na matriz de polietileno. Observaram também a formação de caminhos de condução criados pela fase condutora. A formação destes caminhos foi maior para as partículas mais finas de grafite¹².

Renxin et al.¹⁰ obtiveram um valor de d_{33} 80% maior para compósitos PZT-PAni/PVDF, outros valores como fator de acoplamento eletromecânico, K_p , e polarização remanescente, P_r , também alcançaram melhores resultados com a inclusão da PAni. Entretanto, Renxin ressalta que se a condutividade estiver muito alta, a polarização pode levar as amostras ao rompimento dielétrico pelo campo elétrico aplicado, devido à formação de corrente de fuga¹⁰.

Tabela 5 – Medidas de coeficiente piezoelétrico, d_{33} , para amostras de pastilhas e de compósitos com a PANi e sem a PANi

Material	Método de síntese – Tamanho de partícula (μm)	Coeficiente piezoelétrico (d_{33}) pC/N
Pastilha-PZT	Pechini	138,7
Pastilha-PZT	SHM	13,2
PZT/PAni-rp/PVDF	MPP – (1,1-2,3)	22,8
PZT/PAni-rp/PVDF	MPP – (até 0,75)	20,5
PZT/PAni-rp/PVDF	SHM – (1,25-2,75)	1,3
PZT/PAni-rp/PVDF	SHM – (até 1,1)	1,6
PZT/PVDF	MPP – (1,1-2,3)	7,2
PZT/PVDF	SHM – (1,25-2,75)	1,2

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2012.

O PZT recoberto com a PANi reprotonada, apresentou melhores valores de d_{33} , piezo e piroelétricos segundo Fuzari e colaboradores¹⁶. A PANi-rp depositada na superfície das partículas pode formar caminhos de percolação sobre os grãos e, conseqüentemente, causar o efeito de blindagem devido a fase condutora do contorno de grão, isto é, o grão não sente a ação do campo aplicado. A cobertura parcial das partículas cerâmicas, acontece pela deposição de ilhas de PANi sobre as partículas de PZT. As pequenas distâncias entre estas ilhas na partícula podem gerar os efeitos capacitivos (resistivos) responsáveis pelo processo de polarização. Se as partículas estão completamente recobertas pela PANi, o caminho é criado sobre a partícula e, deste forma, o fluxo de carga contínuo não permitiria a polarização¹⁶.

Os caminhos condutores (Figura 25) formados quando ocorre a percolação aumentam a condutividade, porém como estes caminhos facilitam muito o fluxo do campo elétrico, isto diminui a eficiência da polarização, pois o campo não atua sobre a partícula da cerâmica (não condutora). O PZT recoberto parcialmente com a PANi reprotonada possui uma condutividade controlada, promovendo caminhos para o fluxo de cargas, sem prejudicar a polarização. Fuzari e colaboradores¹⁶ observaram um aumento da condutividade dos compósitos feitos com PZT-PAni-rp com o

aumento da fração volumétrica da cerâmica. Contudo, o melhor resultado encontrado foi para compósitos com razão volumétrica 30/70 (cerâmica/polímero). Para concentrações maiores de cerâmica houve perda das propriedades elásticas do polímero. Considerando este resultado, da literatura, em nosso trabalho foram feitos compósitos somente com a razão volumétrica 30/70, porém estudando duas faixas de tamanho de partícula e dois métodos de síntese, todas as caracterizações foram feitas para os compósitos com esta razão volumétrica. Na tabela 6, estão os valores de condutividade para os compósitos formados com os diferentes tamanhos de partículas e também para as pastilhas feitas com PZT sintetizado no laboratório do LIEC de Araraquara. Observa-se melhor resultado para compósitos feitos com partículas de maiores tamanhos e obtidas pelo MPP.

Tabela 6 – Resultados de d_{33} e condutividade para compósitos PZT/PAni-rp/PVDF, com diferentes tamanhos de partículas e diferentes métodos de sínteses

Material	Método síntese e Tamanho de partícula	Coefficiente piezoelétrico (d_{33}) pC/N	Condutividade (S/cm) ($\times 10^{-12}$)
Pastilha-PZT	MPP	138,7	5,05
Pastilha-PZT	SHM	13,2	2,91
PZT/PAni-rp/PVDF	MPP - (1,1-2,3)	22,8	58,9
PZT/PAni-rp/PVDF	MPP - (até 0,75)	20,5	10,2
PZT/PAni-rp/PVDF	SHM - (1,25-2,75)	1,3	2,49
PZT/PAni-rp/PVDF	SHM - (até 1,1)	1,6	7,65
PZT/PVDF	MPP - (1,1-2,3)	7,2	1,35
PZT/PVDF	SHM - (1,25-2,75)	1,2	0,17
PVDF	-	-	0,022

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2012.

Observa-se pela Tabela 6 que para os compósitos em que o PZT foi sintetizado pelo MPP com tamanho de partícula maior, faixa de 1,1 e 2,3 μm , sem a inclusão da PAni reprotonada o valor de d_{33} é aproximadamente três vezes menor. Portanto, uma significativa melhora do resultado quando se inclui a PAni-rp na formação do compósito é observada. As partículas de menor tamanho de até 0,75 μm também

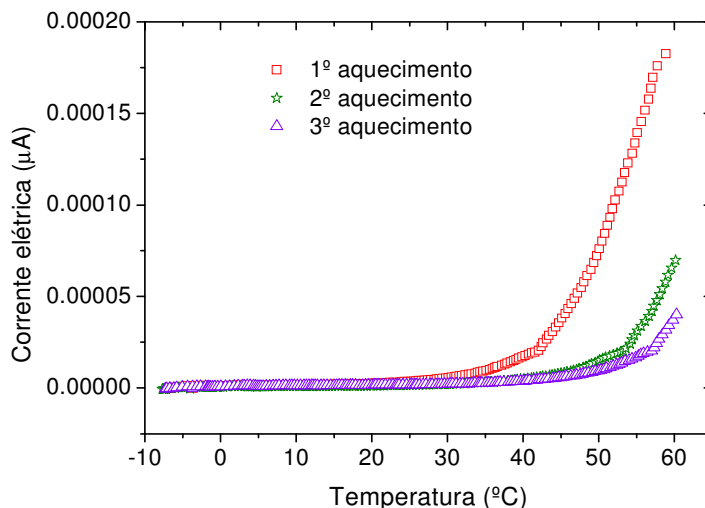
possui um bom valor de d_{33} . Esta melhora no valor de d_{33} com a inclusão da PANi-rp também pode ser observada quando o PZT utilizado na formação do compósito é sintetizado pela SHM, entretanto, valores de d_{33} bem menores são obtidos por esta síntese, tanto para a faixa de tamanho de partícula maior (1,25-2,75 μm) como para as partículas de tamanho até 1,1 μm .

As partilhas feitas com pó de PZT sintetizado pelo MPP tem o valor de d_{33} bem elevado de 138,7 pC/N, pois trata-se de um PZT sintetizado e não do comercial. Para o PZT sintetizado pela SHM o valor obtido de d_{33} está bem inferior ao MPP, a morfologia cúbica, do pó obtido por esta síntese, dificulta a distribuição e homogeneização destas partículas, os cubos não permitem uma boa compactação na formação das partilhas deixando espaços vazios e dificultando a passagem do campo elétrico, por isso a dificuldade de polarização destas amostras o que prejudica alguns valores de medidas elétricas.

Pela medida da corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC) foi possível obter o coeficiente piroelétrico p . Pela Figura 31, é possível observar três curvas. Entretanto é necessário “limpar” a curva, deixar apenas a contribuição dipolar visto que a contribuição de dipolos permanece mesmo após o aquecimento da amostra, desde que a temperatura não supere a temperatura de polarização.

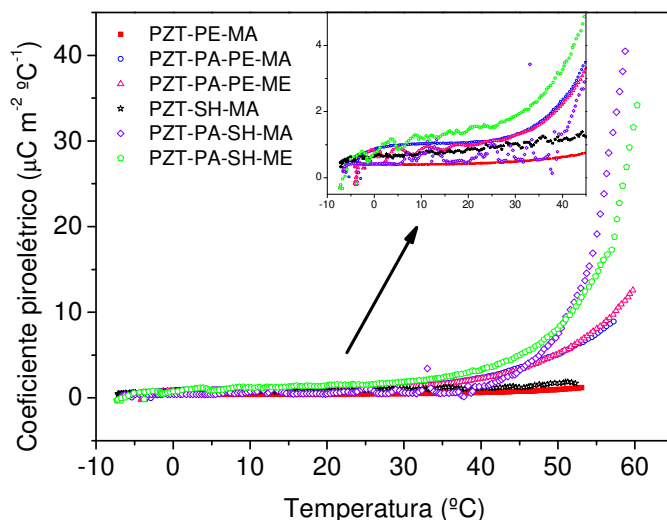
Para o primeiro aquecimento a corrente de despolarização é maior que para os demais, pois a corrente tende a se estabilizar. A última curva se refere à curva estabilizada, ou seja, esta é a corrente piroelétrica, que é devida as relaxações dipolares.

Figura 31 – Corrente de despolarização PZT-PAni/PVDF 30/70v com PAni reprotonada em pH = 3,7



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2012.

Figura 32 – Coeficiente piroelétrico de compósitos com 30% em volume de PZT-PAni-rp/PVDF com a PAni reprotonada em pH = 3,7



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2012.

Sendo assim, para calcular o coeficiente piroelétrico, pela fórmula citada nas técnicas de caracterização, o terceiro aquecimento é o utilizado. A Figura 32 ilustra o comportamento do coeficiente piroelétrico em função da temperatura. Nota-se um

aumento do coeficiente com o aumento da temperatura, algo esperado já que com o aumento da temperatura existe um ganho de mobilidade de portadores de carga, ou seja, um aumento da corrente.

FUZARI e colaboradores¹⁶ notaram baixos valores do coeficiente piroelétrico para compósitos PZT-PAni-rp/PVDF com a PAni em seu estado protonado. Este efeito é devido a alta condutividade dos filmes proporcionada pela PAni condutora que atrapalha os compósitos no momento de polarização devido aos canais de condução formados. Observaram uma melhora para os resultados com a PAni reprotonada e, quando a PAni estava em seu estado desprotonado a medida do coeficiente foi similar ao compósito que não continha a PAni em uma faixa de temperatura de 0 a 40°C¹⁶.

Neste trabalho, os resultados de coeficiente piroelétrico foram notavelmente maiores com a inclusão da PAni reprotonada, Figura 32. Observa-se um coeficiente mais elevado para os compósitos em que o PZT foi sintetizado pela SHM, para o tamanho de até 1,1µm, este valor do coeficiente piroelétrico foi maior em todas as faixas de temperatura. Sabe-se que nem sempre os valores piezoelétricos estão casados com os valores piroelétricos. Observa-se que para os compósitos em que o PZT foi sintetizado pela SHM os valores de d_{33} foram baixos enquanto os valores de piroeletricidade foram mais altos, visto que o efeito secundário da piro, às vezes, não é muito acentuado. O resultado observado nesta medida piroelétrica, provavelmente, é devido a já discutida morfologia cúbica obtida pela SHM.

Quando se faz a medida de d_{33} , as partículas maiores sentem a pressão aplicada e absorvem todo impacto e, as partículas menores ainda existentes no interior da amostra não sentem este efeito causando um valor de d_{33} baixo, já que não são todas as partículas que estão respondendo a pressão aplicada. Relacionado com este fator os espaços vazios e ar entre as partículas cúbicas faz com que estas se acomodem na matriz polimérica quando sofre uma deformação mecânica ao aplicar uma pressão, assim não gera o efeito piezoelétrico e diminui o valor de d_{33} . Contudo, quando a temperatura é aplicada na amostra, em vez da pressão, consegue-se atingir todas as partículas do compósito e a contribuição é total, tem-se energia suficiente para mudar de condição, já que a temperatura é mais fácil de permear por toda amostra obtendo um valor do coeficiente piroelétrico maior se comparado com o coeficiente piezoelétrico. Neste caso também a propagação da corrente em função da temperatura pode se beneficiar dos defeitos das partículas

cerâmicas para se propagar, sendo que, partículas produzidas por síntese hidrotérmica possuem mais defeitos que as preparadas pelo MPP.

As partículas com maior tamanho na faixa de 1,1 e 2,3 (MPP) obtiveram melhores resultados na faixa de temperatura de 0 a 50°C, o que condiz com os resultados de d_{33} , condutividade e histerese. Entretanto, compósitos formados com as partículas menores de até 1,1 μm obtidas por SHM tiveram maior coeficiente piroelétrico em todas as faixas de temperatura, Figura 32, provavelmente, pelo fato de que a mudança de temperatura pode ser sentida de maneira mais homogênea e de forma mais eficiente visto que partículas menores atingem o equilíbrio térmico mais rapidamente.

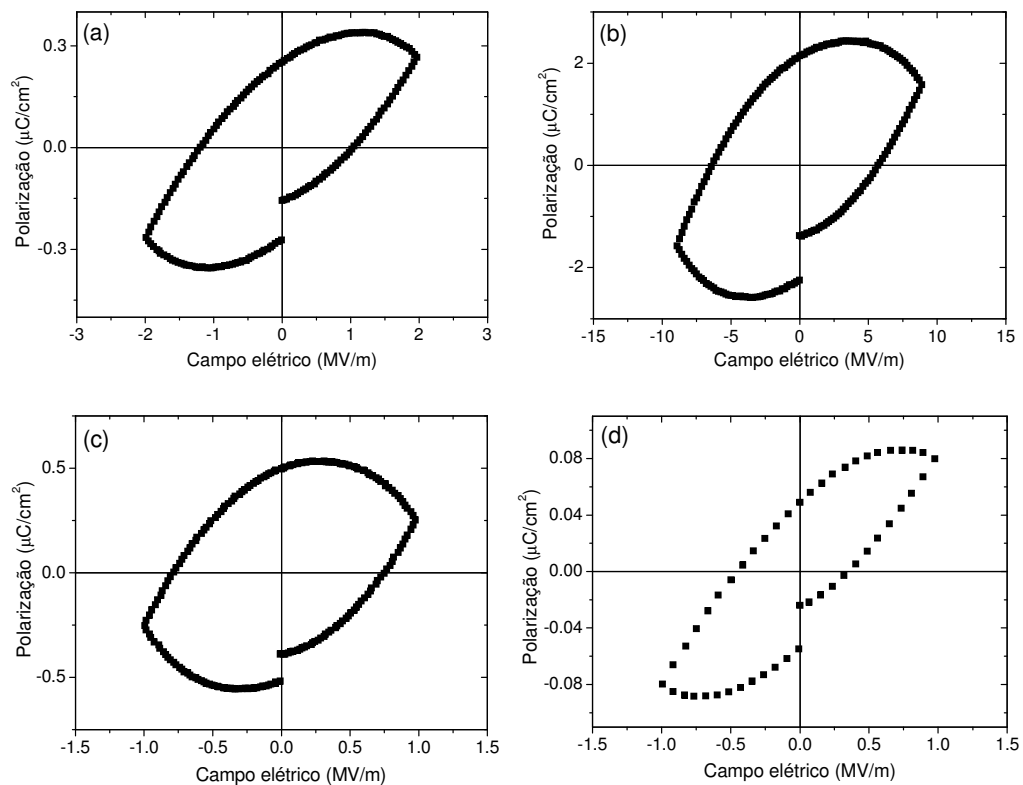
5.9 Medidas de histerese ferroelétrica

A Figura 33 ilustra os laços de histerese obtidos como resultado de polarização dos compósitos. Para estabelecer as diferentes contribuições que geram a forma do laço de histerese observado para os compósitos variou-se a frequência ou tempo da medida. Pelas medidas de histerese realizadas para os compósitos PZT-PAni-rp/PVDF preparadas a partir das partículas maiores obtidas pelo MPP foi possível observar que o aumento da amplitude do campo elétrico resultou no aumento da polarização remanescente, o que é esperado, pois aumentando o campo consegue-se alinhar maior quantidade de dipolos. Este efeito também foi observado para as partículas de até 0,75 μm . Entretanto, observa-se maior arredondamento da curva para o compósito com partículas de 1,1 e 2,3 μm , em que o campo aplicado foi 10 MV/m, Figura 33(b). Este efeito, provavelmente, deve-se a contribuição das cargas nas interfaces^{16,23}. Estes compósitos tem a fase condutora em seu estado reprotonado (PAni-rp) que melhora a condutividade do polímero-matriz, mas aumenta o efeito de arredondamento, já que cargas condutoras contribuem para aumentar o laço de histerese e o efeito arredondado. Portanto, utilizar somente o termo polarização remanescente não é adequado sabendo-se que existe a contribuição das cargas elétricas da PAni e da polarização remanescente.

Neste caso, a variação da polarização remanescente variou de aproximadamente 0,25 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ para o menor valor do campo elétrico aplicado (2MV/m) até 2,15 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ para o maior valor do campo aplicado (10MV/m), Figuras 33(a-b) respectivamente. Para as partículas com tamanho até 0,75 μm a polarização

remanescente variou de $0,05 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para o campo elétrico de $2\text{MV}/\text{m}$ até $0,6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para o campo elétrico de $10 \text{MV}/\text{m}$.

Figura 33 – Histerese ferroelétrica de compósitos com 30% v PZT-PAni-rp/PVDF em que o PZT foi sintetizado pelo MPP, partículas de $1,1\text{-}2,3 \mu\text{m}$ Em (a) campo elétrico aplicado $2 \text{MV}/\text{m}$ e (b) campo elétrico aplicado de $10\text{MV}/\text{m}$. Em (c) baixa frequência, $1,25\text{Hz}$ (d) alta frequência, 40Hz

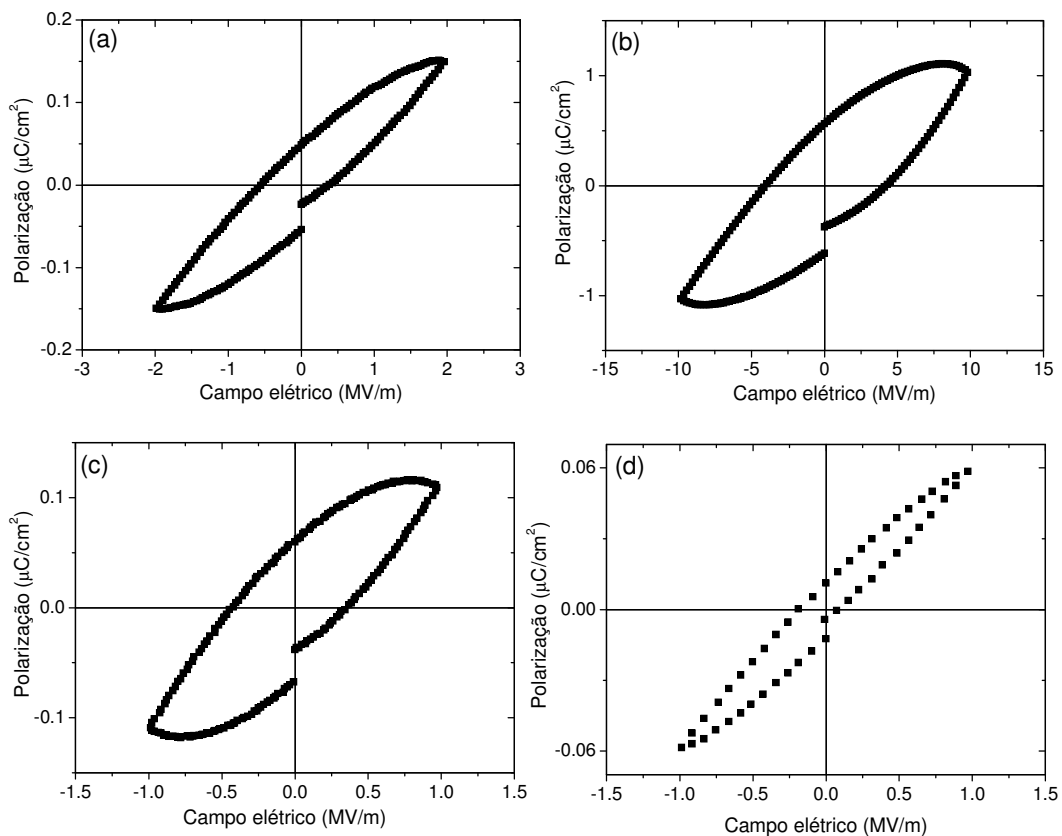


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2012.

O efeito inverso é observado quando se manteve o campo fixo em $1\text{MV}/\text{m}$ e variou a frequência no intervalo de $1,25 - 40 \text{Hz}$ ($1,25 ; 2,5 ; 5,0 ; 10,0 ; 20,0$ e $40,0 \text{Hz}$). Com o aumento da frequência e campo elétrico fixo observou-se a diminuição da polarização remanescente, isto porque as cargas têm um tempo de relaxação a ser considerado, assim em frequências mais baixas, tempo de ciclo maior, há mais tempo para os dipolos relaxarem, e como existem distintos portadores de carga nos compósitos tem-se também uma distribuição no tempo de relaxação. Portanto, quanto maior o tempo de ciclo mais tempo disponível para os diferentes tipos de

portadores de cargas e dipolos relaxarem, assim observa-se maior arredondamento no laço de histerese para frequências mais baixas¹⁶ (Figuras 33(c) e 34(c)).

Figura 34 – Histerese ferroelétrica de compósitos com 30% v PZT-PAni-rp/PVDF em que o PZT foi sintetizado pelo MPP, partículas até $0,75\mu\text{m}$. (a) campo elétrico aplicado de 2 MV/m e (b) campo elétrico de 10MV/m; (c) baixa frequência, 1.25Hz (d) alta frequência, 40Hz



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2012.

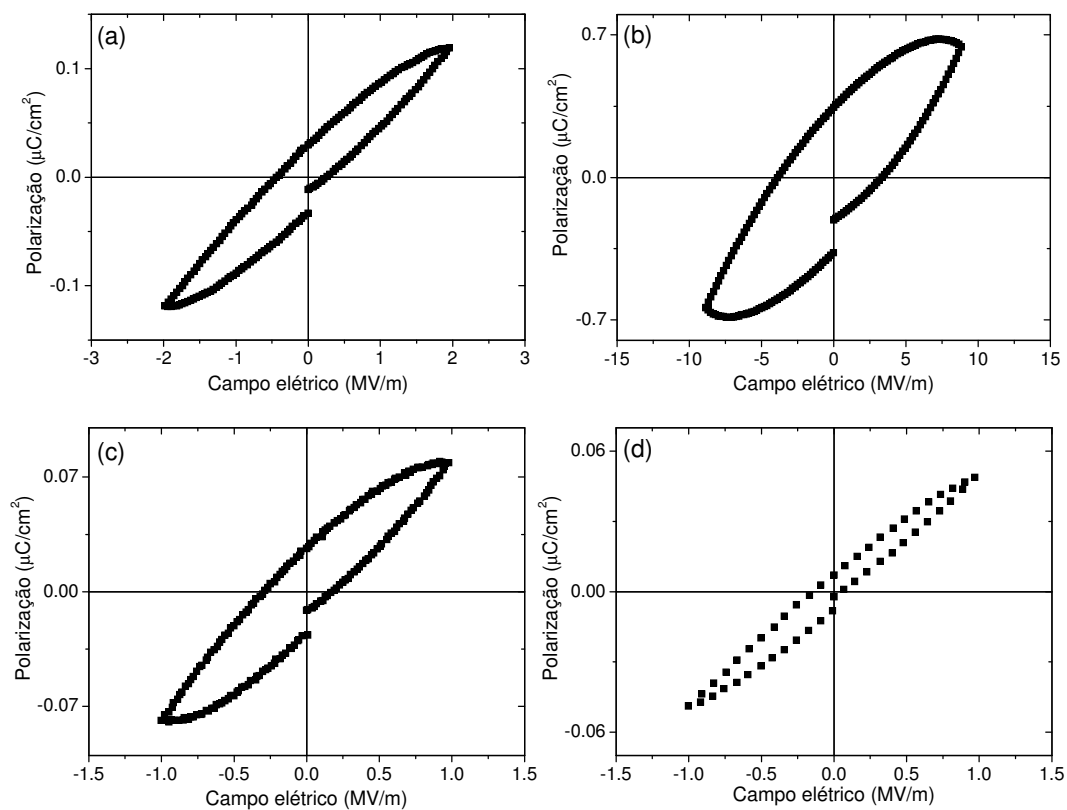
O arredondamento do laço de histerese com aumento dos valores referente ao eixo de polarização, devido à distribuição de tempos de relaxação de cargas, é atribuído á algumas cargas conseguirem acompanhar o campo elétrico e outras não. Existem cargas que exigem um tempo muito longo para relaxarem, isto é, conseguem oscilar em fase apenas com o campo elétrico em frequências muito baixas, menores inclusive que 0,5 Hz.

Para frequências mais altas, Figura 33(d) é possível observar um laço de histerese típico, podendo ser quantificada a polarização remanescente. Entretanto, em compósitos deve-se considerar que o campo elétrico permeia sobre o polímero, e devem estabilizar os dipolos da fase ferroelétrica. Assim, uma frequência alta não permite ao polímero estabilizar seus dipolos, já que o tempo de relaxação exigido pelas cargas do polímero é alto e apenas alguns grupos de dipolos, provavelmente, os que se encontram mais próximos à superfície, praticamente em contato com os eletrodos, sofrem a ação do campo elétrico. Portanto, os laços de histerese não refletem o efeito global do compósito ou mesmo da fase ferroelétrica.

Nas medidas de histerese realizadas quando o PZT é sintetizado pelo MPP observa-se uma diferença no laço de histerese quando diminui o tamanho de partícula, comparando a variação do campo elétrico e também a variação da frequência, Figura 34. Os efeitos discutidos são melhores observados quando o tamanho da partícula de PZT é maior, Figura 33. Provavelmente as cargas de interfaces estão em maior quantidade nestes compósitos e evidenciam-se melhor estes efeitos de arredondamento e relaxação de cargas.

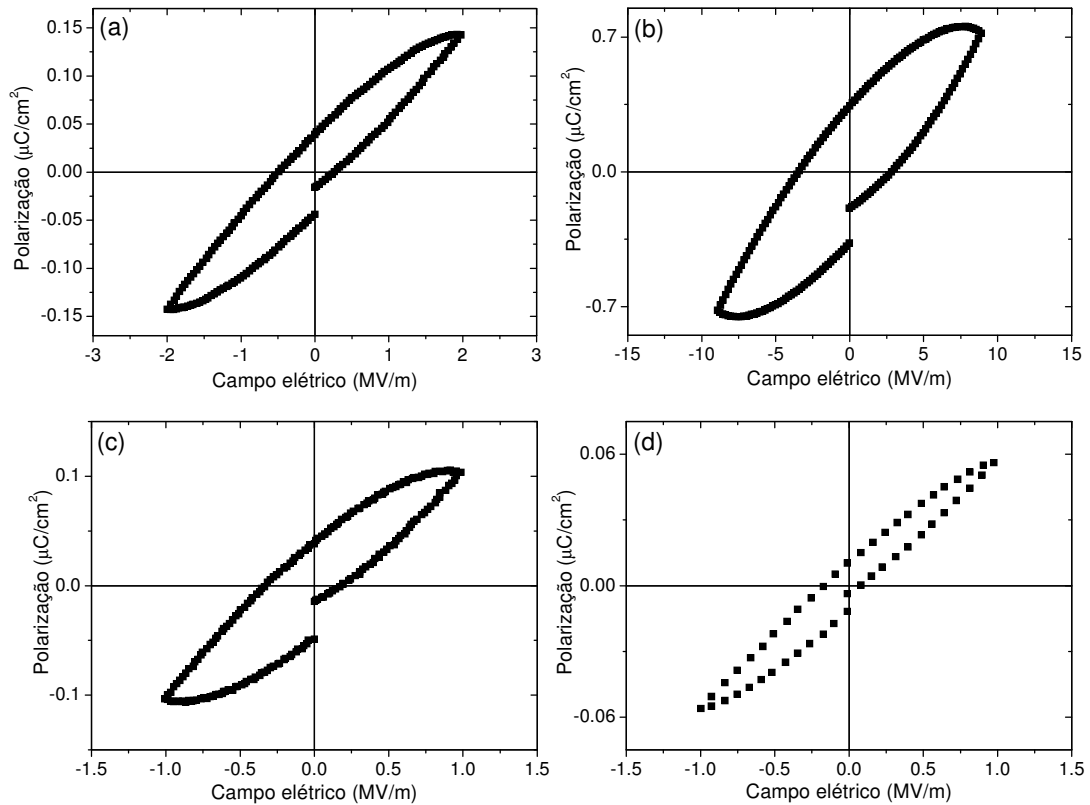
Pelas medidas de histerese realizadas para os compósitos PZT-PAni-rp/PVDF preparadas a partir das partículas de tamanho 1,25-2,75 μm e partículas com tamanho até 1,1 μm de PZT obtidas pelo método de SHM foi possível observar que o aumento do campo elétrico resultou em pequenos aumentos da polarização remanescente, P_r , Figuras 35 e 36 (a-b).

Figura 35 – Histerese ferroelétrica de compósitos com 30% v PZT-PAni-rp/PVDF em que o PZT foi sintetizado pela SHM, partículas 1,25-2,75 μm . Em (a) campo elétrico aplicado 2 MV/m e (b) campo elétrico de 9 MV/m. Em (c) baixa frequência, 1.25Hz (d) alta frequência, 40Hz



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2012.

Figura 36 – Histerese ferroelétrica de compósitos com 30% v PZT-PAni-rp/PVDF em que o PZT foi sintetizado pela SHM partículas menores, até 1,1 μm . Em (a) campo elétrico aplicado de 2MV/m e (b) campo elétrico de 9MV/m. Em (c) baixa frequência, 1.25Hz (d) alta frequência, 40Hz



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2012.

A variação da polarização remanescente dos compósitos preparados com partículas de tamanho 1,25-2,75 μm foi de 0,03 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ para o campo de 2MV/m até 0,35 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ para o campo de 9MV/m (para o maior valor do campo aplicado). Figura 35(a-b) respectivamente. Os compósitos com partículas de tamanho até 1,1 μm apresentaram valores semelhantes para P_r . A polarização remanescente, P_r , foi de 0,04 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ para o campo de 2MV/m até 0,34 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ para o campo de 9MV/m (para o maior valor do campo elétrico aplicado), Figura 36(a-b) respectivamente. Para estes compósitos o laço de histerese não apresentou arredondamento, isto provavelmente se deve a morfologia cúbica das partículas obtidas por SHM que impede a aderência entre polímero cerâmica deixando espaços vazios, ou poros. Quando o campo elétrico é aplicado não permeia o suficiente para atingir a

polarização de saturação. Nesta condição a amostra é menos condutora já que a morfologia cúbica dificulta que o polímero condutor recubra a partícula de PZT, dificultando a polarização da cerâmica e resultando em pequena variação na polarização remanescente em comparação com o MPP que apresentou resultados melhores. Entretanto, o aumento da polarização remanescente foi cerca de dez vezes maior quando aumentou o campo elétrico aplicado, observa-se este resultado para os dois métodos de síntese.

O efeito inverso é novamente observado quando o campo elétrico foi mantido fixo em 1MV/m e a frequência variou de 1,25 a 40,0 Hz (2,5; 5,0; 10,0; 20,0 e 40,0 Hz). Com o aumento da frequência observa-se a diminuição da polarização remanescente devido ao tempo de relaxação a ser considerado. Portanto, em frequência mais baixa, há um tempo maior para os dipolos relaxarem e o laço típico de um material ferroelétrico é observado. Entretanto, como visualizado na Figura 28 a histerese da pastilha das partículas, com tamanho entre 1,25-2,75 μm , de PZT obtido pela SHM tem comportamento bem tênue em comparação com laço típico de histerese ferroelétrica, assim, pode-se dizer que há efeitos de carga do polímero condutor também nas Figuras 35 e 36.

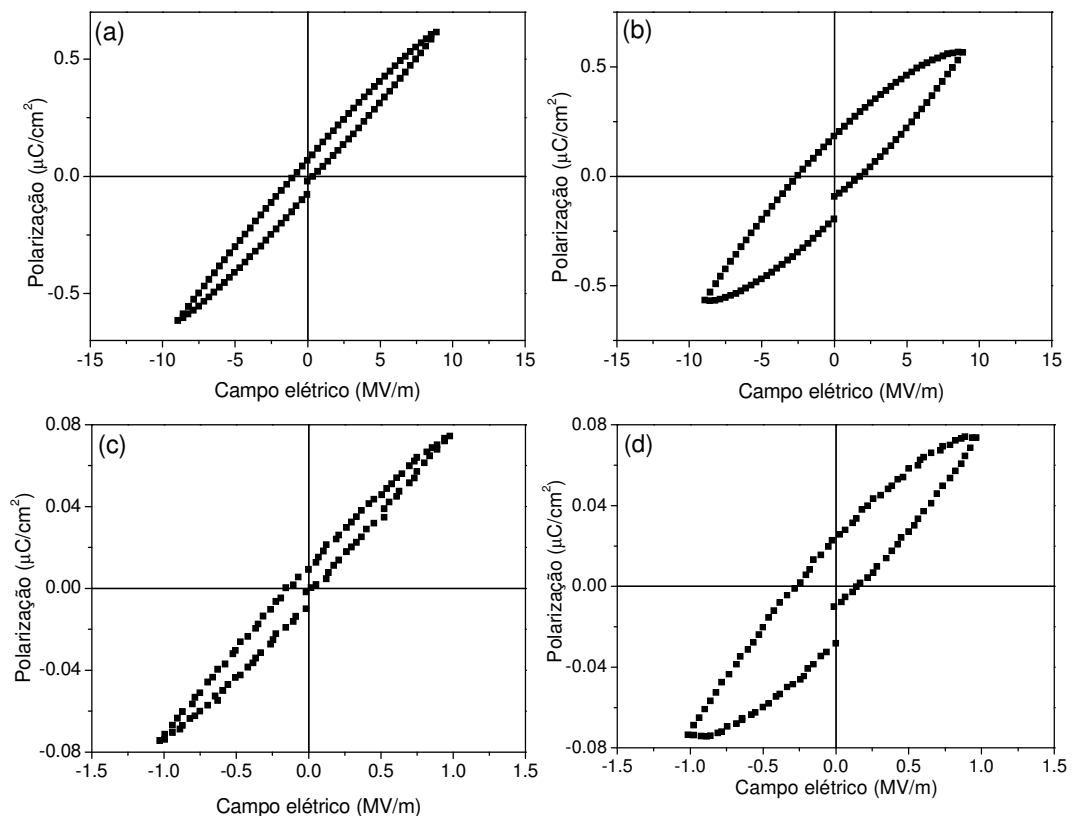
Os valores de polarização remanescente em distintas frequências foram praticamente o mesmo para os diferentes tamanhos de partículas obtidas pela SHM. Portanto os resultados discutidos valem para os dois tamanhos.

5.10 Medidas de histerese ferroelétrica para compósitos PZT/PVDF sem a PAni

Para formar os compósitos de PZT sem a PAni foram utilizadas as partículas de PZT na faixa de tamanho maior, obtidas pelo MPP e pela SHM, pois os compósitos PZT-PAni-rp/PVDF com partículas de maior tamanho mostraram melhores resultados. As mesmas tendências no efeito de histerese foram observadas quando se aplica uma variação de campo elétrico ou frequências diferentes para amostras de PZT/PVDF sem a PAni. No entanto, aplicou-se um campo elétrico de 9MV/m e 10 MV/m para os compósitos em que o PZT foi sintetizado pela SHM e pelo MPP, respectivamente, a fim de comparar a histerese para os dois métodos de síntese. O valor de polarização remanescente na ordem de 0,07 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ para 9MV/m e 0,2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ para o campo elétrico de 10MV/m, Figura 37(a-b). A amostra não suportou o campo elétrico de 10MV/m, para partículas de

PZT sintetizadas pela SHM e rompeu. Os espaços vazios causados pela morfologia cúbica das partículas obtidas por SHM é bem mais evidenciado sem o revestimento com a PANi, pois neste caso a dificuldade de permeação do campo elétrico é maior e praticamente não ocorre polarização de saturação. Já quando a polianilina esta presente em quantidade controlada ajuda a formar algumas conexões para conduzir cargas. Para as amostras de PZT/PVDF com as partículas de PZT sintetizadas pelo MPP, evidenciam-se, mais uma vez, que a morfologia esférica influi de forma diferente com o efeito de arredondamento do laço de histerese e variação da polarização remanescente com o campo elétrico aplicado. Pois tem uma variação maior da polarização remanescente, P_r , comparado com o método de SHM.

Figura 37 – Histerese ferroelétrica de compósitos PZT/PVDF com 30%v de conteúdo cerâmico: (a) PZT obtido pela SHM, campo aplicado de 9MV/m e (b) PZT obtido pelo MPP; campo elétrico aplicado de 10MV/m. Em (c) PZT obtido pela SHM, frequência baixa de 1,25Hz e (d) PZT obtido pelo MPP; em baixa frequência de 1,25Hz



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2012.

O efeito da variação da frequência é melhor observado para partículas sintetizadas pelo MPP, em que a variação de Pr é maior com $0,03 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para 1,25 Hz e $0,008 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para 1,25 Hz para partículas sintetizadas por SHM, Figura 37(c-d) respectivamente. Como já mencionado, em frequências mais baixas o tempo é maior para os dipolos relaxarem e acompanharem o campo elétrico aplicado.

Tabela 7 – Valores obtidos de polarização remanescente dos compósitos formados com as duas faixas de tamanho de partícula e pelos dois métodos de síntese. Variando o campo elétrico de 2, 9 e 10MV/m

Material Compósito	Método de síntese e tamanho de partícula (μm)	Valor de Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
PZT/PAni-rp/PVDF	MPP (1,1-2,3)	2 MV/m $\rightarrow$ 0,25
		10 MV/m $\rightarrow$ 2,15
PZT/PAni-rp/PVDF	MPP (até 0,75)	2 MV/m $\rightarrow$ 0,05
		10 MV/m $\rightarrow$ 0,6
PZT/PAni-rp/PVDF	SHM (1,25-2,75)	2 MV/m $\rightarrow$ 0,03
		9 MV/m $\rightarrow$ 0,35
PZT/PAni-rp/PVDF	SHM (1,1)	2 MV/m $\rightarrow$ 0,04
		9 MV/m $\rightarrow$ 0,34
PZT/PVDF	MPP (1,1-2,3)	10 MV/m $\rightarrow$ 0,2
PZT/PVDF	SHM (1,25-2,75)	9 MV/m $\rightarrow$ 0,07

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2012.

6 CONCLUSÕES

As partículas de PZT sintetizadas tem estrutura cristalina na região morfotrópica, partículas obtidas pelo MPP tem predominância da fase tetragonal e obtidas por SHM predominância da fase romboédrica.

Os valores de Pr , d_{33} e condutividade foram melhores para os compósitos formados por partículas de tamanho maior, independente do processo de síntese

A técnica de distribuição do tamanho de partícula associada ao MEV-FEG

indicou que foi possível a separação das partículas em duas faixas de tamanhos, embora ainda um pouco aglomeradas.

O procedimento usado no recobrimento parcial do PZT pela polianilina foi eficiente e permitiu aperfeiçoar a razão cerâmica/polimérico em 30% v de cerâmica. Compósitos de PZT com PAni-rp puderam ser obtidos usando partículas obtidas pelo MPP e pela SHM com diferentes tamanhos resultando em diferentes propriedades. A inclusão da PAni reprotonada ajudou no processo de polarização como pode ser evidenciado pelas medidas de histerese e também melhorou significativamente as medidas piezoelétricas (d_{33}) e piroelétricas. Foi possível controlar a condutividade da PAni.

As medidas piroelétricas apresentaram bons resultados com a inclusão da PAni-rp, houve elevação do coeficiente piroelétrico p , o melhor resultado foi obtido para o tamanho de partícula menor em que o PZT foi sintetizado pela SHM em todas as faixas de temperatura.

O Melhor resultado para a formação do compósito foi observado para partículas de PZT obtidas pelo MPP com a inclusão da PAni-rp , tamanho de partícula na faixa de 1,1-2,3 μm , morfologia arredondada, espessura em torno de 200 μm e razão 30/70 v/v (cerâmica/polímero)

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Compósitos com partículas de PZT recobertos com PAni reprotonada distribuída em outra matriz polimérica como a poliuretana, PU.
- Novos compósitos com cerâmica livre de chumbo e recoberta com a PAni em matriz de PVDF e/ou PU.
- Estudo da aplicação destes novos compósitos como sensores de radiação e geração de “energia limpa”.

REFERÊNCIAS

- 1 GELFUSO, M. V.; TEIXEIRA NETO, F.; THOMAZINI, D. Sinterização de cerâmicas à base de PZT em forno de microondas. **Cerâmica**, v. 53, n. 327, p. 309-313, 2007.
- 2 LABORATÓRIO INTERDISCIPLINAR DE ELETROCERÂMICA. **Materiais ferroelétricos**. Disponível em: <<http://www.liec.ufscar.br/ceramica/curiosidades/ferroeletrico.php>>. Acesso em: mar. 2010.
- 3 GREESHMA, T.; BALAJI, R.; JAYAKUMAR, S. Effect of nano sized reinforcement in PZT based composites. **Integrated Ferroelectrics**, v. 116, p. 145-150, 2010.
- 4 OR, Y. T. et al Polarization behavior of ferroelectric multilayered composite structures. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 7, p. 4112-4119, 2003.
- 5 FURUKAWA, T.; ISHIDA, K.; FUKADA, E. Piezoelectric properties in the composite systems of polymers and PZT ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 50, n. 7, p. 4904-4912, 1979.
- 6 SAKAMOTO, W. K.; KANDA, D. H. F.; DAS-GUPTA, D. K. Dielectric and pyroelectric properties of a composite of ferroelectric ceramic and polyurethane. **Materials Research Innovations**, v. 5, n. 6, p. 257-260, 2002.
- 7 WHITE, J. R. et al. Piezoelectric paint: ceramic-polymer composites for vibration sensors. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 3105-3114, 2004.
- 8 LIU, X. F. et al. Piezoelectric and dielectric properties of PZT/PVC and graphite doped with PZT/PVC composites. **Materials Science and Engineering B: Solid State Materials for Advanced Technology**, v. 127, n. 2-3, p. 261-266, 2006.
- 9 MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, v. 19, n. 4, p. 388-399, 1996.
- 10 XU, R. et al. Dielectric and piezoelectric properties of 0-3 PZT/PVDF composite doped with polyaniline. **Journal of Wuhan University of Technology: Materials Science Edition**, v. 21, n. 1, p. 84-87, 2006.
- 11 BLIZNYUK, V. N. et al. Effects of surface and volume modification of poly(vinylidene fluoride) by polyaniline on the structure and electrical properties of their composites. **Polymer**, v. 46, n. 25, p. 11728-11736, 2005.
- 12 RUJIJANAGUL, G.; JOMPRUAN, S.; CHAIPANICH, A. Influence of graphite particle size on electrical properties of modified PZT-polymer composites. **Current Applied Physics**, v. 8, n. 3-4, p. 359-362, 2008.
- 13 GONG, H. Y.; ZHANG, Y. J.; CHE, S. W. Influence of carbon black on properties of PZT-cement piezoelectric composites. **Journal of Composite Materials**, v. 44, n. 23, p. 2747-2757, 2010.

- 14 SAKAMOTO, W. K.; MARIN-FRENCH, P.; DAS-GUPTA, D. K. Characterization and application of PZT/PU and graphite doped PZT/PU composite. **Sensors and Actuators a-Physical**, v. 100, n. 2-3, p. 165-174, 2002.
- 15 LIU, X. F. et al. Characterization of PZT/PVC composites added with carbon black. **Journal of Wuhan University of Technology: Materials Science Edition**, v. 20, n. 4, p. 60-64, 2005.
- 16 FUZARI JUNIOR, G. C. **Propriedades piezo, piroelétrica e dielétrica de compósitos cerâmica ferroelétrica/polímero dopados com polianilina**. 2011. 113 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2011.
- 17 OUNAIES, Z. et al. Evidence of piezoelectricity in SWNT-polyimide and SWNT-PZT-polyimide composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 21, n. 5, p. 393-409, 2008.
- 18 GREESHMA, T.; BALAJI, R.; JAYAKUMAR, S. Effect of nano sized reinforcement in PZT based composites. **Integrated Ferroelectrics**, v. 116, n. 1, p. 145-150, 2010.
- 19 ARLT, K.; WEGENER, M. Piezoelectric PZT/PVDF-copolymer 0-3 composites: aspects on film preparation and electrical poling. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 17, n. 4, p. 1178-1184, 2010.
- 20 CLEGG, W. W.; JENKINS, D. F. L.; CUNNINGHAM, M. J. The preparation of piezoceramic-polymer thick films and their application as micromechanical actuators. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 58, n. 3, p. 173-177, 1997.
- 21 DIAS, C. J. et al. Recent advances in ceramic-polymer composite electrets. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 11, n. 1, p. 35-39, 2004.
- 22 ARBATTI, M.; SHAN, X. B.; CHENG, Z. Y. Ceramic-polymer composites with high dielectric constant. **Advanced Materials**, v. 19, n. 10, p. 1369-1372, 2007.
- 23 PELÁIZ-BARRANCO, A. Modeling of dielectric relaxation response of ceramic/polymer composite based on lead titanate. **Scripta Materialia**, v. 54, p. 47-50, 2006.
- 24 KONG, L. B. et al. Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique. **Progress in Materials Science**, v. 53, n. 2, p. 207-322, 2008.
- 25 HIPPEL, A. R. V. **Dielectrics materials and applications**. London: Chapman and Hall, 1995. 438 p.
- 26 KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. 8. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2006. 578 p.
- 27 CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**.

5. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002. 587p.
- 28 KONG, L. B.; ZHANG, T. S.; MA, J.; BOEY, F. Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique. **Progress in Materials Science**, v. 53, n. 2, p. 207-322, 2008.
- 29 LANG, S. B. Pyroelectricity: from ancient curiosity to modern imaging tool. **Physics Today**, v. 58, n. 8, p. 31-36, 2005.
- 30 LANG, S. B.; MUENSIT, S. Review of some lesser-known applications of piezoelectric and pyroelectric polymers. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 85, n. 2, p. 125-134, 2006.
- 31 CHUNG, S. Y.; KIM, I. D.; KANG, S. J. L. Strong nonlinear current-voltage behaviour in perovskite-derivative calcium copper titanate. **Nature Materials**, v. 3, n. 11, p. 774-778, 2004.
- 32 CALLISTER JUNIOR, W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. 7th ed. Nova York: John Wiley & Sons, 2006. p. 422; 712.
- 33 SANTOS, M. C. C. **Processamento e características piezelétricas de cerâmicas utilizadas em transdutores eletroacústicos**. 2005. 158 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- 34 RICHTER, J. et al. Materials design for perovskite SOFC cathodes. **Monatshefte Fur Chemie**, v. 140, n. 9, p. 985-999, 2009.
- 35 CASTRO, A. et al. Synthesis, structural characterization, and properties of perovskites belonging to the $x\text{BiMnO}_{(3)-(1-x)}\text{PbTiO}_{(3)}$ System. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 2, p. 541-550, 2010.
- 36 SELBACH, S. M.; EINARSRUD, M. A.; GRANDE, T. On the thermodynamic stability of $\text{BiFeO}_{(3)}$. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 1, p. 169-173, 2009.
- 37 KIDA, T. et al. Oxygen-permeable membranes based on partially B-site substituted $\text{BaFe}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ (M= Cu or Ni). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 183, n. 10, p. 2426-2431, 2010.
- 38 ŠVARCOVÁ, S. et al. Structural instability of cubic perovskite $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$. **Solid State Ionics**, v. 178, n. 35-36, p. 1787-1791, 2008.
- 39 LEITE, E. R. et al. Mechanism of phase formation in $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ synthesized by a partial oxalate method. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 6, p. 1563-1568, 1996.
- 40 CERQUEIRA, M. et al. Piezoelectric behaviour of PZT doped with calcium: A combined experimental and theoretical study. **Journal of Materials Science**, v. 32, n. 9, p. 2381-2386, 1997.

- 41 HUANG, C. L.; CHEN, B. H.; WU, L. Application feasibility of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ceramics fabricated from sol-gel derived powders using titanium and zirconium alkoxides. **Materials Research Bulletin**, v. 39, n. 4-5, p. 523-532, 2004.
- 42 SHKURATOV, S. I.; TALANTSEV, E. F.; BAIRD, J. Application of piezoelectric ceramics in pulsed power technology and engineering power technology and engineering. In: GÓMEZ, E. S. (Org.). **Piezoelectric ceramics**. Rijeka: Sciyo, 2010. p. 269-294.
- 43 GASPAROTTO, G. et al. Síntese e caracterização da cerâmica PZT dopada com íons bário. **Cerâmica**, v. 49, n. 310, p. 110-115, 2003.
- 44 SILVA, M. S. **Estudo da cerâmica PZT sob o ponto de vista microestrutural e propriedades eletro-ópticas**. 2004. 100 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004.
- 45 KLEE, M. et al. Processing and electrical properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($x=0.2-0.75$) films: comparison of metallo-organic decomposition and sol-gel processes. **Journal of Applied Physics**, v. 72, n. 4, p.1566-1576, 1992.
- 46 RANDALL, C. A. et al. Intrinsic and extrinsic size effects in fine-grained morphotropic-phase-boundary lead zirconate titanate ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 3, p. 677-688, 1998.
- 47 ARNAU, A. **Piezoelectric transducers and applications**. 2nd ed. Valência: Springer, 2008. 532 p.
- 48 TICHÝ, J. et al. **Fundamentals of piezoelectric sensorics**: mechanical, dielectric, and thermodynamical properties of piezoelectric materials. Liberec: Springer, 2010. 207 p.
- 49 UKIL, A. Memristance view of piezoelectricity. **IEEE Sensors Journal**, v. 11, n. 10, p. 2514-2517, 2011.
- 50 BROCKMANN, T. H. **Theory of adaptive fiber composites**: from piezoelectric material behavior to dynamics of rotating structures. Waterloo: Springer, 2009. 219 p.
- 51 CURIE, P.; CURIE, J. Développement, par pression, de l'électricité polaire dans les cristaux hémiedres à faces inclinées. **Comptes Rendus**, v. 91, p. 294-295, 1880.
- 52 HAERTLING, G. H. Ferroelectric ceramics: history and technology. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 4, p. 797-818, 1999.
- 53 NOLIAC GROUP. **Piezoelectric ceramics**. Disponível em: <<http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=4854#2>>. Acesso em: 24 nov. 2011.
- 54 MARTINEZ, O. P. et al. Influence of the lanthanide ionic radius when substitute pb^{2+} in piezoceramics of PbTiO_3 . **Revista Mexicana de Física**, v. 41, n. 1, p. 85-94, 1995.

- 55 CHEW, K. H. et al. Primary and secondary pyroelectric effects of ferroelectric 0-3 composites. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 2, p. 1134-1145, 2003.
- 56 FURUKAWA, T. Piezoelectricity and pyroelectricity in polymers. **IEEE Transactions on Electrical Insulation**, v. 24, n. 3, p. 375-394, 1989.
- 57 POON, Y. M.; SHIN, F. G. A simple explicit formula for the effective dielectric constant of binary 0-3 composites. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 4, p. 1277-1281, 2004.
- 58 PATIL, R.; ASHWIN, A.; RADHAKRISHNAN, S. Novel polyaniline/PVDF/BaTiO₃ hybrid composites with high piezo-sensitivity. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 138, n. 2, p. 361-365, 2007.
- 59 LOVINGER, A. J. **Radiation effects on polymers**. In: BASSET, D. C. (Ed.). **Developments in crystalline polymers-I**. London: Applied Science Publishers, 1982. p. 195-273.
- 60 BACHMANN, M. A.; LANDO, J. B. A reexamination of the crystal structure of phase II of poly(vinylidene fluoride). **Macromolecules**, v. 14, n. 1, p. 40-46, 1981.
- 61 SONG, D. D.; YANG, D. C.; FENG, Z. L. Formation of beta-phase microcrystals from the melt of PVF₂-PMMA blends induced by quenching. **Journal of Materials Science**, v. 25, n. 1A, p. 57-64, 1990.
- 62 CARBECK, J. D.; RUTLEDGE, C. A method for studying conformational relaxations by molecular simulation: conformational defects in α -Phase poly(vinylidene fluoride). **Macromolecules**, v. 29, n. 15, p. 5190-5199, 1996.
- 63 LOVINGER, A. J. et al. Crystalline forms in a copolymer of vinylidene fluoride and trifluoroethylene (52/48 mol%). **Macromolecules**, v. 15, n. 2, p. 323-328, 1982.
- 64 MENEZES, W. G. **Síntese, caracterização e propriedades de materiais híbridos formados entre polianilina e óxidos de vanádio obtidos pelo processo sol-gel**. 2007. 99 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- 65 MAIA, D. J. et al. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 204-215, 2000.
- 66 MacDIARMID, A. G. et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v. 474, n. 16, p. 578-580, 1977.
- 67 BREDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**, v. 18, n. 10, p. 309-315, 1985.
- 68 SU, W. P.; SCHIEFFER, J. R.; HEEGER, A. J. Solitons in polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 42, n. 25, p. 1698-1701, 1979.

- 69 JAVADI, H. H. S. et al. Conduction mechanism of polyaniline: effect of moisture. **Synthetic Metals**, v. 26, n. 1, p. 1-8, 1988.
- 70 HUANG, W. S.; HUMPHREY, B. D.; MacDIARMID, A. G. Polyaniline, a novel conducting polymer - morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous-electrolytes. **Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I**, v. 82, n. 8. p. 2385-2400, 1986.
- 71 SAKAMOTO, W. K. et al. PTCa/PEEK composite acoustic emission sensors. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 13, n. 5, p. 1177-1182, 2006.
- 72 LI, J. H.; YUAN, N. G.; CHAN, H. L. W. Preparation of PCLT/P(VDF-TrFE) pyroelectric sensor based on plastic film substrate. **Sensors and Actuators a-Physical**, v. 100, n. 2-3, p. 231-235, 2002.
- 73 SAKAMOTO, W. K.; SOUZA, E. de; DAS-GUPTA, D. K. Electroactive properties of flexible piezoelectric composites, **Materials Research**, v. 4, n. 3, p. 201-204, 2001.
- 74 PLOSS, B.; WONG, Y. W.; SHIN, F. G. Pyroelectric ceramic/polymer composite with electrically conducting matrix material. **Ferroelectrics**, v. 325, n. 12-15, p. 165-169, 2005.
- 75 NEWNHAM, R. E.; SKINNER, D. P.; CROSS, L. E. Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites. **Materials Research Bulletin**, v. 13, n. 5, p. 525-536, 1978.
- 76 FURUKAWA, T.; FUJINO, K.; FUKADA, E. Electromechanical properties in the composites of epoxy resin and PZT ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 15, n. 11, p. 2119-2129, 1976.
- 77 YAMADA, T. Piezoelectricity of a high-content zead zirconate titanate/polymer composite. **Journal of Applied Physics**, v. 53, n. 6, p. 4328-4332, 1979.
- 78 SAGONG, G. et al. Poling flexible piezoelectric composites. **Ferroelectrics Letters Section**, v. 5, n. 5, p. 131-142, 1986.
- 79 PARIS, E. C. **Estudo de pós cerâmicos de PbTiO₃ utilizando-se o método dos precursores poliméricos**. 2000. 90 f. Dissertação (Metrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2000.
- 80 NEWALKAR, B. L.; KOMARNENI, S.; KATSUKI, H. Microwave-hydrothermal synthesis and characterization of barium titanate powders. **Materials Research Bulletin**, v. 36, n. 13-14, p. 2347-2355, 2001.
- 81 PAN, Q. T. et al. Intense blue-light emission from hydrothermally synthesized lead zirconate titanate platelets. **Materials Letters**, v. 61, n. 4-5, p. 1210-1213, 2007.

- 82 TEIXEIRA, G. F. **Otimização das propriedades fotoluminescentes de nanoestruturas preparadas via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas**. 2011. 89 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2011.
- 83 SINGH, A. P. et al. Temperature synthesis of chemically homogeneous lead-zirconate-titanate (PZT) powders by a semi-wet method. **Journal of Materials Science**, v. 28, n. 18, p. 5050-5055, 1993.
- 84 KAKEGAWA, K. et al. A compositional fluctuation and properties of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ **Solid State Communications**, v. 24, n. 11, p.769-772, 1977.
- 85 HUKKANEN, E. J.; BRAATZ, R. D. Measurement of particle size distribution in suspension polymerization using *in situ* laser backscattering. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 96, n. 1-2, p. 451-459, 2003.
- 86 VARANDA, L. C. **Estudo da forma e da distribuição de tamanho de partículas de alumina em dispersões coloidais relacionado a sedimentação gravitacional**. 1999. 155 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1999.
- 87 OLHERO, S. M.; FERREIRA, J. M. F. Influence of particle size distribution on rheology and particle packing of silica-based suspensions. **Powder Technology**, v. 139, n. 1, p. 69-75, 2004.
- 88 CAVALHEIRO, E. T. G. et al. A Influência de fatores experimentais nos resultados de análises termogravimétricas. **Química Nova**, v. 18, n. 3, p. 305-308, 1995.
- 89 BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.
- 90 SING, K. S. W. et al. Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.
- 91 SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases. **Cerâmica**, v. 39, n. 259, p. 11-16, 1993.
- 92 PIZANI, P. S. et al. Photoluminescence of disordered ABO_3 perovskites. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 6, p. 824-826, 2000.
- 93 TAUC, J. et al. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, 1972.
- 94 BAVASTRELO, V.; TERCENIO, T. B. C.; NICOLINI, C. Synthesis and characterization of polyaniline derivatives and related carbon nanotubes nanocomposites - study of optical properties and band gap calculation. **Polymer**, v. 52, n. 1, p. 46-54, 2011.

95 LONGO, E. et al. Structural conditions that leads to photoluminescence emission in SrTiO_3 : an experimental and theoretical approach. **Journal of Applied Physics**, v.104, n. 2, p. 023515/1-023515/11, 2008.

96 TIWARI, D.; DUNNA, S.; ZHANGA, Q. Impact of Zr/Ti ratio in the PZT on the photoreduction of silver nanoparticles. **Materials Research Bulletin**, v. 44, n. 6, p. 1219-1224, 2009.