



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS**  
**FACULDADE DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**  
**Coordenação do Curso de Engenharia de Materiais**



**DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA DE CONVERSÃO E COLHEITA DE  
ENERGIA PARA ESTUDO DAS PROPRIEDADES PIEZOELÉTRICAS DO  $\text{BaTiO}_3$   
OBTIDO POR SÍNTESE SONOQUÍMICA**

SIONEY TEIXEIRA MONTEIRO

**MANAUS - AM**  
**2023**

**SIONEY TEIXEIRA MONTEIRO**

**DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA CONVERSOR DE ENERGIA PARA  
ESTUDO DAS PROPRIEDADES PIEZOELÉTRICO DE BaTiO<sub>3</sub> OBTIDO POR  
SÍNTESE SONOQUÍMICA**

**ORIENTAÇÃO:** Prof. Dr. YURIMILER LEYET RUIZ

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais, da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

**MANAUS - AM  
2023**

## Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

M775d Monteiro, Sioney Teixeira  
Desenvolvimento de um sistema de conversão e colheita de energia para estudo das propriedades piezoelétricas do BaTiO<sub>3</sub> obtido por síntese sonoquímica / Sioney Teixeira Monteiro . 2023  
53 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Yurimiler Leyet Ruiz  
TCC de Graduação (Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Colheita de energia. 2. piezoelétricos. 3. sem chumbo. 4. sonoquímica. 5. BaTiO<sub>3</sub>. I. Ruiz, Yurimiler Leyet. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

*Aos meus pais falecidos, a quem agradeço as bases  
que deram para me tornar a pessoa que sou hoje.*

***Dedico.***

## AGRADECIMENTOS

A Deus por permitir que eu chegasse até aqui.

À minha mulher Leilane Monteiro pelo incentivo e confiança depositada.

Ao meu orientador Prof. Yurimiler pela compreensão, paciência e conhecimento compartilhados além dos limites acadêmicos.

Ao Prof. Jean Carlos, grande incentivador e amigo.

Ao meu irmão, Isaac Monteiro pela parceria nas pesquisas e projetos.

Aos colegas de grupo de pesquisa do Laboratório de Processamento de Materiais - LPMAT, pelo apoio e troca de conhecimento no laboratório em especial à Juliana Pereira, Eliezer Silva, Rodrigo Lavareda por todo auxílio e paciência.

À UFAM, pela estrutura física.

Ao CNPQ, pelo apoio financeiro.

*O que quer que você faça, faça bem-feito. Faça tão bem-feito que, quando as pessoas te virem fazendo, elas queiram voltar e ver você fazer de novo e queiram trazer outros para mostrar o quão bem você faz aquilo que faz.*

**Walt Disney**

## RESUMO

A colheita de energia utilizando materiais piezoelétricos têm atraído atenção devido às suas excelentes propriedades de conversão eletromecânica. Com as crescentes preocupações sobre os problemas ambientais em materiais piezoelétricos tradicionais à base de chumbo, é imperativo desenvolver alternativas piezoelétricas sem chumbo. O Titanato de Bário ( $\text{BaTiO}_3$ ), é conhecido na indústria de cerâmicas tecnológicas devido às suas propriedades piezoelétricas, sendo um auspicioso material para se contrapor aos materiais atuais com chumbo em sua composição. Contudo, os métodos mais utilizados de síntese podem afetar suas propriedades ferroelétricas ou são complexas e custosas. Por suas características, a síntese sonoquímica é uma alternativa simples e rápida para obter o  $\text{BaTiO}_3$  em condições de temperatura e pressão ambiente. Neste estudo, apresentamos um dispositivo de conversão de energia para avaliar o desempenho piezoelétrico de amostras de Titanatos de Bário obtidas pelo método sonoquímico com tempo de sonicação de 15 minutos comparando com amostra obtida pelo método Pechini. O estudo permitiu investigar a influência desta síntese sobre as propriedades estruturais e como estas influenciam as propriedades elétricas do  $\text{BaTiO}_3$ . As amostras foram caracterizadas por técnica de difração de raios X onde obtivemos alta cristalinidade, microscopia eletrônica de varredura com partículas abaixo de  $1\ \mu\text{m}$  e a presença de outros aglomerados maiores, espectroscopia de energia dispersiva com a razão atômica entre os elementos Ba/Ti de 1,14, espectroscopia de impedância complexa com valores máximos de resistência elétrica e relaxação de  $1,37 \times 10^6\ \Omega$  e  $4,493 \times 10^{-4}\ \text{s}$ , respectivamente, densidade de Arquimedes com densidade média de  $3,6805\ \text{g cm}^{-3}$  e sistema micro eletromecânico (MEMS). A tensão de saída é tomada como o parâmetro para verificar a os desempenhos das amostras piezoelétricas, onde obtivemos uma tensão máxima de saída, de 184 mV.

Palavras-chave: Colheita de energia; piezoelétricos; sem chumbo; sonoquímica;  $\text{BaTiO}_3$ ; MEMS.

## ABSTRACT

Energy harvesting using piezoelectric materials has attracted attention due to their excellent electromechanical conversion properties. With growing concerns about environmental issues in traditional lead-based piezoelectric materials, it is imperative to develop lead-free piezoelectric alternatives. The Barium Titanate  $\text{BaTiO}_3$ , is known in the technological ceramics industry due to its piezoelectric properties, being an auspicious material to oppose the current materials with lead in its composition. However, the most used methods of synthesis can affect its ferroelectric properties or are complex and costly. Due to its characteristics, sonochemical synthesis is a simple and fast alternative to obtain  $\text{BaTiO}_3$  under ambient temperature and pressure conditions. In this study, we present an energy conversion device to evaluate the piezoelectric performance of samples of Barium Titanates obtained by the sonochemical method with a sonication time of 15 minutes compared to the sample obtained by the Pechini method. The study allowed investigating the influence of this synthesis on the structural properties and how these influence the electrical properties of  $\text{BaTiO}_3$ . The samples were characterized by X-ray diffraction technique, where we obtained high crystallinity, scanning electron microscopy with particles below  $1 \mu\text{m}$  and the presence of other larger clusters, energy dispersive spectroscopy with the atomic ratio between Ba/Ti elements of 1.14, complex impedance spectroscopy with maximum values of electrical resistance and relaxation of  $1.37 \times 10^6 \Omega$  and  $4.493 \times 10^{-4} \text{ s}$ , respectively, Archimedes density with mean density of  $3.6805 \text{ g cm}^{-3}$  and micro electromechanical system (MEMS ). The output voltage is taken as the parameter to verify the performance of the piezoelectric samples, where we obtained a maximum output voltage of 184 Mv.

Keywords: Energy harvest; piezoelectric; lead-free; sonochemistry;  $\text{BaTiO}_3$ ; MEMS.



## LISTRA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação do efeito piezoelétrico direto .....	17
Figura 2 – Representação do efeito piezoelétrico inverso .....	17
Figura 3 – Representação célula unitária piezoelétrica.....	18
Figura 4 – Aplicações práticas do efeito piezoelétrico direto e inverso .....	19
Figura 5 – (a) estrutura perovskita do tipo $ABO_3$ (b) distorção do octaedro $BX_6$ e as estruturas cristalinas passíveis para a fórmula geral da perovskita $ABO_3$ . .....	20
Figura 6 – Estrutura perovskita (a) centrossimétrica e (b) não-centrossimétrica .....	21
Figura 7 – Estrutura perovskita do $BaTiO_3$ .....	22
Figura 8 – Geração de uma bolha acústica .....	23
Figura 9 – Diagrama de um piezoelétrico com conversão direta .....	24
Figura 10 – Diagrama elétrico de um esquema piezoelétrico com condicionamento de conversão por sincronização com indutor em paralelo .....	25
Figura 11 – Esquema de blocos do LTC3588 e do sistema de colheita de energia .....	26
Figura 12 – Modos acoplamento (a) modo de engate «33» e (b) modo de engate «31» .	27
Figura 13 – Protótipo de um dos dispositivos colheita de energia desenvolvido .....	29
Figura 14 – Protótipo 1 para teste das pastilhas piezoelétricas .....	30
Figura 15 Protótipo 1A para teste das pastilhas piezoelétricas .....	30
Figura 16 – Protótipo 2 Cantiléver para teste dos prismas piezoelétricos .....	31
Figura 17 – Representação esquemática das etapas de síntese do método Pechinni .....	33
Figura 18 – Dispositivo eletromecânico acoplado ao circuito LTC3588 .....	36
Figura 19 – (a) Difractogramas das amostras de titanato de bário, e (b) Ampliação da região $2\theta$ de $20^\circ$ a $45^\circ$ do difratograma da amostra por sonoquímica SQ15 .....	37
Figura 20 – Imagens MEV amostras de titanato de bário em pó: SQ15 (a) e PCHN (b) ....	38
Figura 21 – Espectros de EDS das amostras em pós SQ15 (a) e PCHN (b).....	39
Figura 22 – Diagramas Cole-Cole pastilhas medidas em temperatura ambiente .....	41
Figura 23 – Impedância Real $Z'$ em função do logaritmo da frequência.....	42
Figura 24 – Impedância imaginária $Z''$ em função do logaritmo da frequência .....	43
Figura 25 – Valores de tensão saída na tela do osciloscópio .....	44

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Identificação das amostras de titanato de bário obtidas .....	34
Tabela 2 – Valores experimentais de densidade conforme norma ASTM C20-00 ( $M_s$ : massa seca; $M_i$ : massa imersa; $M_u$ : massa saturada; PA: porosidade aparente; AA: absorção de água; $\rho$ : densidade aparente .....	40
Tabela 3 – Desempenho do sistema MEMS.....	44

**LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES**

BT – titanato de bário

PZT – Titanato Zirconato de Chumbo

T<sub>c</sub> – Temperatura de Curie

Ti – Titânio

Ba – Bário

O – Oxignio

SSH's – Synchronized Switch Harvesting system

SSHI – Synchronized Switching Harvesting on Inductor

UVLO – Undervoltage Lockout

s – segundo

CA – Corrente alternada

CC – Corrente continua

mW – miliwatt

V – Volt

mV – milivolt

Hz – Hertz

rpm – rotações por minuto

MEMS – Sistemas Micro Eletromecânicos

DRX – Difracto de Raios X

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva

EIC – Espectroscopia de Impedância Complexa

ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database*

JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

LPMAT – Laboratório de Processamento de Materiais Tecnológicos

UFAM – Universidade Federal do Amazonas

UFS – Universidade Federal de Sergipe

## SUMÁRIO

RESUMO.....	VI
ABSTRACT.....	VII
LISTRA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE TABELAS.....	IX
LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES.....	X
1. INTRODUÇÃO.....	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1. SISTEMAS COLHEITA DE ENERGIA ECOLOGICAMENTE AMIGÁVEIS .....	15
2.2. PIEZOELETRICIDADE.....	17
2.3. TITANATO DE BÁRIO .....	20
2.4. SONOQUÍMICA.....	23
2.5. PROJETO E IMPLEMENTAÇÃO DO DISPOSITIVO COLHEITA DE ENERGIA .....	24
2.5.1. ESTÁGIO DE CONDICIONAMENTO DO CIRCUITO .....	24
2.5.2. DESENVOLVIMENTO DO DISPOSITIVO COLHEITA DE ENERGIA .....	27
3. OBJETIVOS.....	31
3.1. GERAL .....	31
3.2. ESPECÍFICOS .....	31
4. METODOLOGIA .....	31
4.1. SÍNTESE DAS PARTÍCULAS DE $BaTiO_3$ .....	32
4.1.1. SÍNTESE SONOQUÍMICA DO TITANATO DE BÁRIO .....	32
4.1.2. SÍNTESE DO TITANATO DE BÁRIO PELO MÉTODO PECHINNI (PCHN) .....	32
4.2. CONFORMAÇÃO DAS PASTILHAS CERÂMICAS.....	33
4.3. CARACTERIZAÇÕES DAS PARTÍCULAS DE $BaTiO_3$ .....	34
4.4. CONSTRUÇÃO DO DISPOSITIVO ELETROMECAÂNICO .....	35
5. RESULTADOS .....	36
5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	36
5.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA .....	38
5.3. MÉTODO DE DENSIDADE (Norma ASMT C20-00) .....	40

<b>5.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA COMPLEXA .....</b>	<b>41</b>
<b>5.5. SISTEMA MICRO ELETROME CÂNICO (MEMS).....</b>	<b>44</b>
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>45</b>
<b>7. TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>47</b>
<b>8. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>48</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico proporcionou diversas alternativas de dispositivos que auxiliam as atividades humanas diárias. Com isso, a demanda por energia elétrica aumentou consideravelmente. No entanto, boa parte da energia elétrica utilizada atualmente ainda é derivada de fontes não renováveis. Por esse motivo, nas últimas décadas a humanidade tem buscado alternativas de energias renováveis, ecologicamente amigáveis e livres de metais pesados nocivos ao meio ambiente e/ou à saúde humana.

Cientistas e engenheiros têm intensificado a busca por materiais funcionais, produzidos por métodos de sínteses mais eficientes e com potencial uso em sistemas de conversão e colheita de energia. O termo colheita de energia faz referência ao processo de capturar pequenas quantidades de energia de fontes externas de energia natural e convertê-las em energia elétrica. Existem várias formas de colheita de energia do ambiente, acumulando-as e armazenando-as para uso posterior como, por exemplo, ondas eletromagnéticas e a energia gerada pelo movimento ou vibrações de estruturas físicas e do corpo humano [1].

O desenvolvimento de sistemas de conversão e colheita de energia elétrica através de vibrações mecânicas ganhou muita atenção com o surgimento de dispositivos miniaturizados e de baixo consumo de energia [1]. Pesquisas nesta área têm aumentado significativamente nos últimos anos, devido ao grande avanço em sistemas micro e nano eletromecânicos [2]. Os mecanismos básicos da conversão de energia por meio de vibrações são os seguintes: piezoelétricos, eletrostáticos, eletromagnéticos e magnetoestrutivos, e o uso dos piezoelétricos é o método mais avançado e utilizado na atualidade [2, 3].

Na literatura, o efeito piezoelétrico é um dos principais, se não o principal, mecanismo estudado e empregado em sistemas para conversão de mecânica em energia elétrica [3]. O efeito piezoelétrico é dividido em efeito piezoelétrico direto e efeito piezoelétrico inverso. Mas comumente, o efeito piezoelétrico direto é empregado em sensores e atuadores de detecção automática [4, 5].

O Titanato de Zirconato de Chumbo (PZT) é o material cerâmico que apresenta as melhores propriedades piezoelétricas conhecidas. Foi extensamente estudado pela sociedade científica por apresentar excelentes propriedades dielétricas, piezoelétricas, piroelétricas, ferroelétricas e ópticas [6]. Porém, o chumbo contido nesses materiais tem

efeitos adversos a saúde humana e aos ecossistemas. Mediante a isto, materiais piezoelétricos livres de chumbo têm atraído cada vez mais atenção nos últimos anos.

Dentre os materiais piezoelétricos livre de chumbo, o BaTiO<sub>3</sub> (BT) é o de maior importância para a indústria, pois apresenta propriedades satisfatórias para aplicações práticas. O BT é uma cerâmica com estrutura perovskita do tipo ABO<sub>3</sub>, que a temperatura ambiente, exibe propriedades elétricas estáveis, bom acoplamento eletromecânico e baixa perda dielétrica. O BaTiO<sub>3</sub> é um material cerâmico polimórfico, com fases cristalinas exibindo células unitárias com centro de simetria ou não. Ao longo dos anos, o BaTiO<sub>3</sub> tem sido usado numa ampla variedade de aplicações em vários tipos de cristais, estruturas cerâmicas, multicamadas e filmes finos [5-7].

Diversas são as formas de obtenção do BaTiO<sub>3</sub>, variando de acordo com os materiais precursores e métodos de síntese utilizados, dentre eles se encontram a síntese por solução sólida, hidrotermal, hidrotermal assistida por micro-ondas, sol-gel, precipitação química, sonoquímica etc. O método de síntese sonoquímica consiste na aplicação de ondas ultrassônicas em sistemas de suspensão promovendo alterações no meio e a formação de cavitação acústica, que são microbolhas que se formam, crescem e colapsam em meio líquido e favorecem temperatura e pressão críticas ( $T > 5000 \text{ K}$ ;  $P > 20 \text{ MPa}$ ), esse tipo de síntese se destaca por ser eficiente, rápida e simples [7-10].

Nesse contexto, esse projeto propõe o desenvolver e analisar um protótipo de sistema colheita de energia para validar a eficiência de captura de energia elétrica através do material piezoelétrico BaTiO<sub>3</sub> obtido pelo método de síntese sonoquímica. Os dados experimentais serão avaliados de acordo com as frequências de vibrações aplicadas, visando determinar se o BT obtido está convertendo energia mecânica em energia elétrica. A energia coletada poderá ser utilizada em dispositivos de baixa densidade energética, sistemas autoalimentados ou dispositivos que operem remotamente.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. SISTEMAS COLHEITA DE ENERGIA ECOLOGICAMENTE AMIGÁVEIS**

Energia limpa e renovável é uma área global de pesquisa, e o desenvolvimento de sistemas colheita de energia ecologicamente amigáveis para conversão de fontes de energias renováveis do ambiente como energia eletromagnética, mecânica, movimentos humanos, vibrações e deformações visa minimizar os impactos ambientais das atuais fontes geradoras de energia. Colheita de energia é o processo de colheita e conversão de energia do ambiente de forma utilizável, como eletricidade e luz. O termo ecologicamente amigável faz referência a materiais desenvolvidos visando eliminar ou minimizar os impactos ambientais em comparação a outros produtos. Materiais ecologicamente amigáveis usualmente são empregados em aplicações tecnológicas [11-13].

A Internet das Coisas, é uma rede em rápido crescimento de dispositivos elétricos e eletrônicos conectados à Internet que podem se comunicar e responder em tempo real para otimizar diferentes processos. Porém, alimentar os sensores com bilhões de baterias agravaria os problemas ambientais e sociais associados ao fornecimento, fabricação e descarte de materiais de bateria. Conectar esses sensores à rede exigiria inúmeras modificações estruturais na fiação e na construção, tornando-o econômico e estruturalmente impraticável. Dessa forma, sistema de colheita de energia ecologicamente amigável é uma solução mais promissora e sustentável para alimentar esses sensores sem fio, além de ajudar na atual demanda global de energia reduzindo emissões de CO<sub>2</sub> [13-15].

A colheita de energia inclui o desenvolvimento de métodos adequados de coleta de energia ambiental, seleção de materiais e personalização de projetos de sistemas para que os sistemas de colheita de energia ecologicamente amigáveis possam operar por longos tempos com menor intermitência e impacto no meio ambiente, garantindo ao mesmo tempo baixo custo de produção e de impacto ao meio ambiente [15, 16].

Sistemas colheita de energia ecologicamente amigáveis oferecem vantagens como: estruturas simples, fácil miniaturização, baixos custos e densidades de energia úteis para alimentar sistemas em pequena escala. Roupas inteligentes, sensores aplicados ao corpo, sensores remotos para monitoramento, rastreadores de condicionamento físico são dispositivos com baixo consumo energético, que podem operar por meio de fontes



alternativas de energia geradas através de sistema de colheita de energia ecologicamente amigável [15-19].

Dentre as fontes de energias renováveis disponíveis para utilização em processo de conversão e colheita de energia destaca-se a energia mecânica, fonte de energia abundante, presente em vários setores da vida humana e que pode ser convertida utilizando o efeito piezoelétrico. A conversão de energia mecânica em energia elétrica utilizando o efeito piezoelétrico ocorre quando vibrações mecânicas interagem com dispositivos piezoelétricos gerando uma corrente elétrica que pode alimentar diversos sistemas [20-22].

Atualmente, os sistemas de colheita de energia que utilizam o efeito piezoelétrico apresentam potencial de oferta de energia útil em torno de miliwatts a microwatts de potência, o que é expressivamente menor em relação as potências oferecidas pelas formas convencionais de geração de energia - de quilowatts a megawatts. Mesmo com os inúmeros desafios para elevar a potência de energia ofertada por dispositivos de colheita de energia, a utilização efetiva dos atuais dispositivos é viável para alimentar dispositivos de baixa potência e microssistemas autônomos, já que esses dispositivos requerem energia na ordem de dezenas de mW, tais como as ofertadas pelo atual sistema de colheita de energia ecologicamente amigável [23-28].

O primeiro ponto para utilização de sistemas de colheita de energia ecologicamente amigável para conversão de energia mecânica em energia elétrica é determinar o transdutor que acople as variáveis mecânica e elétrica – é de suma importância que esse transdutor seja produzido por métodos ecologicamente amigáveis. Após isso, será necessário a escolha do circuito eletrônico para colheita da energia gerada, e se necessário, delimitar um sistema para armazenamento da energia convertida. E por fim, conectar ao sistema de colheita de energia ecologicamente amigável o dispositivo que irá consumir a energia gerada [29-30].

O desenvolvimento de sistemas de colheita de energia ecologicamente amigáveis apresenta grande potencialidade em substituir baterias de dispositivos que demandem baixo consumo energético. Além disso, esses sistemas proporcionam vários benefícios a sociedade humana, tais como: ausência de manutenção por troca de bateria; sustentáveis, pois são produzidos a partir de elementos químicos que eliminam ou minimizam prejuízos ao meio ambiente e a saúde humana; e desenvolvimento de novas aplicações, como por exemplo, monitoramento de locais remotos, subaquáticos etc [31-37].

Esse trabalho apresenta o desenvolvimento de um protótipo de um sistema de colheita de energia ecologicamente amigável laboratorial para mensurar de forma eficiente a quantidade de energia elétrica útil convertida de energia mecânica vibracional por meio do efeito piezoelétrico, utilizando como transdutor o titanato de bário - BaTiO<sub>3</sub> sintetizado pelo método sonoquímico.

## 2.2. PIEZOELETRICIDADE

Os primeiros registros do efeito piezoelétrico relatam do início do século XVIII, quando os irmãos Pierre Curie e Jacques Curie detectaram cargas em cristais como sal de Rochelle, topázio e quartzo quando uma tensão mecânica era imposta a esses cristais [38, 39]. Os irmãos Curie descobriram o que hoje é conhecido como efeito piezoelétrico direto – surgimento de campo elétrico devido aplicação de tensão mecânica (Fig. 1). No efeito piezoelétrico direto, o material age como um transdutor em miniatura, pois converte energia mecânica em eletricidade.

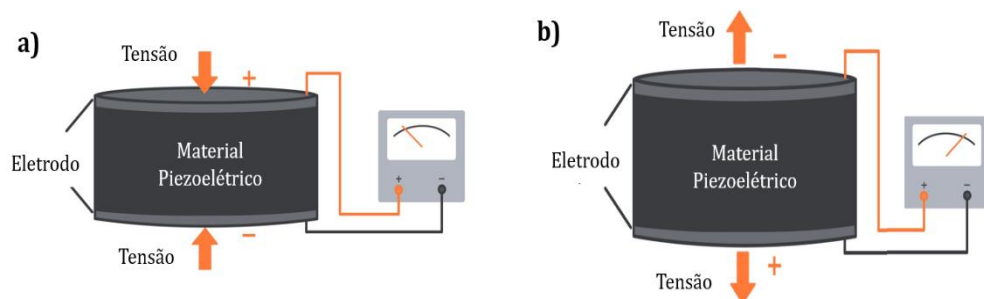


Figura 1 – Representação do efeito piezoelétrico direto. Adaptado [33].

Décadas depois, a comunidade científica provou que os materiais piezoelétricos apresentavam o efeito inverso – deformação mecânica aparente de um material piezoelétrico mediante aplicação de um sinal elétrico (Fig. 2). O efeito piezoelétrico inverso ajudou a desenvolver dispositivos que geram ondas sonoras acústicas [36-39].

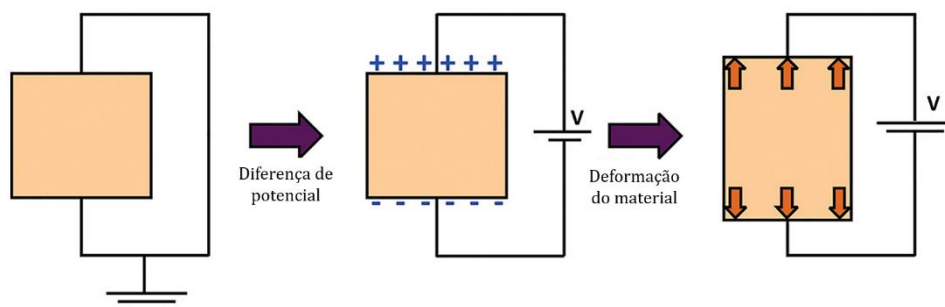


Figura 2 – Representação do efeito piezoelétrico inverso. Adaptado [35].

Os materiais cerâmicos piezoelétricos utilizados usualmente em aplicações práticas são policristalinos. Nos materiais policristalinos, o balanço perfeito entre as cargas presente na estrutura torna a estrutura eletricamente neutra, cancelando o momento dipolar do material. Porém, quando esses materiais são tensionados ou comprimidos, ocorre desbalanceamento das cargas da estrutura, promovendo o aparecimento de um dipolo momentâneo na estrutura – efeito direto. Já no efeito piezoelétrico inverso, quando uma diferença de potencial é aplicada ao material piezoelétrico, os átomos são retirados de suas posições de equilíbrio, deformando a estrutura [42].

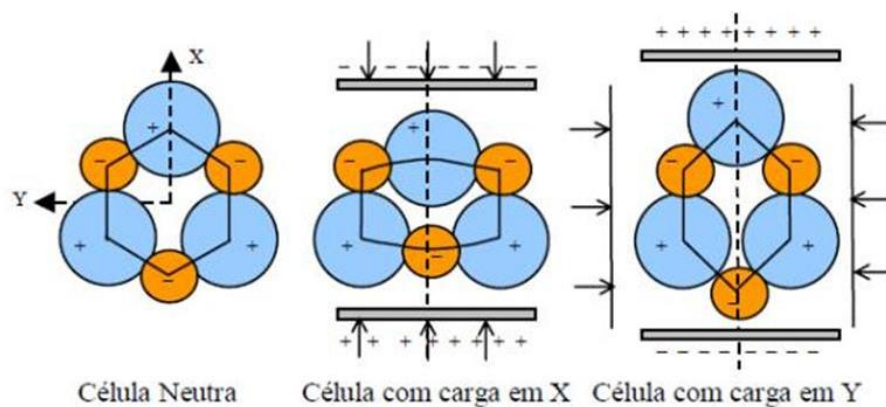


Figura 3 – Representação célula unitária piezoelétrica [43].

Há uma variedade de materiais piezoelétricos, tanto artificiais quanto naturais, que podem produzir eletricidade. O cristal de quartzo foi um dos primeiros materiais piezoelétricos disponíveis comercialmente usado em dispositivos eletrônicos. Dentre os materiais piezoelétrico de ocorrência natural incluem topázio, turmalina e até osso. Um avanço veio quando os cientistas desenvolveram uma nova classe de materiais sintéticos, chamados ferroelétricos, que exibiam características piezoelétricas muitas vezes mais poderosas do que os cristais piezoelétricos [41-43].

A primeira aplicação prática dos materiais piezoelétricos ocorreu em 1917, no período da Primeira Guerra Mundial, quando Paul Langevin produziu um detector ultrassônico de submarino. Langevin construiu seu dispositivo baseado tanto no efeito piezoelétrico direto, quanto no efeito piezoelétrico inverso. Para isso, ele utilizou quartzo prensado entre placas metálicas, sendo que o efeito piezoelétrico direto foi utilizado para emitir ondas sonoras aquáticas, e o efeito piezoelétrico inverso para detecção. O dispositivo desenvolvido por Langevin foi aperfeiçoado e atualmente é largamente utilizado em diversas aplicações existentes que envolvem ultrassom e hidro acústica [45].

Durante a Segunda Guerra Mundial havia poucas fontes de materiais piezoelétricos naturais, o que motivou os pesquisadores a sintetizar novos materiais piezoelétricos. O primeiro material piezoelétrico sintetizado descoberto foi o  $\text{BaTiO}_3$ , relatado pela primeira vez em 1946. A procura por materiais piezoelétricos sintéticos de maior desempenho resultou no desenvolvimento do  $\text{PbZrO}_3$  (zirconato de chumbo) conhecidos como PZT (Titanato Zirconato de Chumbo) em meados da década de 1950. Os materiais a base de chumbo mais utilizados são o PZT-5A e o PZT5H [45, 46].

Atualmente os materiais piezoelétricos são encontrados em diversas aplicações tecnológicas, como por exemplo, relógios, transdutores ultrassônicos, filtros cerâmicos, ressonadores, microfones, motores de ignição, alarmes sonoros, radares, dispositivos conversores de energia etc. Com a crescente preocupação ambiental, a utilização de materiais piezoelétricos em dispositivos de colheita de energia conversores de energia mecânica em energia elétrica tem sido amplamente estudada, utilizando tanto o efeito direto ou o inverso [44, 47].

Na Figura 4 são apresentadas aplicações práticas contemporâneas utilizando o efeito piezoelétrico direto e inverso.

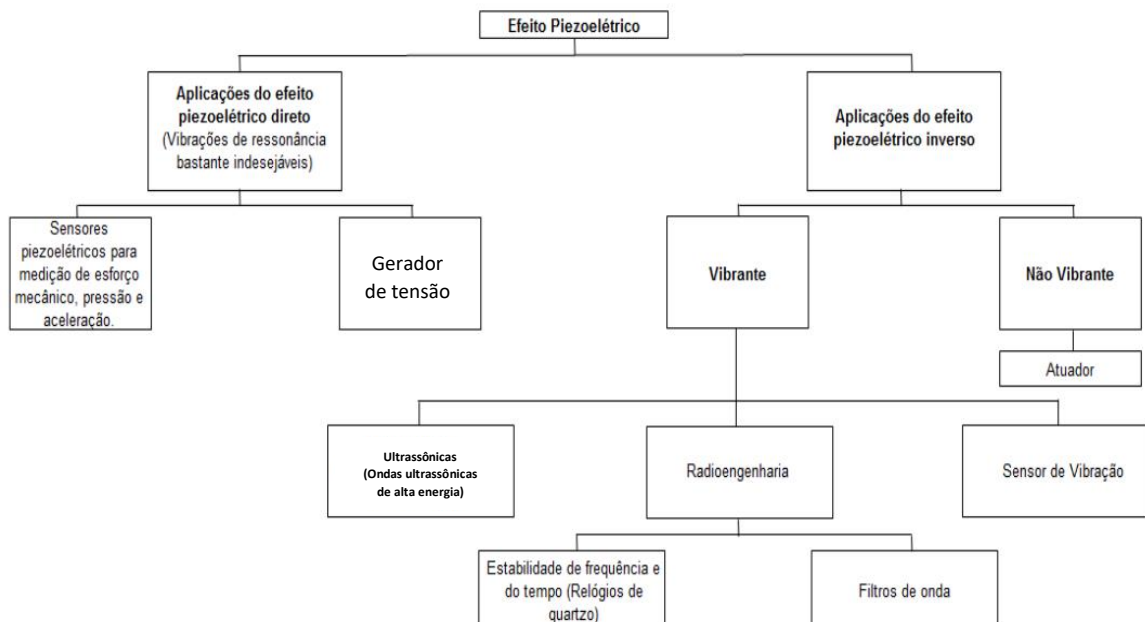


Figura 4 – Aplicações práticas do efeito piezoelétrico direto e inverso [45, 48].

O efeito piezoelétrico também é utilizado na área dos transportes terrestres, por exemplo, para obter energia elétrica através da pressão exercida pela passagem de veículos em uma superfície, monitorização de vias e pesagem de veículos. Outra área que desperta muito interesse, é a conversão de movimento vibracional de estruturas,

máquinas e circulação de pessoas em energia elétrica utilizando materiais piezoelétricos [49, 50].

Os materiais piezoelétricos exibem um comportamento linear quando operam em níveis de campos elétricos e tensões mecânicas baixos. Se esses materiais forem submetidos a altos valores de campos elétricos e tensões mecânicas, esses passam a apresentar um regime de operação não linear. E as equações mais utilizadas para o estudo das propriedades piezoelétricas dos materiais com aplicações úteis, assumem que os materiais piezoelétricos são operados no regime linear.

### 2.3. TITANATO DE BÁRIO

Os materiais piezoelétricos mais encontrados na literatura são os que apresentam estrutura cristalina do tipo perovskita com fórmula  $ABO_3$ , pois apresentam atraentes propriedades dielétricas, eletro-ópticas, ferroelétricas e piezoelétricas.

A figura 5 apresenta uma estrutura do tipo perovskita. Na Figura 5a, os átomos A e B são cátions, e os átomos de oxigênio são ânions. Os átomos B estão coordenados octaedricamente por átomos de oxigênio, e quando o átomo B desloca-se de o centro dos octaedros dar origem a célula unitária não-centrossimétrica.

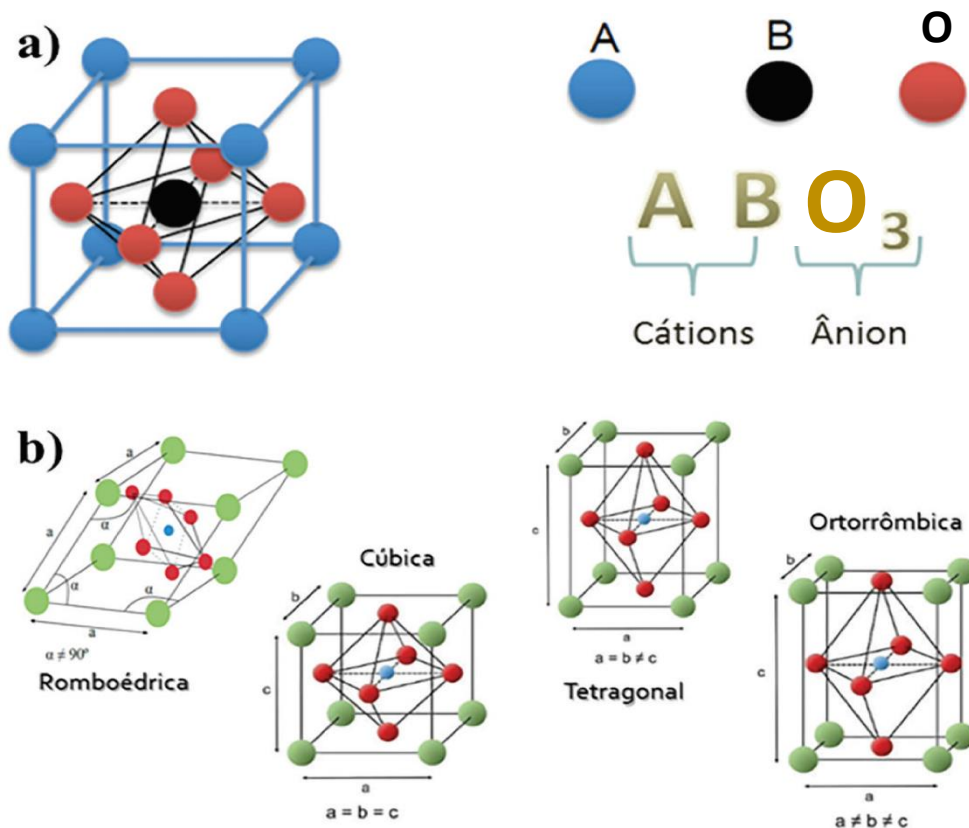


Figura 5 – (a) estrutura perovskita do tipo  $ABO_3$  (b) distorção do octaedro  $BX_6$  e as estruturas cristalinas passíveis para a fórmula geral da perovskita  $ABO_3$ . Adaptado [51].

Idealmente, os materiais com estrutura perovskita são reportados na literatura com estrutura cristalina do tipo cúbica ideal. Entretanto, elas exibem distorções, acarretando modificações de simetria, dependendo de um fator de tolerância, que avalia o desvio da idealidade da estrutura cúbica ideal [51, 52]. Isso ocorre quando esses materiais são aquecidos até a temperatura de Curie ( $T_c$ ), ocorrendo uma transformação de fase deslocativa (deslocamento de planos atômicos um em relação ao outro), sendo que a estrutura passa de centrossimétrica (Fig. 6a) para não centrossimétrica (Fig. 6b).

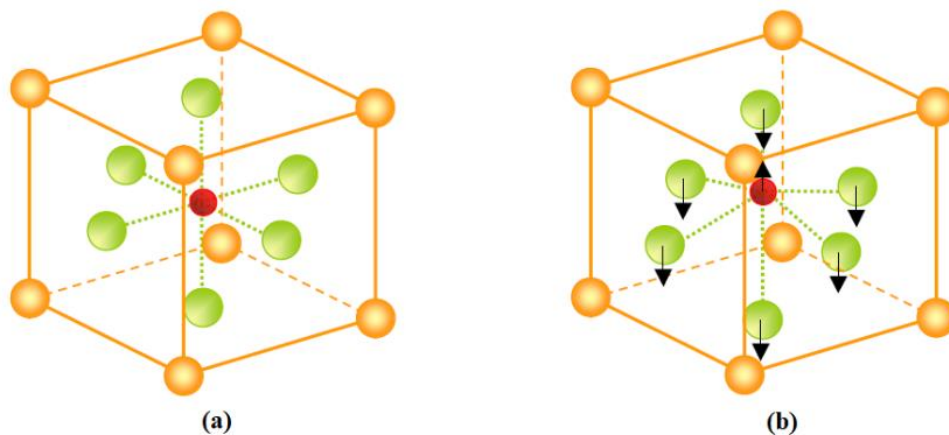


Figura 6 – Estrutura perovskita (a) centrossimétrica e (b) não-centrossimétrica [52, 53].

Dentre os materiais com estrutura perovskita, o titanato de zirconato de chumbo ( $Pb(Zr,Ti)O_3$  ou PZT), apresenta alto desempenho e versatilidade por meio de dopagem e variação composicional com algumas composições atingindo valores de coeficiente piezoelétrico bastante elevado. Porém, o PZT contém chumbo (Pb) em sua estrutura, limitando sua aplicação devido apresentar risco a saúde humana e ao meio ambiente [54-56].

Apesar de ter sido descoberto primeiro que o PZT, o titanato de bário vem sendo continuamente aprimorado, sendo é uma solução viável, livre de chumbo para substituição do PZT. O titanato de bário ( $BaTiO_3$ ) exibe propriedades piezoelétricas, alta constante dielétrica por volta de 1700 e baixa perda dielétrica ( $\tan \delta \sim 0,5\%$ ), sendo muito utilizado em dispositivos eletrônicos. O  $BaTiO_3$  é um composto inorgânico, de coloração branca, insolúvel em água e bases, porém, o titanato de bário apresenta solubilidade em ácidos como ácido sulfúrico e ácido clorídrico [57].

Existem cinco fases polimórficas do  $\text{BaTiO}_3$  dependendo da temperatura. De alta a baixa temperatura, essas simetrias de cristais dos cinco polimorfos são estrutura hexagonal, cúbica, tetragonal, ortorrômbica e romboédrica (Fig. 7).

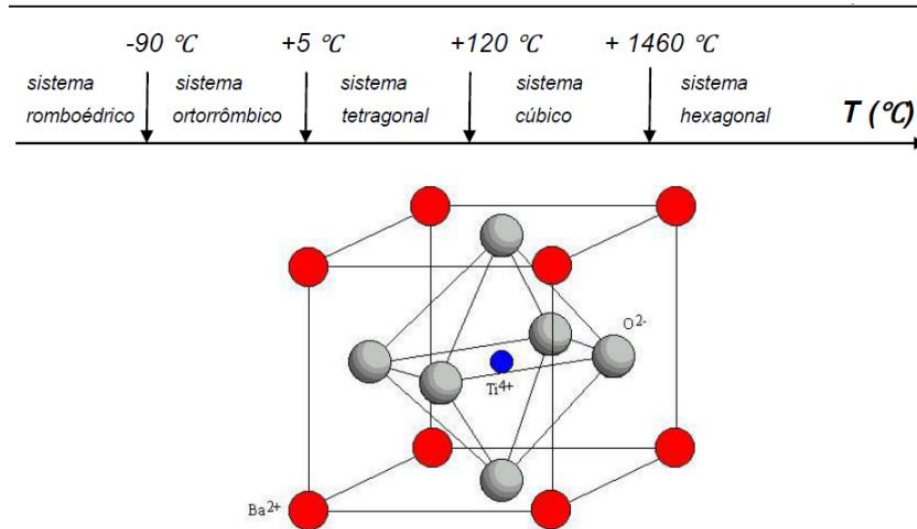


Figura 7 – Estrutura perovskita do  $\text{BaTiO}_3$  [58, 59].

O titanato de bário apresenta íon  $\text{Ti}^{4+}$  no centro da célula unitária, íons  $\text{Ba}^{2+}$  nos vértices da célula unitária, enquanto os íons  $\text{O}^{2-}$  estão dispostos nas faces centrais da célula unitária. Entre todas as fases polimórficas do  $\text{BaTiO}_3$ , a fase cúbica é a única que não exibe o efeito ferroelétrico. As fases de simetria mais baixa são estabilizadas em temperaturas mais baixas e envolvem o movimento do  $\text{Ba}^{2+}$  para a posição fora do centro (Fig. 6b).

Por apresentar propriedades piezoelétricas, o  $\text{BaTiO}_3$  possui a capacidade de desenvolver uma diferença de potencial quando submetido a estresse de compressão ou expansão, sendo que a intensidade da deformação é proporcional ao seu coeficiente piezoelétrico do material. Vale ressaltar que as propriedades do  $\text{BaTiO}_3$  também dependem do tamanho da partícula, sendo esse fenômeno conhecido como efeito de tamanho, ocorrendo em partículas abaixo de 10-35 nm [60].

Nesse projeto, serão utilizadas duas amostras de  $\text{BaTiO}_3$  sintetizadas pelos métodos sonoquímico e método dos percussores poliméricos (Pechini) para validação de um dispositivo de Colheita de energia utilizando circuito de gerenciamento de energia LTC 3588.

## 2.4. SONOQUÍMICA

A via sonoquímica usa ultrassom para promover reações químicas em sistemas criados como soluções ou suspensões. Também permite que materiais sejam sintetizados em escala nanométrica, o que pode ser feito usando banhos ultrassônicos e dispositivos ultrassônicos com tecnologia de ponta.

O banho ultrassônico consiste em um conjunto de transdutores acoplados em uma base que transmite o ultrassom para o sistema. No caso do sonicador de ponteira, a síntese acontece por meio de uma sonda metálica que recobre o transdutor, a sonda fica em contato com o fluido e transmite a energia ultrassônica que impulsiona o processo de cavitação [61].

O ultrassom possui uma frequência acima da faixa de frequência de audição pode ainda ser classificado em ultrassom de diagnóstico e ultrassom de potência. O primeiro possui uma menor energia e é utilizado em técnicas não destrutivas como, por exemplo, na área médica. Já o segundo (ultrassom de potência) possui energia maior, o que permite a ocorrência de processos de cavitação. Precisamente a técnica sonoquímica baseia-se neste fenômeno, sendo possível promover reações químicas no sistema [61-62].

O processo de cavitação consiste num ciclo de formação, crescimento e implosão de bolhas num sistema (líquido para nosso caso), o que gera cavidades (Fig. 8). Estas bolhas são responsáveis pela transmissão de energia no fluido.

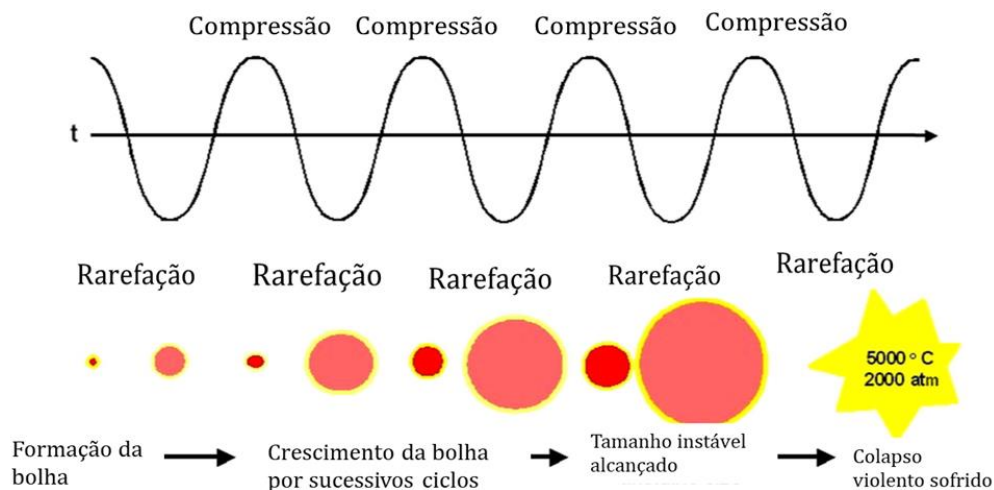


Figura 8 – Geração de uma bolha acústica. Adaptado [62].

Durante a cavitação ocorrem processos de compressão e expansão e conseqüentemente pressões positivas e negativas no sistema. As pressões positivas ocorrem durante processo de compressão, o que aproxima as moléculas. Já as pressões negativas ocorrem devido ao processo de expansão afastando as moléculas, essas



diferenças de pressões acabam gerando a cavidade. Estas cavidades podem permanecer no sistema ou aumentar de tamanho. Elas continuam a absorver energia até um determinado momento, vindo assim a implodir. Esta implosão gera um ponto conhecido como “*hot spot*” uma vez que este representa um ponto de alta temperatura, oriundo dos vapores presentes na cavidade antes de sua implosão [61-63]. O processo repete-se até o fim da síntese e assim o material é sintetizado.

## 2.5. PROJETO E IMPLEMENTAÇÃO DO DISPOSITIVO COLHEITA DE ENERGIA

### 2.5.1. ESTÁGIO DE CONDICIONAMENTO DO CIRCUITO

O sinal de saída dos conversores piezoelétricos não pode ser conectado diretamente a circuitos analógicos ou digitais, pois estes requerem uma tensão de alimentação estável para funcionar corretamente. Uma vez que a vibração mecânica de um elemento piezoelétrico gera uma tensão alternada em seus eletrodos, a maioria dos circuitos elétricos propostos inclui um conversor CA-CC para fornecer a energia elétrica ao seu dispositivo, portanto, é necessário utilizar um circuito condicionador responsável por ajustar a tensão e a corrente liberadas pelo transdutor piezoelétrico (Fig. 9).

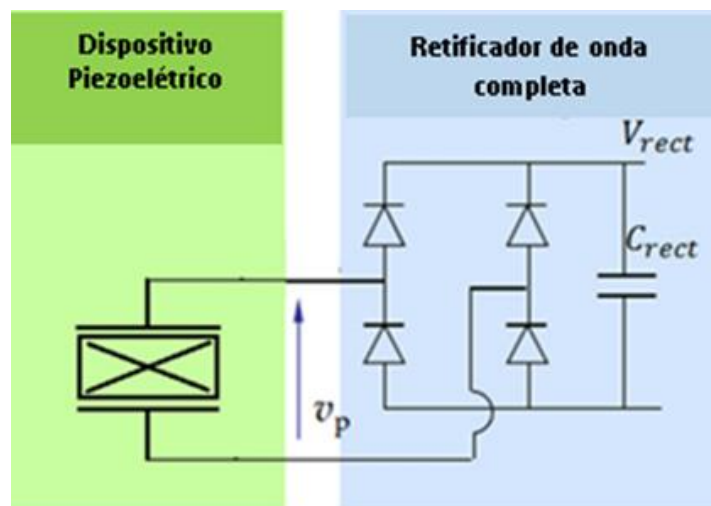


Figura 9 – Diagrama de um piezoelétrico com conversão direta. Adaptado [62].

Este estágio consiste em uma ponte retificadora de onda completa, implementada por quatro diodos retificadores do sinal alternado proveniente do transdutor piezoelétrico. Um capacitor é adicionado à ponte retificadora para estabilizar a tensão retificada.

Para melhorar a eficiência energética e evitar a perda de energia devido ao atraso entre tensão e corrente, várias técnicas de sincronização conhecidas como SSH's (*Synchronized Switch Harvesting*) são utilizadas para melhorar o desempenho da etapa de condicionamento (Fig. 10).

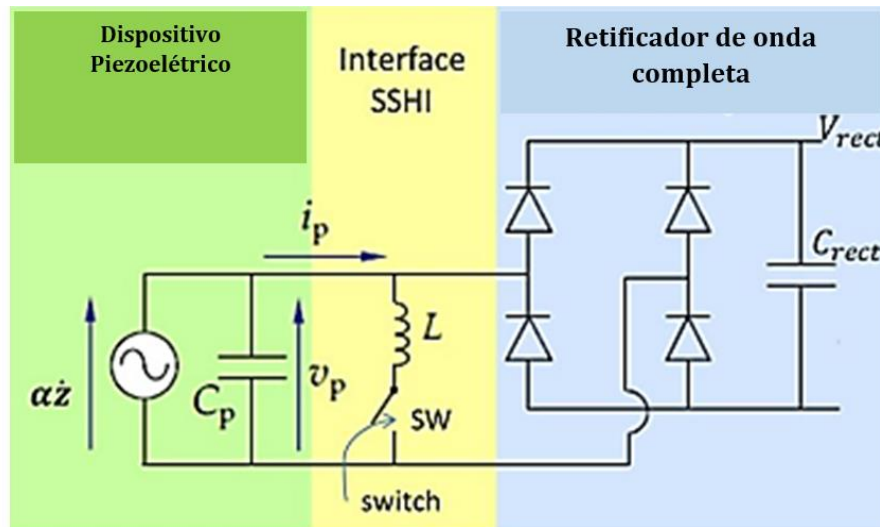


Figura 10 – Diagrama elétrico de um esquema piezoelétrico com condicionamento de conversão por sincronização com indutor em paralelo. Adaptado [62].

A Figura 10 mostra o diagrama elétrico do transdutor piezoelétrico e o circuito de condicionamento com sincronização paralela do indutor, SSHI (*Synchronized Switching Harvesting on Inductor*), que permite melhorar a eficiência energética em relação ao estágio de conversão direta. As técnicas de SSHI adicionam um interruptor bidirecional e um indutor ( $L$ ) em série ou em paralelo com o transdutor piezoelétrico. Este interruptor, chamado  $SW$ , permanece aberto a maior parte do tempo até que a corrente equivalente do transdutor ( $I_{eq}$ ) assume valores próximos de zero, momento em que o interruptor fecha e conduz por um instante. Nesse momento, o capacitor equivalente ( $C_p$ ) descarrega e inverte a tensão. Como resultado da implementação de técnicas de SSHI, a defasagem entre  $I_{eq}$  e  $V_p$  é eliminada, aumentando significativamente a potência obtida do transdutor em relação ao sistema direto [63-65].

As técnicas implementadas no circuito de condicionamento têm vantagens e desvantagens. Por exemplo, o estágio de conversão direta é fácil de implementar, mas ineficiente em comparação com os estágios de conversão usando técnicas de SSHI, que são mais difíceis de implementar e exigem um número adicional de componentes.

Para cobrir as deficiências que podem apresentar os circuitos de condicionamento, circuitos integrados que apresentam técnicas de “*buck-boost*” estão

disponíveis. Essas técnicas melhoram os resultados obtidos por conversão direta e conversão com técnicas de SSHI em condições que exigem alto valor de corrente [66].

O circuito integrado LTC3588 do fabricante Linear Technology Corporation que utiliza técnicas “*buck-boost*” com as quais se obtém um desempenho intermediário entre o conversor com técnicas SSHI e o conversor direto para o mesmo estímulo externo. O funcionamento básico de um circuito de conversão que implementa técnicas de “*buck boost*” consiste em acumular a energia do ambiente em um “*buffer*” e depois transmiti-la eficientemente para a carga [67].

A Figura 10 mostra o esquema de blocos do LTC3588 inserido dentro de um sistema de colheita de energia. O LTC3588 inclui um estágio de condicionamento, que retifica o sinal emitido pelo transdutor; um conversor de voltagem, que transfere a energia armazenada para a carga; um sistema UVLO (Undervoltage Lockout) responsável por ligar ou desligar o conversor elevador de tensão (*CC/CC Buck*) e um regulador de tensão na saída do dispositivo. A tensão pode ser selecionada entre os valores 1,8 V, 2,5 V, 3,3 V e 3,6 V, dependendo da configuração escolhida nos terminais D0 e D1 (seleção de tensão). Um sinal de controle ( $P_{GOOD}$ ) é ativado quando a tensão de saída está no nível selecionado. Os blocos de “armazenamento de energia” não são discutidos porque não fazem parte do esquema LTC3588, embora geralmente estejam presentes em um sistema de colheita de energia (dependendo da aplicação).

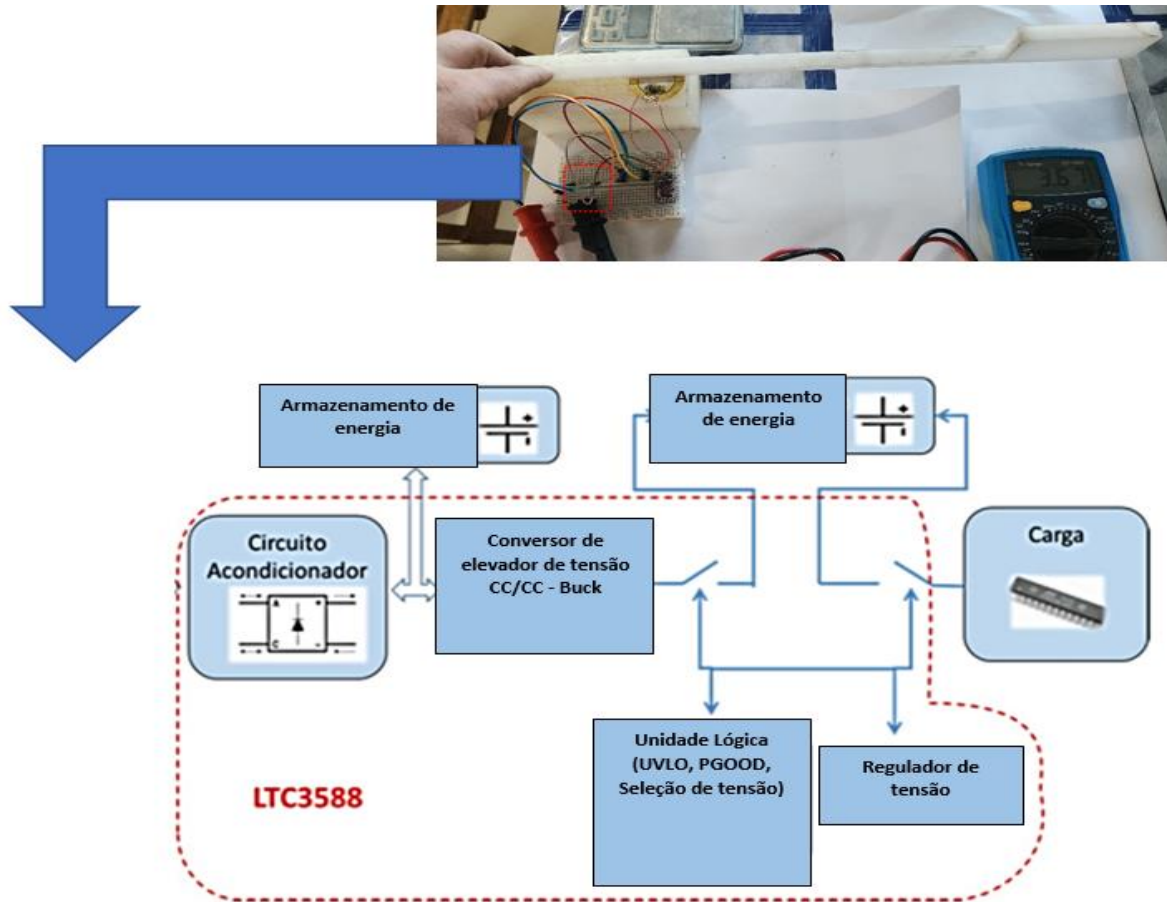


Figura 11 - Esquema de blocos do LTC3588 e do sistema mecânico de colheita de energia. Adaptado [67].

A carga gerada pelo transdutor passa pelo estágio de condicionamento carregando o capacitor. Este estágio possui um diodo limitador a 20 V que protege o circuito integrado de picos de tensão. O capacitor de entrada acumula energia até atingir aproximadamente 5 V, momento em que entra em operação o conversor buck-boost que transfere uma parte da energia para o capacitor de saída, deixando uma tensão no capacitor de entrada. Este procedimento é repetido até que  $V_{OUT}$  atinja o valor de tensão selecionado [67, 68].

### 2.5.2. DESENVOLVIMENTO DO DISPOSITIVO COLHEITA DE ENERGIA

Existem relativamente poucos estudos relatados sobre os conversores de energia piezoelétrica para aplicações em Sistemas Micro Eletromecânicos (MEMS). Um pequeno número de estudos experimentais sobre os conversores de energia elétrica utilizando os materiais piezoelétricos tem sido relatado nos últimos anos [69-70].

Entre os vários materiais de conversão de energia, os materiais piezoelétricos são amplamente utilizados para estruturas inteligentes, normalmente classificadas em dois

tipos diferentes com base na direção de conversão de energia. O primeiro é o tipo de atuador, no qual o elemento piezoelétrico sofre uma mudança de dimensão quando um campo elétrico é aplicado. A energia elétrica é convertida em energia mecânica com base no efeito piezoelétrico indireto. O segundo tipo é chamado de tipo de sensor, no qual uma carga elétrica é produzida quando uma tensão mecânica é aplicada.

Existem dois modos de acoplamento comumente usados para conversores de energia piezoelétrica, identificados pela direção da força mecânica e da carga elétrica, como mostrado na Figura 12.

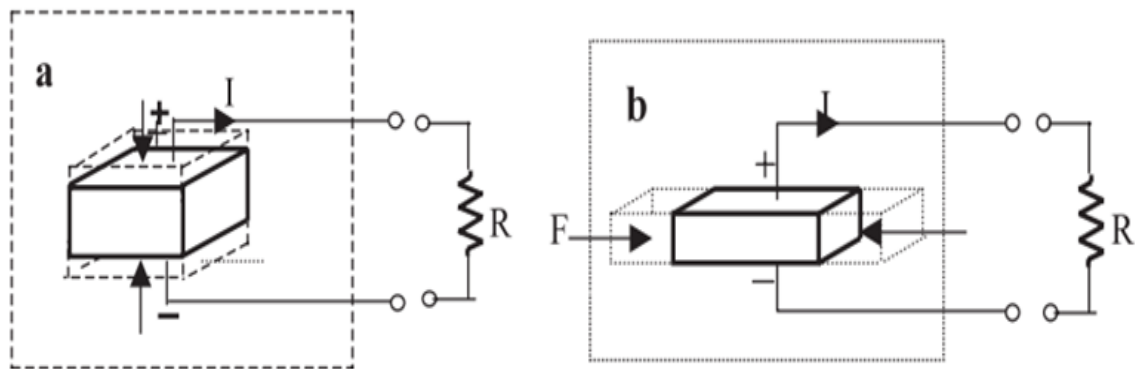


Figura 12 - Modos de acoplamento (a) modo de engate «33» e (b) modo de engate «31» [70].

A direção da polarização é convencionalmente denotada como a direção '3'. Como mostrado na Figura 12a, o modo '33' implica que as cargas são coletadas na superfície do eletrodo perpendicularmente à direção de polarização quando forças mecânicas de tração ou compressão são aplicadas ao longo do eixo de polarização. Como mostrado na Figura 12b, o modo '31' implica que as cargas são coletadas na superfície do eletrodo perpendicularmente à direção de polarização quando a força é aplicada ao longo da direção perpendicular ao eixo de polarização [70].

Para a maioria dos materiais piezoelétricos, o fator de acoplamento do modo 33,  $k_{33}$ , é maior que o fator de acoplamento do modo 31,  $k_{31}$ . No modo 31, as tensões mecânicas são aplicadas ao longo do eixo 1. As tensões podem ser facilmente alcançadas ligando o elemento piezoelétrico a uma subestrutura em curvatura. A conversão de energia de no modo 33 pode alcançar maior potência de saída aumentando a camada da cerâmica [72].

O fluxo de energia do micro conversor piezoelétrico consiste em duas etapas de transformação de energia. Em primeiro lugar, a energia ambiental é transformada na energia de vibração mecânica da massa sísmica. Na segunda etapa, a energia de vibração mecânica é transformada em energia elétrica, na qual o efeito piezoelétrico direto dos

materiais piezoelétricos é usado. A energia de vibração mecânica armazenada no sistema mecânico  $E_m$  pode ser dividida em duas partes:

$$E_e = E_m - E_p = E_m \eta_{me} \quad (\text{equação 1})$$

onde  $E_e$  e  $E_p$  são a energia elétrica gerada pelo elemento piezoelétrico e a energia perdida durante a conversão de energia mecânica-elétrica. A eficiência de conversão do elemento piezoelétrico correspondente é definida como

$$\eta_{me} = E_e/E_m \quad (\text{equação 2})$$

A eficiência de conversão da fonte de excitação em energia cinética é definida como:

$$\eta_m = E_m/E_s \quad (\text{equação 3})$$

Para produzir a máxima deformação dos materiais piezoelétricos e, conseqüentemente, induzir a máxima produção de energia elétrica, o conversor piezoelétrico opera na frequência de ressonância da estrutura vibracional. A potência máxima é gerada na frequência de ressonância do conversor [73].

Um protótipo de um conversor de viga em balanço piezoelétrico é mostrado na figura 13.

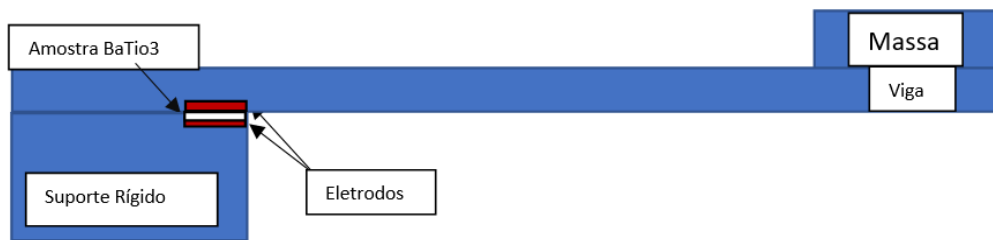


Figura 13 – Protótipo de um dos dispositivo de colheita de energia desenvolvido.

Uma massa é constituída à extremidade da viga para ajustar a frequência de ressonância do sistema. Para simplificar a análise, o conversor é considerado como uma viga em balanço com espessura uniforme. Com base na teoria elástica de uma viga, o deslocamento na direção  $x$  em um ponto dentro da viga pode ser expresso como [75]:

$$u_x = u_0(x, t) - z \frac{\partial w(x, t)}{\partial x} \quad (\text{equação 4})$$

onde  $u_0$  é o deslocamento axial, que é negligenciado neste caso,  $w$  é o deslocamento transversal da viga e  $z$  é a distância do plano neutro. A deformação ao longo da direção  $x$  é expressa como:

$$\varepsilon_x = \frac{\partial u_x}{\partial x} = -z \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \quad (\text{equação 5})$$

Suponha que a fina camada do piezoelétrico adicionado entre a viga e a base de suporte, não altera a forma da viga. A amplitude da vibração sob a mesma excitação é igual em comparação com a mesma viga sem a camada piezoelétrica.

O deslocamento transversal da viga é controlado pela fonte de excitação mecânica externa. Nesse caso, a teoria piezoelétrica linear é empregada. A Figura 14 apresenta um protótipo de acoplamento por pressão da cerâmica piezoelétrica.

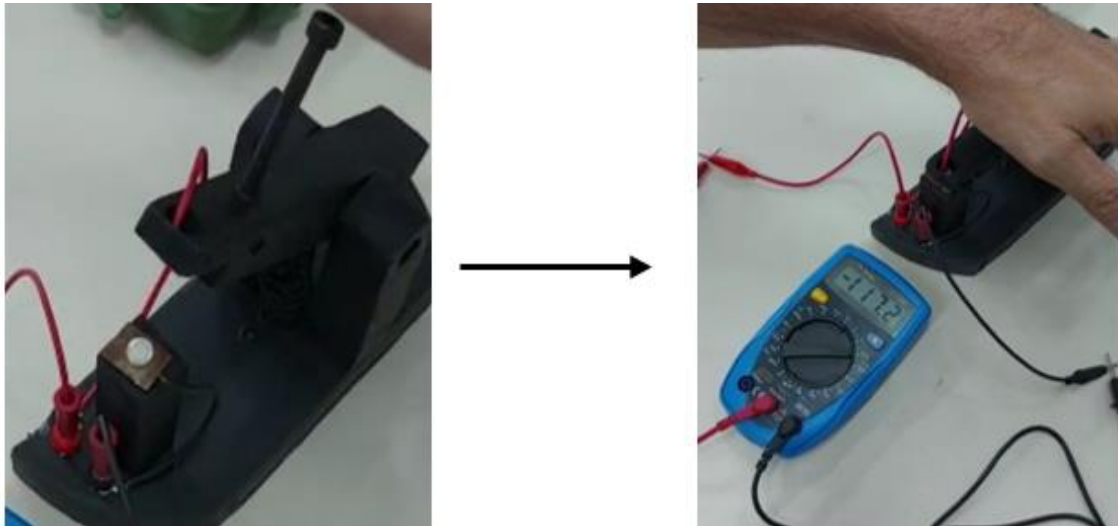


Figura 14 – Protótipo 1 para teste das pastilhas piezoelétricas.

A Figura 15 apresenta o protótipo (1A) do dispositivo eletromecânico para avaliação das propriedades piezoelétricas das partículas de  $\text{BaTiO}_3$ .



Figura 15 – Protótipo 1A para teste das pastilhas piezoelétricas.

Para a análise do desempenho de saída do conversor MEMS piezoelétrico conectado ao  $\text{BaTiO}_3$ , a análise do desempenho de saída do dispositivo é baseada na tensão de saída de energia elétrica (Fig. 16).

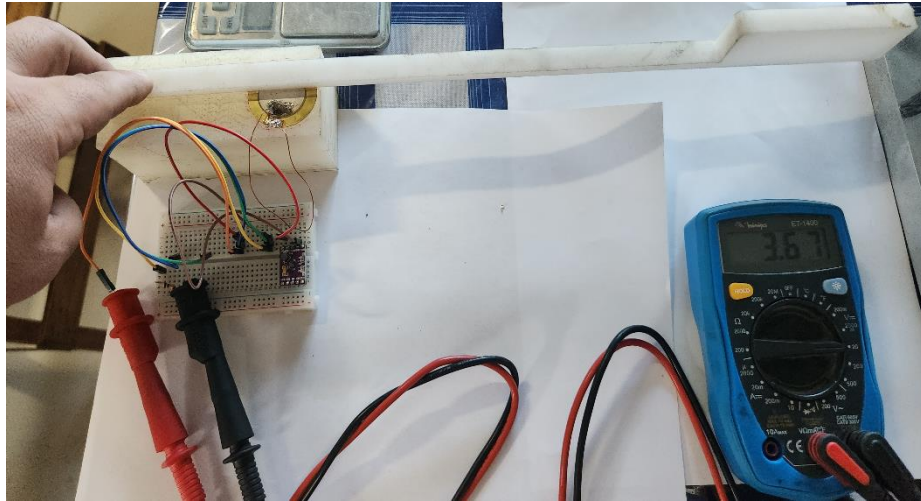


Figura 16 – Protótipo 2 Cantiléver para teste dos prismas piezoelétricos.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. GERAL

Construir um dispositivo de colheita de energia para avaliação do desempenho piezoelétrico de amostras de titanatos de bário obtidas pelo método sonoquímico.

#### 3.2. ESPECÍFICOS

- ✓ Sintetizar titanato de bário através do método sonoquímico para comparação com método de síntese Pechinni;
- ✓ Caracterizar as amostras em pó por meio de Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS);
- ✓ Conformar as amostras por prensagem uniaxial e sinterizar por meio de tratamento térmico para obtenção de pastilhas cerâmicas;
- ✓ Caracterizar as pastilhas cerâmicas pelo método de densidade de Arquimedes e Espectroscopia de Impedância Complexa (EIC);
- ✓ Construir um dispositivo eletromecânico para avaliar o desempenho elétrico das amostras de titanato de bário.

### 4. METODOLOGIA



## **4.1. SÍNTESE DAS PARTÍCULAS DE BaTiO<sub>3</sub>**

### **4.1.1. SÍNTESE SONOQUÍMICA DO TITANATO DE BÁRIO**

Na obtenção das partículas de titanato de bário (BaTiO<sub>3</sub>) por síntese sonoquímica foram empregados os reagentes carbonato de bário (BaCO<sub>3</sub>, Alfa Aesar, 99,95 %) e Isopropóxido de Titânio (C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Ti, Sigma-Aldrich, 97%) em proporção de Ba/Ti = 1.

Inicialmente, uma determinada massa de BaCO<sub>3</sub> foi dissolvida em 100 mL de uma solução de água ultrapura (tipo Mili-Q) e etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, Synth, 99,5%) em volumes iguais. A suspensão foi mantida sob agitação mecânica à temperatura ambiente por 30 min para completa homogeneização. Em seguida, adicionou-se lentamente um determinado volume de C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Ti e a solução final foi mantida em agitação mecânica por mais 30 min.

Para estudar os possíveis efeitos da sonicação na síntese do titanato de bário e em suas propriedades estruturais, morfológicas e elétricas, a solução de materiais precursores (BaCO<sub>3</sub> e C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Ti) foi exposta a irradiação ultrassônica de alta intensidade com potência de 742,5 W e frequência de 20 kHz à temperatura ambiente em um sonificador de ponteira QR750 da Eco-Sonics do Laboratório de Processamento de Materiais Tecnológicos – LPMAT da UFAM. Foi sintetizada uma amostra com tempo de sonicação de 15 minutos (SQ15).

Após a síntese, a solução final passou por secagem em uma estufa SP Labor a 100 °C por 12 h. O material seco foi macerado manualmente em um almofariz de ágata e submetido a tratamento térmico de 700 °C por 1 h, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, em um forno mufla da EDG equipamentos.

### **4.1.2. SÍNTESE DO TITANATO DE BÁRIO PELO MÉTODO PECHINNI (PCHN)**

Para efeitos de comparação dos resultados de caracterização com a amostra sintetizada pelo método sonoquímico (SQ15), foi obtida uma amostra de titanato de bário produzida pelo método Pechinni (PCHN) a partir de parceria com a Universidade Federal de Sergipe (UFS). A metodologia empregada está descrita na tese de Silva (2006) [75]. O método Pechinni é composto por duas etapas principais demonstradas (Fig. 17): formação de um quelato entre um ácido carboxílico (ácido cítrico) e o cátion metálico (Bário ou Titânio) seguida de uma reação de esterificação entre o quelato (citrato metálico) e um poliálcool (etilenoglicol) para formação de um poliéster.

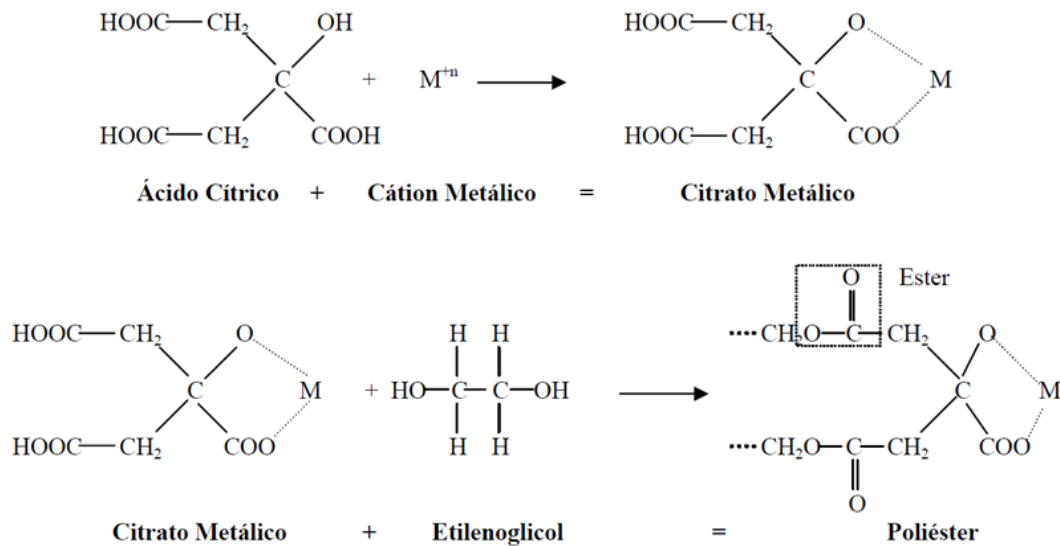


Figura 17 - Representação esquemática das etapas de síntese do método Pechinni [75].

Inicialmente, o poliéster de Bário foi preparado sob agitação mecânica a partir da dissolução de carbonato de bário ( $\text{BaCO}_3$ ) em água destilada na concentração de  $0,1 \text{ g mL}^{-1}$ , seguida de mistura com uma solução de ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) com concentração de  $0,2 \text{ g mL}^{-1}$  em uma razão molar de 1:3 (íon bário/ácido cítrico). Após a homogeneização dessa solução inicial, a reação de esterificação foi promovida a partir da adição de etilenoglicol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) em uma razão mássica de 3:2 (ácido cítrico: etilenoglicol) à uma temperatura de  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Para obtenção do poliéster de titânio, o ácido cítrico foi dissolvido sob agitação mecânica em água destilada em uma concentração de  $0,1 \text{ g mL}^{-1}$ , seguida de adição lenta do Isopropóxido de Titânio ( $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ ) na razão molar de 1:6 (titânio: ácido cítrico). Após a homogeneização dessa solução inicial, adicionou-se etilenoglicol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) em uma razão mássica de 3:2 (ácido cítrico: etilenoglicol) à uma temperatura de  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Por fim, as soluções de poliéster de bário e de titânio foram misturadas sob agitação mecânica e aquecimento a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , seguindo uma proporção estequiométrica e com ajuste do pH entre 1,5 e 11 através do uso de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ).

#### 4.2. CONFORMAÇÃO DAS PASTILHAS CERÂMICAS

As amostras em pó tratadas termicamente foram compactadas uniaxialmente a  $21 \text{ MPa}$  ( $1,5 \text{ t}$ ) em uma prensa hidráulica MPH-15 da Til Marcon por 5 min, empregando-se uma massa de  $0,35 \text{ g}$  de cada amostra. As pastilhas obtidas tinham forma circular com

10 mm de diâmetro e cerca de 2 mm de espessura. Finalmente, as pastilhas obtidas foram sinterizadas a 1100 °C por 4h, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. Portanto, conforme a Tabela 1, foram obtidas as seguintes amostras:

Tabela 1 - Identificação das amostras de Titanato de bário obtidas

Amostra	Síntese	Calcinação	Sinterização das pastilhas
SQ15	Sonoquímica	700 °C por 1h	1100 °C por 4h
PCHN	Pechinni		

#### 4.3. CARACTERIZAÇÕES DAS PARTÍCULAS DE $BaTiO_3$

As amostras SQ15 e PCHN, obtidas na forma de pós após tratamento térmico de 1100 °C por 4 h, foram caracterizadas através das técnicas de difração de Raios X (DRX) e microscopia de varredura eletrônica (MEV). Por outro lado, as pastilhas sinterizadas a 1100 °C por 4 h das amostras SQ15 e PCHN também foram analisadas pelo método de densidade de Arquimedes e espectroscopia de impedância complexa (EIC).

A caracterização por DRX foi realizada no Laboratório de Materiais – LABMAT da UFAM em um difratômetro *Panalytical* modelo *Empyrean*, operando com radiação monocromática de cobre ( $K\alpha = 1,54 \text{ \AA}$ ), tensão de 40 kV, corrente de 40 mA e variação de ângulo de difração  $2\theta$  de 5° a 100°.

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram realizadas no Laboratório Temático de Microscopia Ótica e Eletrônica – LTMOE do Instituto de Pesquisas da Amazônia (INPA) em um microscópio eletrônico Tescan modelo Vega 3, operando em uma tensão de 15 kV. As amostras em pó e na forma de pastilhas foram fixadas em suportes de alumínio (*stubs*) através de fitas de carbono e, posteriormente, passaram por um processo de metalização, sendo recobertas com uma fina camada de ouro.

A determinação de densidade aparente pelo método de Arquimedes foi realizada no LPMAT em uma balança analítica de precisão AUX220 da Shimadzu, equipada com um módulo de densidade. A análise ocorreu em triplicata e empregou as pastilhas sinterizadas de titanato de bário, seguindo as instruções descritas na norma ASTM C20-00 (2015) [76]. Conforme procedimento descrito pela norma, determinou-se inicialmente

os valores de massa seca ( $M_s$ ) através da pesagem das pastilhas secas. Em seguida, as pastilhas foram imersas em água destilada e mantidas sob aquecimento a 100 °C por 2 h. Após isso, a imersão em água foi prolongada por um período de 12 h a temperatura ambiente.

Os valores de massa imersa ( $M_i$ ) foram obtidos pela imersão das pastilhas em um recipiente de vidro do módulo de densidade, contendo 200 mL de água destilada a 25 °C. Por último, as pastilhas foram secas superficialmente com o auxílio de um papel-toalha para posterior pesagem a seco em um prato metálico do módulo de densidade e determinação dos valores de massa saturada ( $M_u$ ). A partir dos valores de  $M_s$ ,  $M_i$  e  $M_u$ , determinaram-se a densidade aparente ( $\rho$ ), a porosidade aparente (% PA) e a absorção de água (% AA) das amostras, conforme as seguintes equações:

$$\rho = \frac{M_s}{M_u - M_i} \quad (\text{equação 6})$$

$$\% PA = \frac{M_i - M_s}{M_i - M_u} \quad (\text{equação 7})$$

$$\% AA = \frac{M_u - M_s}{M_s} \quad (\text{equação 8})$$

A caracterização elétrica das pastilhas sinterizadas pela técnica de Espectroscopia de Impedância Complexa (EIC) foi realizada no LPMAT em um impedanciômetro 1260 da Solartron, operando a temperatura ambiente com uma tensão elétrica de 500 mV e intervalo de frequência de 100 Hz a 1 MHz. Para realização das medidas elétricas, as duas faces de maior diâmetro das pastilhas foram recobertas manualmente com tinta condutiva de prata e tratadas termicamente em mufla a 450 °C por 30 min.

#### 4.4. CONSTRUÇÃO DO DISPOSITIVO ELETROMECHANICO

Para realização de medidas elétricas com o dispositivo eletromecânico, foram produzidos corpos-de-prova retangulares com dimensões de 20 mm x 5 mm, empregando-se uma massa de 2 g de cada amostra em pó, através de compressão uniaxial a 21 MPa (1,5 t) em uma prensa hidráulica MPH-15 da Til Marcon por 5 min. Em seguida, os corpos-de-prova foram sinterizados a 1100 °C por 4h, com taxa de aquecimento de 10

$^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . As duas faces de maior dimensão dos prismas foram recobertas manualmente com tinta condutiva e tratadas termicamente em mufla a  $450^{\circ}\text{C}$  por 30 min.

A estrutura mecânica foi projetada no formato de uma viga em balanço com um único apoio também conhecido como cantiléver. O Nylon foi usado como material do dispositivo por ser de baixo custo e fácil usinagem, a base do dispositivo possui um rasgo retangular para encaixe das amostras conformadas como prisma e um furo raso circular para encaixe do disco em PZT usado para validação do sistema. Como fonte de vibração o sistema foi agitado por meio de um dispositivo de vibração configurado em duas velocidades 2100 rpm e 3600 rpm. A tensão de saída foi analisada por meio de um Osciloscópio IWATSU DS-8608A 100MHz (Fig. 18).

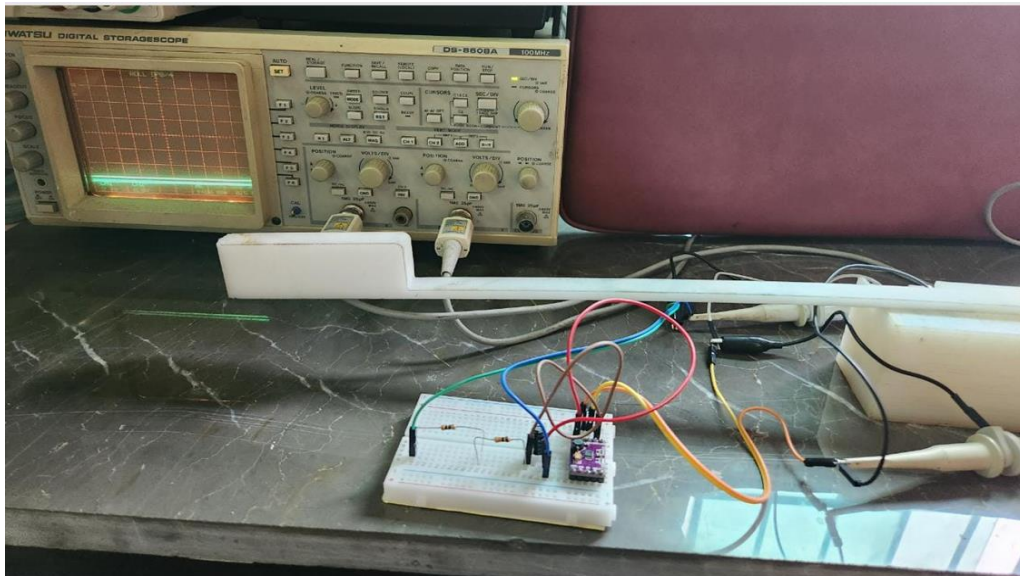


Figura 18 - Dispositivo eletromecânico acoplado ao circuito LTC3588.

## 5. RESULTADOS

### 5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Figura 17 apresenta os difratogramas experimentais das amostras em pó obtidas pelo método sonoquímico (SQ15) e Pechinni (PCHN) após tratamento térmico de  $1100^{\circ}\text{C}$  por 4 h. A curva em preto representa o padrão de DRX da fase de titanato de bário  $\text{BaTiO}_3$  com estrutura cristalina tetragonal e grupo espacial  $P4/mmm$ , obtida a partir da ficha cristalográfica nº 029148 da base de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). A identificação das fases cristalinas das amostras e indexação dos picos observados ocorreu por meio do uso do programa *X'Pert Highscore*.

Os perfis de DRX das duas amostras (Fig. 19) indicam uma alta cristalinidade desses materiais devido à presença de picos estreitos e definidos, que podem ser majoritariamente associados à fase  $\text{BaTiO}_3$ . Os picos de maior intensidade dessa fase, e seus respectivos planos cristalográficos, estão localizados aproximadamente em  $31^\circ$  (1 0 1),  $39^\circ$  (1 1 1),  $44^\circ$  (0 0 2) e  $56^\circ$  (2 1 1).

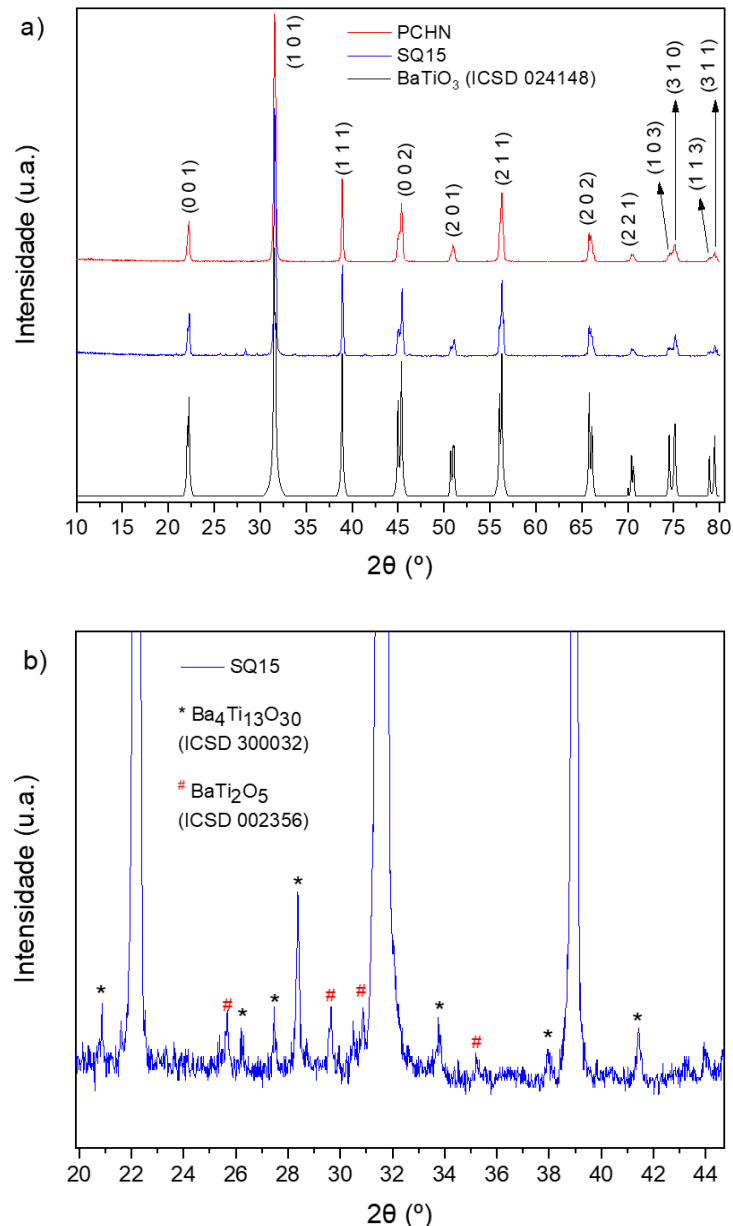


Figura 19 - (a) Difratoogramas das amostras de titanato de bário, e (b) Ampliação da região  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $45^\circ$  do difratograma da amostra por sonoquímica SQ15.

A principal diferença entre as amostras é relativa à presença de fases secundárias de titanatos de bário. No difratograma de PCHN foram identificados somente picos relativos à fase  $\text{BaTiO}_3$ , indicando uma alta pureza dessa amostra. Por outro lado, a amostra SQ15 apresenta picos de baixa intensidade na região angular de  $20^\circ$  a  $45^\circ$  (Figura

16b), que foram identificados como  $Ba_4Ti_{13}O_{30}$  e  $BaTi_2O_5$ . A intensidade muito baixa desses picos indica que a presença das fases  $Ba_4Ti_{13}O_{30}$  e  $BaTi_2O_5$  na composição do material obtido por sonoquímica é minoritária. O  $Ba_4Ti_{13}O_{30}$  (ICSD nº. 300032) tem uma estrutura cristalina ortorrômbica e grupo espacial  $Cmca$ , enquanto a fase  $BaTi_2O_5$  (ICSD nº. 002356) tem estrutura monoclínica e grupo espacial  $A2/m$ . De acordo com o diagrama de fases apresentado por Katsui et al. (2013)[77],  $Ba_4Ti_{13}O_{30}$  e  $BaTi_2O_5$  são fases cristalinas estáveis do sistema  $BaO-TiO_2$ : o  $Ba_4Ti_{13}O_{30}$  coexiste com o  $BaTiO_3$  em temperaturas abaixo de 1383 K e concentrações molares de  $TiO_2$  superiores a 50%, enquanto  $BaTi_2O_5$  é estável em um intervalo de temperatura de 1493 a 1503 K. Além disso, Akishige, Fukano, Shigematsu (2004)[78] obtiveram cristais de  $BaTi_2O_5$  a partir do tratamento térmico do  $BaTiO_3$  a 1659 K seguido de resfriamento rápido. Por outro lado, Fu et al., (2018)[79] obteve nanobastões de  $BaTiO_3$  a partir do uso do  $BaTi_2O_5$  com precursor em um método de síntese de sal fundido (MSS).

## 5.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA

As morfologias das amostras em pó de titanato de bário SQ15 e PCHN são apresentadas nas imagens de MEV da Figura 20, onde ambas apresentam aglomerados de micropartículas de formato irregular.

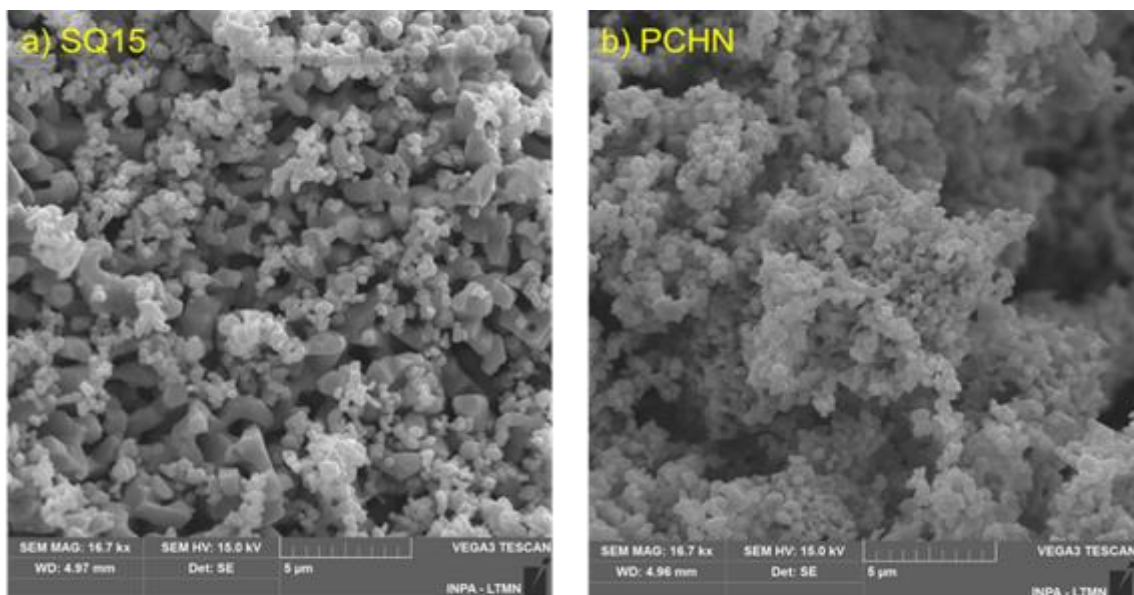


Figura 20 - Imagens de MEV das amostras de titanato de bário em pó: SQ15 (a) e PCHN (b).

A amostra PCHN é composta por uma distribuição homogênea de partículas com tamanhos inferiores a 1  $\mu\text{m}$  (Figura 20b), destacando-se que o resultado de DRX demonstrou tratar-se de uma fase pura de  $\text{BaTiO}_3$ . Por outro lado, a micrografia da amostra SQ15 (Figura 20a) apresentou uma redução da quantidade de partículas menores que 1  $\mu\text{m}$  e a presença de outros aglomerados maiores. Essa morfologia irregular também foi obtida em outros estudos sobre  $\text{BaTiO}_3$ [79-81], inclusive por Mendes (2019)[82] que sintetizou nanopartículas de  $\text{BaTiO}_3$  pelo método solvotérmico empregando temperaturas inferiores a 200 °C. Também não foi observada a morfologia de nanofios característica de  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  na micrografia de SQ15, sendo um indicativo da presença minoritária dessa fase na amostra conforme DRX [79, 80, 82].

A Figura 21 apresenta os espectros de EDS das amostras em pó, que confirmam que as micropartículas apresentadas nas micrografias são compostas pelos elementos bário, titânio e oxigênio. Conforme os dados das tabelas adicionadas aos espectros, a razão atômica entre os elementos Ba/Ti é próxima a 1, estando de acordo com a fórmula química da fase majoritária de  $\text{BaTiO}_3$ .

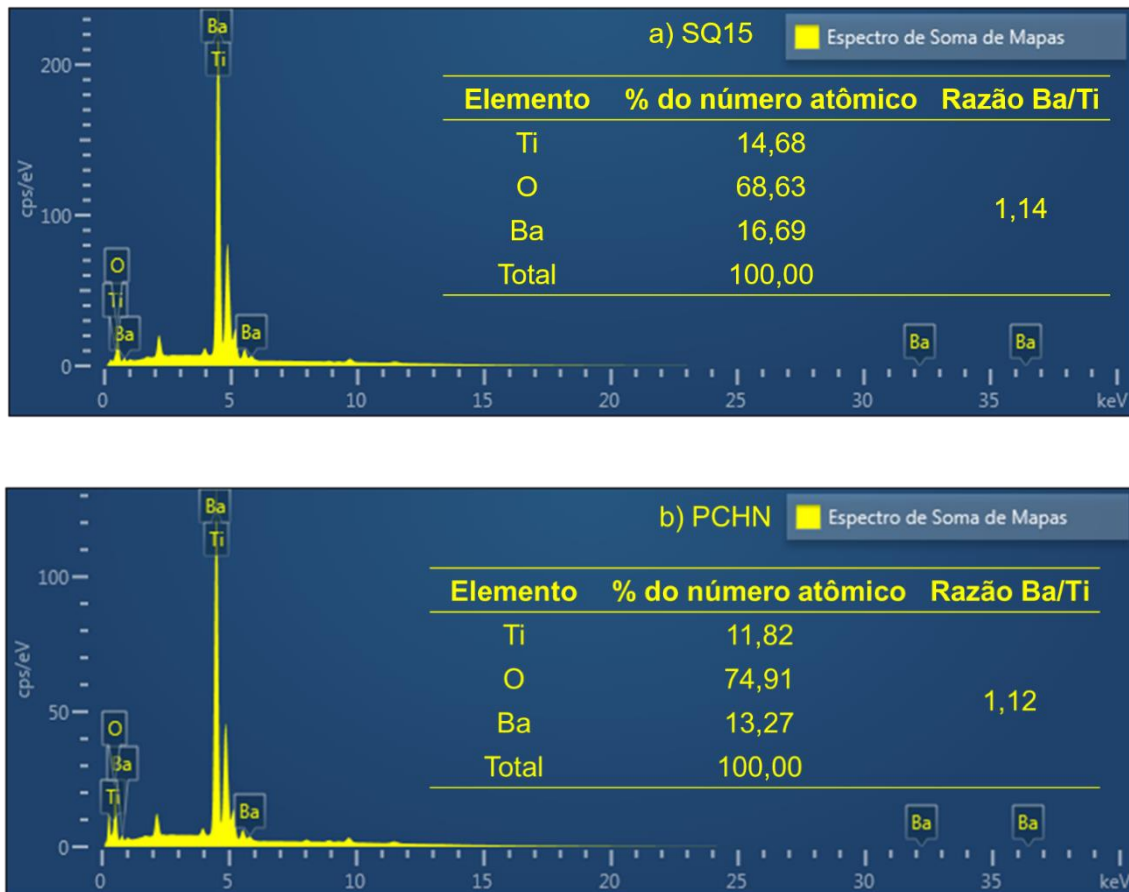


Figura 21 - Espectros de EDS das amostras em pós SQ15 (a) e PCHN (b).



### 5.3. MÉTODO DE DENSIDADE (Norma ASMT C20-00)

A Tabela 2 apresenta os valores experimentais obtidos por meio da pesagem em triplicata das pastilhas cerâmicas sinterizadas no módulo de densidade, além dos valores de porosidade aparente (PA), absorção de água (AA) e densidade aparente ( $\rho$ ), que foram calculados conforme procedimento descrito na norma ASTM C20-00[76] (Equações 6-8). Além disso, os valores médios desses parâmetros, assim como os seus valores de desvio-padrão, também foram determinados.

No procedimento descrito pela norma, a imersão das pastilhas cerâmicas em água promove o preenchimento de seus poros pelo fenômeno da capilaridade[84]. A determinação da quantidade de água absorvida pelo material também permite a definição da sua porosidade aparente.

Pode-se observar na Tabela 2 que a amostra por sonoquímica (SQ15) apresentou valores médios de porosidade aparente (34,99 %) e absorção de água (9,53 %) próximos aos valores da amostra do método Pechinni - PCHN (37,22% e 9,69 %, respectivamente). Além disso, os valores de desvio padrão abaixo de 9% indicam que uma baixa dispersão dos dados experimentais obtidos para as amostras em triplicata.

Tabela 2 - Valores experimentais de densidade conforme norma ASTM C20-00 ( $M_s$ : massa seca;  $M_i$ : massa imersa;  $M_u$ : massa saturada; PA: porosidade aparente; AA: absorção de água;  $\rho$ : densidade aparente).

Amostra	Nº	$M_s$ (g)	$M_i$ (g)	$M_u$ (g)	PA (%)	AA (%)	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	Densidades Relativas (%)
SQ15	1	0,2840	0,2345	0,3145	38,13%	10,74%	3,5500	59%
	2	0,2793	0,2300	0,3056	34,79%	9,42%	3,6944	61%
	3	0,2840	0,2332	0,3080	32,06%	8,44%	3,7971	63%
	<i>Média aritmética</i>				34,99%	9,53%	3,6805	61%
	<i>Desvio padrão</i>				2,48%	0,94%	10,13%	

Amostra	Nº	$M_s$ (g)	$M_i$ (g)	$M_u$ (g)	PA (%)	AA (%)	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	Densidades Relativas (%)
PCHN	1	0,3291	0,2762	0,3614	37,91%	9,81%	3,8627	64%
	2	0,3316	0,2765	0,3636	36,74%	9,65%	3,8071	63%
	3	0,3309	0,2768	0,3627	37,02%	9,61%	3,8522	64%
	<i>Média aritmética</i>				37,22%	9,69%	3,8406	64%
	<i>Desvio padrão</i>				0,50%	0,09%	2,41%	

Em relação à densidade aparente  $\rho$ , os valores obtidos para as duas amostras estão abaixo da densidade teórica de  $6,03 \text{ g cm}^{-3}$  da fase tetragonal de  $\text{BaTiO}_3$ , apresentada na ficha cristalográfica ICSD nº 0219148. Pode ser o indicio de que o processo de sinterização das pastilhas cerâmicas a  $1100 \text{ °C}$  não foi eficiente para promover uma alta densificação das amostras [85]. A presença de outras fases de Titanato de bário ( $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$  e  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ ) na amostra SQ15 não promoveu diferenças significativas nos parâmetros de porosidade aparente, absorção de água e densidade aparente, indicando que a fase  $\text{BaTiO}_3$  é o componente majoritário, conforme resultado indicado por DRX.

#### 5.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA COMPLEXA

Na Figura 22 estão representados os espectros de impedância no plano complexo ou diagramas de Cole-Cole, onde a parte imaginária da impedância  $Z''$  é obtida em função da parte real  $Z'$  [86].

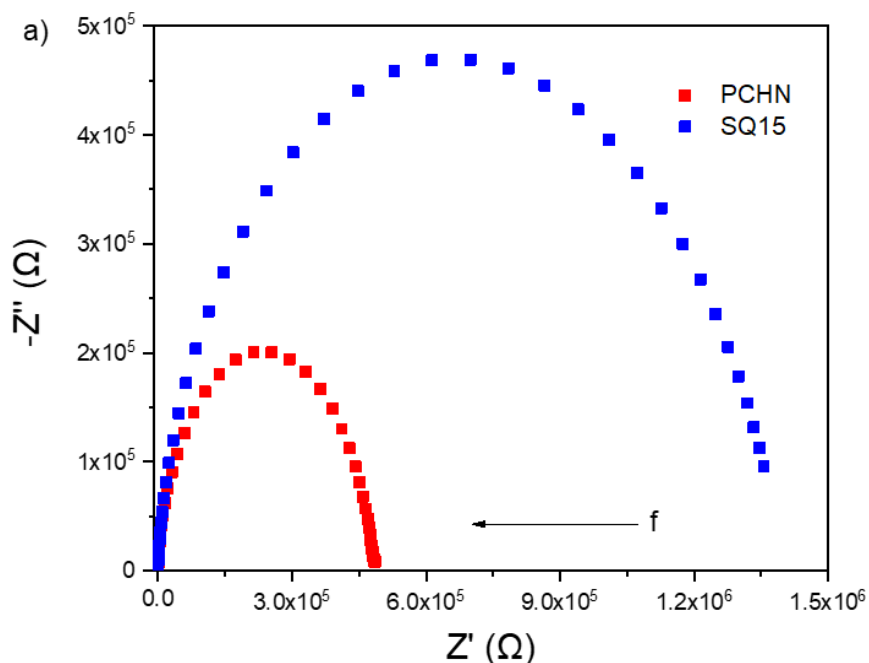


Figura 22 - Diagramas de Cole-Cole das pastilhas cerâmicas medidas em temperatura ambiente.

As medidas elétricas foram realizadas a temperatura ambiente, com aplicação de uma tensão elétrica alternada de  $0,5 \text{ V}$  em um intervalo de frequência  $f$  de  $10 \text{ Hz}$  a  $1 \text{ MHz}$ , empregando-se as pastilhas cerâmicas recobertas com tinta condutiva de prata seguido tratamento térmico a  $450 \text{ °C}$  por  $30 \text{ min}$ . O maior diâmetro do semicírculo da amostra

SQ15 indica que esse material tem um comportamento mais resistivo em comparação a amostra obtida pelo método Pechinni (PCHN), uma vez que a impedância real  $Z'$  é um parâmetro relacionado à resistência elétrica do material.

A diferença de valores de resistência elétrica é de uma ordem de grandeza, pois foi obtido um valor de resistência total de  $1,37 \cdot 10^6 \Omega$ , para SQ15, que diminui para  $4,9 \cdot 10^5 \Omega$  para PCHN. Emprega-se o termo resistência total porque ele é um resultado da contribuição da resposta elétrica de duas regiões da amostra cerâmica: o contorno do grão, observada em um intervalo de frequências mais baixas; e o interior do grão, observadas em um intervalo de frequências mais altas [75, 87].

Deve-se destacar que a frequência  $f$  aumenta em um sentido inverso ao aumento da impedância real  $Z'$  nos diagramas de Cole-Cole.

Os valores de resistência total descritos acima também podem ser observados na Figura 23, que mostra o comportamento da impedância real  $Z'$  em função do logaritmo da frequência.

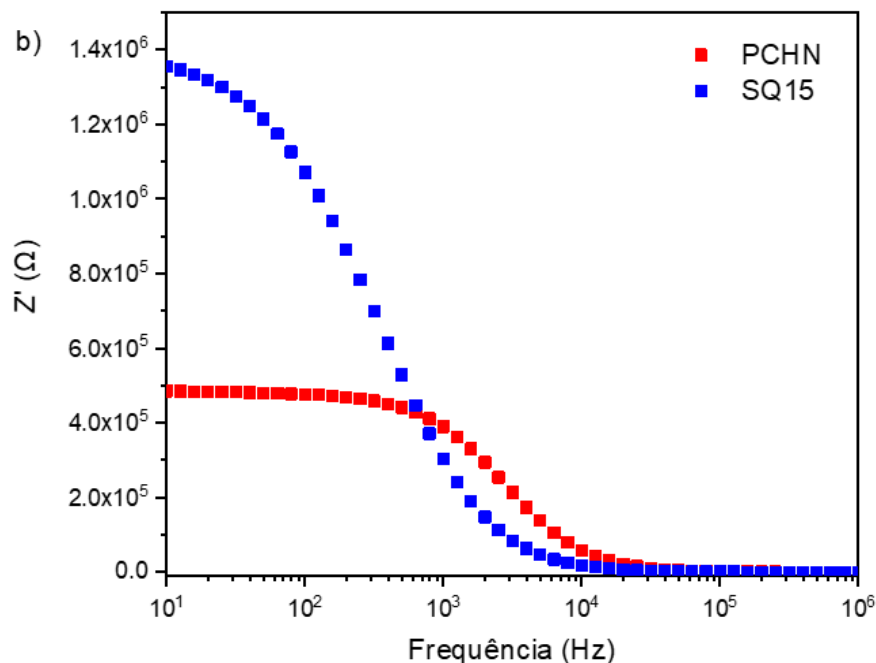


Figura 23 - Diagramas Impedância Real  $Z'$  em função do logaritmo da frequência.

Além de uma menor resistência elétrica ( $4,9 \cdot 10^5 \Omega$ ), o valor máximo de  $Z'$  da amostra PCHN permanece constante ao longo do intervalo de frequência de 10 a  $10^3$  Hz. A presença dessa região de independência do  $Z'$  em relação à frequência, indica uma maior condutividade elétrica DC da amostra PCHN [87]. Para SQ15, além de apresentar um valor

máximo de  $Z'$  superior ao de PCHN, assim como um maior diâmetro de semicírculo no diagrama de Cole- Cole, não foi observada a formação de uma região de condutividade DC.

Por fim, os valores de  $Z'$  das duas amostras tendem para valores abaixo de  $100 \Omega$  na região de altas frequências. Essa diminuição do comportamento resistivo das amostras se deve ao fato de somente os portadores de carga da região do grão do material responderem ao campo elétrico aplicado em frequências mais altas [87].

A Figura 24 apresenta as curvas de impedância imaginária  $Z''$  em função do logaritmo da frequência, onde são observadas curvas assimétricas cujo valores máximos representam as frequências de relaxação de cada material e permitem calcular o tempo de relaxação ( $\tau$ ) através da fórmula  $\tau = 1/2\pi f_{\text{máx}}$  [86].

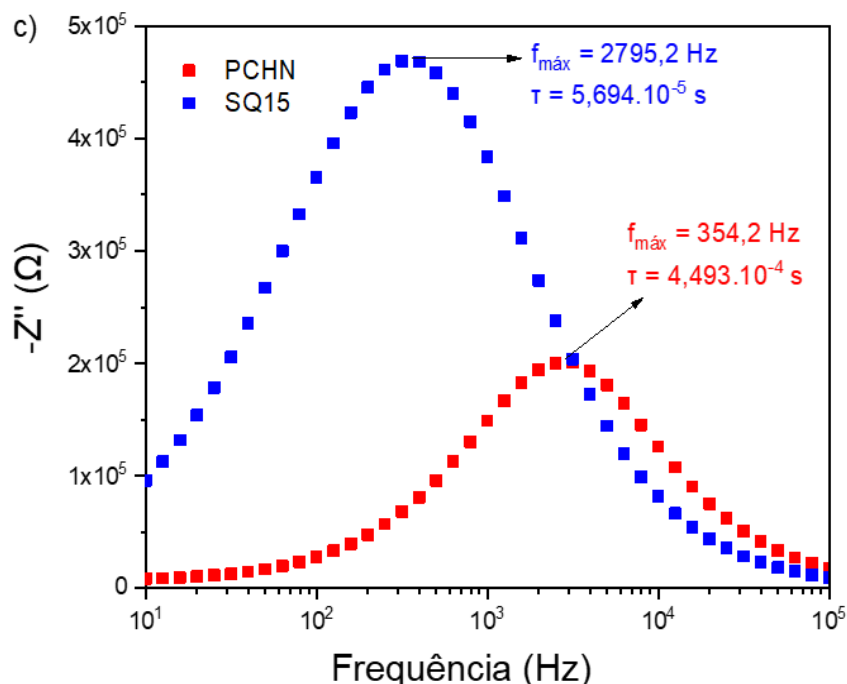


Figura 24 - Diagramas Impedância imaginária  $Z''$  em função do logaritmo da frequência.

A diferença nos perfis das curvas da Figura 22 indica que o método de síntese teve influência no processo de relaxação das amostras, pois SQ15 apresenta um menor valor de  $Z''$  máximo e um maior valor de  $f_{\text{máx}}$  (2795,2 Hz) devido ao deslocamento de sua curva central para uma região de maiores frequências.

Os tempos de relaxação calculados foram de  $5,694 \cdot 10^{-5}$  s para SQ15 e  $4,493 \cdot 10^{-4}$  s para PCHN, uma diferença de uma ordem de grandeza, assim como em relação aos valores de resistência elétrica total. Esses parâmetros estão relacionados porque um menor tempo de relaxação significa que a mobilidade dos portadores de carga na

estrutura do material é favorecida por responderem mais rapidamente aplicação de um campo elétrico externo [86, 88].

Por último, o comportamento mais resistivo da amostra obtida por sonoquímica (SQ15), que apresentou maiores valores de resistência elétrica e tempo de relaxação, pode ser uma influência do método de síntese e/ou da presença minoritária de outras fases de titanatos de bário ( $Ba_4Ti_{13}O_{30}$  e  $BaTi_2O_5$ ), conforme resultados de DRX.

Outros parâmetros que podem afetar o comportamento elétrico de um material são a porosidade e densidade aparentes, porém não houve uma diferença significativa entre as amostras nos resultados do método de Arquimedes.

### 5.5. SISTEMA MICRO ELETROMECAÂNICO (MEMS)

Na Figura 25 são mostrados os picos de tensão de saída alcançados enquanto o sistema está em vibração. A Tabela 3 mostra os valores máximos atingidos por amostra.



Figura 25 – valores de tensão saída na tela do osciloscópio.

O sistema usando o disco de PZT apresentou maiores valores, mostrando que o sistema em si, realiza a conversão da energia mecânica vibracional recebida pelo dispositivo e repassa para o conversor piezoelétrico (Tabela 3).

Tabela 3 - Desempenho do sistema MEMS

<b>Cerâmica</b>	<b>rpm</b>	<b>Tensão máxima (mV)</b>	<b>rpm</b>	<b>Tensão máxima (mV)</b>
PZT	2100	$3,7 \times 10^3$	3600	$8,3 \times 10^3$
BaTiO <sub>3</sub> PCHN	2100	146	3600	547
BaTiO <sub>3</sub> SQ15	2100	54	3600	184

O sistema configurado com as amostras SQ15 apresenta valor máximo alcançado de 184 mV, enquanto a amostra PCHN apresentou valor de 547 mV, o que corrobora os dados obtidos pela caracterização por impedância complexa que mostra valores resistivos maiores para SQ15. A diferença de valores das amostras de BaTiO<sub>3</sub> em três ordens de grandeza comparados ao PZT podem ser atribuídas também ao formato, uma vez que elas possuem uma menor área de contato e uma forma que não permite maiores deformações sem que a mesma frature quando há uma maior sollicitação mecânica do dispositivo.

## 6. CONCLUSÕES

O método de síntese sonoquímico se mostrou uma excelente alternativa na obtenção da amostra de BaTiO<sub>3</sub> (SQ15) para estudar as possíveis mudanças na estrutura e propriedades elétricas em comparação com uma amostra de titanato de bário sintetizada pelo método Pechinni (PCHN). Os padrões de DRX das amostras mostraram perfis cristalinos após o tratamento térmico a 1100 °C. A amostra PCHN apresentou uma fase pura tetragonal de BaTiO<sub>3</sub>, enquanto foram detectadas fases minoritárias Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub> e BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para SQ15.

As imagens de MEV das amostras mostraram a presença de aglomerados de micropartículas de formato irregular, conforme obtido em outros estudos sobre BaTiO<sub>3</sub>. Contudo, além das partículas de tamanho inferior a 1 µm, é possível visualizar aglomerados de tamanhos maiores na micrografia de SQ15. Os espectros de EDS mostraram a presença dos elementos Ba e Ti em uma proporção atômica próxima de 1, conforme fórmula química do BaTiO<sub>3</sub>.

Em relação ao método de densidade de Arquimedes, não houve diferenças significativas entre os valores de porosidade aparente, absorção de água e densidade

aparente, entre as amostras de SQ15 e Pechini, porém a densidade relativa de ambas as amostras ficou abaixo da densidade teórica que consta na ficha cristalográfica do BaTiO<sub>3</sub>.

Em relação ao comportamento elétrico, observou-se um aumento de resistência elétrica e de tempo de relaxação  $\tau$  de uma ordem de grandeza da amostra SQ15 ( $1,37 \times 10^6 \Omega$  e  $5,694 \times 10^{-5}$  s, respectivamente) em relação à amostra PCHN ( $4,9 \times 10^5 \Omega$  e  $4,493 \times 10^{-4}$  s). Além disso, PCHN apresentou uma faixa de independência de valores de impedância real  $Z'$  com a frequência, indicando assim uma maior condutividade DC. Por último, o comportamento mais resistivo da amostra obtida por sonoquímica pode ser uma influência do método de síntese e/ou da presença minoritária de outras fases de Titanatos de bário (Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub> e BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

A saída de tensão constante mostra uma conversão ativa de energia mecânica de entrada em energia elétrica de saída. A tensão de resposta de energia do sistema com amostra SQ15 resultante atinge 184 mV, confirmando a propriedade piezoelétrica da amostra e que o sistema utilizado neste estudo tem a capacidade como colheita de energia, os resultados deste trabalho sugerem que o projeto do circuito é eficaz para demonstrar o comportamento das amostras sob vibrações mecânicas.

## **7. TRABALHOS FUTUROS**

- Estudo de condições de sinterização que permitam uma melhor densificação das pastilhas cerâmicas produzidas;
- Produção e caracterização de filmes finos de titanatos de bário.



## 8. REFERÊNCIAS

- [1] Santos, V. S. **Análise da Colheita de Energia em Geradores Piezoelétricos não Lineares**. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade de Brasília/Faculdade de Tecnologia, Brasília, 2016.
- [2] Aksel, E. & Jones, J. L. **Advances in Lead-Free Piezoelectric Materials for Sensors and Actuators**. *Sensors*, v. 10, p. 1935–1954, 2010.
- [3] SAdhana, K. & Krishnaveni, T. **Microwave sintering of nanobarium titanate**. Elsevier, [s. l.], 21 abr. 2008.
- [4] Mangalam, R.V.K. et al. **Multiferroic properties of nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub>**. *Solid State Communications*, v. 149, p. 1-5, 2009.
- [5] Brito, S. L. M. & Gouvêa, D. **Caracterização superficial de nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub> preparado pelo método dos precursores poliméricos**. *Cerâmica*, v. 56, p. 228-236, 2010.
- [6] Buscaglia, M.T. et al. **Ferroelectric properties of dense nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> ceramics**, *Nanotechnology*, v. 15, p. 1113-1117, 2004.
- [7] Vicente-Ludlam, D. *et al.* **Enhanced mechanical energy extraction from transverse galloping using a dual mass system**. *J. Sound Vib*, v. 339, p. 290-303, 2015.
- [8] Rabenoroso, K. & Rakotondrabe, M. **Performances analysis of piezoelectric cantilever-based energy harvester devoted to mesoscale intra-body robot**. In *Proceedings of the Next-Generation Robotics II and Machine Intelligence and Bio-Inspired Computation: Theory and Applications IX*, Baltimore, MD, USA, 2008.
- [9] Dai, H. L. *et al.* **Modeling and performance of electromagnetic energy harvesting from galloping oscillations**. *Smart Mater. Struct.*, v. 24, p. 045012, 2015.
- [10] B. G. Elmegreen, G. J. Martyna, D. M. Newns and A. G. Schrott, US9251884 B, 2017.
- [11] Anglada, J. *et al.* **Obtention of Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> nanoparticles by Sonochemical Method**. *J. Sonoc*, v. 7, 2015.
- [12] Leyet, Y. *et al.* **Anomalous ferromagnetic response in Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> nanopowder obtained by the sonochemical method**. *Materials Research Express*, v. 4, 2017b.
- [13] Leyet, Y. *et al.* **Synthesis of Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> nanoparticles by sonochemical method for solid state electrolyte applications**. *Journal of Solid-State Electrochemistry*, 2017c.
- [14] Madhusudanan, S. P. *et al.* **Sustainable energy harvesting technologies**. *Sulfide and selenide-based materials for emerging applications*, p. 15-33, 2022.
- [15] Yu, P. *et al.* **Robust, flexible thermoelectric film for energy harvesting by a simple and eco-friendly method**. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 15, p. 13144-13154, 2023.
- [16] Slabov, V. *et al.* **Natural and Eco-friendly materials for triboelectric energy harvesting**. *Nano-Micro Letters*, v. 12, p. 1-18, 2020.

- [17] Centre of energy ethics. **Energy harvesting, internet of things and sustainability: a fascinating trio.** 2022. Disponível em: <<https://energyethics.st-andrews.ac.uk/blog/energy-harvesting-internet-of-things-and-sustainability-a-fascinating-trio/>>.
- [18] Li, K. *et al.* **Elastic properties related energy conversions of coordination polymers and metal-organic frameworks.** *Coordination Chemistry Reviews*, v. 470, p. 214692-214712, 2022.
- [19] Zheng, X. *et al.* **A review of piezoelectric energy harvesters for harvesting wind energy.** *Sensor and Actuators A: Physical*, v. 352, p. 114190-114209, 2023.
- [20] Paradiso, J. A. & Starner, T. **Energy scavenging for mobile and wireless electronics.** *IEEE Pervasive Computing*, v. 4, p. 18-28, 2005.
- [21] Pramanik, P. K. D. *et al.* **Power consumption analysis, measurement, management, and issues: a state-of-the-art review of smartphone battery and energy usage.** *IEEE Access*, v. 7, p. 182113-182172, 2019.
- [22] Tawalbeh, M., Eardley, A. & Tawalbeh, L. **Studying the energy consumption in mobile devices.** *Procedia Computer Science*, v. 94, p. 183-189, 2016.
- [23] Wang, Z., Maruyama, K. & Narita, F. **A novel manufacturing method and structural design of functionally graded piezoelectric composites for energy-harvesting.** *Materials & Design*, v. 214, p. 110371-110380, 2022.
- [24] Jaffe, B., Roth, R. S. & Marzullo, S. **Piezoelectric properties of lead zirconatelead titanate solid-solution ceramics.** *Journal of Applied Physics*, v. 25, p. 809-810, 1954.
- [25] Andreas, Y. **A 3×1 integrated pyroelectric sensor based on PVDF/TrFE copolymer.** *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 52, p. 103-109, 1996.
- [26] Heywang, W. *et al.* **Piezoelectricity evolution and future of a technology.** Springer Series in materials science, 2008.
- [27] Naqvi, A. *et al.* **Energy harvesting from fluid flow using piezoelectric materials: a review.** *Energies*, v. 15, p. 7424-7559, 2022.
- [28] Tong, C. **Emerging materials for energy harvesting.** in *Introduction to materials for advanced Energy Systems*. Springer, p. 719-917, 2019.
- [29] Mohamed, K. *et al.* **An experimental validation of a new shape optimization technique for piezoelectric harvesting cantilever beams.** *Alexandria Engineering Journal*, v. 60, p. 1751-1766, 2021.
- [30] Suslick, G. *et al.* **Application of Ultrasound to Materials Chemistry.** *Annu. Rev. Mater. Sci.*, p. 295-326, 1999.
- [31] Zuo, J. *et al.* **Energy harvesting solutions for railway transportation: A comprehensive review.** *Renewable Energy*, v. 202, p. 56-87, 2023.
- [32] Yonghui, L. *et al.* **Biomimetic functional material-based sensors for food safety analysis: A review.** *Food Chemistry*, v. 30, p. 134974, 2023.

- [33] Jaffe, B., Roth, R. S. & Marzullo, S. **Piezoelectric properties of lead zirconatelead titanate solid-solution ceramics.** *Journal of Applied Physics*, v. 25, p. 809-810, 1954.
- [34] Andreas, Y. **A 3×1 integrated pyroelectric sensor based on PVDF/TrFE copolymer.** *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 52, p. 103-109, 1996.
- [35] Heywang, W., Lubitz, K., & Wersing, W. **Piezoelectricity evolution and future of a technology.** Springer Series in materials science, 2008.
- [36] Naqvi, A. *et al.* **Energy harvesting from fluid flow using piezoelectric materials: a review.** *Energies*, v. 15, p. 7424-7559, 2022.
- [37] Tong, C. **Emerging materials for energy harvesting.** in Introduction to materials for advanced Energy Systems. *Springer*, 719-917,2019.
- [38] Mohamed, K., Elgamal, H. & Kouritem, S. A. **An expermental validation of a new shape optimization technique for piezoelectric harvesting cantilever beams.** *Alexandria Enginnering Journal*, v. 60, p. 1751-1766, 2021.
- [39] Ahmed, A. *et al.* **Ultra-sensitive all organic PVDF-TrFE E-spun nanofiber with Enhanced  $\beta$ -phase for piezoelectric response.** *Journal of Materials Science: Materials in EElectronics*, v. 33, p. 3965-3981, 2022.
- [40] Curie, J. & Curie, P. **Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémiedres à faces inclinées.** *Bulletin de la Société Minéralogique de France*, v. 3, p. 90-93, 1880.
- [41] Ikeda, T. **Fundamentals of piezoelectricity.** *New York: Oxford*. 1996.
- [42] Richard, J. D. T. **Understanding solids.** *Second Edition, Wiley & Sons*, 2013.
- [43] Parque da Ciência. **A piezoeletricidade no cotidiano.** Disponível em: <<http://parquedaciencia.blogspot.com/2013/08/a-piezoeletricidade-no-cotidiano.html>>. Acessado em: 31 de mai. de 2023.
- [44] Tichý, J. *et al.* **Fundamentals of Piezoeletric Sensorics: Mechanical, Dieletric, and Thermodynamical Properties of Piezoeletric Materials.** *New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, 2010.
- [45] Manbachi, A. &Cobbold, R. S. C. **Development and application of piezoeletric materials for ultrasound generation and detection.** *Ultrasound. Canadá*, v. 19, p. 187-190, 2011.
- [46] Mineto, A. T. **Geração de energia através da vibração estrutural de dispositivos piezoelétricos não lineares.** Tese de doutorado apresentada a Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo – USP São Carlos, 2013.
- [47] Godoy, T. C.; Erhart, M. A. & Deu, J. F. **Topological optimization of piezoeletric energy harvesting devices for improved electromechanical efficiency and frequency range.** *Word Congressson Computational Mechanics*, 10 ed., São Paulo, 2012.
- [48] Dos Santos, J. C. **Avaliação do efeito direto de discos piezoelétricos.** Trabalho de Conclusão de Curso, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas da Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Cruz das Almas, 2017.

- [49] Ferreira, S. S. & Silva, D. M. **Materiais piezoelétricos na geração de energia limpa**. CEUMA, Imperatriz, v. 7, 2016.
- [50] Palha, C. A. O. F. **Desempenho de materiais piezoelétricos para aplicações rodoviárias**. Dissertação, Mestrado Integrado em Engenharia Civil, Universidade do Minho, 2022.
- [51] Mayrinck, C.; Da Fonseca, A. F. V. & Schiavon, M. A. **Colloidal perovskite nanocrystals: History, Properties and Applications**. *Química Nova*, v. 43, 2020.
- [52] Jullian, C. **Investigations of polarization switching over broad time and field domains in various ferroelectrics**. *Master Thesis - Compiegne: University of Technology of Compiegne*, 2002.
- [53] Silva, M. C. O. **Propriedades estruturais e microestruturais de eletrocerâmicas baseadas em BaTiO<sub>3</sub>**. Trabalho de Conclusão de Curso, Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.
- [54] Kamba, S. *et al.* **Broad-band dielectric response of 0.5Ba(Ti<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>)O<sub>3</sub>-0.5(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub> piezoceramics: soft and central mode behaviour**. *Phase Transitions*, v. 89, p. 785-793, 2016.
- [55] Suchanicz, J. & Ptak, W. S. **On the phase-transition in Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>**. *Ferroelectrics Letter Sections*, v. 12, p. 71-78, 1990.
- [56] Pan, M.J. & Randall, C. A. **A brief introduction to ceramic capacitors**. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, v. 26, p. 44-50, 2010.
- [57] Yan, X. *et al.* **High-performance lead-free ferroelectric BZT-BCT and its application in energy fields**. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 8, p. 13530-13556, 2020.
- [58] S. L. M. Brito. **Síntese, Caracterização e Modificação Superficial de Nano Partículas de Titanato de Bário Produzidas pelo Método Pechini**. Dissertação - Universidade de São Paulo - USP, 2009.
- [59] Bernardes, J. de C. **Produção de nanopartículas de titanato de bário via método Pechini**. Trabalho de Conclusão de Curso, departamento de física da Universidade Estadual de Maringá, 2013.
- [60] Leonel, L. V. **Síntese e Caracterização de Compósitos Titanato de Bário-Ferrita de Cobalto preparados a partir do Método Sol-Gel**. Tese de doutorado - Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, 2010.
- [61] Chen, Y. **Piezoelectric power transducers and its interfacing circuitry on energy harvesting and structural damping applications**. Thesis, University of Cachan, 2013.
- [62] Chen, Y. **Transdutores de potência piezoelétricos e seus circuitos de interface em aplicações de colheita de energia e amortecimento estrutural**. Tese, Universidade de Cachan, 2013.
- [63] Liang, J. & Liao, W. **Piezoelectric energy harvesting and dissipation on structural damping**. *Journal of intelligent materials systems and structures*, 2008.
- [64] Guyomar, D. & Badel, A. **Toward energy harvesting using active materials and conversion improvement by nonlinear processing**. *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics and frequency control*, v. 52, 2005.

- [65] Badel, A. & Guyomar, D. **Piezoelectric energy harvesting using a synchronized switch technique.** *Journal of intelligent materials systems and structures*, v. 17, 2006.
- [66] Heever, T. & Perold, W. **Comparing three different energy harvesting circuits for a ZnO nanowire based nanogenerator.** *Smart material and structures*, v. 22, p. 105029, 2013.
- [66] Ortiz, J. *et al.* **Energy generation based on piezoelectric transducers.** International conference of renewable energies and power quality, 2013.
- [68] Williams, C. B. & Yates, R. B. **Analysis of a micro-electric generator for microsystems Sensors Actuators.** 1996.
- [69] Funasaka, T. *et al.* **Piezoelectric generator using a LiNbO<sub>3</sub> plate with an inverted domain IEEE Ultrasonics Symp. Piscataway, NJ: IEEE**, v. 1, 1998.
- [70] White, N. M. *et al.* **Design and modeling of a vibration-powered micro-generator Meas. Control**, v. 34, 2021.
- [71] Zelenka, J. **Piezoelectric Resonators and their Applications.** Elsevier, 1986.
- [72] Ramsay, M. J. & Clarrk, W. W. **Piezoelectric energy harvesting for bio MEMS applications Proc. SPIE**, 2001.
- [73] Hagood, N. W. & Von, F. A. **Damping of structural vibrations with piezoelectric materials and passive electrical networks.** *Journal Sound Vib.*, v. 146, 1991.
- [74] Ugural, A. C. **Stresses in Plates and Shells**, New York: McGraw-Hill, 1999.
- [75] Silva, Ronaldo Santos Da. **Síntese e propriedades dielétricas de cerâmicas sinterizadas a laser.** 2006. Universidade de São Paulo, 2006.
- [76] ASTM C20-00. **Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water.** 2015.
- [77] Hirokazu, K. *et al.* **Crystal growth of BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by the floating zone method.** *Journal of Crystal Growth*, v. 384, p. 66–70, 2013.
- [78] Yukikuni, A. *et al.* **Crystal growth and dielectric properties of new ferroelectric barium titanate: BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.** *Journal of Electroceramics*, v. 13, p. 561–565, 2004.
- [79] Jing, F. *et al.* **Comparative study of dielectric properties of the PVDF composites filled with spherical and rod-like BaTiO<sub>3</sub> derived by molten salt synthesis method.** *Journal of Materials Science*, v. 53, p. 7233–7248, 2018.
- [80] Bao-Rang, L. *et al.* **Template-free fabrication of pure single-crystalline BaTiO<sub>3</sub> nano-wires by molten salt synthesis technique.** *Ceramics International*, v. 40, p. 73–80, 2014.
- [81] Wenwen, W. *et al.* **Low-temperature synthesis of BaTiO<sub>3</sub> powders by the sol-gel-hydrothermal method.** *Ceramics International*, v. 39, p. 7127–7134, 2013.
- [82] Mendes, A. M. **Síntese Solvotérmica de BaTiO<sub>3</sub>: Efeito da Pressão na Morfologia e Tamanho de Partícula.** 2019. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2019.

- [83] Xianzhuo, W. *et al.* **Microstructural characterization and dielectric properties of single crystalline BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanowires prepared by molten-salt method.** Applied Sciences, v. 1, p. 1–10, 2019.
- [84] Melo, A. D. **Síntese e caracterização de titanato de sódio dopado com lítio para eletrólitos de estado sólido.** 2019. Universidade Federal do Amazonas, [S. l.], 2019.
- [85] Callister, J. & William, D. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução.** Oitava ed., Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- [86] Saidi, M. *et al.* **Dielectric, ferroelectrics properties and impedance spectroscopy analysis of the [(Na<sub>0.535</sub>K<sub>0.480</sub>)<sub>0.966</sub>Li<sub>0.058</sub>] (Nb<sub>0.90</sub>Ta<sub>0.10</sub>)O<sub>3</sub>-based lead-free ceramics.** Journal of Advanced Dielectrics, v. 5, p. 1–7, 2015.
- [87] Basilio, L. A. L. *et al.* **Fast synthesis of Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> system synthesized by microwave-assisted hydrothermal method: Electrical properties.** Ceramics International, p. 0–1, 2020.
- [88] Aguilera, L. *et al.* **Influence of sonication time on the structure and electrical properties of Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> ceramics: An approach applying the Mott-Schottky model.** Ceramics International, v. 46, p. 8706–8710, 2020.