

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS FLEXÍVEIS DE PVDF/BaTiO₃ PARA
APLICAÇÕES ELETROMECÂNICAS

Eliezer Costa Silva

São Carlos - SP
2025

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS FLEXÍVEIS DE PVDF/BaTiO₃ PARA
APLICAÇÕES ELETROMECCÂNICAS**

Eliezer Costa Silva

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais como requisito para obtenção do
título de DOUTOR EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Paula da Luz

Coorientador: Prof. Dr. Yurimiler Leyet Ruiz

Agência Financiadora: CAPES – Processos: 88887.671758/2022-00 e
88887.907206/2023-00.

São Carlos - SP

2025

DEDICATÓRIA

Dedico aos meus pais Elias e Menaide, que sabem que estudar é fundamental para sonhar com um futuro melhor, por isso, sempre me incentivaram e nunca mediram esforços para hoje terem um filho Doutor.

Dedico também, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram de alguma forma para a conclusão dessa tese.

VITAE DO CANDIDATO

Master of Business Administration in Lean Management & 4.0 Industry – ITEAM (2023), Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais – UFAM (2021), Bacharel em Engenharia de Materiais – UFAM (2021).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Eliezer Costa Silva, realizada em 31/10/2025.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Ana Paula da Luz (UFSCar)

Prof. Dr. Edson Roberto Leite (UFSCar)

Prof. Dr. Michel Venet Zambrano (UFSCar)

Prof. Dr. Jeferson Almeida Dias (UNICAMP)

Prof. Dr. Ramón Raudel Peña Garcia (UFRPE)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente e sempre a Deus, por ter me concedido o sopro da vida e por ser o meu sustento durante toda essa jornada de estudos, e esses longos e saudosos anos longe de casa e dos que mais amo nesse mundo, minha família.

Ao final de mais essa jornada acadêmica, agradeço enormemente ao carinho, amor e apoio da minha família: meu pais, Elias e Menaide, meus irmãos Eliézio, Eloyza e Elizângela, minha namorada Carla, minha tia Iolanda e ao tio Toinho, as primas Thaís e Thaína e aos demais tios, tias, primos e primas que sempre demonstraram apoio e votos de sucesso.

Agradecer a Profa. Dra. Içamira Costa, que, com seu profissionalismo e amizade, me despertou o anseio pelo mundo científico, resultando na finalização dessa tese de doutorado. Agradeço também ao Prof. Dr. Edson Leite, por ter aceitado ser meu orientador no início do doutorado. Também agradeço a confiança que o Prof. Dr. Márcio Morelli depositou quando aceitou orientar a distância esse projeto de pesquisa.

E seguindo a cronologia dos eventos, gostaria de agradecer enormemente a confiança, paciência, ajuda e suporte da Profa. Dra. Ana Paula da Luz durante o desenvolvimento e conclusão desse trabalho acadêmico, o aceite do convite para continuar a orientar esse trabalho foi de suma importância. Do mesmo modo, agradeço a todo apoio, orientação, troca de ideais e direcionando que o Prof. Dr. Yurimiler Leyet proporcionou ao aceitar o convite para ser coorientador nessa empreitada.

Muitas pessoas ajudaram direta e indiretamente no desenvolvimento dessa tese. Mediante a isso, gostaria de deixar registrado meu reconhecimento e profundo agradecimento à equipe do Laboratório de Processamento de Materiais – LPMat/UFAM: Juliana, Ariel, Rodrigo, Salomão, Lianet, Xavier, Ana, Wanderson, Letícia, Jardson, Yan, Sávio, Victória e Luã. A colaboração de vocês foi essencial para celeridade e andamento desse projeto.

Agradeço a Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPPGCEM/UFSCar.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsas de estudos, processos nº 88887.671758/2022-00 e 88887.907206/2023-00.

RESUMO

O uso de fontes renováveis de energia contribui para a redução das emissões de gases de efeito estufa, mitigando os impactos das mudanças climáticas. Nesse contexto, compósitos flexíveis à base de poli(fluoreto de vinilideno)/titanato de bário (PVDF/BaTiO₃) têm se destacado em aplicações eletromecânicas, como sensores e atuadores, por aliarem flexibilidade às propriedades dielétricas e piezoelétricas. A eficiência desses compósitos depende diretamente das características estruturais, morfológicas e dielétricas das partículas de BaTiO₃ utilizadas como carga funcional. Este trabalho investigou a síntese de BaTiO₃ por reação em estado sólido com ativação sonoquímica, avaliando diferentes combinações de precursores de bário e titânio de baixo custo, livres de chumbo e com menor impacto ambiental. As combinações envolveram BaCO₃, Ba(NO₃)₂ e C₄H₆BaO₄, associados a C₁₂H₂₈O₄Ti e TiO₂ e variação do pH como parâmetro de síntese adicional. Os resultados indicaram que a combinação entre C₄H₆BaO₄ (acetato de bário) e TiO₂ (dióxido de titânio) favoreceu a formação da fase tetragonal desejada. A ativação sonoquímica promoveu maior reatividade entre os precursores, permitindo reduzir o tempo e a temperatura de síntese para cerca de 900 °C. A variação do pH entre 2 e 12 evidenciou influência significativa na formação da fase tetragonal, sendo o pH 6 a condição ideal, resultando em pós com 92,92% de fase tetragonal, alta pureza e constante dielétrica aproximada de 1200. Esse material foi utilizado na formulação de compósitos flexíveis PVDF/BaTiO₃ com diferentes teores de carga (2,5%, 5%, 7,5% e 10% em peso). Os compósitos apresentaram incremento na fase β do PVDF, na cristalinidade e nas propriedades dielétricas. O teor de 2,5% de BaTiO₃ promoveu aumento de 9% na resistência à tração, enquanto a carga de 10% elevou a constante dielétrica em cerca de 36%. Os resultados demonstram que o controle da composição e das condições de síntese é essencial para o desenvolvimento de compósitos escaláveis, livres de chumbo e com potencial para aplicações eletromecânicas.

Palavras-chave: Titanato de Bário; Poli(fluoreto de vinilideno); Compósitos Flexíveis; Ativação Sonoquímica; Dispositivos Eletromecânicos; Sustentabilidade.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF FLEXIBLE PVDF/BaTiO₃ COMPOSITES FOR ELECTROMECHANICAL APPLICATIONS

The use of renewable energy sources contributes to reducing greenhouse gas emissions and mitigating the impacts of climate change. In this context, flexible composites based on poly(vinylidene fluoride)/barium titanate (PVDF/BaTiO₃) have gained prominence in electromechanical applications, such as sensors and actuators, due to their combination of flexibility with favorable dielectric and piezoelectric properties. The efficiency of these composites depends directly on the structural, morphological, and dielectric characteristics of the BaTiO₃ particles used as functional fillers. This work investigated the solid-state synthesis of BaTiO₃ with sonochemical activation, evaluating different combinations of low-cost, lead-free, and environmentally friendly barium and titanium precursors. The combinations included BaCO₃, Ba(NO₃)₂, C₄H₆BaO₄, paired with C₁₂H₂₈O₄Ti or TiO₂, with pH used as an additional synthesis parameter. The results indicated that the combination of C₄H₆BaO₄ and TiO₂ favored the formation of the desired tetragonal phase. Sonochemical activation enhanced precursor reactivity, allowing a reduction in synthesis time and temperature to approximately 900°C. A pH variation between 2 and 12 significantly influenced the formation of the tetragonal phase, with pH 6 yielding optimal results, producing powders with 92.92% tetragonal phase, high purity, and a dielectric constant of approximately 1200. This material was used to fabricate flexible PVDF/BaTiO₃ composites with different filler contents (2.5%, 5%, 7.5%, and 10% by weight). The composites showed increased β -phase content in PVDF, enhanced crystallinity, and dielectric properties. A 2.5 wt.% BaTiO₃ amount increased tensile strength by 9%, while 10 wt.% raised the dielectric constant by approximately 36%. These findings highlight the importance of precise control over composition and synthesis parameters for developing scalable, lead-free composites with potential for electromechanical applications.

Keywords: Barium titanate; Poly(vinylidene fluoride); Flexible Composites; Sonochemical Activation; Electromechanical Devices; Sustainability.

PUBLICAÇÕES

1. Silva, E. C. *et al.* **Sonochemical activation for BaTiO₃ synthesis: A rapid and efficient route to the tetragonal phase.** *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 22, e70054, 2025. DOI: 10.1111/ijac.70054

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO.....	iv
ABSTRACT	v
PUBLICAÇÕES.....	vi
SUMÁRIO.....	vii
ÍNDICE DE TABELAS	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	x
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xiv
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	4
2.1 Objetivo Geral	4
2.2 Objetivos Específicos	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Materiais funcionais.....	5
3.2 Acoplamento eletromecânico - piezoeletricidade	8
3.3 Cerâmicas piezoelétricas - Titanato de Bário ($BaTiO_3$).....	11
3.4 Método sonoquímico.....	18
3.5 Polímeros piezoelétricos - Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF).....	22
3.6 Compósitos com aplicações eletromecânica.....	25
4 MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1 Síntese de pós de $BaTiO_3$ por reação em estado sólido com ativação sonoquímica utilizando diferentes precursores	29
4.2 Síntese facilitada de pós de $BaTiO_3$ por reação em estado sólido com ativação sonoquímica e variação do pH.....	33

4.3 Síntese dos compósitos flexíveis PVDF/BaTiO ₃ pelo método de evaporação de solvente	33
4.4 Caracterizações pós de BaTiO ₃ e dos compósitos flexíveis PVDF/BaTiO ₃ ..35	
4.4.1. Difractometria de Raios X (DRX)	35
4.4.2 Refinamento pelo Método de Rietveld.....	36
4.4.3 Cálculo do tamanho médio dos cristalitos	36
4.4.4 Análise térmica (TG/DSC).....	37
4.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG).....	37
4.4.6 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	37
4.4.7 Espectroscopia Raman (FT-Raman).....	38
4.4.8 Propiedades físicas	38
4.4.9 Espectroscopia de Impedância Complexa (EIC).....	39
4.4.10 Cálculo porcentagem cristalina dos compósitos.....	39
4.4.11 Ensaio mecânico de tração dos compósitos PVDF/BaTiO ₃	40
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1 Síntese de pós de BaTiO ₃ por reação em estado sólido com ativação sonoquímica utilizando diferentes precursores	41
5.2 Síntese facilitada de pós de BaTiO ₃ por reação em estado sólido com ativação sonoquímica e variação do pH.....	47
5.3 Síntese dos compósitos flexíveis PVDF/BaTiO ₃ pelo método de evaporação de solvente	70
6 CONCLUSÕES.....	82
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	84

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 - Precursores utilizados na obtenção dos pós de titanato de bário	29
Tabela 4.2 - Precursores utilizados na obtenção dos pós de titanato de bário a partir da variação do pH do meio reacional.....	33
Tabela 4.3 - Precursores utilizados na síntese dos compósitos PVDF/BaTiO ₃	34
Tabela 5.1 - Porcentagem de fase e ajuste qui-quadrado do refinamento de Rietveld das amostras S2 e S4	43
Tabela 5.2 - Parâmetros de rede, volume da célula unitária e índices de qualidade, obtidos após refinamento pelo método Rietveld das amostras S2 e S4	45
Tabela 5.3 - Parâmetros de rede, volume da célula unitária e índices de qualidade, obtidos após refinamento pelo método Rietveld	54
Tabela 5.4 - Tamanho médio dos cristalitos de BaTiO ₃ em função do pH do meio reacional.....	55
Tabela 5.5 - Diâmetros e espessuras das pastilhas de BaTiO ₃ sinterizadas a 1250 °C por 4 horas	63
Tabela 5.6 - Comparação grau de cristalinidade dos compósitos PVDF/BaTiO ₃ formulados.....	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 - Acoplamento entre os domínios elétrico, mecânico e térmico	7
Figura 3.2 - Ilustração de um cristal com centro de inversão	8
Figura 3.3 - Representação do deslocamento dos íons de forma assimétrica ...	9
Figura 3.4 - Classificação das combinações dos retículos de Bravais com os grupos pontuais	10
Figura 3.5 - Material dielétrico (a) sem e (b) com campo elétrico aplicado	11
Figura 3.6 - (a) Célula unitária da estrutura perovskita ideal, (b) coordenação do átomo do sítio A e (c) coordenação dos átomos do sítio B com octaedros com cantos compartilhados	12
Figura 3.7 - Célula unitária perovskita (a) não-centrossimétrica e (b) centrossimétrica	13
Figura 3.8 - Polimorfismo e constante dielétrica do BaTiO ₃ <i>versus</i> temperatura	14
Figura 3.9 - (a) Energia livre vs. polarização no titanato de bário cúbico 'C' e tetragonal 'T' e (b) ciclo de histerese de campo elétrico de polarização deste material	15
Figura 3.10 – Ilustração método sonoquímico.....	20
Figura 3.11 - (a) Conformações das cadeias moleculares e (b) células unitárias e momentos dipolos das fases α , β , δ e γ do PVDF	23
Figura 3.12 - Ilustração das etapas que constituem o método de evaporação de solvente	25
Figura 3.13 - Ilustração operacional de sistemas conversores piezoelétricos..	26
Figura 4.1 - Esquema ilustrativo das sínteses efetuadas a partir do uso do isopropóxido de titânio como fonte de íons Ti ⁴⁺	31
Figura 4.2 - R Esquema ilustrativo das sínteses efetuadas a partir do uso do dióxido de titânio como fonte de íons Ti ⁴⁺	32
Figura 4.3 - Esquema ilustrativo do processo de síntese dos compósitos flexíveis, produzidos pelo método de evaporação de solvente	34
Figura 4.4 - Fluxograma do resumo das etapas realizadas	35

Figura 4.5 - Análises dos difratogramas e dados utilizados nos cálculos teor cristalino dos compósitos PVDF/BaTiO ₃	40
Figura 5.1 - Difratogramas dos pós de BTO obtidos por reação em estado sólido com ativação sonoquímica.	42
Figura 5.2 - Refinamento pelo método Rietveld das amostras S2 e S4	43
Figura 5.3 - Micrografias do pó de BaTiO ₃ resultante da síntese utilizando os precursores acetato de bário e dióxido de titânio	46
Figura 5.4 - Análises termogravimétricas (TG/DSC) do pó de BaTiO ₃ resultante da síntese que empregou os precursores acetato de bário e dióxido de titânio.	48
Figura 5.5 - Difratogramas dos pós de BaTiO ₃ obtidos por reação em estado sólido com ativação sonoquímica e variação de pH do meio reacional entre 2 e 12	50
Figura 5.6 - (a) Difratogramas dos pós de BaTiO ₃ obtidos com variação do pH entre 5 e 12 e (b) desdobramento do pico identificado em torno de 45°	51
Figura 5.7 - Refinamento pelo método Rietveld dos dados de DRX dos pós de BaTiO ₃ obtidos com variação do pH do meio reacional: a) pH 5, b) pH 6, c) pH 7, d) pH 8, e) pH 9, f) pH 10, g) pH 11 e h) pH 12.....	53
Figura 5.8 - Taxa de conversão das fases tetragonal de BaTiO ₃ e monoclinica BaTi ₂ O ₅ após síntese com variação do pH do meio reacional entre 5 e 12	54
Figura 5.9 - Ilustração esquemática do modelo proposto para explicar o efeito do pH do meio reacional na obtenção dos pós de BaTiO ₃	56
Figura 5.10 - Espectros vibracionais Raman das amostras sintetizadas na faixa de pH entre 5 e 12.....	57
Figura 5.11 - Ajustes dos espectros Raman das amostras de BaTiO ₃ sintetizadas com variação de pH entre 5 e 10 e calculados a partir das funções de Lorentz	59
Figura 5.12 - Resumo gráfico após ajustes dos espectros Raman calculados a partir das funções de Lorentz.....	60
Figura 5.13 - Espectros FTIR das amostras de BaTiO ₃ sintetizadas entre a faixa de pH 5 e 10.....	61

Figura 5.14 - Micrografias dos pós de BaTiO ₃ obtidos por reação em estado sólido ativada sonoquimicamente em meio reacional com variação de pH entre 5 e 10	62
Figura 5.15 - Pastilhas de BaTiO ₃ obtidas pré-sinterização convencional	63
Figura 5.16 - Porosidade aparente e absorção de água das pastilhas de BaTiO ₃ sinterizadas a 1250 °C por 4 horas	64
Figura 5.17 - Densidade relativa calculada das pastilhas sinterizadas	64
Figura 5.18 - Micrografias das pastilhas sinterizadas de BaTiO ₃ com variação do pH do meio reacional entre 5 e 10	66
Figura 5.19 - Espectros EDS das pastilhas sinterizadas de BaTiO ₃ com variação do pH entre 5 e 10.....	68
Figura 5.20 - Espectros da constante dielétrica (k) e tangente de perda (δ) das pastilhas de BaTiO ₃ medidos em função da temperatura	69
Figura 5.21 - Imagens do filme 100% PVDF e dos compósitos PVDF/BaTiO ₃	71
Figura 5.22 - Filmes e compósitos formulados: a-c) 100% PVDF, d-f) PVDF + 2,5% de BTO, g-i) PVDF + 7,5% de BTO e j-l) PVDF + 10% de BTO.....	72
Figura 5.23 - Resultados das análises de EDS dos compósitos formulados: a) filme 100% PVDF, e compósitos b,c) PVDF + 2,5% de BTO, d,e) PVDF + 7,5% de BTO e f,g) PVDF + 10% de BTO.....	73
Figura 5.24 - Difractogramas do filme 100% PVDF e dos compósitos PVDF/BaTiO ₃	74
Figura 5.25 - Grau de cristalinidade do filme 100% PVDF e dos compósitos PVDF/BaTiO ₃	75
Figura 5.26 - Espectros FTIR do filme 100% PVDF e dos compósitos PVDF/BaTiO ₃	76
Figura 5.27 - Resultado da análise de nucleação da fase β-PVDF calculada quantitativamente a partir dos espectros de FTIR.....	77
Figura 5.28 - E Espectros Raman do filme 100% PVDF e dos compósitos PVDF/BaTiO ₃	78
Figura 5.29 - Corpos de provas normatizados do filme 100% PVDF e dos compósitos PVDF/BaTiO ₃	79

Figura 5.30 - Resultados da análise de propriedade mecânica do filme 100% PVDF e dos compósitos PVDF/BaTiO ₃	79
Figura 5.31 - Espectros da constante dielétrica (k) e tangente de perda (δ) dos filmes compósitos preparados com partículas de BaTiO ₃ como carga e PVDF como matriz polimérica.....	80

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ϵ – Permissividade Dielétrica

Θ – Ângulo de difração

° – Graus

°C – Graus Celsius

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

BTO – Titanato de Bário

DMAc – Dimetilacetamida

DMF – Dimetilformamida

DMSO – Dimetilsulfóxido

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

DRX – Difractometria de Raios X

E – Campo Elétrico

E_c – Campo Coercitivo

ER – Eletroreológicos

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

FT-Raman – Espectroscopia Raman por Transformada de Fourier

Hz - *Hertz*

ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database*

IEC – Espectroscopia de Impedância Complexa

IPQDs – Pontos Quânticos de Perovskita Inorgânicas

JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

k – Constante Dielétrica

KNN – Niobato de Sódio e Potássio

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MF – Materiais Funcionais

MR – Magnetoreológicos

mW – Miliwatts

NBT – Titanato de Bismuto de Sódio

nm – Nanômetro

NMP – N-metil Pirrolidona

nW – Nano Watts

ONU – Organização das Nações Unidas

P – Polarização

PDMS – Polidimetilsiloxano

pH – Potencial de Hidrogênio

PI – Ponto Isoelétrico

P_r – Polarização Remanescente

P_s – Polarização de Saturação

PVDF – Poli(fluoreto de vinilideno)

PVDF-HFP – Poli(fluoreto de vinilideno-co-hexafluoropropileno)

PZT – Titanato Zirconato de Chumbo

rGO – Óxido de Grafeno Reduzido

S – Deformação Mecânica

SMA – *Shape Memory Alloys*

T – Tensão Mecânica

T_c – Temperatura de Curie

T_g – Transição Vítrea

TG – Termogravimetria

TrFE – Trifluoro Etileno

u – Compliância Mecânica

UFSCar – Universidade Federal de São Carlos

Y – Módulo de Young

1 INTRODUÇÃO

A Agenda 2030 da Organização das Nações Unidas (ONU) tem como objetivos o desenvolvimento sustentável global, mitigar a pobreza e desigualdade social, resguardar o meio ambiente e o clima e garantir que todas as pessoas possam viver em paz e com prosperidade, tornando o mundo até 2030 melhor para todos os povos e nações [1].

Energia Limpa e Acessível é um dos 17 objetivos da Agenda 2030, porém, com o aumento da população mundial e o desenvolvimento contínuo da economia mundial, a necessidade de energia em vários setores eletrônicos e automotivos está aumentando rapidamente, sendo que mais de 60% da energia consumida no mundo é proveniente de fontes não renováveis (combustíveis fósseis). O consumo desenfreado de energia de fontes não renováveis acarreta efeitos nocivos ao meio ambiente. Essa prática vai na contramão do desenvolvimento sustentável, que visa não esgotar os recursos para o futuro, atendendo à atual geração sem afetar as necessidades futuras [2-8].

Uma opção sustentável para garantir a demanda global por energia, minimizando os danos ao meio ambiente, são as energias renováveis, como por exemplo, energia solar, biomassa, eólica e geotérmica. Cientistas e engenheiros estão desenvolvendo tecnologias avançadas utilizando materiais sintéticos multifuncionais com propriedades intrínsecas que permitam a conversão e colheita de fontes de energia anteriormente negligenciadas.

Atualmente, grande quantidade de energia elétrica utilizada em uma ampla gama de dispositivos é armazenada em baterias. Entretanto, as baterias contribuem significativamente com a geração total de lixo eletrônico. Além disso, as baterias apresentam problemas intrínsecos, como vida útil limitada, tamanho grande, dificuldade de substituição e impacto ambiental considerável, pois os tipos de bateria mais utilizados contêm contaminantes como cádmio, lítio, manganês, chumbo e outros elementos que apresentam alta ecotoxicidade [9-13].

Sistemas eletromecânicos para conversão e colheita de níveis relativamente pequenos de energia útil (nW a mW) a partir de movimento humano, cargas mecânicas, calor residual, vibrações, luz ou fontes químicas é

um tópico de intenso interesse. Essa energia gerada oferece soluções sustentáveis para aplicações autoalimentadas de alto desempenho e baixo consumo de energia, necessárias em vários campos, como eletrônica de baixa potência, dispositivos aeroespaciais, setor automotivo, biomédico ou sistemas de sensores sem fio, diminuindo a necessidade de cabos de energia e baterias, trazendo benefícios ambientais [7, 14-18].

Existem diversos materiais utilizados em aplicações eletromecânicas, dentre eles, os materiais piezoelétricos apresentam propriedades poderosas para aplicações de captação de energia. Esses materiais são utilizados em diferentes aplicações, como dispositivos marítimos [19], veículos aéreos não tripulados [20], transporte ferroviários [21], sensor para segurança alimentar [22], dispositivos eletrônicos vestíveis [16], músculo artificial [23], dentre outros.

Os materiais cerâmicos são os que apresentam as melhores propriedades eletromecânicas. O titanato zirconato de chumbo (PZT) é um material piezocerâmico muito utilizado em aplicações eletromecânicas, porém, a toxicidade e os impactos ambientais do chumbo geram preocupação constante. Por esse motivo, o titanato de bário (BT), material livre de chumbo promissor, exibe menor impacto ambiental e apresenta propriedades piezoelétricas e constante dielétrica exemplar para aplicações eletromecânicas [24-28].

Entretanto, os materiais cerâmicos são frágeis e propensos à quebra, limitando sua aplicação em dispositivos flexíveis. Porém, suas boas propriedades piezoelétricas podem ser aproveitadas no desenvolvimento de compósitos flexíveis pelo uso do fluoropolímero piezoelétrico ou poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), devido à sua alta flexibilidade e excelente estabilidade mecânica, possibilitando redução de peso, custo, complexidade e consumo de energia [7, 8, 29-33].

Existem inúmeros métodos de sínteses para obtenção de materiais com aplicações tecnológicas. Dentre os métodos disponíveis, a síntese de materiais utilizando ativação sonoquímica é uma metodologia simples, que produz materiais com partículas pequenas, livres de contaminação e com menor tempo de síntese, devido efeitos da cavitação acústica (formação, crescimento e colapso violento de microbolhas), constituindo uma importante ferramenta para

a sustentabilidade ambiental. Até a presente data, não foram encontrados na literatura estudos da preparação de BaTiO₃ com ativação sonoquímica utilizando os precursores aqui relatados.

Neste trabalho, foi investigada a síntese do titanato de bário (BaTiO₃) por meio de reação em estado sólido assistida por ativação sonoquímica, utilizando diferentes combinações de precursores contendo íons Ba²⁺ e Ti⁴⁺. O objetivo foi identificar os precursores e as condições reacionais mais eficazes para a obtenção da fase tetragonal majoritária do BaTiO₃, visando aplicações em compósitos eletromecânicos livres de chumbo. A partir da seleção da combinação mais promissora de precursores, procedeu-se à investigação da influência do pH do meio reacional (variando-se este parâmetro entre 2 e 12) sobre as características estruturais, morfológicas e dielétricas dos pós obtidos.

A amostra sintetizada sob a condição de pH que resultou nas melhores propriedades estruturais e funcionais foi então empregada como carga ativa em uma matriz de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), visando à obtenção de compósitos flexíveis sustentáveis por meio da técnica de evaporação de solvente. Foram formulados compósitos contendo diferentes frações mássicas de BaTiO₃ (0%, 2,5%, 5%, 7,5% e 10%), os quais foram avaliados quanto ao teor de fase β do PVDF, grau de cristalinidade, propriedades mecânicas, constante dielétrica e tangente de perdas dielétricas.

Este trabalho apresenta um caminho promissor para o desenvolvimento de compósito flexível de PVDF/BaTiO₃ com desempenho aprimorado, de baixo custo e ecologicamente amigável com potencial aplicações em sistemas eletromecânicos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver compósitos flexíveis à base de PVDF/BaTiO₃ livres de chumbo, com potencial aplicação em sistemas eletromecânicos, por meio da síntese de BaTiO₃ via reação em estado sólido assistida por ativação sonoquímica. O estudo envolve a avaliação de diferentes precursores e da influência do pH do meio reacional, visando à obtenção de partículas com elevada pureza, com predominância de fase tetragonal e propriedades estruturais, dielétricas e mecânicas otimizadas.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Sintetizar pós de BaTiO₃ por reação em estado sólido com ativação sonoquímica, utilizando diferentes combinações de precursores;
- ✓ Avaliar a influência do pH do meio da reação química, na faixa de 2 a 12, sobre as características estruturais, morfológicas e dielétricas dos pós obtidos;
- ✓ A partir da condição de síntese mais eficiente, produzir compósitos flexíveis PVDF/BaTiO₃ com diferentes teores de carga cerâmica, empregando o método de evaporação de solvente;
- ✓ Caracterizar estrutural, mecânica e dielectricamente os compósitos obtidos, correlacionando o teor de BaTiO₃ às propriedades funcionais visando aplicações eletromecânicas.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Materiais Funcionais

O desenvolvimento e o avanço das sociedades estiveram ligados à habilidade do homem em manipular os diferentes materiais disponíveis. As civilizações foram classificadas pela descoberta de novos materiais eficazes - Idade da Pedra, foi caracterizada pela utilização de materiais naturais, como pedra, madeira, couro e ossos [34]. Após isso, veio a Idade do Bronze, considerada o início da metalurgia, onde as civilizações passaram a produzir materiais mais duros e duráveis do que os até então disponíveis [35].

A Era Industrial, que começou no final do século XVIII marcou a revolução na produção e na tecnologia. A habilidade de manipular materiais se expandiu enormemente, com a utilização de ferro e aço na construção de máquinas, ferrovias e fábricas [36]. A Era Moderna, que se estende do século XX até os dias atuais, trouxe inovações tecnológicas sem precedentes. A exploração de materiais sintéticos e compostos, como plásticos e ligas metálicas, revolucionou várias indústrias, desde a eletrônica até a medicina. Além disso, com os avanços nas áreas da ciência e tecnologia foi possível sintetizar os Materiais Avançados (biomateriais, nanomateriais, materiais de nanoengenharia, materiais bioativos e materiais funcionais), promovendo melhoria exponencial em todos os aspectos da sociedade [34-37].

Os biomateriais abriram o caminho para a interação com os órgãos biológicos, da mesma forma que os nanomateriais, para muitas aplicações, são mais eficientes do que suas contrapartes volumosas. Prevê-se que a utilização de Materiais Avançados irá crescer ainda mais na engenharia civil, em aparelhos industriais, instrumentos médicos, sistemas de automação etc. [35-39].

Por outro lado, os Materiais Funcionais (MF) representam uma classe de materiais especialmente projetados, que exibem como característica principal a capacidade de sofrer modificações significativas em algumas de suas propriedades (elétrica, óptica, mecânica, morfológica, térmica etc.) quando submetidos a estímulos externos (campo elétrico ou magnético, tensão, temperatura, pressão, pH, umidade etc.) [36-39].

Devido à grande capacidade de sentir e responder a estímulos externos, os MF também são conhecidos como materiais responsivos. Eles estão na vanguarda do desenvolvimento técnico-científico moderno, desempenhando alto potencial na aplicação de novos sistemas, devido à possibilidade de redução de peso, tamanho, custo, complexidade e consumo de energia [40-42]. Além de gerarem impactos positivos e diretos no crescimento econômico, no meio ambiental e na qualidade de vida das sociedades, com produtos mais eficientes e ecologicamente amigáveis [40-42].

Alguns desses materiais responsivos apresentam deformação mecânica quando aquecidos ou resfriados, tais como as ligas de memória de forma [40]; ou apresentam polarização elétrica quando submetido a uma deformação mecânica, e vice-versa (aplicação de um campo elétrico no material gera uma deformação), os chamados materiais eletromecânicos ou piezoelétricos [40, 41]; ou ainda, materiais eletroreológicos (ER) e magnetoreológicos (MR), que sofrem modificações nas suas propriedades físicas na presença de campos elétricos ou magnéticos [41].

Os MF detêm acoplamento entre domínios físicos. Um domínio físico é a descrição de qualquer quantidade física por um par de variáveis de estado. Em um domínio físico (térmico, magnético, elétrico, mecânico etc.) um par de variáveis de estado é utilizado para definir e descrever o sistema. Por exemplo, o par de variáveis de estados campo elétrico e deslocamento elétrico descrevem o domínio físico elétrico. Já no domínio físico mecânico, o par de variáveis de estado são a tensão e a deformação [42, 43].

O acoplamento ocorre quando uma mudança na variável de estado em um domínio físico promove mudança em uma variável de outro domínio físico. O acoplamento recebe o nome da combinação dos dois domínios físicos associados, por exemplo, o acoplamento eletromecânico ocorre quando a alteração do campo elétrico, causa deformação no material [43].

A Figura 3.1 apresenta esquematicamente retângulos azuis que representam os domínios físicos térmico, mecânico e elétrico. Na parte interna de cada retângulo, são apresentadas variáveis de estados que podem descrever

os domínios. A palavra grifada na diagonal interna do retângulo é a propriedade física que relaciona as duas variáveis de estado.

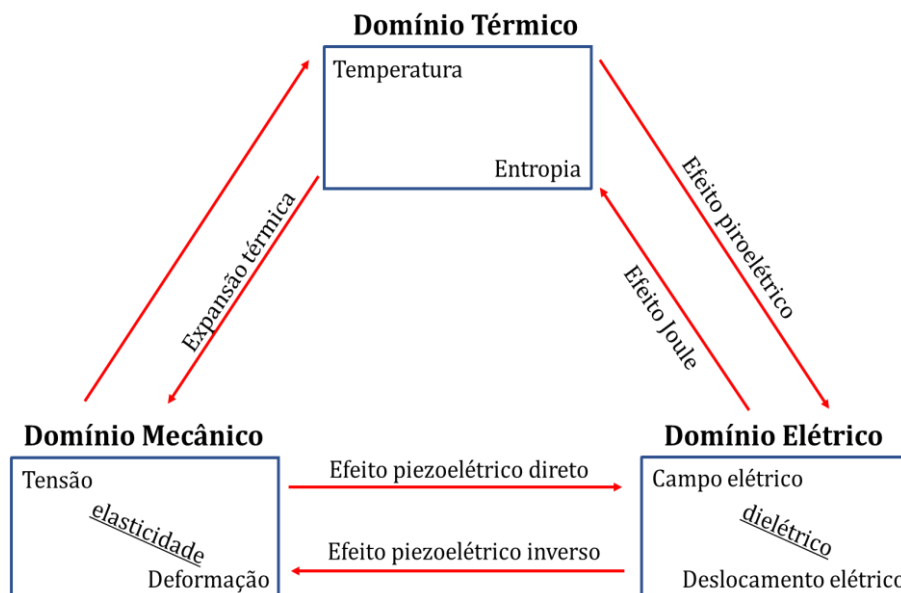


Figura 3.1 – Acoplamento entre os domínios elétrico, mecânico e térmico. Adaptado de [43].

No domínio mecânico, a propriedade elástica é diretamente relacionada às variáveis tensão e deformação, e no domínio elétrico, a propriedade dielétrica relaciona-se com as variáveis campo elétrico e deslocamento elétrico. As setas em vermelho entre os retângulos representam os acoplamentos entre os domínios [40, 41, 43].

Os acoplamentos termoelétrico e eletromecânico apresentam relações recíprocas de acoplamentos, sendo considerados acoplamentos bidirecionais. Já o acoplamento termomecânico é considerado unidirecional, pois apresentam deformação mecânica quando aquecidos, porém, não produzem aumento de temperatura mensurável quando deformados mecanicamente.

Quando as dimensões dos MF são perturbadas por estímulos externos, esses passam a apresentar efeitos quânticos. Devido à versatilidade desses materiais, eles são encontrados em todas as classes: cerâmicos, metálicos, poliméricos e compósitos, tornando-os de suma importância para aplicações em segurança alimentar, materiais supercondutores, sensores sólidos, mídia de armazenamento eletrônico, revestimentos autolimpantes, músculos artificiais e conversão e armazenamento de energia [44-51].

Nesse estudo, serão abordados os materiais funcionais que exibem acoplamento eletromecânico, ou seja, os piezoelétricos.

3.2 Acoplamento eletromecânico - Piezoeletricidade

Quando as grandezas variam com a direção do cristal, as propriedades dos cristais também irão variar, isso porque os arranjos atômicos ou moleculares mudam em direções diferentes. Os arranjos atômicos ou moleculares ditam a simetria dos cristais que, por sua vez, influenciam suas propriedades.

Todos os materiais possuem algum tipo de simetria interna, mesmo que não sejam cristalinos. O fato de os materiais anisotrópicos apresentarem propriedades distintas dependendo da orientação espacial, tornou o estudo das estruturas cristalinas e suas simetrias muito importantes para a ciência.

Na Figura 3.2 é exibido uma ilustração de um cristal simétrico, com centro de inversão. Nesse cristal, o ponto 0 é o centro de inversão.

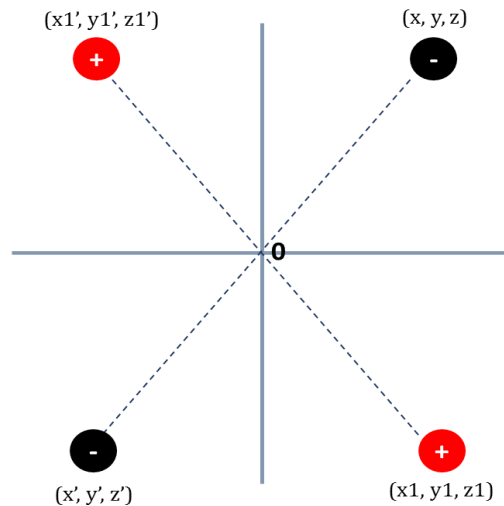


Figura 3.2 – Ilustração de um cristal com centro de inversão.

Nessa representação, as bolas pretas e vermelhas representam átomos com cargas negativas e positivas, respectivamente. Quando os átomos estão equidistantes do centro de inversão, resulta no cancelamento do momento dipolar no cristal, polarização final nula. Mesmo que uma tensão mecânica seja

aplicada ao cristal, não haverá momento de dipolo, pois os deslocamentos dos átomos serão simétricos em relação ao centro de inversão [52].

Diferente dos cristais centrossimétricos, nos cristais não-centrossimétricos (Fig. 3.3), quando uma deformação mecânica externa é aplicada, seus íons se deslocam de forma assimétrica, gerando um momento elétrico no cristal. Porém, outros elementos de simetria são importantes além do centro de inversão, como o eixo e os planos de simetria no estudo da simetria [52].

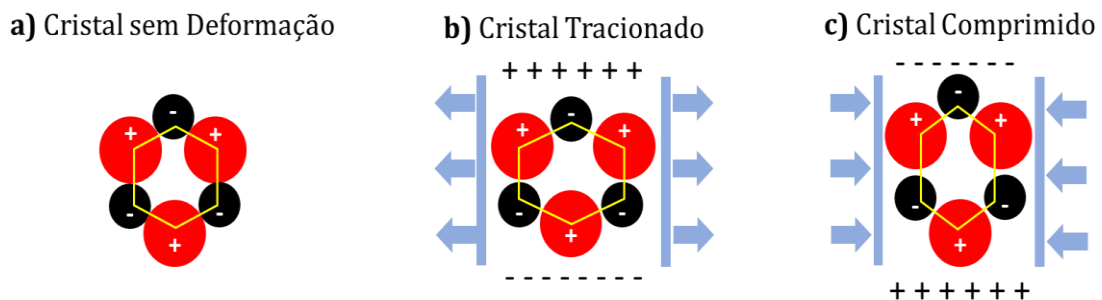


Figura 3.3 – Representação do deslocamento dos íons de forma assimétrica. Adaptado de [52].

Bravais, provou que, considerando a simetria dentro de cada célula unitária, o número de permutações possíveis é limitado a 14 arranjos. Quando as bases (átomo e/ou agrupamento de átomos) são adicionadas aos sítios das redes, o número total de grupos cristalográficos de simetria é igual a 32 [53].

Dos 32 grupos cristalográficos (Fig. 3.4), 11 são centrossimétricos e 21 são não-centrossimétricos. Dos 21 grupos não-centrossimétricos, um possui centro de inversão, perdendo sua natureza não-centrossimétrica, restando 20 grupos pontuais não-centrossimétricos que possuem propriedades assimétricas, e todos são piezoelétricos.

Destes 20 grupos de cristais piezoelétricos, 10 exibem um eixo polar no qual há uma separação líquida entre as cargas, produzindo uma polarização elétrica espontânea mesmo na ausência de um campo elétrico aplicado. Se um material com polarização espontânea apresentar mudança na sua polarização em decorrência da variação de temperatura, esses materiais apresentam o efeito piezoelétrico. Se a polarização for revertida por um campo elétrico aplicado externamente, esses materiais são chamados de ferroelétricos [54-56].

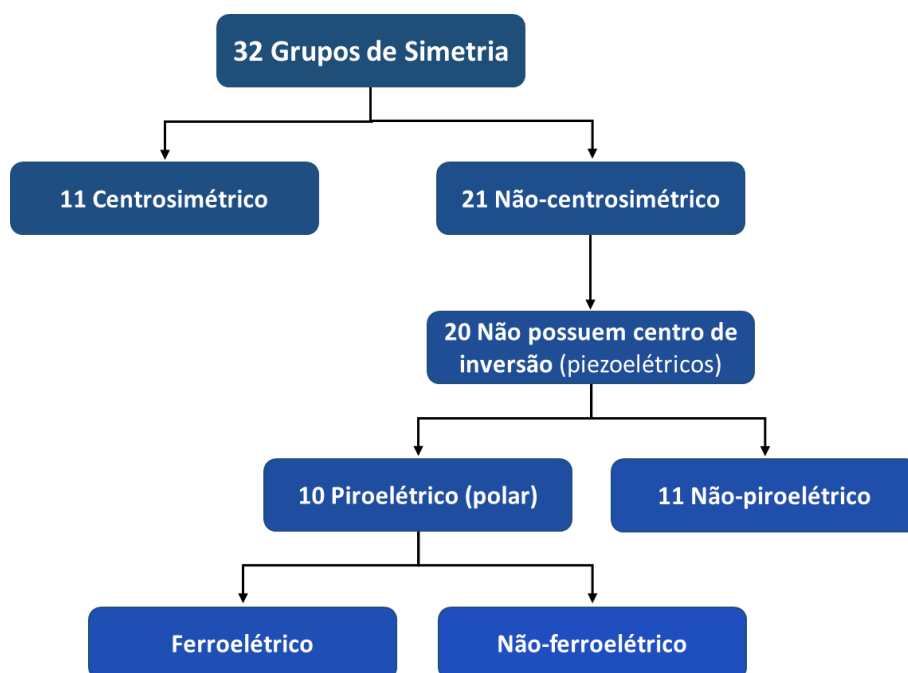


Figura 3.4 – Classificação das combinações dos retículos de Bravais com os grupos pontuais.

Como abordado, as propriedades piezoelétrica, piroelétrica e ferroelétrica estão ligadas a simetria das estruturas cristalinas. Os primeiros registros do surgimento do efeito piroelétrico foram no início do século XVIII [57, 58].

Os irmãos Pierre Curie e Jacques Curie compreenderam os mecanismos do acoplamento eletromecânico ao observarem que certos cristais, como quartzo e a turmalina, geravam eletricidade quando submetidos a pressão mecânica. Essa descoberta, que envolve a conversão de energia mecânica em energia elétrica, ficou conhecida como efeito piezoelétrico direto [57, 58].

Normalmente, os materiais piezoelétricos são eletricamente neutros, devido ao balanceamento perfeito das cargas existentes, cancelando os momentos de dipolo elétrico existentes na estrutura do material. No entanto, ao tracionar ou comprimir um material piezoelétrico, seu equilíbrio elétrico é perturbado, resultando em cargas positivas e negativas nas faces do mesmo.

Estes materiais são classificados como dielétricos, onde as cargas elétricas não fluem através do sólido, mas apenas se deslocam ligeiramente de suas posições médias de equilíbrio, causando polarização. Os materiais dielétricos são caracterizados por sua permissividade dielétrica, que descreve a

facilidade ou extensão com que um material se polariza mediante a um campo elétrico externo [59, 60].

As cerâmicas policristalinas dielétricas, por sua vez, são formadas por domínios ou regiões, dentro de cada grão, os quais têm orientação comum dada pelos dipolos espontâneos (Fig. 3.5).

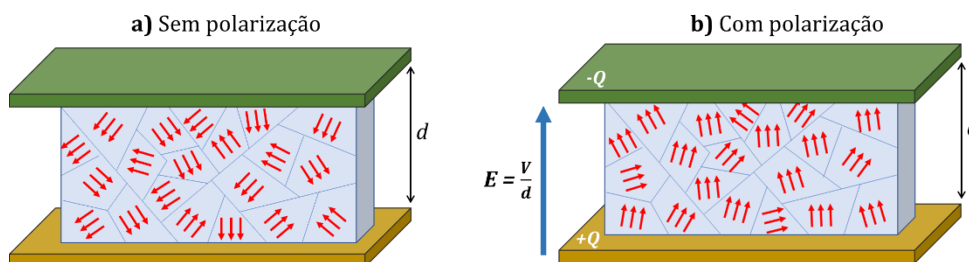


Figura 3.5 – Material dielétrico (a) sem e (b) com campo elétrico aplicado. Adaptado de [61].

Nas condições naturais, os materiais dielétricos policristalinos são eletricamente neutros, não apresentando polarização líquida, devido ao cancelamento dos dipolos (Fig. 3.5a). Para apresentar piezoelectricidade, uma força externa deve ser aplicada ao material, ocasionando mudança no eixo polar dos domínios nas direções permitidas pela simetria, resultando em momento dipolar líquido (Fig. 3.5.b), análoga a um monocristal, desde que os valores do campo elétrico ou da tensão sejam maiores do que os necessários para inverter o eixo polar [60-64].

3.3 Cerâmicas Piezoelétricas - Titanato de Bário (BaTiO_3)

Apesar de seu potencial, o acoplamento eletromecânico proporcionado pelos materiais piezoelétricos teve utilização limitada no século XIX, uma vez que os sinais elétricos gerados pela deformação mecânica eram de baixa intensidade. O interesse por esses materiais aumentou significativamente no início do século XX, especialmente durante a Primeira Guerra Mundial. Um exemplo marcante foi o desenvolvimento, por Langevin, de um dispositivo que utilizava cristais piezoelétricos para emitir sinais mecânicos e medir sua resposta elétrica, possibilitando a detecção de submarinos [4, 65].

Nas últimas décadas, o avanço das tecnologias modernas tem impulsionado o uso de materiais piezoelétricos em diversas áreas, devido a vantagens como: alta densidade de força por volume em atuadores, alta estabilidade química e ambiental e capacidade de operação em altas temperaturas e frequências [66].

Atualmente, esses materiais estão presentes em uma ampla gama de aplicações: sonar de imagens [67], sensores de *airbag* em automóveis [68], injetores de combustível em motores a diesel [69], transdutores de ultrassom [70] e nanoposicionadores para microscópios de varredura [71].

A utilização de materiais piezoelétricos baseados em compostos ferroelétricos é favorecida por alta resposta piezoelétrica; facilidade de produção em escala industrial; versatilidade na modulação da forma e propriedades físicas; possibilidade de controlar a estrutura de grãos e a interação entre fases ferroelétricas e não ferroelétricas [25].

Entre estes materiais, destacam-se as cerâmicas ferroelétricas com estrutura perovskita do tipo ABX_3 , as quais são bastante estudadas por exibirem propriedades dielétricas, piezoelétricas, ferroelétricas e eletro-ópticas de interesse tecnológico.

Na estrutura perovskita (Fig. 3.6), os sítios A e B são ocupados por cátions de tamanhos significativamente distintos.

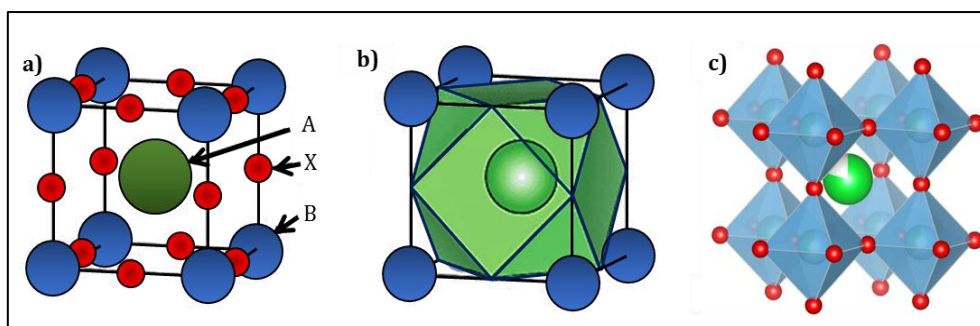


Figura 3.6 – (a) Célula unitária da estrutura perovskita ideal, (b) coordenação do átomo do sítio A e (c) coordenação dos átomos do sítio B com octaedros com cantos compartilhados.

A estrutura possui rede de octaedros de oxigênio encadeados, com o cátion 'B' preenchendo os orifícios octaédricos e o cátion 'A' preenchendo os orifícios dodecaédricos.

Os átomos da estrutura perovskita possuem simetrias que permitem que a célula unitária se deforme facilmente, quando aquecidos ou resfriados, promovendo transformações polimórficas deslocativas ou reconstitutivas.

As transformações reconstitutivas envolvem a quebra e o rearranjo de ligações, como no caso do silício - transformação da fase α para a fase β . Já as transformações deslocativas não envolvem a quebra de ligações, ocorrendo apenas o deslocamento de planos atômicos.

Os materiais perovskíticos ferroelétricos apresentam transformações deslocativas, de uma rede não polar centrossimétrica (Fig. 3.7a) para uma rede polar não centrossimétrica (Fig. 3.7b) na temperatura de Curie (T_c), dando origem as fases romboédrica, ortorrômbica, tetragonal ou monoclínica [66, 72].

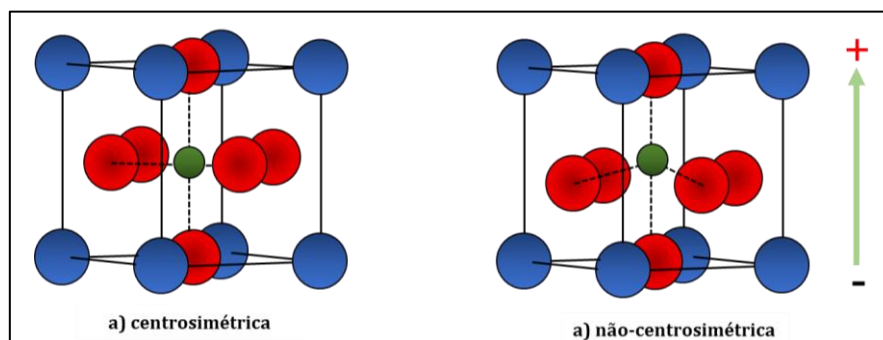


Figura 3.7 – Célula unitária perovskita (a) não-centrossimétrica e (b) centrossimétrica.

Entre os materiais cerâmicos perovskita, o titanato de zirconato de chumbo (PZT), é um dos materiais piezoelétricos mais utilizados e explorado, considerado um marco histórico, com alto desempenho e versatilidade por meio de dopagem e variação composicional, atingindo valores de coeficiente piezoelétrico de ≈ 750 pC/N [26-28].

Porém, o PZT contém mais de 60% em peso de chumbo (Pb), metal pesado que gera risco durante processamento, contamina o meio ambiente e limita suas aplicações. Além disso, nos últimos anos, restrições rígidas foram impostas a vários segmentos industriais ao uso do Pb [24].

O PZT vem sendo gradualmente substituído por sistemas livre de chumbo, como o niobato de sódio e potássio (KNN), ferrita de bismuto (BF), titanato de bismuto de sódio (NBT) e o titanato de bário (BaTiO_3 - BT).

O BaTiO_3 apresenta propriedades piezoelétricas e térmicas, alta constante dielétrica relativa ($\epsilon_r \sim 1700$), baixa perda dielétrica ($\tan \delta \sim 0,5\%$), tendo atraído a atenção em aplicações eletromecânicas. O BaTiO_3 é insolúvel em água e bases, mas solúvel em alguns ácidos. Seu *bandgap* é de 3,2 eV em condições naturais de temperatura e pressão [73].

A célula unitária do BaTiO_3 pode ser descrita por íon Ti^{4+} no centro da célula unitária, íons Ba^{2+} nos vértices, e íons O^{2-} nas faces centrada da célula unitária. O BaTiO_3 apresenta duas fases polimórficas não-ferroelétricas, a estrutura hexagonal e a estrutura cúbica. Em contrapartida, o BaTiO_3 apresenta propriedade ferroelétrica em três fases polimórficas, as fases tetragonal, ortorrômbica e romboédrica [25, 26].

As mudanças cristalográficas que ocorrem no BaTiO_3 em função da temperatura e as variações na constante dielétrica resultante são mostradas na Figura 3.8.

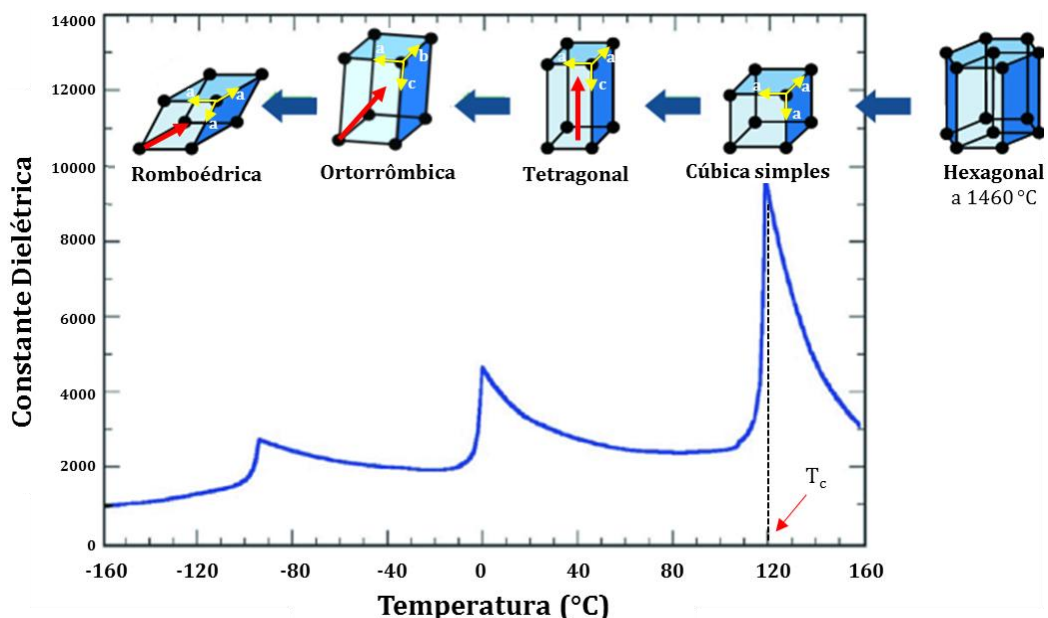


Figura 3.8 – Polimorfismo e constante dielétrica do BaTiO_3 versus temperatura. Adaptado [26, 27].

Na estrutura perovskita, o íon Ti^{4+} possui coordenação de 6 íons de oxigênio enquanto Ba^{2+} possui coordenação de 12 íons de oxigênio. Acima da temperatura de Curie (T_c), o BaTiO_3 é paraelétrico e possui estrutura cúbica, sendo que o octaedro TiO_6 apresenta centro de simetria, onde os momentos dipolares se cancelam, eliminando o momento dipolar.

Abaixo de T_c , a estrutura é levemente deformada, e o íon Ti^{4+} do octaedro TiO_6 move-se para fora do centro de simetria, os íons Ba^{2+} nos vértices se movem levemente para cima, e a estrutura torna-se tetragonal com os centros das cargas positiva e negativa não coincidindo entre si, gerando um dipolo líquido diferente de zero.

A transição de fase do BaTiO_3 em T_c muda significativamente suas propriedades. Essa transição é acompanhada por forte amolecimento dielétrico na fase ferroelétrica, conforme indicado por três máximos distintos na constante dielétrica [25-27].

A polarização ' P ' pode ser alternada entre duas orientações energeticamente equivalentes por meio de um campo elétrico orientado antiparalelo à polarização (Fig. 3.9).

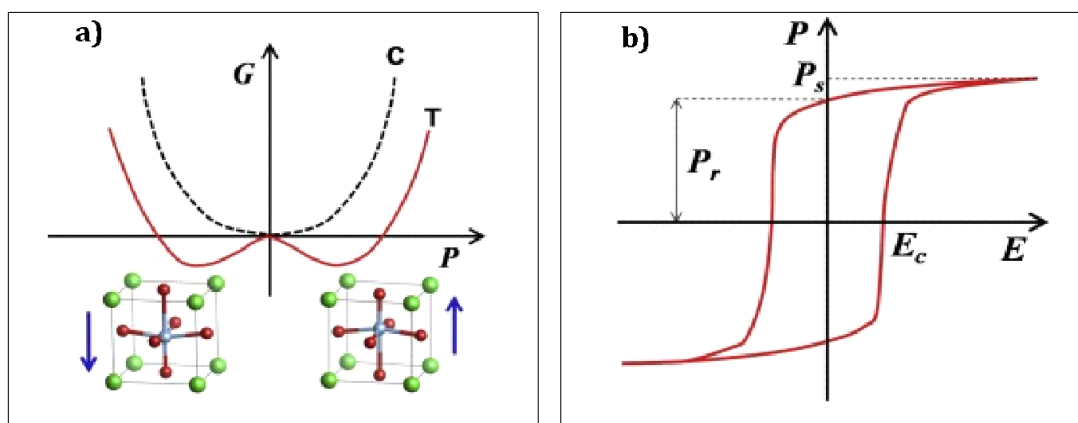


Figura 3.9 – (a) Energia livre vs. polarização no titanato de bário cúbico 'C' e tetragonal 'T' e (b) ciclo de histerese de campo elétrico de polarização deste material [74].

As duas orientações observadas correspondem aos mínimos do perfil de energia livre, ou seja, deslocamento do íon Ti^{4+} para cima ou para baixo do centro da célula unitária (Fig. 3.9a). A mudança de polarização é um processo histórico, e ao se graficar a polarização (P) em função do campo elétrico (E), obtêm-se o

loop de histerese ferroelétrica (Fig. 3.9b). Neste gráfico, a curva de polarização remanescente (P_r) refere-se ao valor de P quando E é zero, o campo coercitivo (E_c) é o valor de E quando P é nulo, e a polarização máxima é denominada de polarização de saturação (P_s).

O uso mais tradicional do BaTiO₃ (BT) ocorre em dispositivos de ultrassom, nos quais cristais piezoelétricos convertem deformações mecânicas em corrente elétrica. No entanto, esse material também é aplicado em capacitores cerâmicos multicamadas [75], atuadores eletromecânicos [76], filmes finos de alta permissividade dielétrica [77], filtros dielétricos [78], armazenamento de dados [79], piezocatalisadores [80], capacitores para armazenamento de energia [81], aplicações anticancerígenas [82], colheita de energias ambiental [83] e em dispositivos biomédicos [84].

Várias estratégias têm sido exploradas para aprimorar suas propriedades dielétricas, piezoelétricas e estabilidade térmica, como: engenharia microestrutural (ajuste do tamanho do grão, crescimento de monocristais e texturização), desenvolvimento de filmes finos, heteroestruturas e materiais core-shell; além de modificações químicas com dopantes e aditivos [27, 28, 74, 85].

O BaTiO₃ pode ser sintetizado por rotas convencionais, como sol gel [86], método Pechini [87], precipitação [88], co-precipitação [82, 89], hidrotermal [90], reação em estado sólido [91], dentre outras. Porém, dessas rotas frequentemente exigem precursores caros, apresentam dificuldades na eliminação de impurezas, alto consumo energético e etapas prolongadas de síntese, além de tratamento térmicos em altas temperaturas (1100 a 1300 °C), resultando em pós com partículas grosseiras, aglomeradas e com ampla distribuição de tamanho de partículas [86-95].

Para mitigar essas limitações, pré-tratamentos como moagem alta energia, ativação mecanoquímica e sonoquímica tem sido empregado para acelerar as reações em estado sólido [92, 95-102]. Dentre essas técnicas, a ativação sonoquímica destaca-se por ser simples, rápida e eficiente, promovendo a redução de tamanho e a homogeneização dos precursores,

gerando pós nanométricos com maior área superficial e livre de contaminações [92-95, 103].

Zargazi & Enterazi (2019) [104], ao compararem tungstato de bismuto (Bi_2WO_6) sintetizado por métodos hidrotermal e sonoquímico, observaram que a amostra por via sonoquímica apresentou maior cristalinidade em relação a produzida via hidrotermal, com tamanho médio de cristalito de 26,5 e 48,9 nm, respectivamente. A morfologia das amostras foi alterada de microesfera lisa para microesfera tipo flor (método sonoquímico).

No caso do BaTiO_3 , Jin *et al* (2021) [94] demonstraram que a ativação sonoquímica de BaCO_3 e TiO_2 acelerou a reação em estado sólido, permitindo a formação majoritária da fase tetragonal a 1000 °C, temperatura inferior à exigida por métodos convencionais. Hu *et al* (2022) [103], por sua vez, sintetizaram cristais de BaTiO_3 para aplicação eletromecânica (piezocatálise) através do método solvotérmico, usando os precursores butóxido de titânio e cloreto de bário, a 180 °C por 36 horas com variação do pH entre 9 e 13. Os resultados mostraram que o pH do meio reacional tem grande influência nas características estruturais (cristalinidade, morfologia, tamanho) e piezocatalíticas dos cristais sintetizados de BaTiO_3 .

Lee *et al* (2022) [92] verificaram que o pH do meio reacional afeta o ponto isoelétrico e o potencial zeta das partículas de TiO_2 , modificando diretamente a taxa de conversão para BaTiO_3 quando utilizado a síntese por reação estado sólido com ativação sonoquímica dos precursores BaCO_3 e TiO_2 .

Nanopartículas de BaTiO_3 utilizando $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ e TiO_2 pela técnica hidrotermal por 6 horas com pH do meio aquoso em 9, 10, 11 e 12. Os autores observaram a presença de fase secundária rutilica do TiO_2 , rutilo, até o pH 11. A análise da constante dielétrica mostrou baixa perda, sugerindo aplicações útil em capacitores de carga armazenada [104].

Luan *et al* (2025) [96] sintetizaram pós de BaTiO_3 usando a rota de síntese de co-precipitação utilizando $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ e $\text{C}_4\text{H}_6\text{BaO}_4$ em meio reacional contendo isopropanol e ácido oxálico. O ajuste do pH do meio reacional para 2,33 favoreceu a reação entre os precursores, com obtenção mais eficiente da fase BaTiO_3 tetragonal após tratamento térmico a 950 °C por 4 horas.

Esses estudos evidenciam que a ativação sonoquímica tem impacto significativo nas propriedades finais do BaTiO₃, promovendo sínteses mais limpas, eficientes, com menor consumo de energia e geração de resíduos. A escolha dos precursores e o controle do pH do meio reacional influenciam diretamente a formação, tamanho, morfologia, pureza e estabilidade da fase de BaTiO₃ [92-95, 103-104].

Apesar dos avanços, não há relatos sobre a influência da variação do pH (entre 2 e 12) na síntese de BaTiO₃ via reação em estado sólido com ativação sonoquímica utilizando acetato de bário e dióxido de titânio, como selecionado nesse trabalho. Essa lacuna abre espaço para o desenvolvimento de pós de BaTiO₃ tetragonal, obtidos por reação em estado sólido com ativação sonoquímica e variação do pH, com aplicação como carga funcional em filmes compósitos flexíveis voltados a dispositivos eletromecânicos.

3.4 Método sonoquímico

As ondas sonoras podem ser classificadas em infrassom (< 20 Hz), faixa audível ao ser humano (20–20 kHz) e ultrassom (> 20 kHz). O ultrassom corresponde as ondas sonoras cujas frequências excedem o limite de audição humana e é comumente subdividido em três domínios: ultrassom de baixa frequência (20–100 kHz), média frequência (300–1000 kHz) e alta frequência (2–10 MHz) [105]. As ondas ultrassônicas são caracterizadas por elevados níveis de energia e comprimentos de onda curtos, o que possibilita sua ampla aplicação em diferentes áreas, como limpeza, medição de distância e velocidade, soldagem, retificação, esterilização e desinfecção, entre outras [106, 107].

A sonoquímica é o ramo da química que investiga os efeitos do ultrassom em sistemas químicos. Esse método apresenta características singulares, como taxas extremamente elevadas de aquecimento e resfriamento (superiores a $10^{10} \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$), temperaturas locais acima de 5000 K e pressões que podem ultrapassar 1000 atm [108]. Tais condições conferem à sonoquímica propriedades distintas quando comparada a métodos convencionais de síntese, como termoquímica, fotoquímica e eletroquímica [109, 110].

O método sonoquímico baseia-se na aplicação de ondas ultrassônicas para induzir reações químicas em meios líquidos, influenciando significativamente a cinética e a eficiência dessas reações. Desde sua introdução, a sonoquímica tem despertado crescente interesse, oferecendo novas possibilidades para a síntese de materiais, degradação de poluentes e diversas outras aplicações [110, 111].

O fenômeno central da sonoquímica é a cavitação acústica, que ocorre quando ondas ultrassônicas de alta intensidade (tipicamente entre 20 kHz e 10 MHz) são aplicadas a um líquido. Esse processo leva à formação, crescimento e colapso violento de bolhas de vapor, resultando em condições extremas localizadas de temperatura e pressão. Esse ambiente altamente reativo favorece a ruptura de ligações moleculares, a geração de radicais livres altamente reativos e o aumento da energia cinética das moléculas, possibilitando reações que seriam difíceis ou inviáveis sob condições convencionais de temperatura e pressão [111-113].

As principais etapas do processo de cavitação acústica são:

- (1) Formação de bolhas: flutuações de pressão induzidas pelo ultrassom promovem o surgimento de microbolhas no líquido;
- (2) Crescimento das bolhas: com a aplicação contínua do ultrassom, as bolhas aumentam de tamanho até atingirem um raio crítico.
- (3) Colapso das bolhas: ao atingir esse tamanho crítico, as bolhas implodem de forma quase explosiva, liberando grande quantidade de energia.

A Figura 3.10 apresenta esquematicamente o princípio do método sonoquímico. Conforme ilustrado, durante os ciclos de pressão negativa, gases dissolvidos ou pequenas bolhas presentes no líquido são alongados e expandidos, formando bolhas maiores. Posteriormente, durante os ciclos de pressão positiva, essas bolhas são comprimidas. Quando a intensidade ultrassônica ultrapassa o limiar de cavitação, as bolhas não conseguem retornar rapidamente ao estado de equilíbrio e continuam a crescer. Tanto o crescimento quanto a compressão ocorrem de maneira extremamente rápida e quase adiabática. No momento do colapso, a pressão interna da bolha aumenta abruptamente, gerando regiões localizadas de temperatura e pressão

extremamente elevadas, culminando em um colapso catastrófico com liberação intensa de energia [111].

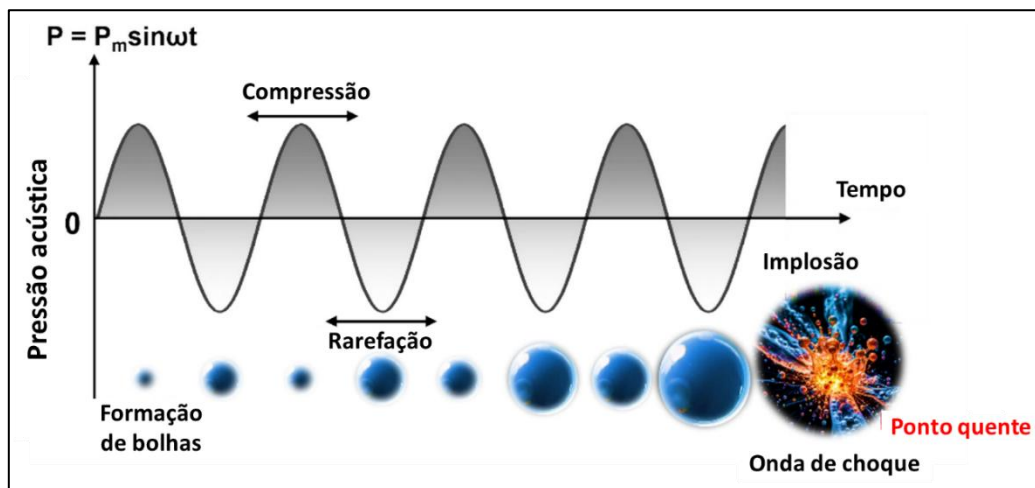


Figura 3.10 – Ilustração método sonoquímico. Adaptado [111].

O método sonoquímico proporciona condições reacionais singulares para a síntese de materiais funcionais. Os efeitos físicos e químicos associados à cavitação acústica desempenham papel fundamental na fabricação controlada de materiais de alto desempenho e na obtenção de novos compostos com elevados rendimentos. Além disso, fenômenos como microfluxo, agitação intensa e turbulência, induzidos pelas vibrações ultrassônicas, aumentam significativamente a transferência de massa no meio reacional, contribuindo para maior homogeneidade estrutural e melhor controle das dimensões dos produtos sintetizados.

A aplicação da sonoquímica na síntese de materiais apresenta diversas vantagens, dentre as quais destacam-se:

(i) Redução do consumo de solventes e minimização da geração de resíduos, em consonância com os princípios da química verde, reduzindo o impacto ambiental do processo [114];

(ii) Capacidade de controlar a morfologia e a estrutura dos materiais, além de induzir defeitos específicos na rede cristalina, o que pode resultar em melhorias significativas no desempenho funcional [115];

(iii) Aceleração dos processos de síntese e viabilização de triagens de alto rendimento na investigação de novos materiais funcionais [116,117].

Adicionalmente, os efeitos físicos da irradiação ultrassônica promovem uma mistura mais íntima das matérias-primas, favorecendo a obtenção de materiais funcionais com maior uniformidade e desempenho aprimorado [118, 119].

Nanoestruturas de carbono e seus derivados apresentam propriedades excepcionais e aplicações relevantes em áreas como óptica, eletrônica, catálise e medicina. Embora existam diversos métodos para sua síntese, muitos requerem equipamentos complexos, reagentes agressivos e elevado consumo energético. Nesse contexto, a sonoquímica destaca-se como uma alternativa capaz de produzir esses materiais sob condições mais brandas, com custos significativamente reduzidos [120-128].

A formação de radicais livres e as intensas forças mecânicas geradas durante o processo sonoquímico também se mostram eficazes na síntese de nanopartículas metálicas, como ouro, permitindo o controle de forma e tamanho das partículas obtidas [129].

Estudos demonstram ainda que nanopartículas de prata (~20 nm) podem ser depositadas uniformemente sobre partículas de BaTiO₃ após 3 h de irradiação ultrassônica (>45 kHz). Em comparação com a agitação mecânica convencional, o método sonoquímico promoveu uma maior taxa de redução do precursor Ag₂O, além de contribuir para o refinamento e a deposição homogênea das nanopartículas. As nanopartículas compósitas BaTiO₃/Ag foram sintetizadas à temperatura ambiente, com mínimo desperdício de precursor e dispersante [130].

Jin *et al* [118] relataram a síntese de pós de BaTiO₃ com tamanho submicrométrico em etanol por meio de um método sonoquímico, a uma temperatura relativamente baixa (~1000 °C). O aumento da potência ultrassônica resultou em um crescimento exponencial da taxa de conversão de fase de BaCO₃ e TiO₂ em BaTiO₃ por reação em estado sólido. Além disso, a ativação sonoquímica desses precursores em etanol promoveu melhorias

significativas no processamento, resultando em pós de BaTiO₃ com tamanho médio de aproximadamente 200 nm.

3.5 Polímeros Piezoelétricos – Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF)

De modo geral, os materiais piezoelétricos cerâmicos apresentam excelentes propriedades, como altas constantes piezoelétricas e elevados coeficientes de acoplamento eletromecânico. Porém, esses materiais também possuem altos valores de módulo de Young, o que os torna extremamente rígidos. Essa rigidez limita seu uso em aplicações sujeitas a ciclos repetitivos de deformação mecânica, devido ao risco de falhas prematuras associadas à sua fragilidade [131].

A piezoelectricidade, porém, não é exclusiva das cerâmicas, sendo também observada em alguns materiais poliméricos, como os polímeros eletroativos – que são capazes de sofrer deformam mecânica em resposta a estímulos elétricos. Embora apresentem coeficientes piezoelétricos inferiores aos das cerâmicas, esses polímeros ainda são eficazes em diversas aplicações práticas.

O requisito fundamental para que um material apresente efeito piezoelétrico é a ausência de centro de simetria. No caso dos polímeros, compostos por longas cadeias moleculares, é possível a formação de cristalitos em que essa condição é atendida [132].

Dentre os polímeros com propriedades piezoelétricas destacam-se as poliureias, poliamidas, polipeptídeos, poliésteres e fluoropolímeros [27-29, 132, 133]. Esses materiais possuem módulo de Young baixo e características específicas e vantajosas em relação às cerâmicas. A produção de dispositivos utilizando polímeros piezoelétricos apresenta vantagens, tais como: flexibilidade mecânica, biocompatibilidade, menor custo de fabricação, leveza, alta deformabilidade, processabilidade fácil e rápida [134-137].

O poli(fluoreto de vinilideno) - PVDF, é um polímero funcional termoplástico, pertencente à família dos fluoropolímeros. Ele consiste em filamentos alternados de CH₂ e CF₂ ligados covalentemente, o qual apresenta propriedades piezoelétricas apreciáveis, resistência mecânica, resistência à

fluência e à fadiga, boa estabilidade térmica e química e apropriada processabilidade. O PVDF é capaz de gerar sinal elétrico quando submetido à pressão, energia sonora, força, calor ou aceleração, sendo aplicado em diversas tecnologias [29, 30].

Trata-se de um material semicristalino, com ponto de fusão relativamente baixo ($\sim 177\text{ }^{\circ}\text{C}$), temperatura de transição vítrea cerca de $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$, densidade de $1,77\text{ g/cm}^3$ e coeficiente piezoelétrico de $d_{33} = -49,6\text{ pm/V}$. Apresenta boa solubilidade em solventes como dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO) e dimetilacetamida (DMAc) [30-32].

O PVDF possui cinco fases cristalinas polimórficas: alfa (α), beta (β), gama (γ), delta (δ) e épsilon (ϵ). Entre elas, as fases α , β , γ e δ são as mais reportadas na literatura. A fase α é a mais comum por ser termodinamicamente estável, porém é apolar. Já as fases β , γ e δ apresentam dipolos permanentes, sendo piezoativamente mais interessantes [30, 31, 132, 133, 138, 139].

Essas fases cristalizam-se em três principais conformações regulares de cadeia: TGTG', TTTGTTTG' e TTTT, onde T (*trans*) e G (*gauche*) referem-se aos arranjos torcionais das ligações, com substituintes a 180° e $\pm 60^{\circ}$, respectivamente (Fig. 3.11).

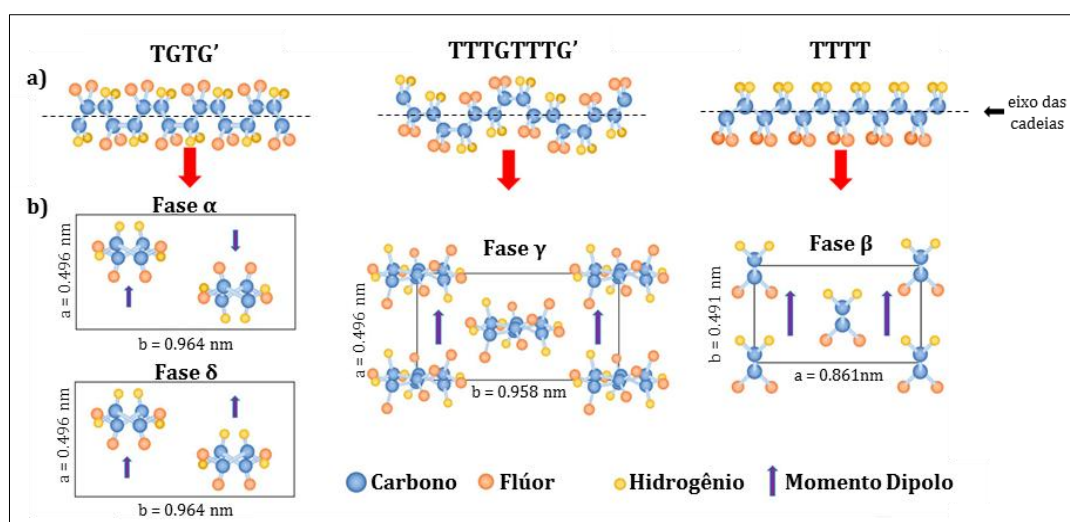


Figura 3.11 – (a) Conformações das cadeias moleculares e (b) células unitárias e momentos dipolos das fases α , β , δ e γ do PVDF. Adaptado de [131].

Os dipolos permanentes presentes nas fases β , γ e δ conferem ao PVDF um caráter polar, proporcionando-lhe valiosas propriedades ferroelétricas e

piezoelétricas. Essas propriedades dependem fortemente da conformação das cadeias moleculares das fases polares do PVDF.

Nas conformações do tipo TGTG' e TTTGTTTG', os momentos dipolares apresentam inclinação em relação ao eixo da cadeia, resultando em momentos de dipolos líquidos de aproximadamente $4,0 \times 10^{-30}$ C.m e $3,4 \times 10^{-30}$ C.m, respectivamente. Já na conformação TTTT, os dipolos C-F são perpendiculares ao eixo da cadeia, portanto, a unidade repetitiva tem um alto momento de dipolo, cerca de $8,0 \times 10^{-30}$ C.m. Dentre as fases polimórficas, a fase β se destaca como a mais polar. A principal diferença entre as fases α e δ está no padrão de orientação dos momentos dipolares das moléculas: na fase δ , eles são paralelos, enquanto na fase α são antiparalelos (Fig. 3.11) [139-141].

O PVDF desperta muito interesse para aplicações práticas, como membranas para microfiltração [142], eletrólitos para baterias [143, 144], dispositivos de colheita de energia mecânica [145], íngéis para dispositivos eletroquímicos [146], nanogeradores piezoelétricos [147, 148], supercapacitores [149], sensores de pressão [150] e músculos artificiais [151]. Porém, para otimizar seu desempenho piezoelétrico, é essencial que os momentos dipolares do PVDF estejam altamente alinhados, o que depende de quatro fatores: (1) aumentar o teor da fase β e promover a transformação da fase α em β ; (2) elevar o grau de cristalinidade, já que o coeficiente piezoelétrico é atribuído principalmente a parte cristalina; (3) alinhar as cadeias moleculares, pois na cristalização inicial, sua orientação é aleatória, resultando em baixa resposta elétrica; e (4) orientar os momentos dipolares, visto que seu desalinhamento em direções opostas enfraquece ou anula o sinal piezoelétrico [152, 153].

Diversas estratégias têm sido estabelecidas para a obtenção do PVDF cristalino com altos teores de fase β , incluindo resfriamento rápido da fusão [154], alongamento [155], laminação mecânica [156], adição de cargas [157], aplicação de campos elétricos [158], prensagem e dobra [159], evaporação de solvente [160], eletrofiação e compressão por fusão [161], etc. Contudo, muitas dessas técnicas apresentam desvantagens, como alto custo, longa duração, introdução de impurezas, restrições microestruturais indesejadas, deformações estruturais ou formação de fases apolares, comprometendo as propriedades ferroelétricas

e piezoelétricas do PVDF. Devido à essas limitações, existe uma busca contínua por novas estratégias para obter a fase β -PVDF com propriedades desejáveis para aplicações práticas [162].

Entre os diversos métodos disponíveis, o de evaporação de solvente (*solvent casting*) consiste em uma técnica relativamente simples, versátil, rápida, de baixo custo e que não envolve o uso de equipamento ou sistemas especializados. Nessa técnica, o polímero é dissolvido completamente em um solvente adequado, com auxílio de aquecimento, obtendo-se uma solução homogênea. Em seguida, a solução é vertida em um substrato ou molde, e o solvente é evaporado até sua completa remoção (Fig. 3.12).

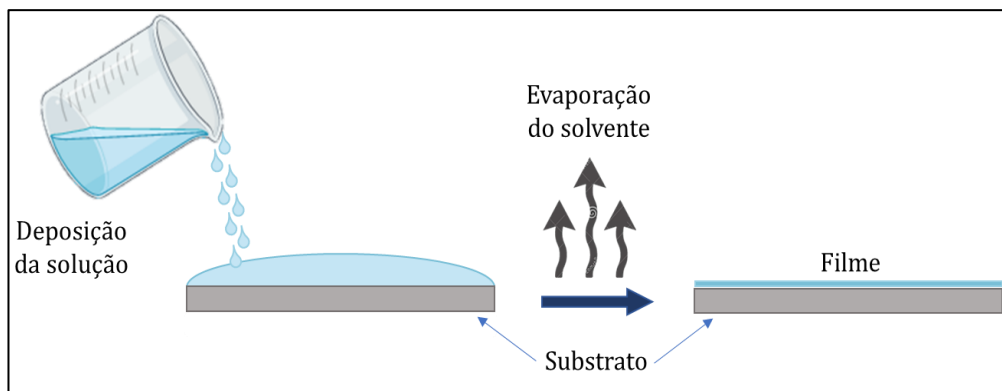


Figura 3.12 – Ilustração das etapas que constituem o método de evaporação de solvente.

O processo é influenciado por fatores como: (1) compatibilidade do par polímero-solvente para a preparação da solução polimérica; (2) concentração do polímero, pois afeta a viscosidade da solução; (3) tempo, temperatura e tipo/velocidade de agitação durante a dissolução; (4) temperatura e tempo de evaporação do solvente; e (5) incorporação de nanopartículas na solução - que altera a viscosidade da solução e as propriedades como um todo do filme polimérico [163-166].

3.6 Compósitos com aplicações eletromecânicas

Materiais piezoelétricos cerâmicos e poliméricos apresentam vantagens específicas, sendo que, no geral os materiais cerâmicos são rígidos, densos, duros e quebradiços, enquanto os poliméricos oferecem leveza, flexibilidade e facilidade de processamento. Compósitos combinam as características de

diferentes materiais para atender requisitos tecnológicos, resultando, por exemplo, em polímeros flexíveis reforçados com cerâmicas.

O desenvolvimento de compósitos eletromecânicos é estratégico para a conversão e utilização de energia limpa, pois permite estruturas simples, custo reduzido, fácil miniaturização e densidades de energia adequadas para alimentar dispositivos de baixo consumo energético, como sensores corporais, rastreadores de atividade física e dispositivos vestíveis [167-172]. Embora a potência gerada por materiais eletromecânicos esteja na faixa de miliwatts a microwatts, significativamente inferior à de fontes convencionais de geração de energia (termelétricas e hidrelétricas), avanços em comunicação sem fio e miniaturização de circuitos integrados possibilitam o uso desses compósitos em microsistemas autônomos com consumo de apenas dezenas de mW [164-173].

A combinação estratégica entre materiais piezoelétricos cerâmicos e poliméricos tem sido aplicada no desenvolvimento de compósitos eletromecânicos [167, 168, 174-177]. Quando expostos a vibrações mecânicas, esses materiais convertem energia mecânica em elétrica, que pode ser armazenada ou utilizada para alimentar sistemas autônomos (Fig. 3.13).

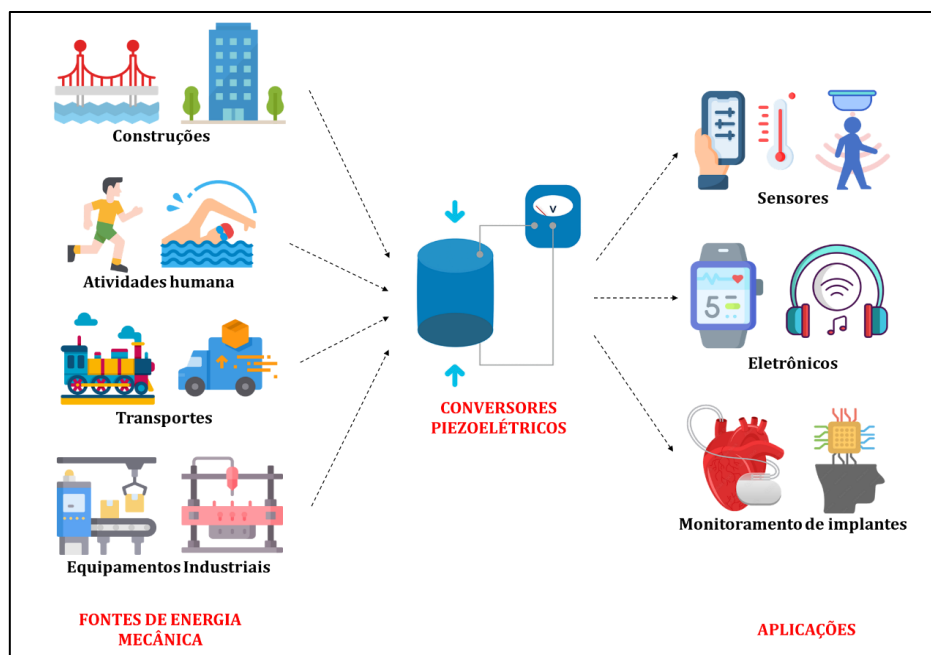


Figura 3.13 – Ilustração operacional de sistemas conversores piezoelétricos.

Na operação de sistemas eletromecânicos, primeiramente se determina a fonte de energia de partida; em seguida, realiza-se a conversão de energia pelo acoplamento de variáveis mecânica e elétrica; após conversão de energia, são necessários circuitos para consumir ou armazenar a energia gerada [177].

Em aplicações autônomas, dispositivos eletromecânicos geram baixa necessidade de manutenção, ausência de elementos químicos prejudiciais ao meio ambiente e a saúde humana e possibilidade de novas aplicações, como sensores de monitoramento em locais remotos ou subaquáticos [172-178].

Vários métodos têm sido propostos para integrar materiais cerâmicos em matrizes flexíveis. Yaseen & Park (2023) [179] produziram filmes compósitos multicamadas de poli(fluoreto de vinilideno-hexafluoropropileno) (PVDF-HFP) e óxido de grafeno reduzido (rGO) pela técnica de Langmuir-Schaefer. Uma solução mista, composta por solventes DMF/acetona e pelos precursores PVDF-HFP/rGO foi sonicada por 15 minutos e utilizada para formar multicamadas prensadas. Os resultados indicaram o desenvolvimento de um filme com constante dielétrica igual a 5 e perda dielétrica de 3.2% devido agregação das partículas de rGO, formando um sistema percolado eletricamente condutor, com limitadas propriedades dielétricas.

Labihi *et al* (2024) [180] desenvolveram filmes espessos de PVDF-HFP contendo 5, 10, 15 e 20% em peso de titanato zirconato de bário (BCZT) usando o método de evaporação de solvente para aplicação em coleta de energia. O estudo morfológico mostrou a presença de defeitos no filme contendo 20% em peso de BCTZ, causado pela alta adição de partículas.

Mahboubizadeh *et al* (2024) [16] avaliaram o desempenho piezoelétrico de compósitos de PVDF com 5, 10 e 15% em peso de BaTiO₃ e PZT preparados por eletrofição. Os resultados mostraram que a adição de BaTiO₃ em comparação ao PZT aumenta a magnitude da constante dielétrica. O desempenho piezoelétrico medido com um dispositivo artesanal mostrou que as propriedades dos compósitos foram aprimoradas em relação ao PVDF puro.

Parangusan *et al* (2024) [7] observaram por difratometria de raios X que a adição de 1 % em peso de BaTiO₃-MoS₂ no PVDF promoveu sítios de nucleação no sistema, aumentando o percentual da fase β -PVDF no compósito

obtido pelo método de evaporação de solvente. A constante dielétrica do compósito aumentou 2,7 vezes em relação ao filme de PVDF puro.

Aldulaimi *et al* (2024) [181] exploraram a matriz polimérica de PVDF reforçada com nanoplaquetas de titanato de bário tetragonal para aplicação eletromecânica, sendo verificado melhor cristalinidade para os compósitos formulados com 10% em peso de BT.

Abdolmaleki & Agarwala (2020) [182] relataram a fabricação de tinta compósita de PVDF-BaTiO₃ para impressão direta com potencial fabricação de componentes eletrônicos flexíveis. Tintas contendo 0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30% em peso de BaTiO₃ foram preparadas e os dados de DRX confirmaram que acima de 10% deste aditivo, a intensidade dos picos diminuiu progressivamente, indicando que um teor maior de carga deteriorou a cristalinidade geral do PVDF.

Existem vários tipos e porcentagem de materiais utilizados como cargas na produção de compósito flexíveis eletromecânicos. Porém, muitos desses materiais são complexos e demandam rotas de sínteses custosas e demoradas, além de apresentarem elementos químicos nocivos ao meio ambiente e a saúde humana em sua composição. Neste estudo, a combinação de PVDF e BaTiO₃ oferece grande potencial para o desenvolvimento de compósitos flexíveis eletromecânicos obtidos de forma simples e otimizada pelo método de evaporação de solvente.

Portanto, preparou-se filmes compósitos com porcentagens de BaTiO₃ variando de 0 a 10% em peso, e foi investigando seus efeitos no conteúdo da fase β -PVDF, cristalinidade, constante dielétrica e $\tan \delta$. Assim, os novos compósitos flexíveis eletromecânicos projetados com propriedades singulares podem ser aplicados em áreas como coleta de energia, sensores autoalimentados, eletrônicos portáteis ou vestíveis etc.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese de pós de BaTiO₃ por reação em estado sólido com ativação sonoquímica e utilizando diferentes precursores

No presente trabalho, foi proposto um método para a síntese de BaTiO₃ combinando a ativação sonoquímica dos precursores com subsequente reação em estado sólido. Para avaliar a eficácia na obtenção de BaTiO₃ com fase tetragonal, foi utilizado um conjunto de precursores fontes de íons Ba²⁺ e Ti⁴⁺, buscando a combinação ótima dos reagentes iniciais, enquanto os demais parâmetros de síntese foram mantidos constantes.

Foram analisados três precursores de Ba²⁺ (acetato de bário, carbonato de bário e nitrato de bário) e dois precursores de Ti⁴⁺ (isopropóxido de titânio e dióxido de titânio), os quais foram selecionados por apresentarem custo acessível, ampla disponibilidade comercial, reduzido impacto ambiental, facilidade de manuseio e uso bem documentado em estudos anteriores [87, 90, 92, 96, 98, 102, 104].

Os fornecedores e respectivos graus de pureza dos precursores utilizados são exibidos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Precursores utilizados na obtenção dos pós de titanato de bário.

Precursores	Fórmula molecular	Fornecedor	Pureza (%)
Acetato de bário	C ₄ H ₆ BaO ₄	Sigma Aldrich	99,00
Carbonato de bário	BaCO ₃	Alfa Aesar	99,95
Nitrato de bário	Ba(NO ₃) ₂	Alfa Aesar	99,00
Isopropóxido de titânio	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	Sigma Aldrich	97,00
Dióxido de titânio	TiO ₂	Synth	99,00

Misturas equimolares dos precursores descritos anteriormente, resultaram na obtenção de seis sínteses listadas abaixo:

- S1 – Acetato de bário + Isopropóxido de titânio;
- S2 – Carbonato de bário + Isopropóxido de titânio;
- S3 – Nitrato de bário + Isopropóxido de titânio;
- S4 – Acetato de bário + Dióxido de titânio;
- S5 – Nitrato de bário + Dióxido de titânio;
- S6 – Carbonato de bário + Dióxido de titânio.

De modo geral, a primeira etapa do processo de síntese (solubilização/mistura dos precursores e ativação sonoquímica) é relativamente fácil e rápida. Os precursores são agitados em meio líquido (água Milli-Q e/ou etanol) e posteriormente ativados sonoquimicamente. Após isso, o pó resultante passa por reação em estado sólido para obtenção das partículas de BaTiO₃.

As etapas de sínteses utilizadas neste estudo são descritas a seguir:

Sínteses 1, 2 e 3 – Os pós de BaTiO₃ foram obtidos a partir de misturas equimolares de 0,01 mol de acetato de bário, carbonato de bário e nitrato de bário com isopropóxido de titânio. Inicialmente, as fontes de bário foram dissolvidas em 250 ml de uma solução de água ultrapura (tipo Milli-Q) e etanol (devido ao isopropóxido de titânio hidrolisar rapidamente), em proporções volumétricas iguais, sob agitação mecânica à temperatura ambiente por 20 minutos para completa homogeneização. Em seguida, o isopropóxido de titânio foi adicionado lentamente, mantendo-se a agitação mecânica por mais 10 min. Posteriormente, as soluções foram submetidas à ativação sonoquímica utilizando um processador ultrassônico modelo VCX750 (Sonics & Materials, inc.) por 10 minutos, com potência de 95 % (~713W). A mistura resultante foi então seca em estufa a 100 °C por 12 horas. A calcinação dos pós precipitados foi conduzida a 1300 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, durante 3 horas, em um forno mufla modelo 3000 3P (marca EDG) para obtenção dos pós de BaTiO₃ na fase tetragonal. A Figura 4.1 apresenta, de forma esquemática, o fluxo da síntese empregando isopropóxido de titânio como fonte de íons Ti⁴⁺.

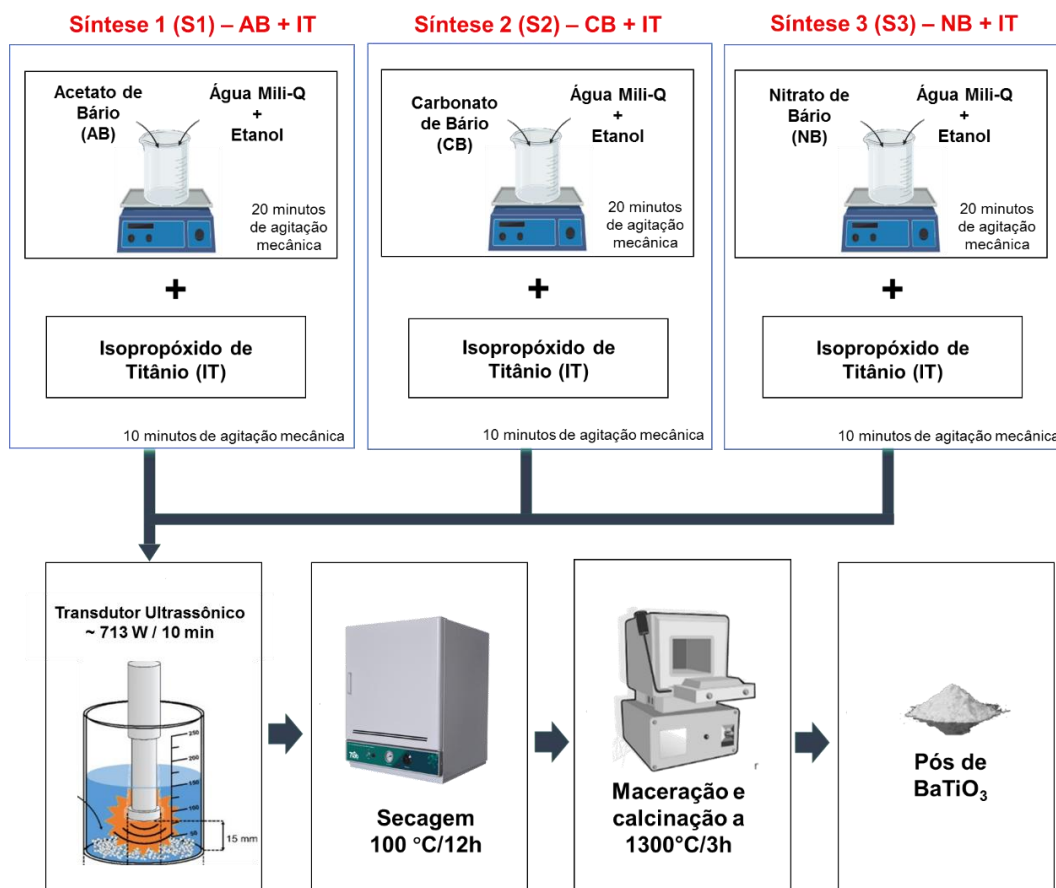


Figura 4.1 – Esquema ilustrativo das sínteses efetuadas a partir do uso do isopropóxido de titânio como fonte de íons Ti^{4+} .

Sínteses 4, 5 e 6 – Os pós de BaTiO_3 foram obtidos a partir de misturas equimolares de 0,01 mol de acetato de bário, carbonato de bário e nitrato de bário com dióxido de titânio. Inicialmente, as fontes de bário foram dissolvidas em 250 ml de uma solução de água ultrapura (tipo Milli-Q) e mantidas sob agitação mecânica, à temperatura ambiente, por 20 minutos para garantir a homogeneização. Em seguida, o dióxido de titânio foi adicionado, e a solução permaneceu sob agitação mecânica por mais 10 min. Após isso, as soluções foram submetidas a ativação sonoquímica, secagem em estufa e calcinação (Fig. 4.2), seguindo os mesmos procedimentos descritos para as sínteses S1, S2 e S3.

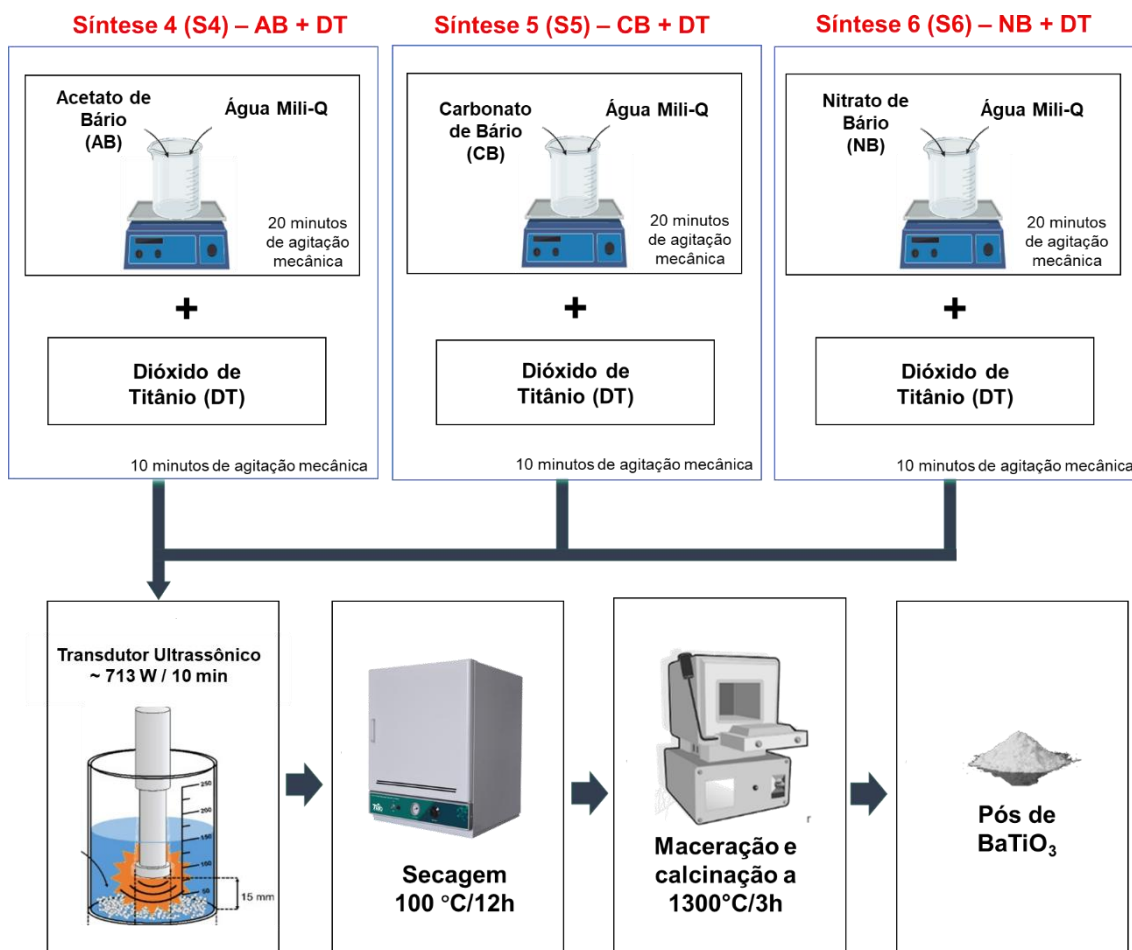


Figura 4.2 – Esquema ilustrativo das sínteses efetuadas a partir do uso do dióxido de titânio como fonte de íons Ti^{4+} .

Nessa etapa, buscou-se identificar a melhor combinação de precursores para a obtenção facilitada de $BaTiO_3$ na fase tetragonal, empregando o método de reação em estado sólido com ativação sonoquímica. Para isso, foram realizadas análises de difratometria de raios X (DRX) dos pós resultantes das sínteses S1, S2, S3, S4, S5 e S6, sendo selecionada a amostra que apresentou maior evidência de fase tetragonal. Essa amostra foi utilizada na produção de $BaTiO_3$ com variação do pH do meio reacional entre 2 e 12.

4.2 Síntese facilitada de pós de BaTiO₃ por reação em estado sólido com ativação sonoquímica e variação do pH

O efeito do pH do meio reacional foi avaliado por meio da ativação sonoquímica dos precursores. Os fornecedores e respectivos graus de pureza dos reagentes utilizados nas sínteses com variação de pH encontram-se na Tabela 4.2. Estas sínteses seguiram os mesmos parâmetros adotados na síntese S4, com a diferença de que, após a adição do dióxido de titânio à solução, o pH foi ajustado antes da ativação sonoquímica.

Após a síntese, as misturas foram secas em estufa a 100 °C por 12 horas e posteriormente calcinadas a 1000 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min, por 3 horas, visando a obtenção dos pós de BaTiO₃.

Tabela 4.2 - Precursores utilizados na obtenção dos pós de titanato de bário a partir da variação do pH do meio reacional.

Precursores	Fórmula molecular	Fornecedor	Pureza (%)
Acetato de bário	C ₄ H ₆ BaO ₄	Sigma Aldrich	99,00
Dióxido de titânio	TiO ₂	Synth	99,00
Ácido clorídrico	HCl	Synth	37,00
Hidróxido de potássio	KOH	Synth	85,00

Os pós de BaTiO₃ obtidos com diferentes valores de pH foram caracterizados quanto à densidade relativa, estrutura cristalina, morfológica e propriedades dielétricas. Com base nesses resultados, foi selecionada a amostra com desempenho mais promissor para uso como carga no desenvolvimento de compósitos flexíveis de PVDF/BaTiO₃ livres de chumbo, destinados a aplicações eletromecânicas.

4.3 Síntese dos compósitos flexíveis PVDF/BaTiO₃ pelo método de evaporação de solvente

Pellets de poli(vinilidenofluoreto) (PVDF) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Na produção dos compósitos, utilizou-se PVDF como matriz polimérica, N,N-dimetilformamida (DMF) como solvente e titanato de bário (BTO) obtido por

síntese sonoquímica em pH 6. Os fornecedores e os respectivos graus de pureza dos precursores estão listados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Precursores utilizados na síntese dos compósitos PVDF/BaTiO₃.

Precursores	Fórmula molecular	Fornecedor	Pureza (%)
PVDF	(CH ₂ CF ₂) _n	Sigma Aldrich	-
DMF	C ₃ H ₇ NO	Sigma Aldrich	99,8
BaTiO ₃	BaTiO ₃	Autor	92,9

Todas as soluções para a obtenção dos compósitos, preparadas pelo método de evaporação de solvente, foram formuladas considerando uma massa total final igual a 0,5 gramas. Para cada compósito, a massa correspondente ao BaTiO₃ (carga) foi subtraída desse total, sendo o restante composto por PVDF. Um esquema representativo do processo de síntese dos compósitos é apresentado na Figura 4.3.

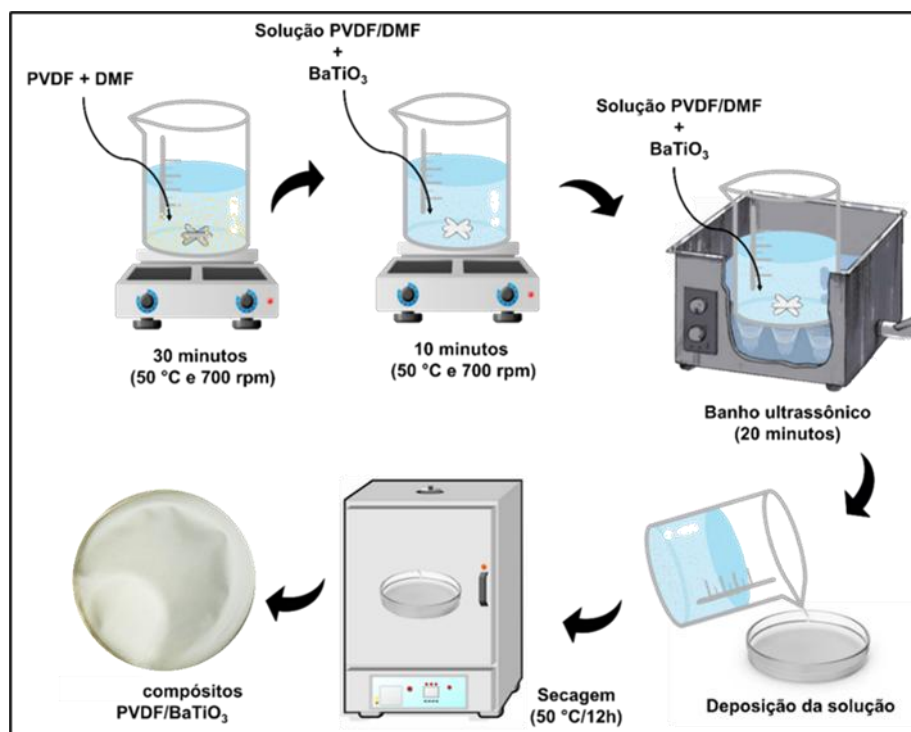


Figura 4.3 – Esquema ilustrativo do processo de síntese dos compósitos flexíveis, produzidos pelo método de evaporação de solvente.

O processo iniciou-se com a solubilização dos grânulos de PVDF em 4 ml de solvente (DMF), sob agitação mecânica de 700 rpm por 30 minutos a 50 °C. Após esse período, a quantidade definida de BaTiO₃ (0%, 2,5%, 5%, 7,5% e 10%) foi adicionada à solução, mantendo-se a agitação por mais 10 minutos. Posteriormente, as suspensões PVDF/ BaTiO₃ foram submetidas a banho ultrassônico por 20 minutos, visando garantir a dispersão homogênea das partículas cerâmicas na matriz polimérica.

Por fim, as soluções foram depositadas sobre substratos circulares de vidro (diâmetro de 60 mm) e mantidas em estufa a 50 °C por 12h, para evaporação completa do solvente e formação dos filmes compósitos flexíveis.

O fluxograma abaixo (Fig. 4.4) apresenta o resumo das etapas realizadas nesse estudo.

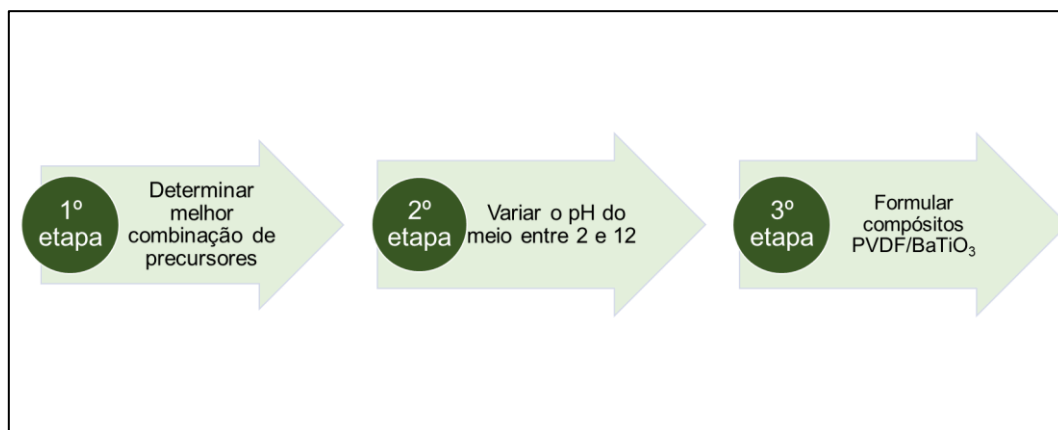


Figura 4.4 – Fluxograma do resumo das etapas realizadas.

4.4 Caracterizações dos pós de BaTiO₃ e dos compósitos flexíveis PVDF/BaTiO₃

4.4.1 Difratomia de raios X (DRX)

A caracterização estrutural dos pós de BaTiO₃ e dos compósitos foi realizada por meio da técnica de DRX, utilizando um difratômetro modelo *Empyrean (PANalytical)*, com radiação CuK α 1 ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). O equipamento foi operado a 50 kV e 100 mA, com taxa de varredura de 0,02 °/s, no intervalo de 2θ entre 15 e 80°. Os difratogramas foram analisados com base nos padrões

crystalográficos disponíveis nas fichas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). As análises foram conduzidas na Central Analítica do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas – IFAM, Manaus-AM.

4.4.2 Refinamento pelo Método de Rietveld

Os padrões de DRX dos pós de BTO obtidos nas sínteses com a variação de pH e tratados termicamente a 1000 °C/3h foram analisados pelo método de refinamento de Rietveld para determinar as fases cristalinas, parâmetros de rede e volume da célula unitária.

O software FullProf Suite foi utilizado para o refinamento, considerando parâmetros de perfil (largura à meia altura, assimetria, orientação preferencial) e estruturais (fator de escala, parâmetros de rede, posições atômicas, deslocamentos atômicos e fatores de temperatura). Os padrões de referência foram obtidos no banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

4.4.3 Cálculo do tamanho médio dos cristalitos

O tamanho médio dos cristalitos dos pós sintetizados a partir da variação de pH foi calculado pela Equação de Scherrer (Eq. 4.2) [183], a qual é amplamente utilizada para se determinar o tamanho médio de cristalitos (TMC), considerando dados da largura à meia altura dos picos de difração de materiais policristalinos.

$$TMC = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.2)$$

onde, k é a constante de Scherrer (dependente da simetria cristalina), λ é comprimento de onda da radiação utilizada no experimento de difratometria de raios X, β é a largura à meia altura (FWHM) do pico de difração e θ é o ângulo de Bragg correspondente ao pico analisado.

4.4.4 Análise térmica (TG/DSC)

A análise termogravimétrica (TG) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram utilizadas para avaliar o comportamento térmico dos pós de BaTiO₃, monitorando as perdas de massa e identificando as transições associadas à liberação e/ou absorção de calor.

As medições foram realizadas em uma célula *TA Instrument*, modelo *SDT Q600*, operando sob fluxo de N₂, com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C por minuto, na faixa de temperatura de 25 a 1270 °C. Utilizou-se um cadinho de alumina (90 microlitros, sem tampa) e 10 mg de amostra. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Ensaio Físico-Químicos da Faculdade de Tecnologia da UFAM, Manaus-AM.

4.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG)

A morfologia dos pós de BaTiO₃ e dos compósitos foi analisada por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG), utilizando um microscópio modelo Magellan 400 L (*FEI*) com monocromador, operando a 30kV. O microscópio é equipado e acoplado a um sistema de Espectroscopia de Energia Dispersiva (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy - EDS). As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

4.4.6 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para identificar e caracterizar os pós de BaTiO₃ e os compostos flexíveis. As medições foram realizadas em temperatura ambiente, no intervalo de 100 e 1000 cm⁻¹, por meio da técnica de refletância total atenuada (ATR) utilizando um espectrômetro modelo Nicolet iS10 (Thermo Scientific). As análises foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia de Infravermelho (LABIV) da Central Analítica do Departamento de Química (DQ), da Universidade Federal do Amazonas - UFAM, Manaus - AM.

4.4.7 Espectroscopia Raman (FT-Raman)

A Espectroscopia Raman foi utilizada para investigar as vibrações moleculares dos pós de BTO e dos compósitos sintetizados. As medidas foram realizadas em um espectrômetro modelo *Synapse* (*HORIBA Scientific*), equipado com laser Nd:YAG ($\lambda = 532$ nm, 25 mW), no intervalo de 100 a 1200 cm^{-1} . Os ensaios foram conduzidos no Centro de Excelência para Pesquisa em Química Sustentável (CERSusChem) do Departamento de Química (DQ), da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos - SP.

4.4.8 Propriedades Físicas

A densidade aparente (ρ), porosidade aparente (%PA) e absorção de água (%AA) de amostras dos pós resultantes das sínteses foram determinadas a partir de medidas baseadas no princípio de Arquimedes, conforme a norma ASTM C20-00 [184], utilizando uma balança modelo AUX220 (SHIMADZU) equipada com módulo de densidade.

Pastilhas (0,14 gramas, 6 mm de diâmetro) foram prensadas sob 2,0 toneladas de pressão por 60 segundos, as quais foram tratadas termicamente a 1250 °C por 4 horas em um forno mufla modelo 3000 3P (marca *EDG*). Após pesagem da massa a seco (M_s), as pastilhas foram imersas em água destilada a temperatura de ebulição da água (~100 °C) para a saturação das pastilhas por 2 horas e elas foram mantidas submersas em água por mais 12 horas. Em seguida, estes corpos de prova foram pesados totalmente imersos em água destilada a temperatura ambiente, para obtenção da massa imersa (M_i). Imediatamente após mensuração da M_i , foi utilizado papel toalha para retirada do excesso de água adsorvida nas superfícies das pastilhas e então, ao ar, foi obtido a massa saturada (M_u) das mesmas.

A partir dos valores de M_s , M_i e M_u , foram determinadas a porosidade aparente (%PA), absorção de água (%AA) e densidade aparente, ρ (g/cm^3) das amostras, conforme as seguintes equações [184]:

$$\%PA = \frac{M_i - M_s}{M_i - M_u} \quad (4.3)$$

$$\%AA = \frac{M_u - M_s}{M_s} \quad (4.4)$$

$$\rho = \frac{M_s}{M_u - M_i} \quad (4.5)$$

As medidas foram realizadas no laboratório LPMAT do departamento de Engenharia de Materiais da UFAM.

4.4.9 Espectroscopia de Impedância Complexa (EIC)

A EIC foi utilizada para caracterizar as propriedades dielétricas dos pós de BaTiO₃ e dos compósitos produzidos. Pastilhas elaboradas com os pós de maior densidade aparente foram pintadas com tinta de prata para confecção dos eletrodos condutores, e suas dimensões foram medidas com um paquímetro digital ($\pm 0,025$ mm).

Os experimentos foram realizados em um equipamento ModuLab ECS (Solartron Analytical), na faixa de frequência de 10 Hz a 1 MHz, amplitude de 0,5V, em temperatura ambiente (25 °C). Também foram realizados testes com variação de temperatura entre 25 °C e 150 °C. As medidas de EIC foram realizadas no Laboratório de Processamento de Materiais – LPMAT, do departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas - UFAM.

4.4.10 Cálculo porcentagem cristalina dos compósitos

A fração cristalina dos compósitos PVDF/BaTiO₃ foi determinada a partir dos difratogramas, calculando-se a razão entre a área dos picos cristalinos e a área total (picos cristalinos + halo amorfo), conforme indicado na equação 4.6 e Figura 4.5.

$$X = [(área cristalina) / (área total)] \times 100 \quad (4.6)$$

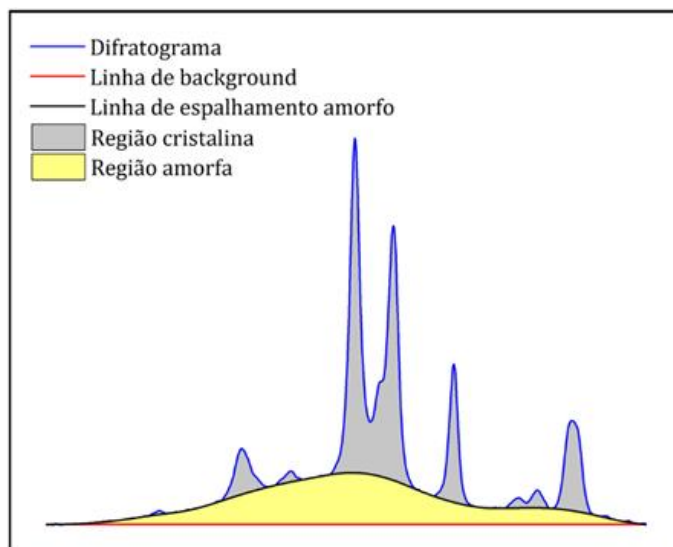


Figura 4.5 – Análises dos difratogramas e dados utilizados nos cálculos teor cristalino dos compósitos PVDF/BaTiO₃.

O processamento dos dados incluiu a correção do background, determinação do espalhamento amorfo e integração das áreas totais (região cristalina + região amorfa, Figura 4.5).

4.4.11 Ensaio mecânico de tração dos compósitos PVDF/BaTiO₃

As propriedades mecânicas dos filmes flexíveis produzidos pela técnica de evaporação de solvente foram avaliadas em uma Máquina Universal de Ensaio, modelo AME, com capacidade de 5 kN. Os ensaios foram realizados em modo de controle de deslocamento a uma taxa de 2 mm/min, e considerando a distância entre garras de 3 cm.

Os corpos de provas (com 7 cm de comprimento com 1 cm de largura) foram preparados de acordo com a norma ASTM D882-18 [185]. Para a melhor fixação dos corpos de provas na garra da máquina, foram colados nas extremidades dos corpos de provas moldes de EVA com dimensão de 4x3 cm, sendo que, a área útil de ensaio (distância entre moldes de EVA) foi igual a 3 cm.

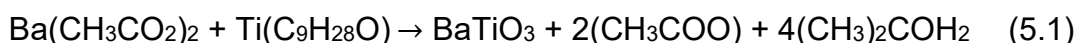
Os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais de Amazônia e Compósitos (LaMAC) do departamento de Engenharia de Materiais da UFAM.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise dos pós de BaTiO₃ pelo método de reação em estado sólido com ativação sonoquímica utilizando diferentes precursores

As reações globais para a formação de BaTiO₃ esperadas utilizando os grupos de precursores de Ba²⁺ (acetato de bário, carbonato de bário e nitrato de bário) e o grupo de precursores de Ti⁴⁺ (isopropóxido de titânio e dióxido de titânio) são apresentadas abaixo:

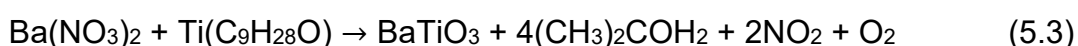
- Síntese S1 – Acetato de bário + Isopropóxido de titânio [186]:



- Síntese S2 – Carbonato de bário + Isopropóxido de titânio [187, 188]:



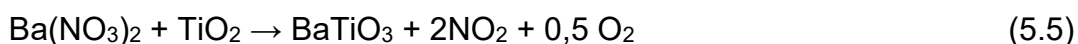
- Síntese S3 – Nitrato de bário + Isopropóxido de titânio [189]:



- Síntese S4 – Acetato de bário + Dióxido de titânio [188]:



- Síntese S5 – Nitrato de bário + Dióxido de titânio [190]:



- Síntese S6 – Carbonato de bário + Dióxido de titânio [189]:



A Figura 5.1 apresenta os difratogramas de raios X dos pós resultantes das sínteses S1, S2, S3, S4, S5 e S6 após tratamento térmico a 1300 °C por 3 horas.

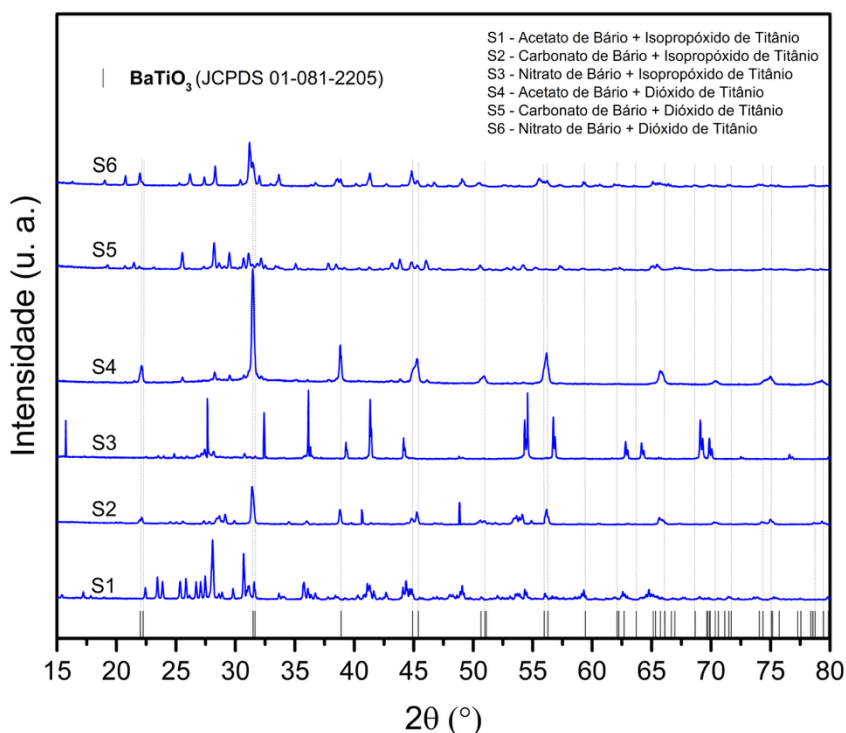


Figura 5.1 – Difratoogramas dos pós de BaTiO₃ obtidos por reação em estado sólido com ativação sonoquímica e após tratamento térmico a 1300 °C por 3 horas.

Os resultados mostram que os difratogramas dos pós obtidos apresentaram picos de difração, alguns definidos e alargados, característicos de materiais nanocristalinos. Para avaliar qual síntese produziu maior quantidade de picos associados a fase tetragonal de BaTiO₃, foi utilizado a ficha cristalográfica JCPDS n° 01-081-2205 [6], grupo espacial P4/mmm.

De acordo com os padrões de difração, as sínteses S2 (carbonato de bário + isopropóxido de titânio) e S4 (acetato de bário + dióxido de titânio) apresentaram maiores quantidade de reflexões primárias da fase tetragonal de BaTiO₃, com picos de difração mais proeminentes em 31,6°, 38,8°, 45,0° e 56,2° correspondentes aos planos (110), (111), (220) e (211), respectivamente [191-193]. Entretanto, ambas as sínteses apresentaram picos que indicam a presença da fase secundária.

Para comparar quantitativamente os dados experimentais das sínteses S2 e S4, foram realizados refinamentos de Rietveld, considerando BaTiO₃ como fase primária e BaTi₂O₅ monoclinico [194], como fase secundária.

A Figura 5.2 apresenta os dados de DRX refinados para os pós S2 e S4 calcinados a 1300 °C por 3 horas.

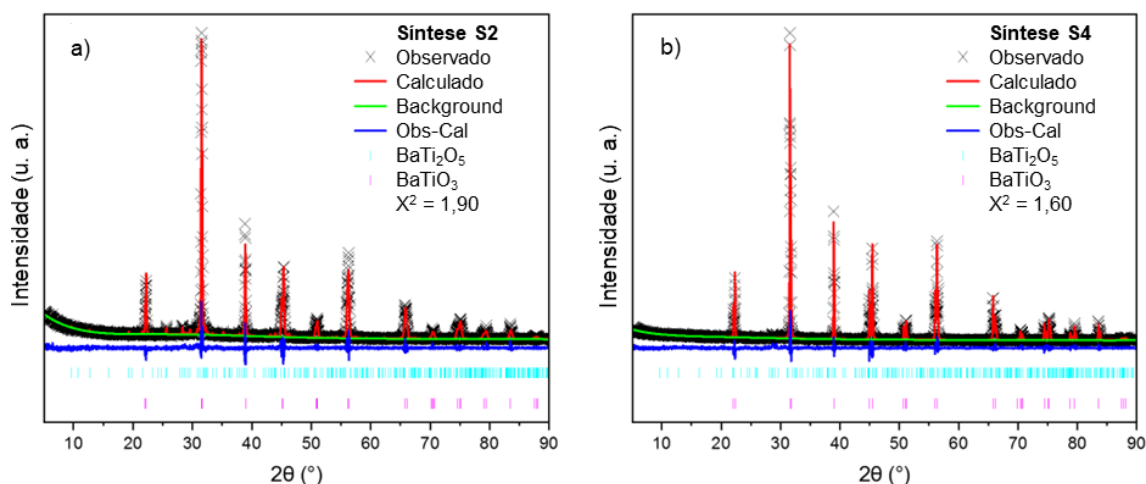


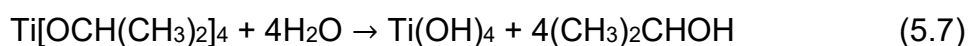
Figura 5.2 - Refinamento pelo método Rietveld dos resultados de difratometria de raios X das amostras S2 e S4.

O refinamento de Rietveld identificou concentrações de 13,6% e 9,1% de fase secundária BaTi_2O_5 , para as amostras S2 e S4, respectivamente (Tabela 5.1). A fase secundária BaTi_2O_5 está tipicamente associada a temperaturas de síntese e tempos de reação mais curtos [195]. A variação no teor de BaTi_2O_5 entre os dois métodos de síntese está diretamente ligada à química do precursor e aos mecanismos de reação.

Tabela 5.1 – Porcentagem de fase e ajuste qui-quadrado do refinamento de Rietveld das amostras S2 e S4.

Amostra	BaTiO_3 (%)	BaTi_2O_5 (%)	X^2
S2	86,4	13,6	1,90
S4	90,9	9,1	1,60

A química dos precursores influencia significativamente a formação de fases em ambas as rotas de síntese. Na síntese S2, a formação de BaTiO_3 ocorre em múltiplas etapas, começando com a hidrólise do isopropóxido de titânio, seguida pela condensação de Ti-O-Ti e subsequente reação com íons Ba^{2+} para formar BaTiO_3 [186, 188, 196-199].





Em S4, o acetato de bário, um sal altamente solúvel em água, dissocia-se em íons Ba^{2+} e CH_3COO^- em meio aquoso [196]. De acordo com Zeng *et al* [188], os íons Ba^{2+} interagem com o TiO_2 por meio de dois mecanismos possíveis:

(i) transformação *in situ*, onde os íons Ba^{2+} se difundem através de uma camada de BaTiO_3 depositada sobre um núcleo de TiO_2 ; ou

(ii) dissolução-precipitação, na qual o TiO_2 é hidrolisado em espécies $\text{Ti}(\text{OH})_{x^{4-x}}$, que posteriormente se dissolvem e reagem com os íons Ba^{2+} para formar BaTiO_3 por meio de nucleação homogênea ou heterogênea (Eq. 5.4).

A formação de BaTi_2O_5 em ambos os métodos de síntese está alinhada com a sequência de reações proposta por Zou *et al* [200]. Na amostra S2, o carbonato de bário se decompõe durante a calcinação em BaO e CO_2 (Eq. 5.10). O BaO resultante reage então com TiO_2 , levando à formação de BaTiO_3 e BaTi_2O_5 , dependendo da razão molar $\text{BaO}:\text{TiO}_2$. Além disso, o TiO_2 pode sofrer uma transformação de anatase para rutilo, influenciando a estabilidade da fase.



Para a amostra S4, apesar da ausência de BaCO_3 , o maior teor de BaTi_2O_5 sugere que o BaTiO_3 formado por precipitação aquosa é mais propenso à formação de fases secundárias. Isso provavelmente se deve ao excesso de TiO_2 não reagido no sistema, que interage com o BaTiO_3 durante a calcinação, promovendo a formação de BaTi_2O_5 .

Os valores de erro de refinamento (X^2) para ambas as amostras permaneceram abaixo de 2,0%, confirmando a confiabilidade da análise estrutural. O sistema acetato de bário + dióxido de titânio mostrou-se mais eficaz

na produção de BaTiO₃ tetragonal de alta pureza, com a amostra S4 exibindo ~ 5% mais fase tetragonal do que as amostras S2 (Tabela 5.1).

A Tabela 5.2 apresenta os parâmetros de rede do BaTiO₃ e aqueles calculados para os pós sintetizados. Os parâmetros do grupo espacial e da célula unitária foram consistentes em todos os materiais analisados. Notavelmente, os parâmetros de rede *a*, *b* e *c*, bem como o volume da célula unitária, apresentaram variações mínimas. Os ângulos permaneceram inalterados em comparação com a estrutura de referência, indicando a estabilidade da estrutura cristalina tetragonal de BaTiO₃.

Tabela 5.2 – Parâmetros de rede, volume da célula e índices de qualidade, obtidos após refinamento pelo método de Rietveld dos resultados de difratometria de raios X das amostras S2 e S4.

BaTiO ₃	Grupo espacial	Parâmetros de Rede			Volume (a) ³
		<i>a</i> = <i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\alpha = \gamma = \beta$ (°)	
(JCPDS 01-081-2205) [6]	P4/mmm	3,993	4,034	90,00	64,352
S2	P4/mmm	3,986	4,012	90,00	63,777
S4	P4/mmm	3,981	4,020	90,00	63,710

Os dados de refinamento confirmam a análise qualitativa dos dados de DRX (Fig. 5.1), pois analisando os difratogramas da síntese S2 e S4 fica evidente que a síntese S2 exibe maior presença de picos de fase secundária BaTi₂O₅ na região entre 40° e 65°.

A Figura 5.3 mostra as imagens de MEV-FEG das amostras S2 e S4. Ambas as amostras apresentaram partículas aglomeradas com formatos heterogêneos, característica comumente observada em pós cerâmicos sintetizados por métodos baseados em solução. No entanto, as diferenças morfológicas entre os pós S2 e S4 podem ser diretamente correlacionadas aos seus distintos mecanismos de nucleação e crescimento cristalino.

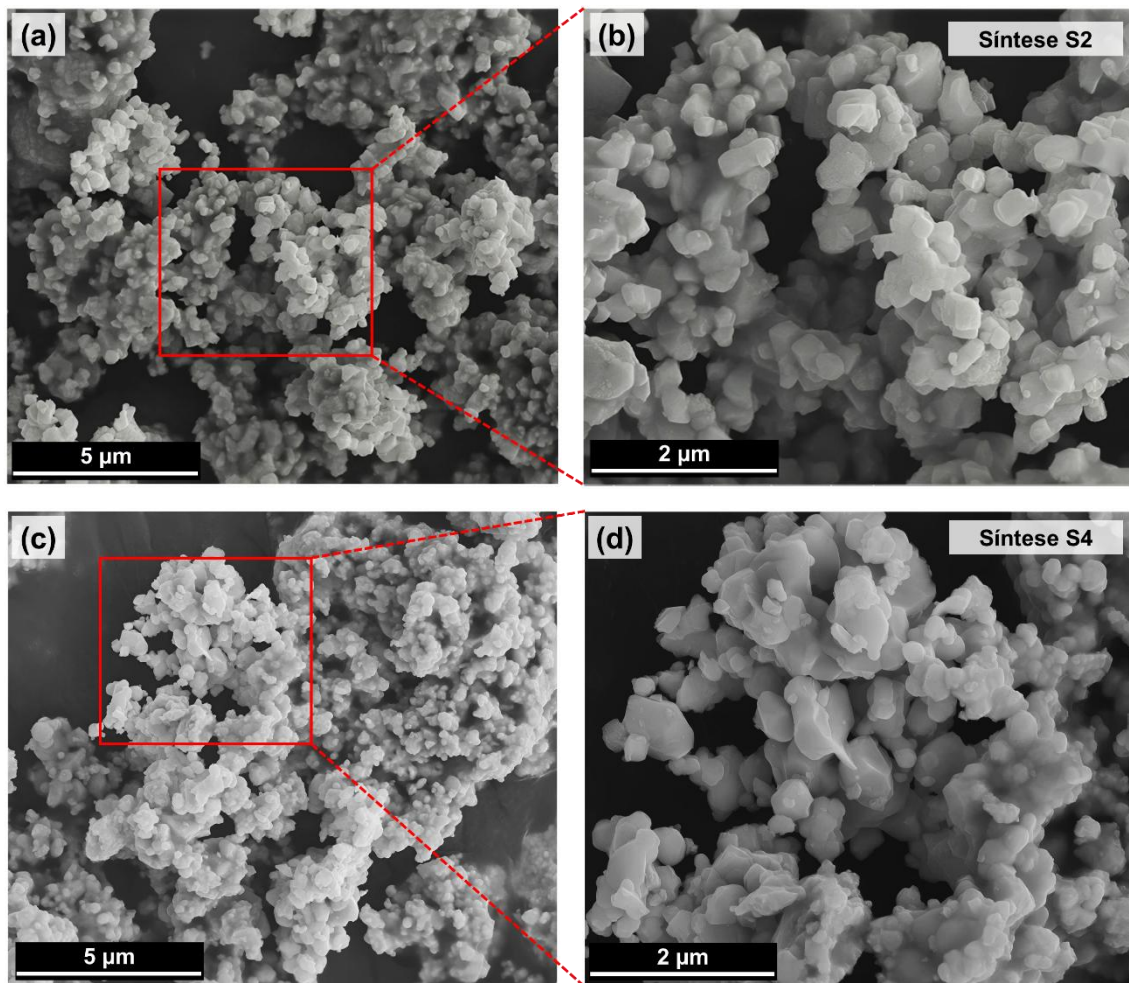


Figura 5.3 – Micrografias do pó de BaTiO_3 resultante da síntese utilizando os precursores acetato (a e b) de bário e dióxido de titânio (c e d).

O pó S2 (Fig. 5.3a e 5.3b) exibiu uma morfologia pseudo-cúbica facetada mais definida. A amostra S4 (Fig. 5.3c e 5.3d) apresenta uma morfologia mais irregular, com aglomerados de partículas maiores e maior rugosidade superficial.

Em geral, as diferenças na morfologia, tamanho de grão e facetamento observadas entre os pós S2 e S4 podem ser atribuídas a:

- i. Taxa de nucleação: Maior em S4 devido à dissolução-precipitação aquosa, resultando em partículas primárias menores e maior aglomeração.
- ii. Mecanismo de crescimento: Mais controlado em S2, com desenvolvimento de grãos limitado por difusão, resultando em cristais facetados bem definidos.
- iii. Formação de fase secundária: Promovendo microestruturas heterogêneas, nas amostras avaliadas.

iv. Efeito do tempo de calcinação: Dando origem a grãos pseudo-cúbicos em tempos de calcinação prolongados, mas S2 produz uma distribuição de tamanho de partícula mais uniforme.

Os resultados deste estudo confirmam que o método de síntese S4, que produziu ~91% de BaTiO₃ tetragonal, é superior para aplicações avançadas em comparação com S2, que continha uma porcentagem maior de fases secundárias BaTi₂O₅. A capacidade de sintetizar BaTiO₃ de alta tetragonalidade usando um método rápido e escalável apresenta vantagens significativas para as indústrias eletrônica, energética e biomédica.

Dessa forma, levando em consideração o objetivo dessa etapa da pesquisa, a síntese S4 utilizando a combinação entre os precursores acetato de bário e dióxido de titânio foi selecionada para atingir os demais objetivos desse trabalho.

5.2 Síntese facilitada de pós de BaTiO₃ obtidos por reação em estado sólido, com ativação sonoquímica e variação do pH

A síntese de BaTiO₃, empregando acetato de bário e dióxido de titânio por meio da rota de ativação sonoquímica, demonstrou ser um método simples, acessível, econômico e eficiente para a obtenção de pós tetragonal de BaTiO₃. Contudo, a estrutura cristalina tetragonal dessa fase somente é alcançada após a reação em estado sólido entre os reagentes iniciais.

Para identificar a faixa de temperatura em que ocorrem as transformações de fase, foi realizado, inicialmente, um ensaio de termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial (Fig. 5.4) da amostra S4 após ativação sonoquímica. Com base nesses dados, almejou-se otimizar os tratamentos térmicos subsequentes que seriam usados nas sínteses desta etapa do trabalho.

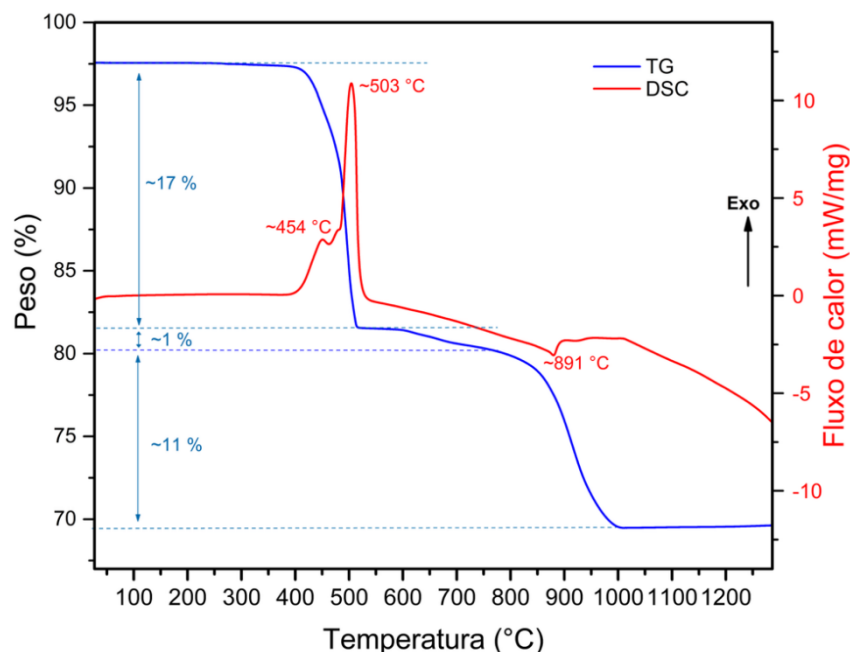


Figura 5.4 – Análises termogravimétricas (TG/DSC) do pó de BaTiO₃ resultante da síntese que empregou os precursores acetato de bário e dióxido de titânio.

A análise térmica foi realizada na faixa de 25 °C e 1270 °C, evidenciando uma perda de massa total de aproximadamente 29%, distribuída em três eventos distintos. O primeiro evento ocorreu entre 350 °C e 520 °C, o segundo entre 600 °C e 760 °C, e o terceiro entre 760 °C 1000 °C.

De acordo com Ohtman *et al* [201], ao sintetizarem BaTiO₃ em meio aquoso a partir de acetato de bário e dióxido de titânio, a primeira perda de massa entre 350 °C e 520 °C está relacionada à decomposição térmica do acetato de bário, que se processa em duas etapas: inicialmente formando oxalato de bário (BaC₂O₄) e, posteriormente, carbonato de bário (BaCO₃). Wang *et al* [202] propuseram o seguinte mecanismo para essa decomposição.

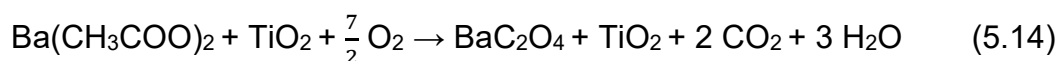


Na faixa de temperatura de 520 a 600 °C, não há perda de massa significativa, possivelmente devido à formação de partículas de carbonato de bário com baixo contato físico com as partículas de TiO₂, resultado da liberação de gases durante a decomposição. Todavia, entre 600 °C e 760 °C, a perda de massa observada é atribuída ao rearranjo das partículas de BaCO₃ e TiO₂,

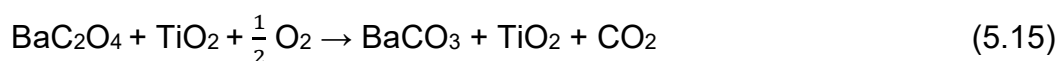
estabelecendo contato físico efetivo e possibilitando o início da reação em estado sólido. O último evento, observado entre 760 °C e 1000 °C, apresenta um pequeno pico endotérmico em torno de 890 °C, representando a transformação polimórfica do BaCO₃ [194, 201-204]. A persistência de BaCO₃ em altas temperaturas justifica a presença da fase secundária BaTi₂O₅ detectada nos difratogramas da síntese S4, previamente discutida.

Com base nestas informações [205-208], propõe-se que as reações entre a fonte de íons Ba²⁺ (acetato de bário) e a fonte de íons Ti⁴⁺ (dióxido de titânio) ocorram segundo as seguintes etapas:

1- Entre 350 °C a 480°C:



2- Entre 480 °C a 520°C:



3 - De 520 °C a 820 °C:



4 – Entre 820 °C a 1000 °C:

Na presença de excesso de TiO₂ (2:1), forma-se preferencialmente a fase intermediária BaTi₂O₅.



A curva DSC não evidenciou picos endotérmicos relacionados à eliminação de água ou gases, uma vez que o pó de BaTiO₃ foi previamente seco em estufa. Com base nos resultados, estima-se que a reação em estado sólido para formação do BaTiO₃ ocorra por volta de 891 °C. No entanto, como a perda de massa se estende até aproximadamente 1000 °C, optou-se por realizar o tratamento térmico dos pós de BaTiO₃ obtidos em diferentes valores de pH do meio reacional a 1000 °C por 3 horas.

Os difratogramas resultantes dessas amostras, sintetizadas via reação em estado sólido assistida por ativação sonoquímica e tratadas termicamente a 1000 °C por 3 horas, estão apresentados na Figuras 5.5.

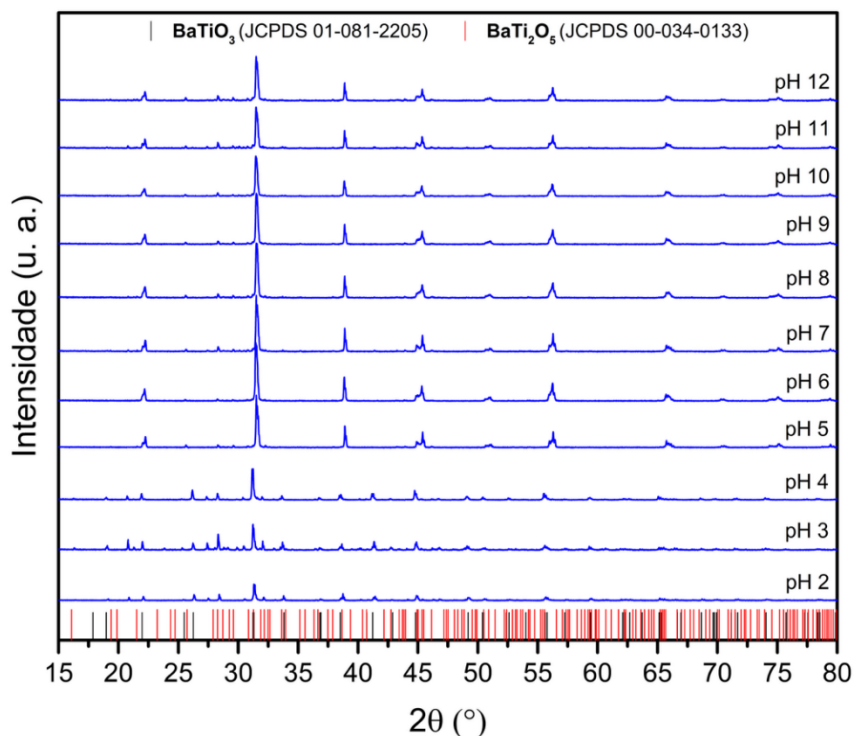


Figura 5.5 – Difratogramas dos pós de BaTiO₃ obtidos por reação em estado sólido com ativação sonoquímica e variação de pH do meio reacional entre 2 e 12.

Todos os pós obtidos apresentaram ordenamento de longa distância, com picos característicos da fase tetragonal de BaTiO₃, de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS n° 01-081-2205 [6]. Picos de baixa intensidade, localizados em torno de 25°, 28° e 29° foram atribuídos à fase secundária monoclinica de BaTi₂O₅ (JCPDS n° 00-034-0133) [169]. Essa fase foi formada pela reação entre BaCO₃ e TiO₂ na razão molar 1:2, sendo considerada termodinamicamente metaestável em temperaturas mais elevadas [205, 206].

A conversão e a estabilidade da fase cristalina apresentam forte dependência do pH do meio reacional [93, 95, 103, 104]. Conforme observados nos difratogramas (Fig. 5.5), valores de pH inferiores a 5 não favoreceram a conversão para BaTiO₃ tetragonal. Os pós obtidos em pH 2, 3 e 4 exibiram picos de difração de menor intensidade, além de picos não indexados as fases BaTiO₃

e BaTi_2O_5 . Assim, essas amostras foram desconsideradas nas etapas subsequentes do estudo.

A Figura 5.6 exibe os perfis de DRX dos pós de BaTiO_3 obtidos com variação do pH do meio reacional entre 5 e 12.

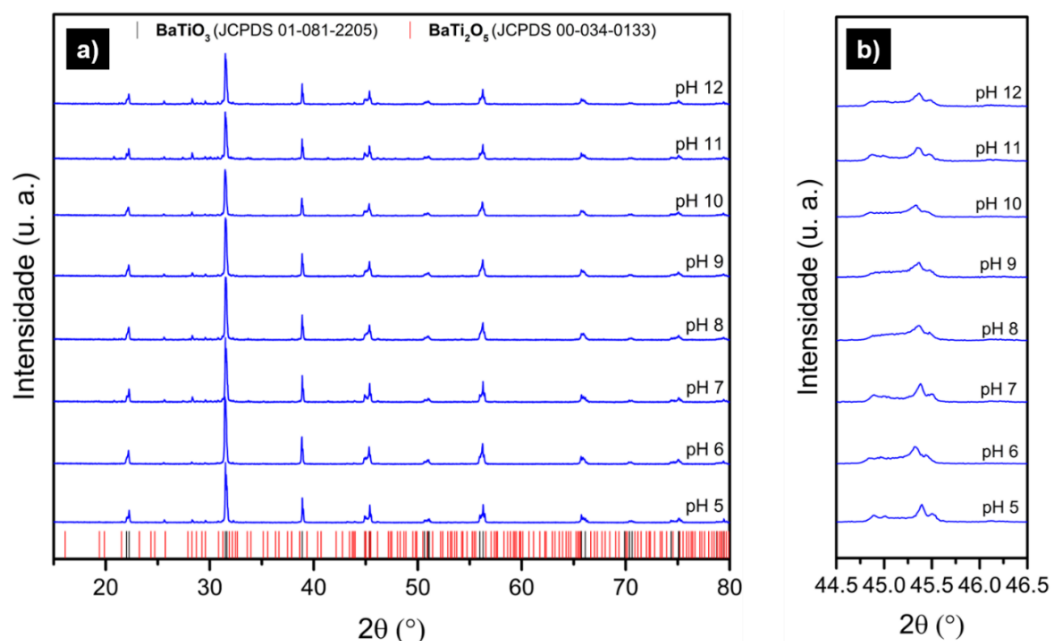
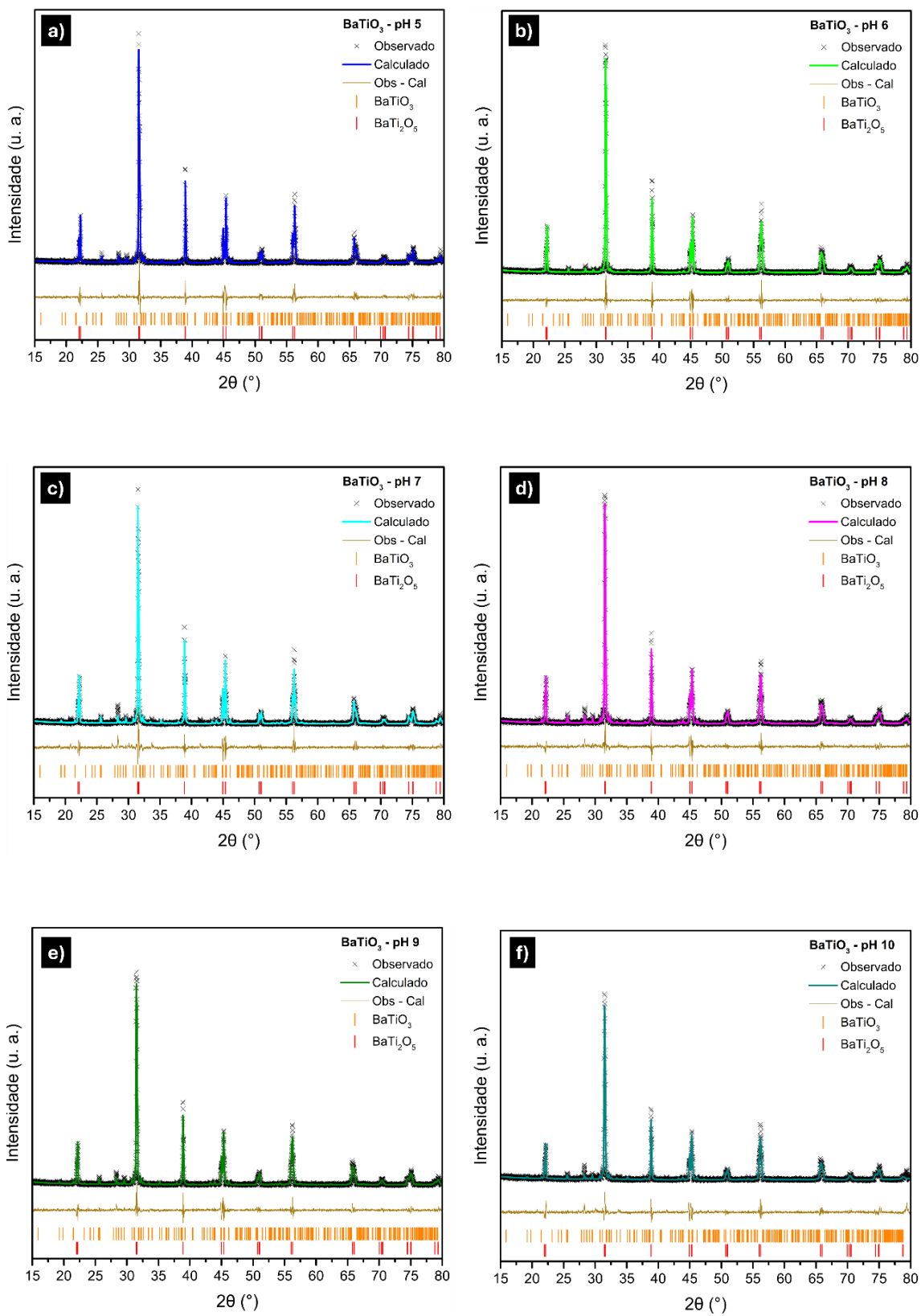


Figura 5.6 – (a) Difratomogramas dos pós de BaTiO_3 obtidos com variação do pH entre 5 e 12 e (b) desdobramento do pico identificado em torno de 45° .

Nos difratogramas (Fig. 5.6a), observar-se que a intensidade e a definição dos picos em torno de 25° , 28° e 29° , atribuídos à fase monoclinica de BaTi_2O_5 , aumentaram com o incremento do pH do meio reacional. A fase cúbica de BaTiO_3 apresenta apenas um pico próximo a 45° ; assim, a presença da fase tetragonal deste óxido foi confirmada pelo desdobramento desse pico na vizinhança de 45° (Fig. 5.6b), correspondente aos planos (002) e (200) [209, 210].

A quantidade das fases primária (BaTiO_3) e secundária (BaTi_2O_5), bem como os parâmetros de rede, posições e coordenadas atômicas e volume das células unitárias dos pós obtidos por reação em estado sólido ativada sonoquimicamente (pH de 5 a 12) e tratados termicamente a 1000°C por 3 horas, foram determinados por refinamento estrutural usando o Método de Rietveld. A Figura 5.7 apresenta os resultados gráficos desses refinamentos.



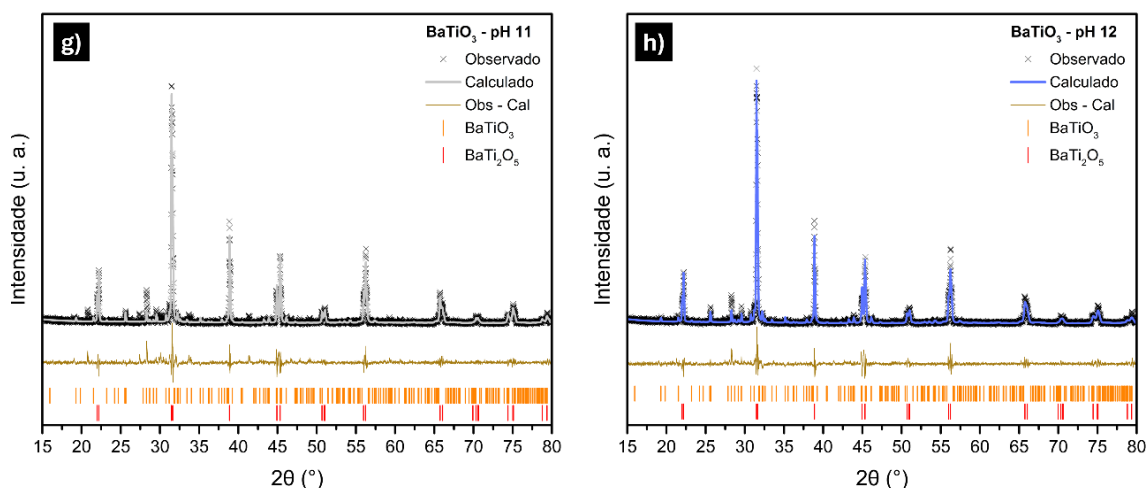


Figura 5.7 – Refinamento pelo método Rietveld dos dados de DRX dos pós de BaTiO_3 obtidos com variação do pH do meio reacional: a) pH 5, b) pH 6, c) pH 7, d) pH 8, e) pH 9, f) pH 10, g) pH 11 e h) pH 12.

O refinamento Rietveld é apresentado pela sobreposição entre os padrões experimentais e calculados, acompanhada por marcas verticais que indicam as posições dos picos de Bragg de cada fase cristalina. Abaixo, é exibida a diferença entre os difratogramas observados e calculados.

As intensidades dos picos de BaTiO_3 foram ajustadas com base na ficha cristalográfica JCPDS n° 01-081-2205 [6], enquanto as da fase BaTi_2O_5 seguiram a ficha JCPDS n° 00-034-0133 [194]. As diferenças entre os perfis observados e calculados (Obs-Cal) foram pequenas na escala de intensidade, evidenciando boa correlação entre os padrões de difração, intensidades e posições dos picos de Bragg.

O refinamento de Rietveld confirmou a presença das fases tetragonal de BaTiO_3 e monoclinica de BaTi_2O_5 nos pós sintetizados com variação do pH entre 5 e 12. A Tabela 5.3 apresenta os índices estatísticos do refinamento (X^2 , R_{wp} e R_p) para os pós de BaTiO_3 obtidos por reação em estado sólido com ativação sonoquímica. Os parâmetros estruturais e volumes da célula unitária estão em concordância com a ficha cristalográfica de referência para BaTiO_3 tetragonal, e os índices estatísticos obtidos indicam boa qualidade de ajuste.

Tabela 5.3 – Parâmetros de rede, volume da célula e índices de qualidade, obtidos após refinamento pelo método de Rietveld.

BaTiO ₃	Grupo espacial	Parâmetros de Rede			Volume (Å) ³	χ ²	R _{wp} (%)	R _p (%)
		a = b (Å)	c (Å)	α = γ = β (°)				
(JCPDS 01-081-2205) [6]	P4/mmm	3,9939	4,0343	90,00	64,3520	-	-	-
pH 5	P4/mmm	3,9899	4,0198	90,00	63,9924	1,87	17,40	13,53
pH 6	P4/mmm	3,9921	4,0174	90,00	64,0248	1,71	15,33	12,03
pH 7	P4/mmm	3,9849	4,0183	90,00	63,8083	2,11	18,67	13,32
pH 8	P4/mmm	3,9784	4,0094	90,00	63,4594	1,79	15,19	11,61
pH 9	P4/mmm	3,9754	4,0085	90,00	63,3496	1,69	15,44	12,04
pH 10	P4/mmm	3,9686	4,0161	90,00	63,2527	1,99	18,01	13,55
pH 11	P4/mmm	3,9702	4,0164	90,00	63,3085	2,40	18,48	13,87
pH 12	P4/mmm	3,9695	4,0172	90,00	63,2987	2,01	17,00	13,17

A Figura 5.8 mostra as taxas de conversão da fase majoritária BaTiO₃ e a da fase secundária BaTi₂O₅ calculadas a partir dos refinamentos de Rietveld.

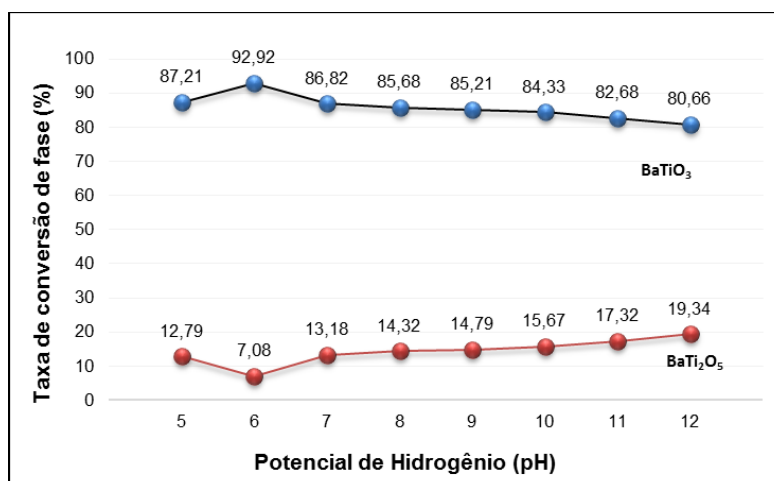


Figura 5.8 – Taxa de conversão das fases tetragonal de BaTiO₃ e monoclínica de BaTi₂O₅ após síntese com variação do pH do meio reacional entre 5 e 12.

Observa-se que o pó de BaTiO₃ sintetizado em pH 6 apresentou a maior taxa de conversão. Com o aumento do pH, verificou-se uma tendência linear de redução de BaTiO₃ e crescimento proporcional da fase BaTi₂O₅.

Como as amostras obtidas em pH 11 e 12 apresentaram maior concentração da fase secundária, elas foram excluídas das etapas subsequentes de caracterização. Para avaliar o efeito do pH no tamanho dos cristalitos, aplicou-se a equação de Scherrer [183] aos pós de BaTiO₃ sintetizados na faixa de pH entre 5 e 10 (Tabela 5.4).

Tabela 5.4 – Tamanho médio dos cristalitos de BaTiO₃ em função do pH do meio reacional.

Amostra	Tamanho médio dos cristalitos (nm)
BTO - pH 5	55,61 ± 2,58
BTO - pH 6	57,82 ± 3,04
BTO - pH 7	56,64 ± 2,57
BTO - pH 8	54,22 ± 1,44
BTO - pH 9	52,29 ± 2,92
BTO - pH 10	51,52 ± 3,45

Os tamanhos de cristalitos de BaTiO₃ foram calculados usando a Equação 4.2, considerando os picos de difração em $2\theta = 22,2^\circ$ e $38,9^\circ$. Observou-se uma relação inversamente proporcional entre o pH do meio reacional e o tamanho médio dos cristalitos: à medida que o pH aumenta, o tamanho médio dos cristalitos diminui.

Essa tendência está em concordância com os dados de difratometria de raios X, que apresentaram picos mais nítidos e intensos, particularmente na faixa de pH entre 5 e 8. O pó sintetizado em pH 6 resultou em cristalitos com tamanho médio de 57,82 nm, aproximadamente 11% maior do que os obtidos com pH 10.

Estudos prévios [207, 208, 211-213] reportaram tamanhos de cristalitos variando de 30 a 106 nm. Por exemplo, Elqusdy *et al* [186] obtiveram cristais de BaTiO₃ de 106 nm por meio de uma reação convencional em estado sólido, enquanto Srilakshmi *et al* [213] relataram um tamanho de cristalito de 56,9 nm usando o método convencional de oxalato. Outros pesquisadores [212] sintetizaram pós com tamanho de cristalito de aproximadamente 90 nm usando um método hidrotérmico. Os valores apresentados na Tabela 5.2 estão bem alinhados com os dados da literatura.

Lee *et al* [92] verificaram que, na síntese de partículas de BaTiO_3 com ativação sonoquímica usando BaCO_3 e TiO_2 , a lixiviação de íons Ba^{2+} aumentou em meio ácido, podendo ocorrer reprecipitação como $\text{Ba}(\text{OH})_2$ e/ou BaCO_3 . Também observaram que o TiO_2 apresentou ponto isoelétrico (PI), onde as cargas negativas e positivas estão balanceadas, entre pH 3 e 5.

Suttiponparnit *et al* [214] relataram que, quando o potencial Zeta do TiO_2 é negativo, há maior tendência à reprecipitação de Ba^{2+} sobre a superfície das partículas de TiO_2 , o que induz a formação de estruturas tipo núcleo-casca.

No presente estudo, os difratogramas dos pós sintetizados em pH de 2, 3 e 4 (Fig. 5.5) apresentaram picos adicionais não atribuídos às fases BaTiO_3 e BaTi_2O_5 , sugerindo que o ponto isoelétrico das partículas de TiO_2 utilizadas esteja entre pH 4 e 5. Abaixo de pH 5, as partículas de TiO_2 encontram-se carregadas positivamente, repelindo eletrostática os íons Ba^{2+} e dificultando sua precipitação na superfície. Em contrapartida, em $\text{pH} \geq 5$, as partículas de TiO_2 tornam-se negativamente carregadas, favorecendo a deposição de Ba^{2+} e a formação de estruturas do tipo núcleo-casca (Fig. 5.9).

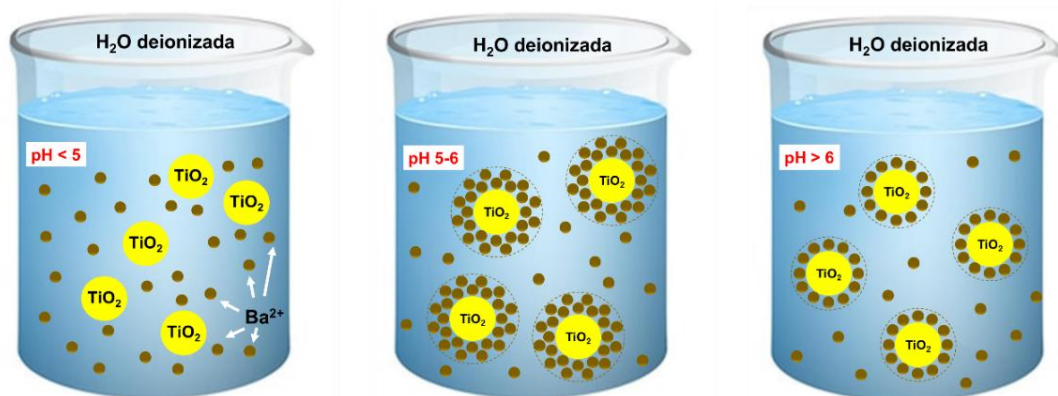


Figura 5.9 – Ilustração esquemática do modelo proposto para explicar o efeito do pH do meio reacional na obtenção dos pós de BaTiO_3 .

Os dados de conversão de fase cristalina (Fig. 5.8) reiteram essa tendência, visto que, em valores de pH iguais ou superiores a 5, foram observadas maiores taxas de conversão de BaTiO_3 . O efeito químico do meio reacional foi mais pronunciado entre o pH 5 e 6, com taxas de conversão de fase BaTiO_3 de 87,21% e 92,92%, respectivamente. A partir de pH 7 até 12, esse

efeito diminuiu, como indicado pela menor conversão da fase tetragonal de BaTiO₃ [92, 214, 215].

A espectroscopia Raman dos pós de BaTiO₃ foi empregada para avaliar a ordem-desordem estrutural a curta distância, a partir da análise dos modos vibracionais ativos. A Figura 5.10 mostra que a fase predominante observada é a tetragonal, cujo fator de grupo teórico ($\Gamma = 3A_1 + 4E + B_1$) está associado aos modos vibracionais ópticos longitudinais (LO) e transversais (TO), degenerados e não-degenerados E(TO), E(LO), A(TO) e A(LO) [216, 217].

A tetragonalidade do BaTiO₃ foi confirmada pela presença dos modos característicos de vibração em 183, 219, 308, 342, 488, 518 e 715 cm⁻¹ [201-203, 205]. Tal como indicado pelo refinamento de Rietveld, a fase secundária de BaTi₂O₅ foi identificada pelos modos vibracionais em aproximadamente 150, 183, 219, 280, 589 e 879 cm⁻¹ [205, 206, 216-222].

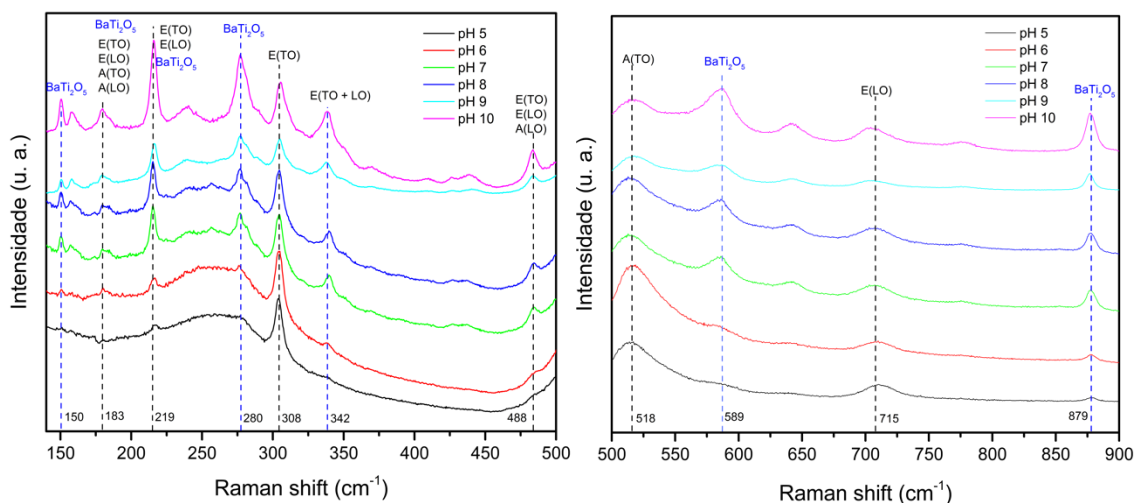


Figura 5.10 – Espectros vibracionais Raman das amostras sintetizadas na faixa de pH 5 e 12.

Na região próxima a 518 cm⁻¹, observa-se um alargamento das bandas, dificultando a identificação direta dos fônons correspondentes, devido à sobreposição espectral. Além disso, tanto a fase primária BaTiO₃ quanto a secundária BaTi₂O₅ apresentam picos em regiões semelhantes, como em 183 e 219 cm⁻¹.

Para uma análise mais precisa, os espectros foram ajustados (*fitting*) para individualizar as curvas correspondentes aos fônons osciladores presentes.

Os ajustes, realizados no software Igor Pro, utilizaram funções Lorentzianas para análise quantitativa.

$$I = I_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{FWHM}{4(\omega - \omega_C)^2 + FWHM^2} \quad (5.18)$$

onde: I é a intensidade total ajustada, I_0 representa a intensidade da linha de base, A é a área calculada abaixo das curvas das funções, ω é a frequência de oscilação, ω_C é a frequência de oscilação no máximo de cada pico e $FWHM$ é a largura total à meia altura dos picos [220].

Na Figura 5.11 estão apresentados os ajustes realizados, mostrando o espectro experimental, a curva ajustada, as curvas individuais dos osciladores e os resíduos, para os pós de $BaTiO_3$ sintetizados na faixa de pH 5 a 10.

Para os pós obtidos em pH 5, 6 e 7, foram identificadas 12, 13 e 17 curvas de oscilação, respectivamente. Como evidenciado pelo refinamento Rietveld, o aumento do pH do meio reacional favoreceu a formação de $BaTi_2O_5$, o que aumentou significativamente o número de modos vibracionais ativos: 27, 29 e 30 curvas para pH 8, 9 e 10, respectivamente.

A Figura 5.12, apresenta um resumo gráfico dos modos de oscilação obtidos após o ajuste dos espectros Raman, confirmando que os modos vibracionais característicos de $BaTi_2O_5$, em 589 e 879 cm^{-1} , aparecem nas amostras sintetizadas a partir de pH 6.

Esses resultados estão de acordo com os dados de Rietveld, que apontam aumento da conversão para $BaTi_2O_5$ acima desse pH. Por outro lado, os principais modos de vibração da fase tetragonal do $BaTiO_3$ (219 , 308 , 518 e 715 cm^{-1}) foram detectados em todas as amostras.

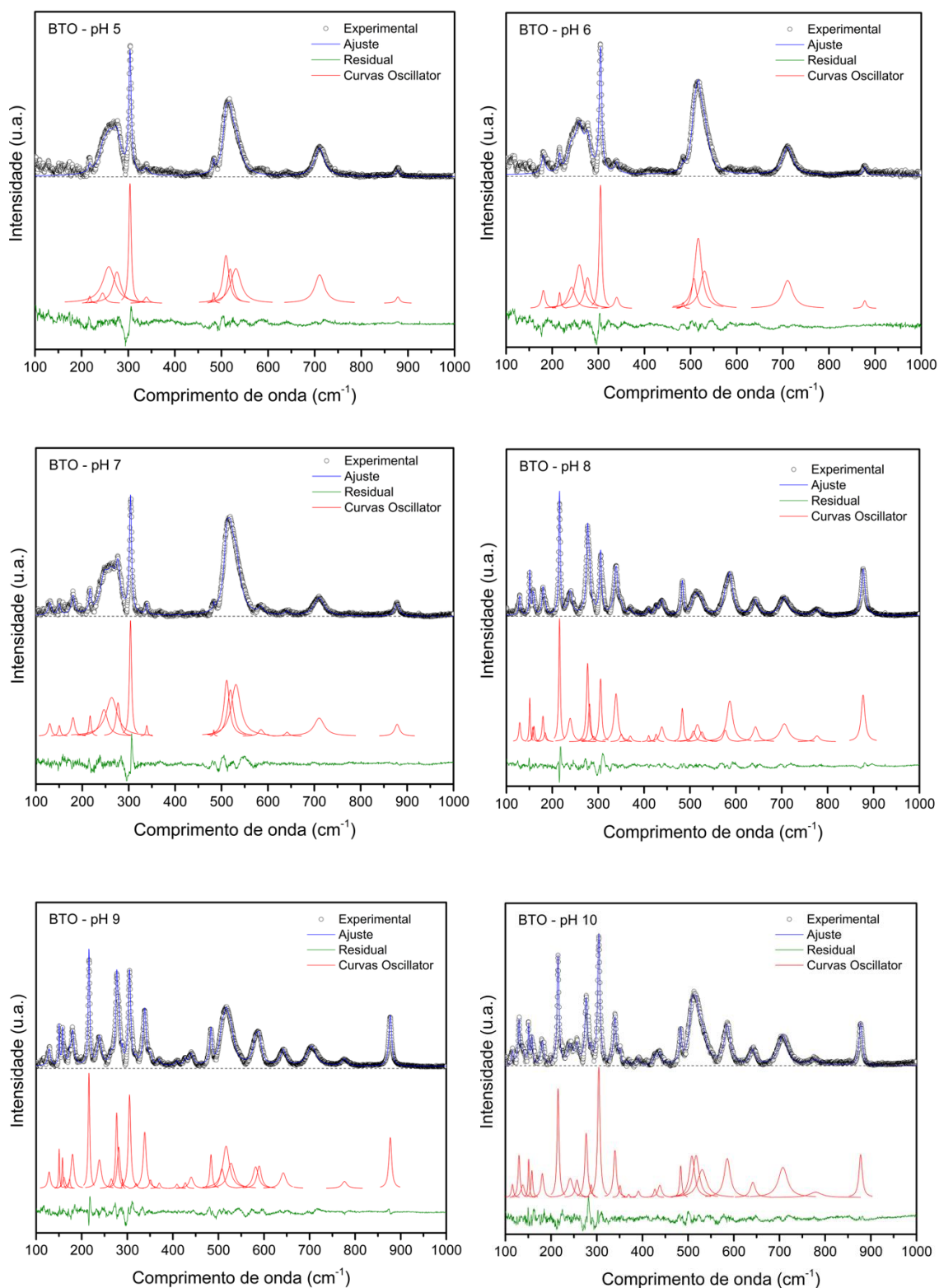


Figura 5.11 - Ajustes dos espectros Raman das amostras de BaTiO₃ sintetizadas com variação de pH entre 5 e 10 e calculados a partir das funções de Lorentz.

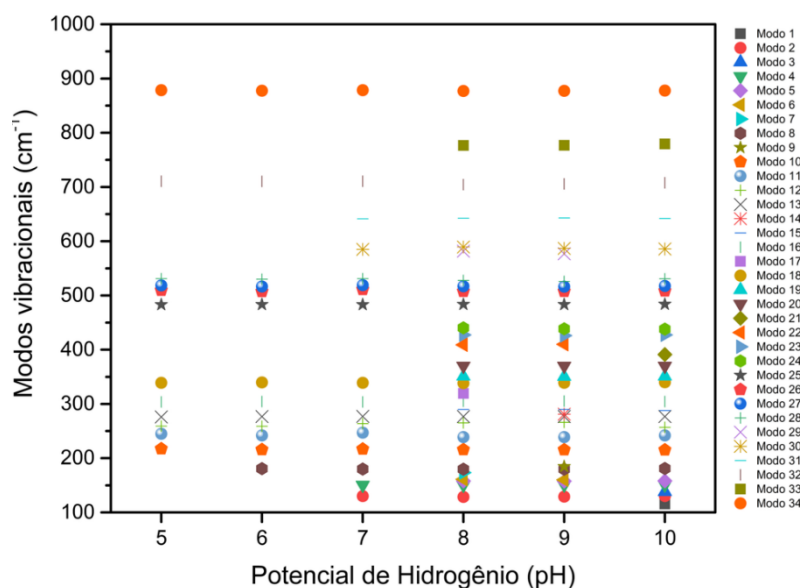


Figura 5.12 – Resumo gráfico após ajustes dos espectros a partir das funções de Lorentz.

Para complementar a análise estrutural, foram obtidos espectros de FTIR (Fig. 5.13) para os pós sintetizados entre pH 5 e 10. As bandas em 1630 e 3428 cm^{-1} correspondem às vibrações de estiramento e deformação do grupo OH, provenientes da água adsorvida nas superfícies dos pós. Os espectros também revelam modos vibracionais em 488, 857 e 1431 cm^{-1} . A banda em 488 cm^{-1} está associada às vibrações de estiramento do Ti-O, confirmando a formação da fase tetragonal de BaTiO_3 [194, 197-205], enquanto as bandas em 857 e 1431 cm^{-1} estão associadas ao alongamento assimétrico e às vibrações torcionais de grupos carbonato (CO_3^{2-}) [229, 230].

A Figura 5.14 exibe as micrografias obtidas por MEV-FEG dos pós sintetizados entre pH 5 e 10, após sinterização a 1000 °C por 3 horas. Todas as amostras apresentaram partículas aglomeradas e com formatos heterogêneos, característica comumente observada em pós cerâmicos sintetizados por métodos baseados em solução. Esse comportamento é atribuído ao mecanismo de dissolução-precipitação responsável pela formação do BaTiO_3 a partir de acetato de bário e dióxido de titânio.

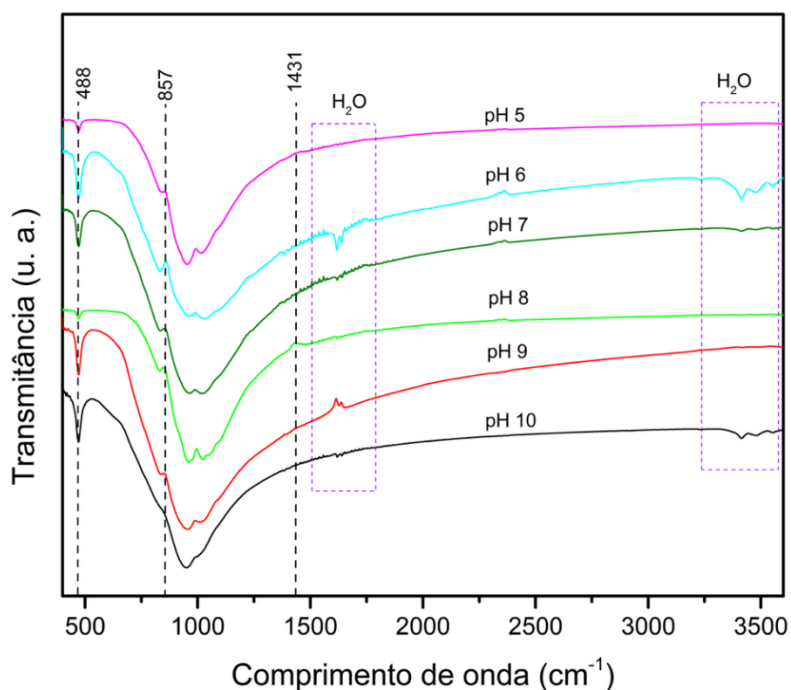


Figura 5.13 – Espectros FTIR das amostras de BaTiO₃ sintetizadas entre a faixa de pH 5 e 10.

A variação do pH pode influenciar de forma crítica o crescimento, a morfologia e a pureza das partículas obtidas, afetando as interações entre as espécies químicas, o processo de agregação e o modo como os cristais se desenvolvem. De forma geral, em faixas de pH ácido, as partículas de BaTiO₃ tendem a apresentar menores dimensões, enquanto em pH básico o tamanho tende a ser levemente maior [92, 231-235].

A partir do pH 7, as micrografias revelam a presença de bastonetes cuja quantidade aumenta com o pH (Figura 5.14), atribuídos à fase secundária de BaTi₂O₅, conforme esperado pelo aumento da taxa de conversão para essa fase em valores de pH mais elevados. Zou *et al* [200] obtiveram grande quantidade de nanobastonetes de BaTi₂O₅ a partir de TiO₂ e Ba(NO₃)₂ via síntese em sal fundido. Bastonetes dessa mesma fase também foram produzidos por Li *et al* [236] por um método hidrotérmico simples, empregando um precursor de gel seco.

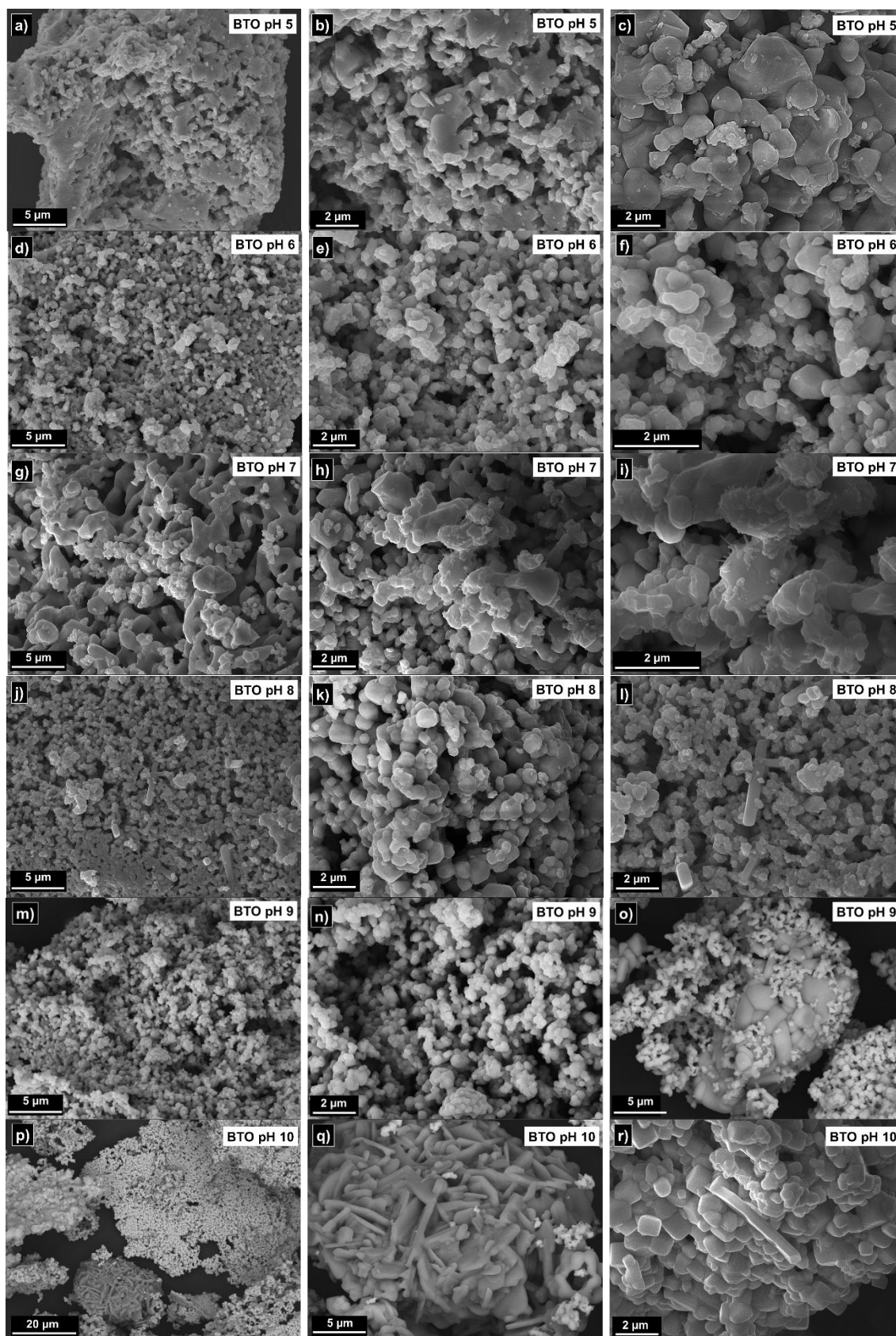


Figura 5.14 – Micrografias dos pós de BaTiO₃ obtidos por reação em estado sólido ativada sonoquimicamente em meio reacional com variação de pH entre 5 e 10.

Após a síntese dos pós de BaTiO_3 , com variação de pH entre 5 e 10, foram produzidas pastilhas prensadas e sinterizadas pelo método convencional a $1250\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas (Fig. 5.15). As densidades destas amostras foram determinadas pelo método baseado no princípio de Arquimedes, e posteriormente, elas tiveram suas propriedades elétricas avaliadas. A Tabela 5.5 apresenta os valores de diâmetro e espessura das pastilhas sinterizadas.

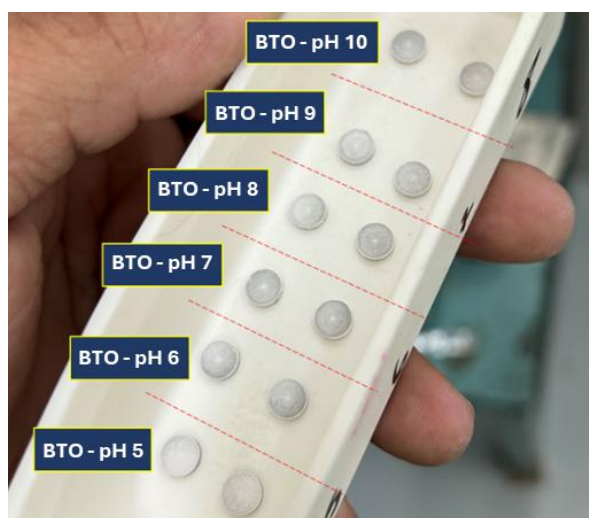


Figura 5.15 – Pastilhas de BaTiO_3 obtidas pré-sinterização convencional.

Ao serem imersas em água, os poros superficiais e interconectados das pastilhas foram preenchidos pelo líquido devido ao efeito da capilaridade, permitindo mensurar a porcentagem de absorção de água e a porosidade aparente desses corpos de prova.

Tabela 5.5 – Diâmetros e espessuras das pastilhas de BaTiO_3 sinterizadas a $1250\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas.

Amostra	Diâmetro (mm)	Espessura (mm)
BTO - pH 5	5,91	0,83
BTO - pH 6	5,89	0,81
BTO - pH 7	5,92	0,83
BTO - pH 8	5,95	0,84
BTO - pH 9	5,94	0,84
BTO - pH 10	5,96	0,84

A Figura 5.16 apresenta a média dos valores de porosidade aparente e absorção de água, obtidos em duplicata para cada amostra. Esses parâmetros mostraram-se diretamente correlacionados: amostras com maior porosidade aparente exibiram maior capacidade de absorção de água. Considerando a margem de erro experimental, tais valores podem ser considerados estatisticamente equivalentes.

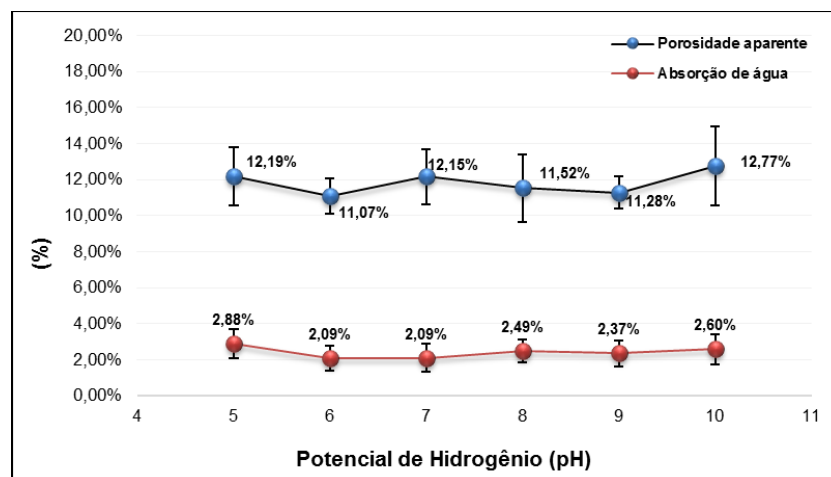


Figura 5.16 – Porosidade aparente e absorção de água das pastilhas de BaTiO₃ sinterizadas a 1250 °C por 4 horas.

A Figura 5.17 mostra a densidade relativa das pastilhas sinterizadas a 1250 °C por 4 h, calculada considerando a densidade teórica do BaTiO₃ tetragonal (6,01 g/cm³) [6].

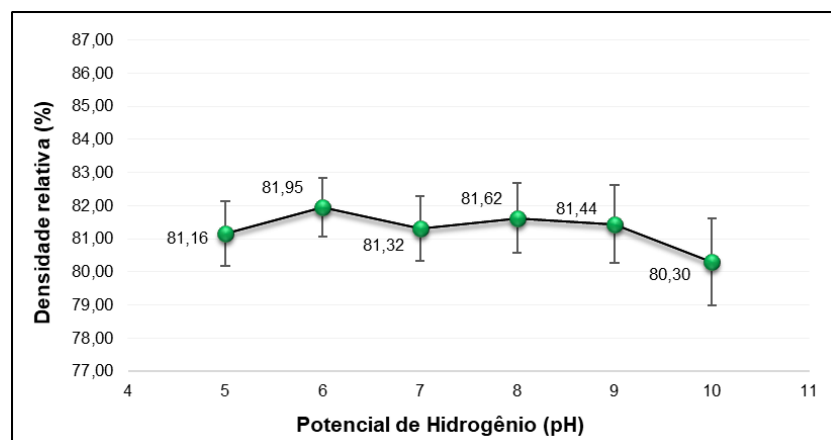


Figura 5.17 – Densidade Relativa calculada das pastilhas de BaTiO₃ sinterizadas.

Os valores de densidade relativa variaram entre 80,30% (pH 10) e 81,95% (pH 6). Apesar das diferenças serem pequenas, a amostra de pH 6 apresentou menor variabilidade nos resultados.

Dependendo do método de processamento, a temperatura de sinterização convencional do BaTiO₃ para obter corpos cerâmicos densos varia entre 1200 °C a 1450 °C [237].

Jamil *et al* [237], utilizando a técnica de sinterização convencional a 1200 °C por 2 horas, obtiveram pastilhas com a presença de grãos grosseiros, poros abertos e densidade relativa de 80,1%. Densidade elevada (95%) e grãos refinados só foram alcançados com sinterização por plasma de faísca, empregando alta taxa de aquecimento (100 K/min) por apenas 10 minutos. Sá *et al* [238] preparam partículas de BaTiO₃ por síntese hidrotérmica convencional e alcançaram densidade relativa próxima a 95% utilizando 1450 °C por 6 horas.

Os resultados aqui obtidos indicam que, a temperatura máxima (1250 °C) ofertada pelo forno utilizado nesse estudo para realizar o processo de sinterização convencional não foi suficiente para promover uma alta densificação das amostras.

O processo de sinterização ocorre pelo transporte de massa, promovendo o crescimento dos grãos, redução da porosidade e aumento da densidade do material [237, 239-241]. As imagens de MEV-FEG das superfícies das pastilhas (Fig. 5.18) revelam poros submicrométricos e grãos em contato físico, porém com pouca coalescência, o que justifica a densidade relativa em torno de 81%.

A densificação de materiais particulados é influenciada por diversos fatores intrínsecos e extrínsecos, como tipo de sinterização, natureza e morfologia das partículas, temperatura e tempo de sinterização, taxa de aquecimento, presença de gases retidos, pressão e composição atmosférica, presença de fases secundárias, utilização de ligantes etc. [242-244].

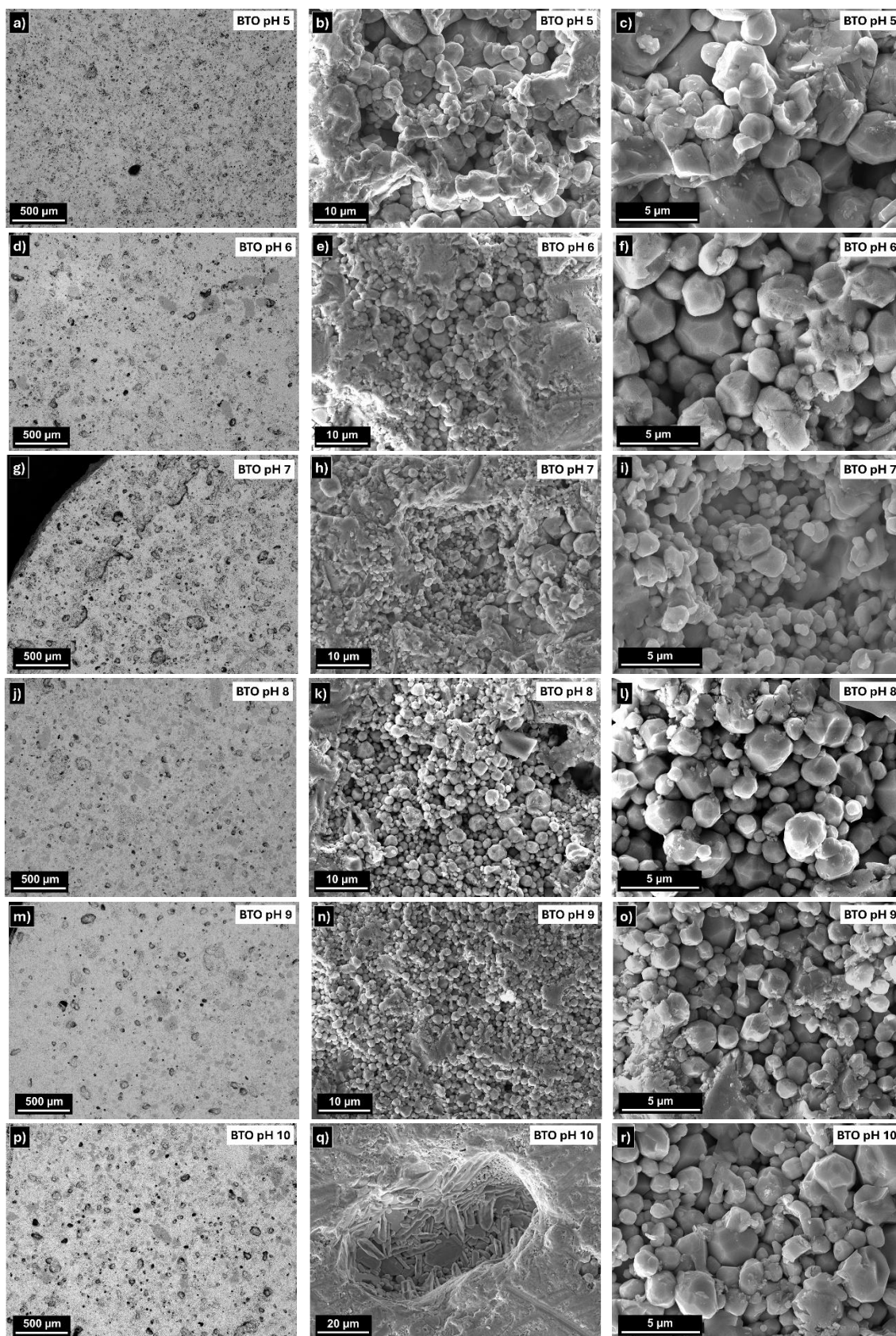
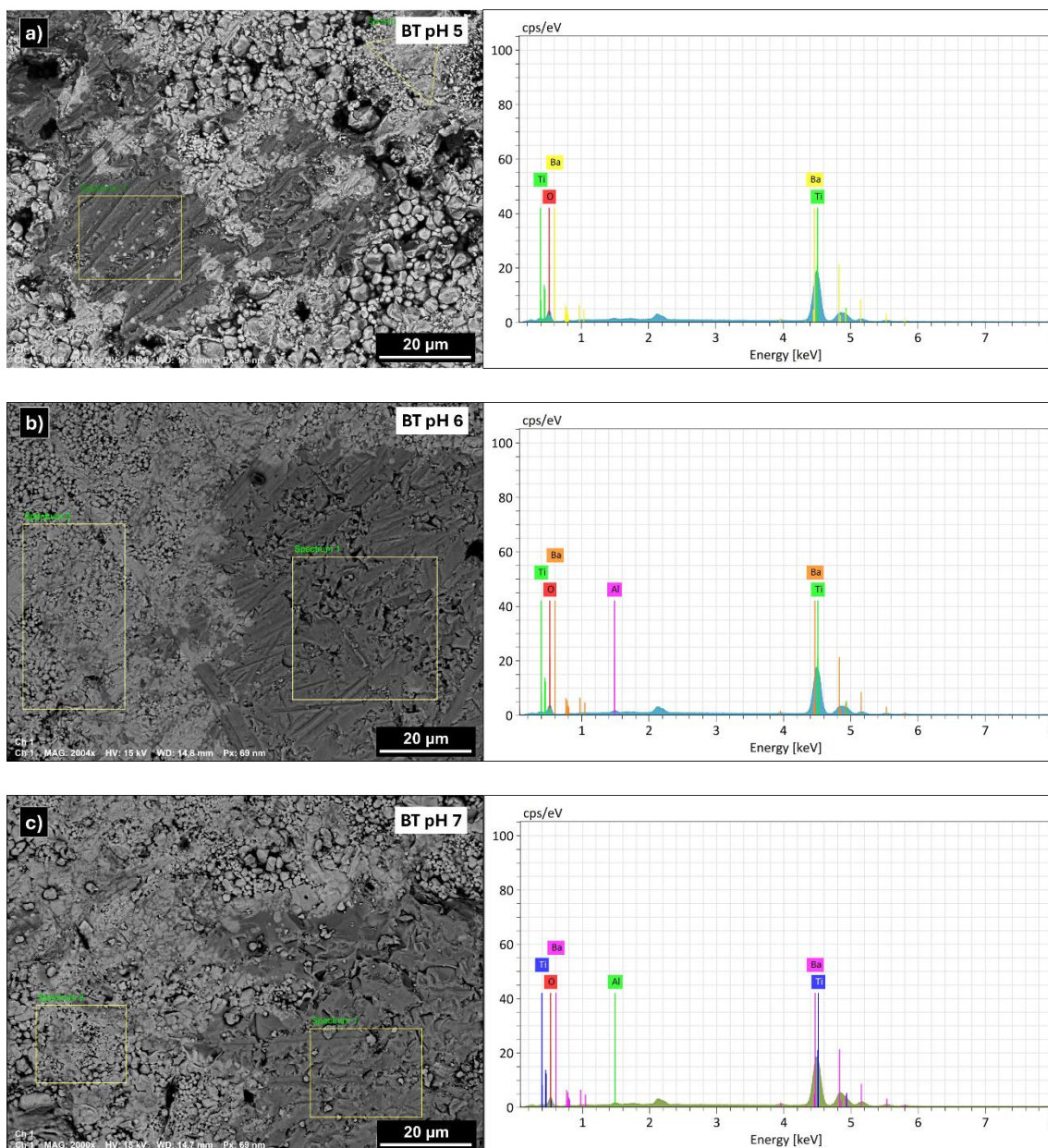


Figura 5.18 – Micrografias das pastilhas sinterizadas de BaTiO₃ com variação do pH do meio reacional entre 5 e 10.

Para a identificação da composição elementar das pastilhas sinterizadas, foram efetuadas análises por espectroscopia de energia dispersiva (Fig. 5.19). Todas as pastilhas produzidas a partir dos pós de BaTiO_3 sintetizados com variação do pH entre 5 e 10 e sinterizadas a $1250\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas, apresentaram picos característicos dos elementos Ba, Ti e O.



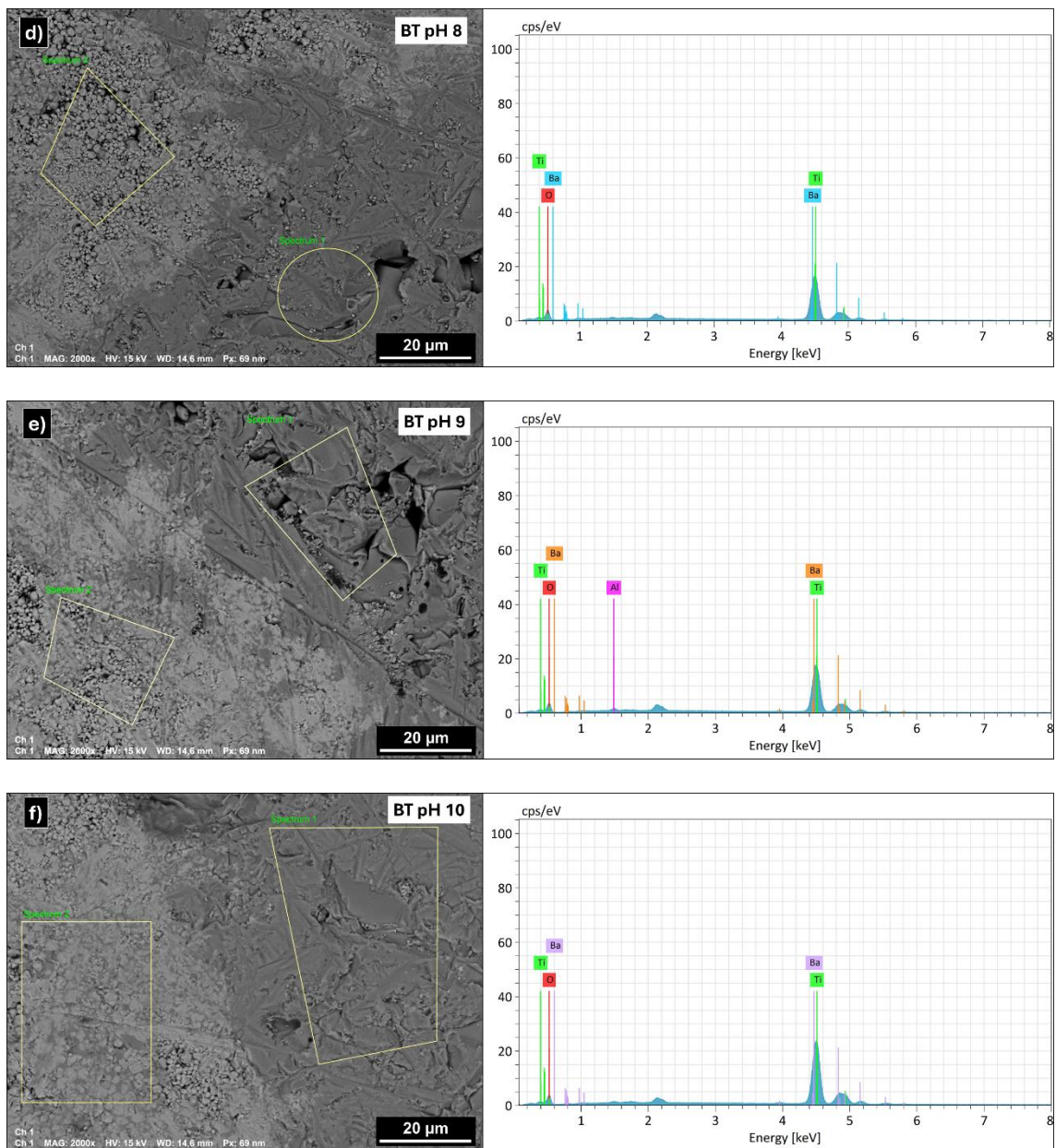


Figura 5.19 – Espectros EDS das pastilhas sinterizadas de BaTiO_3 com variação do pH entre 5 e 10.

Esses resultados, aliados aos dados obtidos por refinamento estrutural, confirmam que pós com fase majoritária tetragonal de BaTiO_3 , livres de impurezas, foram preparados com sucesso por reação no estado sólido com ativação sonoquímica, utilizando acetato de bário e dióxido de titânio como precursores.

A avaliação das propriedades dielétricas do BaTiO_3 sob ação de um campo elétrico é fundamental para o desenvolvimento de dispositivos

tecnológicos. A Figura 5.20 mostra as constantes dielétricas (k) e as perdas dielétricas ($\tan \delta$), na frequência de 1 kHz, em função da temperatura.

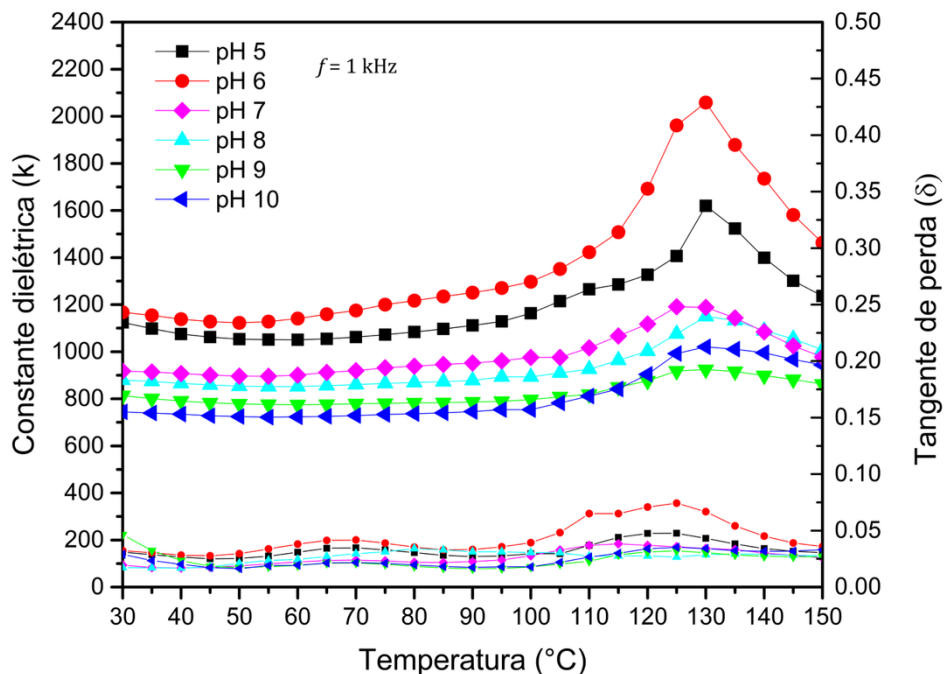


Figura 5.20 – Espectros da constante dielétrica (k') e tangente de perda (δ) das pastilhas de BaTiO₃ medidos em função da temperatura.

A constante dielétrica do BaTiO₃ varia com a temperatura, exibindo um pico característico na temperatura de Curie ($T_c \sim 130$ °C), onde ocorre a transição da fase tetragonal (ferroelétrica/piezoeétrica) para a fase cúbica (paraelétrica) [15, 83, 104, 225, 245]. Todas as pastilhas analisadas apresentaram a transição polimórfica tetragonal-cúbica nessa faixa de temperatura.

O pH do meio reacional influenciou diretamente a constante dielétrica das pastilhas sinterizadas. Observou-se uma redução de aproximadamente 35% na constante dielétrica a 30 °C entre as amostras sintetizadas em pH 6 e pH 10. Esses resultados demonstram que a ativação sonoquímica, aliada ao controle do pH do meio reacional, é uma estratégia eficaz para otimizar as propriedades dielétricas do material.

As amostras com pH acima de 6 apresentaram um leve deslocamento de T_c para valores menores, acompanhado de redução na intensidade dos picos de transição ferroelétrica-paraelétrica. A pastilha sintetizada com pós obtidos em

pH 6 apresentou os maiores valores de constante dielétrica em toda a faixa de temperatura analisada.

As variações nas propriedades dielétricas podem estar associadas à presença de fase secundária BaTi_2O_5 , bem como ao tamanho e à morfologia das partículas em cada amostra [104, 245-248]. Além disso, a porosidade aparente (Fig. 5.16) podem ter influenciado o comportamento dielétrico, já que a transição ferroelétrica-paraelétrica é sensível à presença de defeitos, porosidade, tensões internas e interfaciais e ao estado de agregação das partículas [247, 249-252].

Todas as pastilhas produzidas com os pós sintetizados com variação do pH do meio reacional apresentaram perdas dielétricas baixas ($\tan \delta < 8\%$) em toda a faixa de temperatura analisada. De forma geral, os resultados confirmam que pós de BaTiO_3 tetragonal, com boa pureza, foram obtidos de forma rápida, econômica e livre de contaminação pela rota de síntese em estado sólido com ativação sonoquímica.

O pó sintetizado em pH 6 apresentou maior fração de fase tetragonal, maior densidade aparente e constante dielétrica, sendo selecionado para uso como carga nas proporções de 2,5%, 5%, 7,5% e 10% em compósitos com matriz termoplástica de PVDF para aplicações eletromecânicas.

5.3 Síntese dos compósitos flexíveis PVDF/ BaTiO_3 pelo método de evaporação de solvente

O filme com 100% de PVDF e os compósitos com 2,5%, 5%, 7,5% e 10% em peso de BaTiO_3 na matriz polimérica foram preparados por evaporação de solvente e estão apresentados na Figura 5.21. Tanto o filme puro quanto os compósitos flexíveis PVDF/ BaTiO_3 mantiveram coloração translúcida, sem a presença de segregação de fases.

Para investigar a morfologia superficial e a distribuição das partículas de BaTiO_3 na matriz, foram realizadas análises via microscopia eletrônica de varredura (Fig. 5.22). O filme puro de PVDF apresentou estrutura globular com regiões porosas entre os glóbulos, característica atribuída à interação solvente-matriz polimérica [252]. Na Figura 5.22-d, verifica-se que as partículas de BaTiO_3

apresentam dispersão uniforme na matriz, sendo os pontos claros/brilhantes correspondentes ao BaTiO_3 e as regiões escura à matriz polimérica.

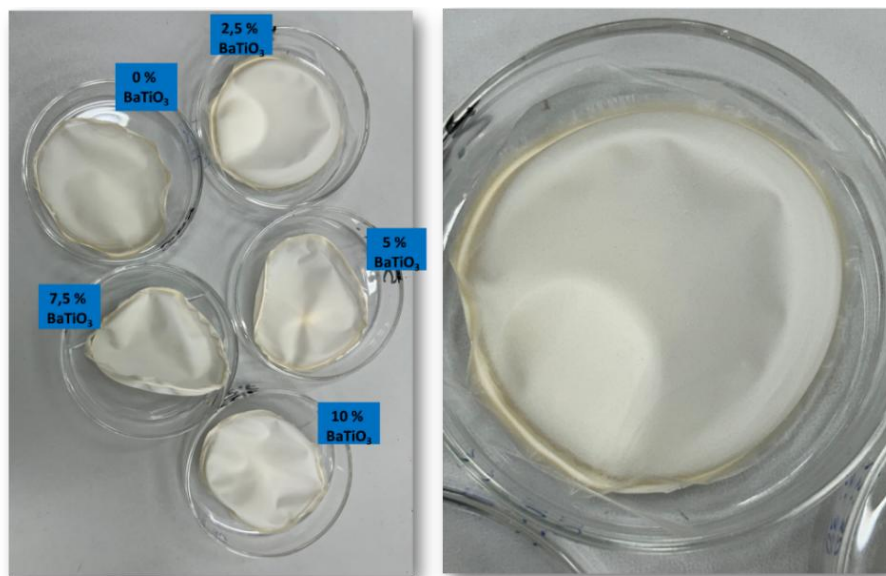


Figura 5.21 – Imagens do filme 100% PVDF e dos compósitos PVDF/ BaTiO_3 .

O aumento do teor de BaTiO_3 na matriz PVDF resultou em maior proeminência dos poros, e a adição de 10% em peso evidenciou aglomeração de partículas, sugerindo o início de saturação de carga no compósito.

Os espectros de EDS (Fig. 5.23) confirmaram a composição química: no filme puro (Fig. 5.23a), apenas picos de carbono, flúor e ouro (este último devido à metalização para análise) foram observados. Nos filmes compósitos, o EDS realizado na matriz PVDF (Fig. 5.23b, 5.23d, 5.23f) apresentou picos mais intensos de C e F e picos menores de Ba, Ti, O. Todavia, nos espectros realizados diretamente nas partículas de BTO (Fig. 5.23c, 5.23e, 5.23g) revelou predominância dos elementos químicos Ba, Ti e O. Em todos os casos, apenas elementos dos precursores foram detectados, indicando ausência de contaminação.

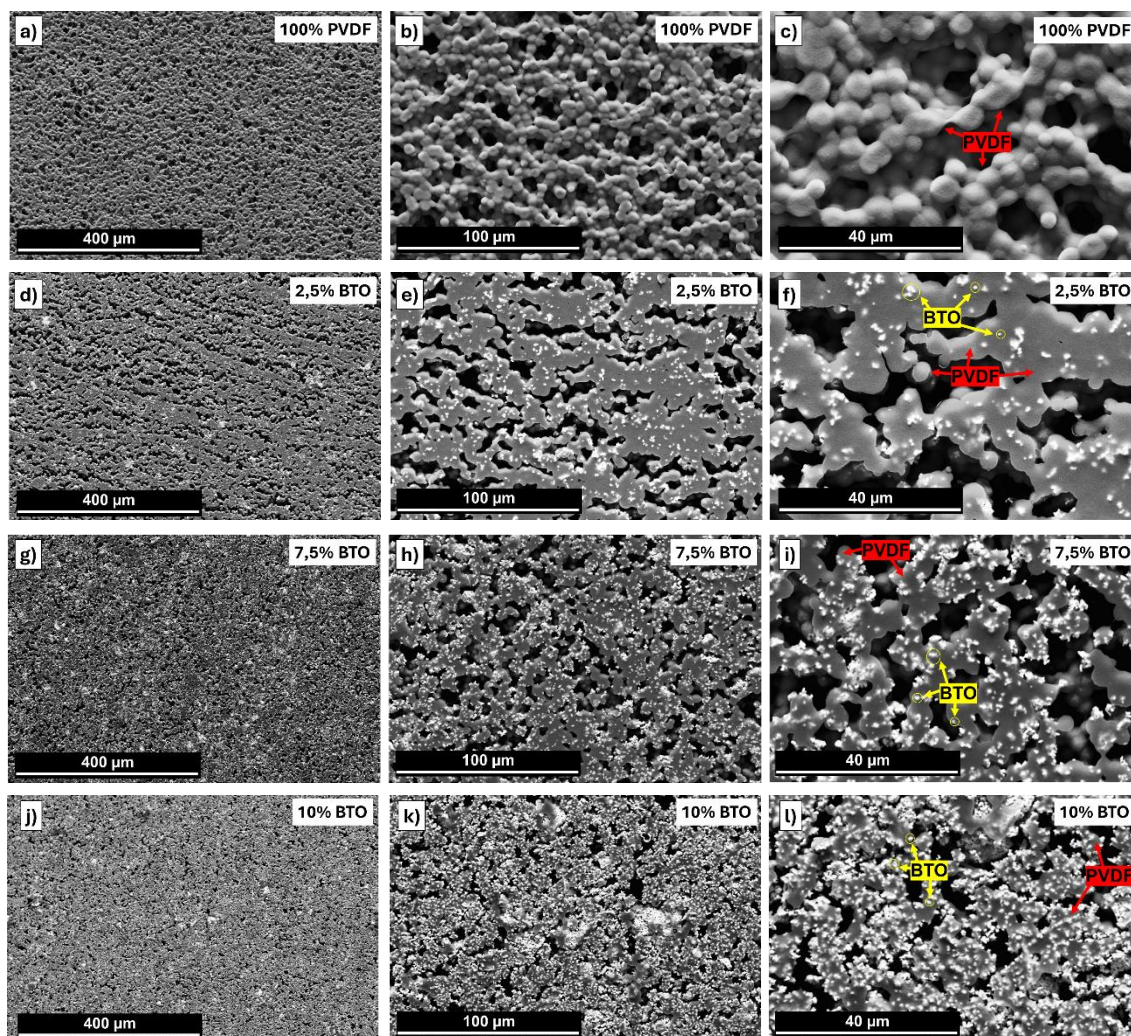


Figura 5.22 – Filmes e compósitos formulados: a-c) 100% PVDF, d-f) PVDF + 2,5% de BTO, g-i) PVDF + 7,5% de BTO e j-l) PVDF + 10% de BTO.

A difratometria de raios X (Fig. 5.24) foi empregada para analisar as mudanças estruturais nos compósitos PVDF/BaTiO₃. O difratograma do filme com 100% PVDF apresentou um pico sobreposto ao halo amorfo, correspondentes às fases α -PVDF (JCPDS 00-042-1650) [253] e β -PVDF (JCPDS 00-038-1638) [254]. Foram observados picos em 18,3°, 38,6°, 47,3°, 56,8° e 64,1° relacionados à fase α , e picos em 18,5°, 20,1°, 34,4° e 36,2° atribuídos à fase β , confirmando a natureza semicristalina do material.

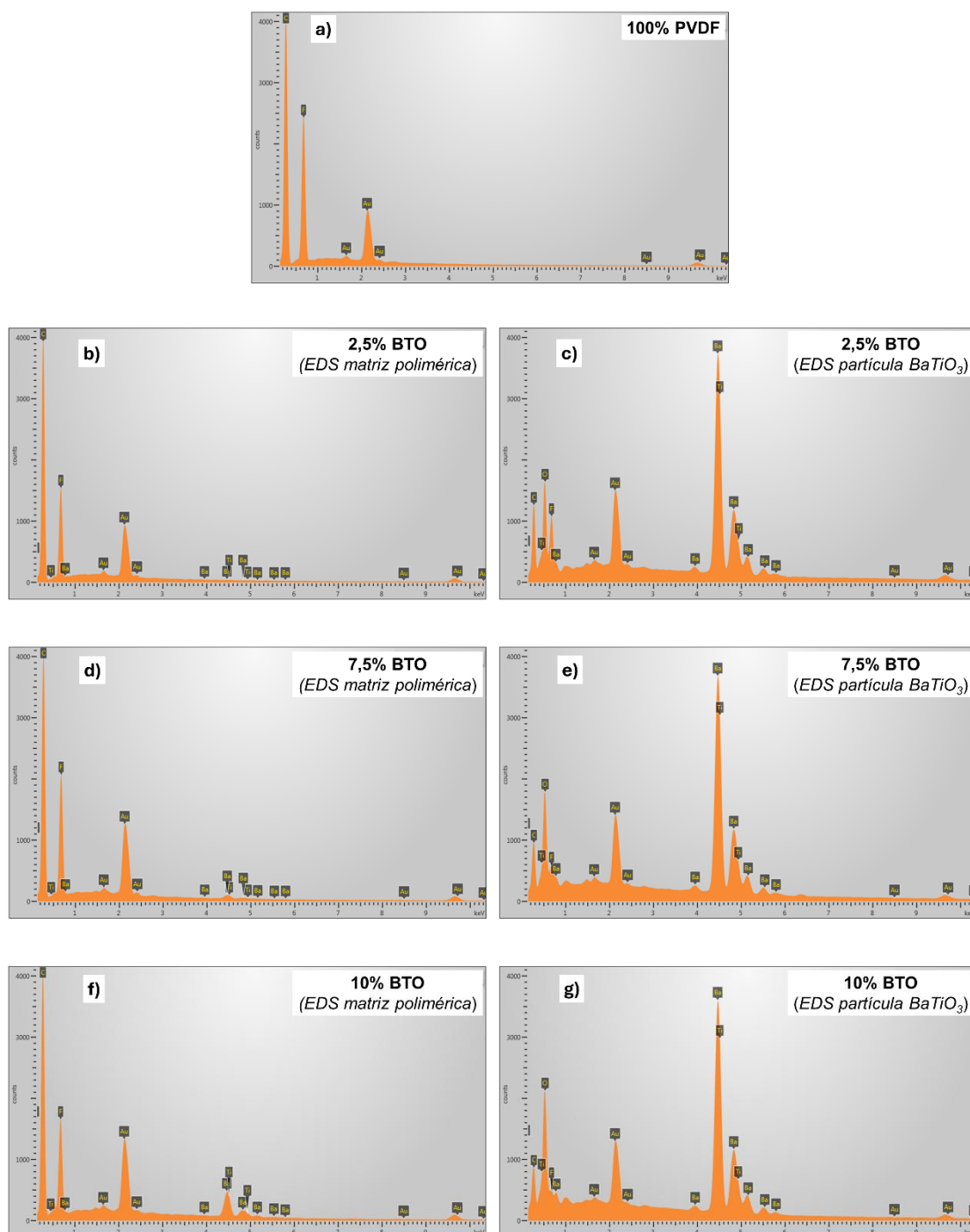


Figura 5.23 – Resultados das análises de EDS dos compósitos formulados: a) filme 100% PVDF, e compósitos b,c) PVDF + 2,5% de BTO, d,e) PVDF + 7,5% de BTO e f,g) PVDF + 10% de BTO.

Não foram identificados picos relacionados à fase γ -PVDF, o que pode ser explicado por dois fatores: (i) presença de uma porcentagem muito reduzida dessa fase ou (ii) o método de síntese não envolver condição de alta pressão

e/ou alta temperatura [252, 255, 256]. A intensidade dos picos em $2\theta = 22,2^\circ$, $31,6^\circ$, $38,8^\circ$, $45,3^\circ$, $50,9^\circ$, $66,1^\circ$, $70,5^\circ$ e $75,2^\circ$, característicos do BTO [6], aumenta gradativamente com o acréscimo da fração do BaTiO_3 nos compósitos. Além disso, a incorporação destas partículas promove um aumento da intensidade dos picos da fase β -PVDF, devido ao rearranjo mais ordenado das cadeias poliméricas [209, 252, 257-261].

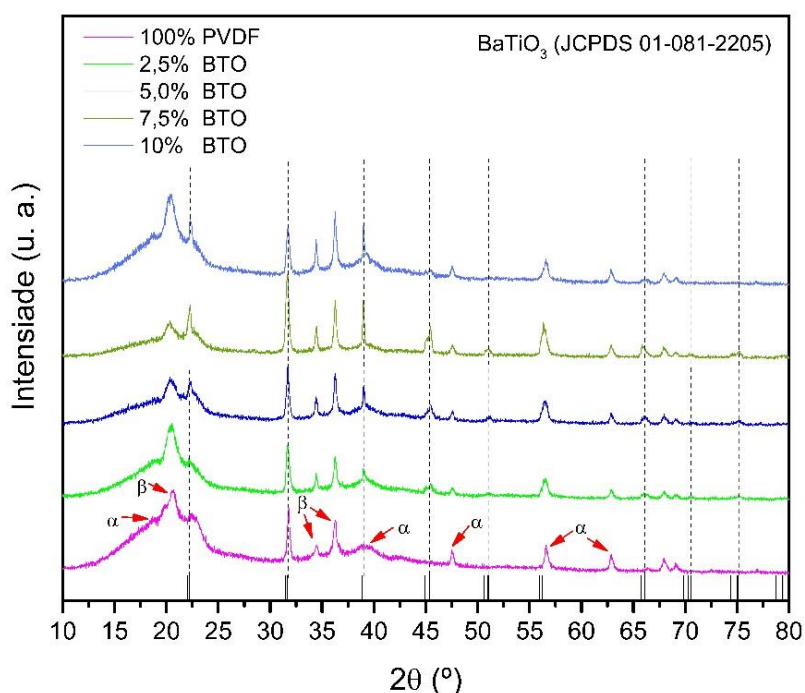


Figura 5.24 – Difratogramas do filme 100% PVDF e dos compósitos PVDF/ BaTiO_3 .

O grau de cristalinidade foi determinado pela Equação 4.6 e os valores obtidos encontram-se na Figura 5.25. A incorporação das partículas cerâmicas promoveu um aumento do grau de cristalinidade dos filmes compósitos flexíveis. Para o teor de 10% em peso de BTO, o grau de cristalinidade aumentou cerca de 33% em relação ao filme 100% PVDF.

A Tabela 5.6 apresenta a comparação entre os valores obtidos neste estudo e aqueles reportados na literatura. Observa-se que os resultados aqui mencionados estão de acordo com trabalhos anteriores e, em muitos casos, são superiores, mesmo sendo obtidos por um método de síntese simples, rápido e de baixo custo, em contraste com rotas mais complexas e onerosas.

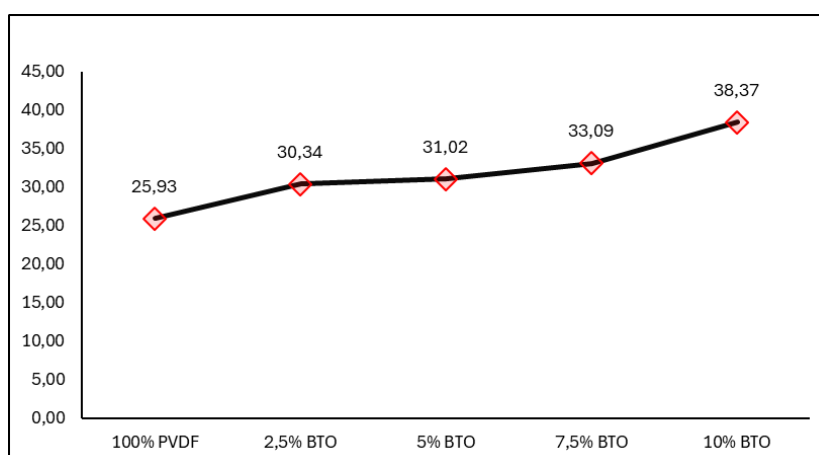


Figura 5.25 – Grau de cristalinidade do filme 100% PVDF e dos compósitos PVDF/BaTiO₃.

Tabela 5.6 – Comparação do grau de cristalinidade dos compósitos PVDF/BaTiO₃ formulados.

Amostra	% Carga	Método	Grau de cristalinidade (%)	Referência
PVDF/BaTiO ₃ /RGO	15% BaTiO ₃ 1,5% RGO	Evaporação de solvente	28,73	[262]
PVDF/BaTiO ₃	15%	Eletrofição	41,90	[263]
PVDF/BaTiO ₃ /RGO	30% BaTiO ₃ 0,03% RGO	Spin-coating	27,00	[264]
PVDF/BaTiO ₃	40%	Moinho de bolas e Prensagem a quente	43,90	[265]
PVDF/Nanoesferas ocas de BaTiO ₃	16%	Spin-coating	26,90	[266]
PVDF/BaTiO ₃	10%	Evaporação de solvente	38,37	Nesse trabalho

Os valores de cristalinidade corroboram os difratogramas de raios X dos compósitos formulados (Fig. 5.24), já que o aumento da fração de BTO na matriz PVDF resultou em picos mais intensos e definidos, característicos de materiais com maior ordem estrutural a longo alcance.

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para examinar o desenvolvimento estrutural da matriz PVDF e dos compósitos PVDF/BaTiO₃. A Figura 5.26 apresenta os espectros obtidos. As bandas em 765, 875 e 1170 cm⁻¹ correspondem à fase α -PVDF, enquanto as bandas em 835, 1072, 1232 e 1401 cm⁻¹ são características da fase β -PVDF [8, 257, 267-271], confirmando a presença de uma fase mista na matriz.

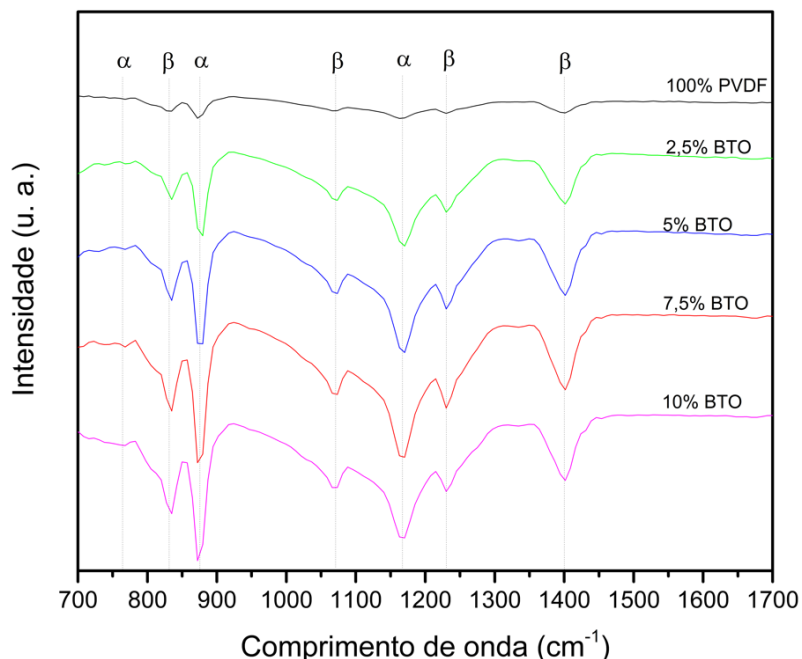


Figura 5.26 – Espectros FTIR do filme 100% PVDF e dos compósitos PVDF/BaTiO₃.

A intensidade de todos os picos aumentou com a adição de BaTiO₃, evidenciando mudanças conformacionais no PVDF induzidas pelas partículas. As bandas observadas são atribuídas a: 765 cm⁻¹ (flexão em CF-CH-CF), 875 cm⁻¹ (vibração de balanço em CH₂ e alongamento em CF₂), 1072 cm⁻¹ (deformação balanço em CH₂), 1170 cm⁻¹ (modo de alongamento assimétrico em CF₂), 1401 cm⁻¹ (deformação em tesoura em CH₂) e 835 cm⁻¹ (movimento fora do plano de CH₂) [8, 180, 270-273].

A nucleação da fase β -PVDF foi determinada quantitativamente a partir dos espectros de FTIR usando a Equação abaixo [258-261]:

$$F_{\beta} = \frac{A_{\beta}}{1.26A_{\alpha} + A_{\beta}} \quad (5.19)$$

onde, A_{α} e A_{β} correspondem às áreas sob os picos de FTIR em 763 e 840 cm⁻¹, respectivamente. O valor de 1,26 corresponde à razão entre os coeficientes de absorção da fase α ($7,7 \times 10^4$ cm² mol⁻¹) e da fase β ($6,1 \times 10^4$ cm² mol⁻¹). Assim, a lei de Beer-Lambert descreve a fração (F_{β}) da fase β eletroativa em relação à fase α , assumindo que apenas essas duas fases estão presentes no material [258-261].

Esses valores foram obtidos utilizando o software Origin para análise de dados e geração de gráficos. A porcentagem da fase β foi de aproximadamente 0,731 para PVDF puro, conforme mostrado na Figura 5.27. O valor de F_{β} varia de acordo com o teor de BaTiO_3 no compósito, atingindo um máximo de 0,943 para o filme contendo 10% em peso de BaTiO_3 .

Observou-se que a presença de BaTiO_3 promove a cristalização da fase β da matriz de PVDF, indicando que a carga cerâmica atua como um agente nucleador para essa fase. Além disso, a maior quantidade de fase β (0,943) foi alcançada para a maior concentração de BaTiO_3 , portanto, com a maior área de interação superficial específica para uma determinada fração de volume da carga.

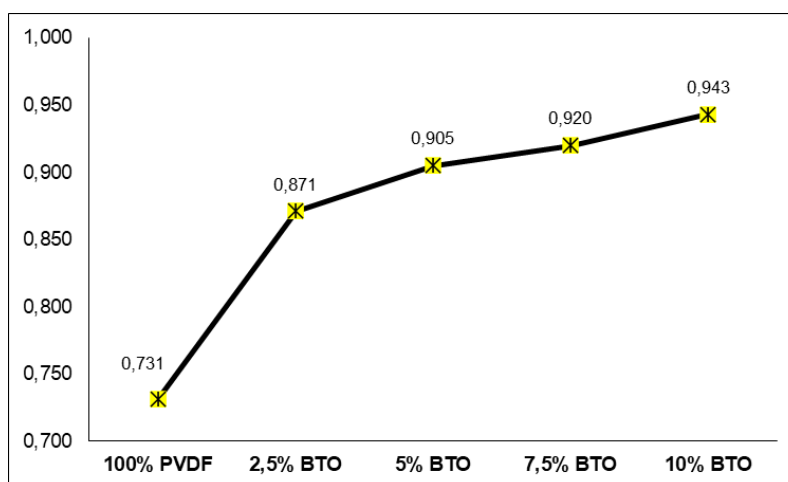


Figura 5.27 – Resultado da análise de nucleação da fase β -PVDF calculada quantitativamente a partir dos espectros de FTIR.

Para complementar a análise estrutural, foi empregada a espectroscopia Raman (FT-Raman) no filme 100% PVDF e nos compósitos PVDF/ BaTiO_3 (Fig. 5.28). Os espectros revelaram bandas em 514, 610, 810, 839, 878, 1070 e 1170 cm^{-1} . A banda em 514 cm^{-1} está associado tanto ao BaTiO_3 , quanto a fase β -PVDF [17, 187, 274]. Nos compósitos PVDF/ BaTiO_3 , a fase β -PVDF foi confirmada pelas bandas 839, 878, 1070 e 1170 cm^{-1} , enquanto a fase α -PVDF foi indicado em 610, 810 e 878 cm^{-1} [187, 274-277].

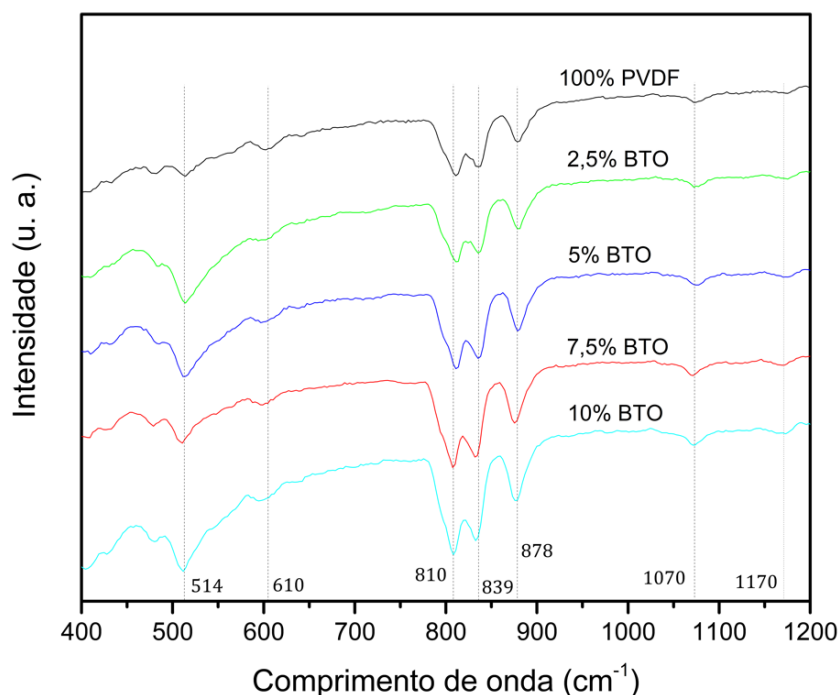


Figura 5.28 – Espectros Raman do filme 100% PVDF e dos compósitos PVDF/BaTiO₃.

Os resultados de FTIR e Raman revelaram que a incorporação de BaTiO₃ aumentou a intensidade dos picos relativos à fase β -PVDF, o que pode potencializar as propriedades piezoelétricas dos compósitos, tornando-os adequados para aplicações eletromecânicas.

As propriedades mecânicas dos filmes compósitos foram avaliadas segundo a norma ASTM D882-18 [185]. Os corpos de provas utilizados no ensaio de tração estão apresentados na Figura 5.29, e a média dos valores do limite de resistência (LR) e do alongamento para cinco amostras está apresentada na Figura 5.30.

Embora os compósitos tenham apresentado dispersão adequada das partículas de BaTiO₃ na matriz PVDF, sem presença de aglomeração perceptível (Fig. 5.22), os resultados de LR e alongamento diminuiriam gradualmente à medida que a porcentagem de BaTiO₃ inseridas na matriz PVDF aumentou.

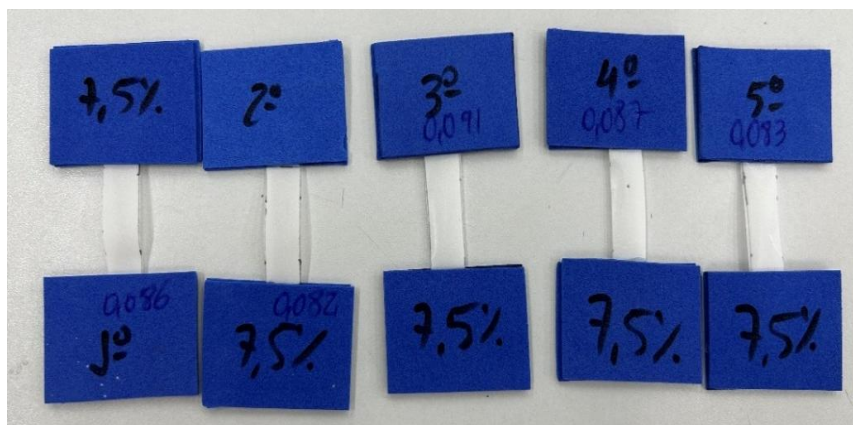


Figura 5.29 – Corpos de provas normalizados do filme 100% PVDF e dos compósitos PVDF/BaTiO₃.

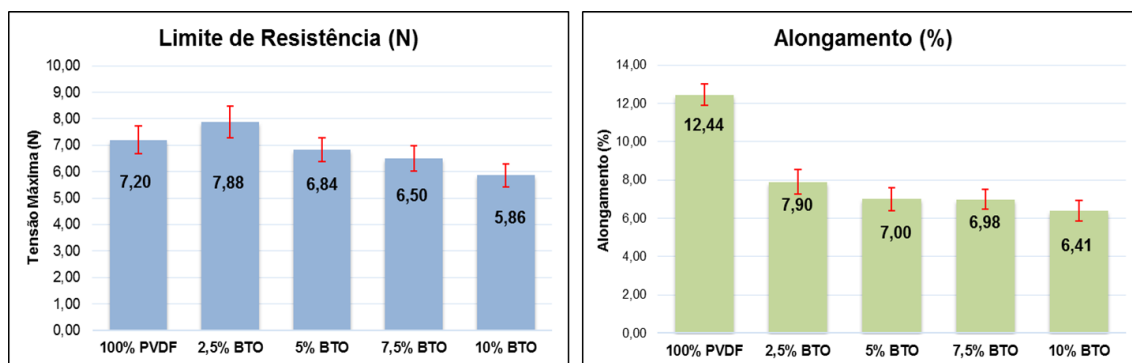


Figura 5.30 – Resultados da análise de propriedade mecânica do filme 100% PVDF e dos compósitos PVDF/BaTiO₃.

O compósito com 2,5% de BaTiO₃ apresentou o maior LR médio (7,88 N), cerca de 9% superior ao do filme PVDF puro. Esse resultado era esperando em função do maior grau de cristalinidade, que confere maior ordem molecular e ligações mais fortes. Já para o compósito com 10% de BaTiO₃, houve redução de aproximadamente 18% no LR em relação ao filme 100% PVDF, sendo este comportamento relacionado a maior cristalinidade desse compósito, que diminui a flexibilidade das cadeias poliméricas e favorece a propagação de trincas, além da possível influência de porosidade.

Como esperado, todos os compósitos apresentaram redução do alongamento, efeito associado ao aumento da rigidez e cristalinidade. Resultados semelhantes reportados na literatura atribuem a queda nas propriedades mecânicas ao excesso de partículas na matriz, formação de

aglomerados e, conseqüentemente, concentração de tensões [277-281]. O filme compósito com 2,5% de BaTiO₃ apresentou o melhor equilíbrio entre cristalinidade e propriedades mecânicas, LR médio em torno de 12 N e menor perda de elasticidade.

Para compreender o comportamento dielétrico dos compósitos PVDF/BaTiO₃ livres de chumbo, os valores da constante dielétrica (k) e a perda dielétrica ($\tan \delta$) do filme 100% PVDF e dos compósitos PVDF/BaTiO₃ foram determinados via espectroscopia de impedância complexa (Fig. 5.31).

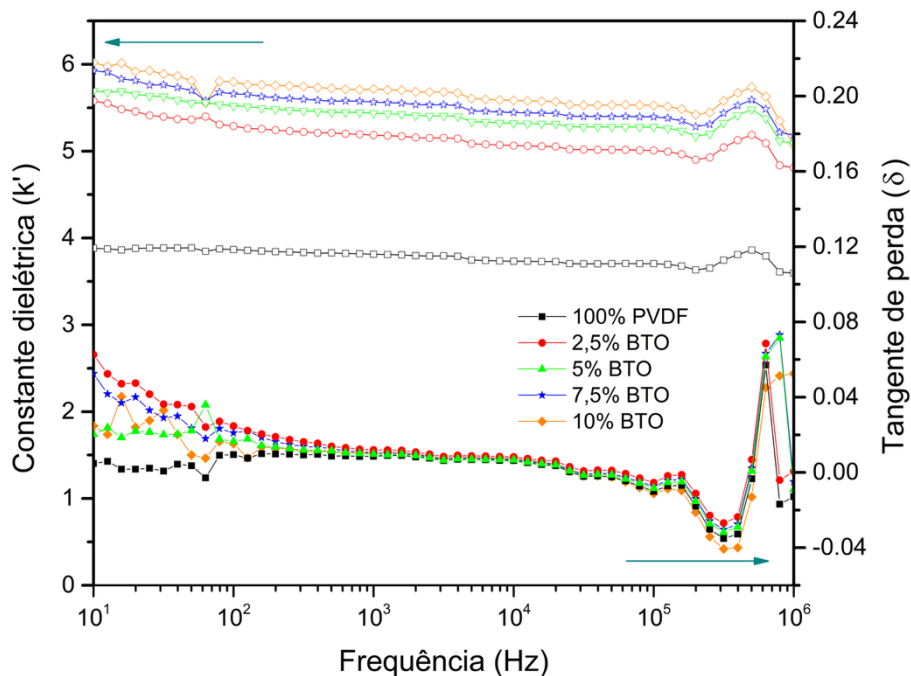


Figura 5.31 – Espectros da constante dielétrica (k') e tangente de perda (δ) dos filmes compósitos preparados com partículas de BaTiO₃ como carga e PVDF como matriz polimérica.

A constante dielétrica dos compósitos aumentou continuamente com o teor de titanato de bário, resultado do alto valor de k desta fase [281-283]. O filme de PVDF puro apresentou $k \sim 4$, enquanto os compósitos atingiram $k \sim 6$. A resposta dielétrica em função da frequência foi semelhante para todos os materiais avaliados.

O decaimento da constante dielétrica em baixa frequência foi atribuído à polaridade dos grupos CF₂ do PVDF, enquanto o decaimento em alta frequência

decorre do movimento rotacional dos segmentos polares, que não acompanham o campo elétrico aplicado [283-287].

Parangusan *et al* [7] também observaram o aumento da constante dielétrica em compósitos PVDF/BTO-MoS₂, atribuindo o efeito ao acúmulo de cargas, interações dipolo-dipolo de curto alcance e a polarização interfacial Maxwell-Wagner-Sillars (MWS). Neste estudo, a elevação da constante dielétrica foi proporcional ao aumento da área interfacial das partículas da matriz.

Em síntese, os compósitos flexíveis e sustentáveis PVDF/BaTiO₃ livres de chumbo, produzidos pelo método de evaporação de solvente, apresentaram baixa perda dielétrica e alta constante dielétrica quando comparados ao filme 100% PVDF. O compósito com 2,5% de partículas de BaTiO₃ exibiu o melhor equilíbrio entre propriedades dielétricas e mecânicas, sendo o mais indicado para aplicações eletromecânicas, como sistemas de coleta e armazenamento de energia.

6 CONCLUSÕES

Este trabalho abordou o desenvolvimento de compósitos flexíveis PVDF/BaTiO₃ isentos de chumbo, com foco na otimização da síntese do titanato de bário por reação em estado sólido assistida por ativação sonoquímica. Inicialmente, avaliou-se o efeito de diferentes combinações de precursores contendo Ba²⁺ e Ti⁴⁺ na formação da fase tetragonal do BaTiO₃. A ativação sonoquímica, realizada por 10 minutos a 713 W, mostrou-se uma estratégia eficiente para intensificar a reação em estado sólido, reduzindo o tempo e a temperatura de síntese. Entre as combinações testadas, o uso de acetato de bário (C₄H₆BaO₄) e dióxido de titânio (TiO₂) destacou-se por gerar maior intensidade de picos da fase tetragonal nos difratogramas obtidos por DRX.

A influência do pH do meio reacional, variando de 2 a 12, mostrou impacto significativo na morfologia, cristalinidade e propriedades dielétricas dos pós obtidos. Foi proposto um modelo que relaciona a interação eletrostática entre os íons Ba²⁺ e a superfície das partículas de TiO₂ com a eficiência da reação em estado sólido, sendo observada maior conversão para a fase tetragonal em pH levemente alcalino. A condição de pH 6 resultou em pós com 92,92% de fase tetragonal, alta pureza, morfologia homogênea e ausência de contaminações detectadas por mapeamento químico. As análises de FTIR e espectroscopia Raman corroboraram a formação da estrutura tetragonal de BaTiO₃ em todas as amostras entre pH 5 e 12, evidenciada pelas bandas vibracionais características das ligações Ti-O e Ba-O. Devido a limitação de temperatura do forno utilizado no estudo, as pastilhas de BaTiO₃ sinterizadas pelo método convencional à 1250 °C apresentaram valores de densidade relativa variando entre 80,30% e 81,95%.

Os compósitos PVDF/BaTiO₃ foram obtidos por evaporação de solvente, empregando os pós sintetizados em pH 6, gerando filmes flexíveis com boa qualidade morfológica e estrutural. A incorporação das partículas de BaTiO₃ aumentou a cristalinidade e o teor de fase β-PVDF. Do ponto de vista mecânico, a adição de 2,5% em peso de BaTiO₃ elevou a resistência à tração dos filmes, enquanto teores mais elevados, como 10%, induziram aglomeração de partículas e concentração de tensões, reduzindo o desempenho mecânico.

Por outro lado, nas propriedades dielétricas observou-se um aumento expressivo, da ordem de 36%, da constante dielétrica do compósito com 10% de BaTiO₃, indicando forte contribuição da carga cerâmica à resposta elétrica do material, associada à indução da fase β -PVDF e à elevada permissividade do BaTiO₃. Contudo, considerando o equilíbrio entre desempenho mecânico e dielétrico, o compósito formulado com 2,5% em peso de BaTiO₃ sintetizado em pH 6 apresentou o melhor resultado, sendo promissor para aplicação em sensores de deformação, atuadores flexíveis e dispositivos de colheita de energia de baixa potência.

Os resultados confirmam que a rota de síntese adotada, aliada ao controle de pH e teor de carga, é eficaz para produzir compósitos flexíveis, escaláveis, de baixo custo e ambientalmente sustentáveis, com propriedades funcionais ajustáveis para aplicações eletromecânicas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Organização das Nações Unidas - ONU. **Transformando nosso mundo: a agenda 2030 para o desenvolvimento sustentável**. 2015. Disponível em: <<https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>>. Acesso em 17 de fev. 2024.
- [2] Melchor-Martínez, E. M. *et al.* **Environmental impact of emerging contaminants from battery waste: a mini review**. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, v.3, 100104-100112, 2021.
- [3] Wu, Y. *et al.* **Piezoelectric materials for flexible and wearable electronics: a review**. *Materials & Design*, v. 211, p. 110164-110189, 2021.
- [4] Farzana, R. *et al.* **Zinc oxide nanoparticles from waste Zn-C battery via thermal route: characterization and properties**. *Nanomaterials*, v. 8, p. 717-729, 2018.
- [5] Kang, D. H. P., Chen, M. & Ogunseitan, O. A. **Potential environmental and human health impacts of rechargeable lithium batteries in electronic waste**. *Environmental Science & Technology*, v. 47, p. 5495-5503, 2013.
- [6] Kwei, G.H. *et al.* **Structures of the ferroelectric phases of barium titanate**. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 97, p. 2368, 1993.
- [7] Parangusan, H. *et al.* **Development of flexible PVDF/BaTiO₃-MoS₂ polymer nanocomposites for energy harvesting and gas sensing applications**. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 35, p. 679, 2024.
- [8] Zhang, Y. *et al.* **PMMA/PVDF-BaTiO₃ nanocomposite films for dielectric and energy storage applications**. *Journal of Electronic Materials*, v. 54, p. 1961-1971, 2025.
- [9] Gui, X., Song, Y. & Nan, J. **Flow evaluation of the leaching hazardous materials from spent nickel-cadmium batteries discarded in different water surroundings**. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 25, p 5514-5520, 2018.
- [10] Wan, C. & Bowen, C. R. **Multiscale-structuring of polyvinylidene fluorid for energy harvesting: the impact of molecular-micro and macro-structure**. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 5, p. 3091-3129, 2018.
- [11] Kumar, M., Kulkarni, N. D. & Kumari, P. **Fabrication and characterization of PVDF/BaTiO₃ nanocomposite for energy harvesting application**. *Materials Today: Proceedings*, v. 56, p. 1151-1155, 2022.
- [12] Jain, A., Wang, Y. G. & Shi, L. N. **Recent developments in BaTiO₃ based lead-free materials for energy storage applications**. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 928, p. 167066-167098, 2022.
- [13] Zhao, H. *et al.* **Enhanced energy storage efficiency by modulating field-induced strain in BaTiO₃-Bi(Ni_{2/3}Ta_{1/3})O₃ lead-free ceramic**. *Ceramics International*, v. 47, p. 22734-22740, 2022.

- [14] Qin, W. *et al.* **High energy storage and thermal stability under low electric field in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -modified BaTiO_3 - $\text{Bi}(\text{Zn}_{0.25}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics.** *Chemical Engineering Journal*, v. 443, p. 136505-136514, 2022.
- [15] Borkar, S. N., Aggarwal P. & Deshpande, V. K. **Effect of calcium substitution on structural, dielectric, ferroelectric, piezoelectric, and energy storage properties of BaTiO_3 .** *Current Applied Physics*, v. 39, p. 205-213, 2022.
- [16] Mahboubizadeh, S. *et al.* **Piezoelectricity performance and β -phase analysis of PVDF composite fibers with BaTiO_3 and PZT reinforcement.** *Heliyon*, v. 10, p. e25021, 2024.
- [17] Bhiogade, A. *et al.* **Improved pyroelectric effect in PVDF/ BaTiO_3 composite flexible films mediated by enhanced β -PVDF phase formation.** *Journal of Polymer Research*, v. 30, p. 288, 2023.
- [18] Bouharras, F. E., Atlas, S., Capaccioli, S., Labardi, M. *et al.* **Synthesis and characterization of core-double-shell-structure PVDF-grafted- BaTiO_3 /P(VDF-co-HFP) nanocomposite films.** *Polymers*, v. 15, p. 3126, 2023.
- [19] Zhao, L-C. *et al.* **Mechanical intelligent wave energy harvesting and self-powered marine environment monitoring.** *Nano Energy*, v. 108, p. 108222-108234, 2023.
- [20] Wei, X. *et al.* **Energy harvesting fueling the revival of self-powered unmanned aerial vehicles.** *Energy Conversion and Management*, v. 283, p. 116863-116876, 2023.
- [21] Zuo, J. *et al.* **Energy harvesting solutions for railway transportation: A comprehensive review.** *Renewable Energy*, v. 202, p. 56-87, 2023.
- [22] Yonghui, L. *et al.* **Biomimetic functional material-based sensors for food safety analysis: A review.** *Food Chemistry*, v. 30, p. 134974, 2023.
- [23 novo - 18] Lee, J-H. *et al.* **Robust and reprocessable artificial muscles based on liquid crystal elastomers with dynamic hiourea bonds.** *Advanced Functional Materials*, v. 32, p. 2110360, 2021.
- [24] Suchanicz, J. & Ptak, W. S. **On the phase-transition in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$.** *Ferroelectrics Letter Sections*, v. 12, p. 71-78, 1990.
- [25] Vijatović, M. M. *et al.* **History and challenges of barium titanate: part I.** *Science of Sintering*, v. 40, p. 155–165, 2008.
- [26] Muhsen, K. N. D. K. **The effects of Ca, Zr and Sn substitutions into a ternary system of BaTiO_3 - BaSnO_3 - BaZrO_3 towards its dielectric and piezoelectric properties: a review.** *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 32, p. 12771-12783, 2021.
- [27] Pan, M.J. & Randall, C. A. **A brief introduction to ceramic capacitors.** *IEEE Electrical Insulation Magazine*, v 26, p. 44-50, 2010.

- [28] Kamba, S. *et al.* **Broad-band dielectric response of $0.5\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3-0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ piezoceramics: soft and central mode behavior.** *Phase Transitions*, v. 89, p.785-793, 2016.
- [29] Fukada, E. **New piezoelectric polymers.** *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 37, p. 2775-2780, 1998.
- [30] Saxena, P. & Shukla, P. **A comprehensive review on fundamental properties and applications of poly(vinylidene fluoride) (PVDF).** *Advanced Composites and Hybrid Materials*, v. 4, p. 8-26, 2021.
- [31] Kholkin, A. *et al.* **Strong piezoelectricity in bioinspired peptide nanotubes.** *ACS Nano*, v. 4, p. 610-614, 2010.
- [32] Soin, N. *et al.* **Exclusive self-aligned β -phase PVDF films with abnormal piezoelectric coefficient prepared via phase inversion.** *Chemical Communications*, v. 51, p. 8257-8260, 2015.
- [33] Ye, L. *et al.* **PVDF/PI/BT nanocomposites with excellent charge/discharge efficiency obtained by inserting linear polymer to adjust the ferroelectricity.** *Colloid Surfaces A*, v. 688, p. 1333653, 2024.
- [34] Shashi, B. *et al.* **Smart materials types, properties and applications: a review.** *Materials Today: Proceedings*, v. 28, p. 1302-1306, 2020.
- [35] Levy, T. E., *et al.* **Early bronze age metallurgy: a newly discovered copper manufactory in southern Jordan.** *Antiquity*, v. 76, p. 425-437, 2002.
- [36] Qader, I. N., Kok, M., Dagdelen, F. & Aydogdu, Y. **A review of smart materials: researches and applications.** *El-Cezerî Journal of Science and Engineering*, v. 6, p. 755-788, 2019.
- [37] Braun, A., Braun, E. & MacDonald S. **Revolution in miniature: the history and impact of semiconductor electronics.** *Cambridge University Press*, 1982.
- [38] Akiyama, M., *et al.* **Piezoelectric thin film, piezoelectric material, and fabrication method of piezoelectric thin film and piezoelectric material, and piezoelectric resonator, actuator element, and physical sensor using piezoelectric thin films.** *Google Patents*, 2010.
- [39] Humphrey, T. & Linke, H. **Reversible thermoelectric nanomaterials.** *Physical review letters*, v. 94, p. 096601, 2005.
- [40] Nemat-Nasser, S., *et al.* **Multifunctional materials**, in *Biomimetics: Biologically Inspired Technologies*. Ed., CRC Press, 2005.
- [41] Bhatnagar, A., *et al.* **Smart materials – a review.** *Annal of Dental Specialty*, v. 4, p. 10-12, 2016.

- [42] Wieszczycka, K., *et al.* **Surface functionalization – the way for advanced applications of smart materials.** *Coordination Chemistry Reviews*, v. 436, p. 1-28, 2021.
- [43] Leo, D. J. **Introduction to smart material systems.** in *Engineering Analysis of Smart Material Systems*. Ed., John Wiley & Sons, Inc. 2007.
- [44] Wang, J. *et al.* **The rare two-dimensional materials with Dirac cones.** *National Science Review*, v. 2, p. 22-39, 2015.
- [45] Giustino, F., *et al.* **The 2021 quantum materials roadmap.** *Journal of Physics: Materials*, v. 3, p. 1-59, 2020.
- [46] Gabrielli, V. & Frasconi, M. **Cellulose-based functional materials for sensing.** *Chemosensors*, v. 10, p. 1-34, 2022.
- [47] Ozgit, D., Hiralal, P., Amaratunga, G. **Flexible energy storage devices based on nanomaterials.** *16th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO)*, p. 1-5, 2016.
- [48] Choi, Y.-J. *et al.* **Transparent self-cleaning coating based on colorless Polyimide/Silica sol nanocomposite.** *Polymers*, v. 13, p. 1-11, 2021.
- [49] Akhundi, A. *et al.* **Simultaneous dual-functional photocatalysis by g-C₃N₄-based nanostructures.** *ACS EST Engineering*, v. 2, p. 564-585, 2022.
- [50] Singh, R. *et al.* **An electroactive β -phase polyvinylidene fluoride as gel polymer electrolyte for magnesium-ion battery application.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 10, p. 113417, 2019.
- [51] Hammond, C. **The basics of crystallography and diffraction.** Third Edition, *International Union of Crystallography, Oxford Science Publications*, 2009.
- [52] Jona, F. & Sirane, G. **Ferroelectric crystals.** *New York: Pergamon*, 1962.
- [53] Barsoum, M. W. **Fundamentals of ceramics.** *Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia Ltd*, 2003.
- [54] Khan, M. I. & Upadhyay, T. C. **General introduction to ferroelectrics.** *IntechOpen*, 2021.
- [55] Jaynes, E. T. **Ferroelectricity.** *Princeton University Press, Princeton*, 1953.
- [56] Wahab, M. A. **Solid state physics: Structure and properties of materials.** *Narosa Publishing House*, 2005.
- [57] Curie, J. & Curie, P. **Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées.** *Bulletin de la Société Minéralogique de France*, v. 3, p. 90-93, 1880.
- [58] Ikeda, T. **Fundamentals of piezoelectricity.** *New York: Oxford*. 1996.

- [59] Richard, J. D. T. **Understanding solids**. *Second Edition*, Wiley & Sons, 2013.
- [60] Miller, L. S. & Mullin, J. B. **Electronic materials from silicon to organics**. *Springer Science + Business Media – LLC*, New York, 1991.
- [61] Hanani, Z. **Design of flexible lead-free ceramics/biopolymer composites for energy storage and energy harvesting applications**. Dissertation, Université de Bordeaux, 2020.
- [62] Moheimani, S. O. R & Fleming, A. J. **Piezoelectric transducers for vibration control and damping**. *Advances in Industrial Control*, Springer, 2006.
- [63] Dieulesaint, E. & Royer, D. **Elastic waves in solids**. *John Wiley & Sons Ltd*, 1980.
- [64] Noliac - Your piezo partner. **Constitutive equations**. *Piezo basics – tutorial*. Disponível em: <<http://www.noliac.com/tutorials/piezo-basics/constitutive-equations/>>. Acessado em 02 de fevereiro de 2023.
- [65] Trainer, M. **Kelvin and piezoelectricity**. *European Journal of Physics*, v.24, p.535-542, 2003.
- [66] Askel, E. & Jones, J. L. **Advances in lead-free piezoelectric materials for sensors and actuators**. *Sensor (Basel)*, v. 10, p. 1935-1954, 2010.
- [67] Qiu, Q. **A design method of image sonar**. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 1626, p. 1-5, 2020.
- [68] Li, W. *et al.* **Development of a novel airbag system of abdominal compression for reducing respiratory motion: preliminary results in healthy volunteers**. *Journal of Radiation Research*, v. 63, p. 699-705, 2022.
- [69] Shashank, M. **Piezoelectric diesel injectors & emission control**. *International Journal of Science and Research*, v. 4, p. 1-3, 2015.
- [70] Pratap, R. *et al.* **Fluid spectroscopy with piezoelectric ultrasound MEMS transducers**. *ECS Transactions*, v. 86, p. 13-20, 2018.
- [71] Guo, W. *et al.* **A repeat positioning, scanning tunneling microscope based on a straight-push piezoelectric nanopositioner**. *Measurement Science and Technology*, v. 32, p. 1-8, 2021.
- [72] Barsoum, M. W. **Fundamentals of ceramics**. *Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia*, UK, 1997.
- [73] 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.

- [74] Buscaglia, V. & Randall, C. A. **Size and scaling effects in barium titanate: an overview.** *Journal of the European Ceramic Society*, v. 40, p. 3744-3758, 2020.
- [75] Li, W-B. *et al.* **BaTiO₃-based multilayers with outstanding energy storage performance for high temperature capacitor applications.** *ACS Applied Energy Materials*, v. 8, p. 5499-5506, 2019.
- [76] Gao, J. *et al.* **Recent progress on BaTiO₃-based piezoelectric ceramics for actuator applications.** *Actuators - Electrochemical and Electromechanical Actuators*, v. 6, p. 1-20, 2017.
- [77] Wu, X., Chen, Z. & Cui, Z. **Investigation of solution processable albumen-BaTiO₃ nanocomposite and its application n high-k films.** *Composite Science and Technhnology*, v. 81, p. 48-53, 2013.
- [78] Yan, H-S., Lin, Y-W. & Chang, T-H. **Dielectric properties of BaTiO₃-epoxy nanocomposites in the microwave regime.** *Polymer – Advanced Epoxy-Based Materials II*, v. 13, p. 2-15, 2021.
- [79] Sychev, M. M. *et al.* **Application of BaTiO₃/CoFe₂O₄-SiO₂ structure to control the electrical properties of composites.** *Glass Physics and Chemistry*, v. 45, p. 513-517, 2019.
- [80] Yang, T. *et al.* **Optimization of geometric configuration and external force for piezocatalytic applications in BaTiO₃: experimental and finite element analyses.** *Journal of Materials Science: Mater Electron*, v.34, p. 1-12, 2023.
- [81] Barber, P. *et al.* **Polymer composite and nanocomposite dielectric materials for pulse power energy storage.** *Materials*, v. 2, p. 1697-1733, 2009.
- [82] Chae, M-S. & Koh, J-H. **Piezoelectric behavior of (1-x)(PbMgNbO₃-PbZrTiO₃)-x(BaTiO₃) ceramics for energy harvester applications.** *Ceramics International*, v. 40, p. 2551-2555, 2014.
- [83] Fakhar-e-Alam, M. *et al.* **Synthesis, characterization and application of BaTiO₃ nanoparticles for anti-cancer activity.** *Journal of Cluster Science*, p. 1-11, 2022.
- [84] Mokhtari, F. *et al.* **Recent advances of polymer-based piezoelectric composites for biomedical applications.** *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 122, p. 104669-106697, 2021.
- [85] Acosta, M. *et al.* **BaTiO₃-based piezoelectrics: fundamentals, current status, and perspectives.** *Applied Physics Reviews*, v. 4, p. 1-53, 2017.
- [86] Sonia. *et al.* **Microwave sintered sol-gel derived BaTiO₃ and Ba_{0.95}La_{0.05}TiO₃ ceramic samples for capacitor applications.** *Ceramics International*, v. 42, p. 10587-10592, 2016.

- [87] Oliveira, M. A. *et al.* **Structural and microstructural analyses on SM-modified BaTiO₃ obtained from the pechini's method.** *Ferroelectrics*, v. 533, p. 99-107, 2018.
- [88] Peng, Y., Chen, Q. & Liu, S. **Preparation of barium titanate nanopowder through thermal decomposition of peroxide precursor and its formation.** *Chinese Journal of Chemistry*, v. 27, p. 2291-2295, 2009.
- [89] Zhang, X. *et al.* **Synthesis of tetragonal BaTiO₃ nanoparticles via a novel tartaric acid co-precipitation process.** *Ceramics International*, v. 47, p. 7263-7267, 2021.
- [90] Wang, S. *et al.* **Hydrothermal synthesis of dendritic BaTiO₃ ceramic powders and its application in BaTiO₃/P(VDF-TrFE) composites.** *International Journal of Applied Ceramic Technology*, v. 14, p. 969-975, 2017.
- [91] Sharma, P. *et al.* **Structural and dielectric properties of substituted barium titanate ceramics for capacitor applications.** *Ceramics International*, v. 41, p. 13425-13432, 2015.
- [92] Lee, H. W. *et al.* **Sonochemical activation in aqueous medium for solid-state synthesis of BaTiO₃ powders.** *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 82, p. 105874-105883, 2022.
- [93] Lee, H. W. *et al.* **Effect of different Ba-sources on the Sonochemically activated solid-state of BaTiO₃ powders.** *Journal of Ceramic Processing Research*, v. 25, p. 737-741, 2024.
- [94] Jin, S. H. *et al.* **Sonochemically activated solid-state synthesis of BaTiO₃ powder.** *Journal of the European Ceramic Society*, v. 41, p. 4826-4834, 2021.
- [95] Yasui, K., Tuziuti, T. & Kato, K. **Numerical simulations of sonochemical production of BaTiO₃ nanoparticles.** *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 18, p. 1211-1217, 2011.
- [96] Luan, S. *et al.* **A co-precipitation route to produce BaTiO₃ nanopowders with high tetragonality for ultra-tin MLCCs applications.** *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 35, p. 526, 2025.
- [97] Lieselotte, K., Templeton, K., Pask, J. A. **Formation of BaTiO₃ from BaCO₃ and TiO₂ in air and in CO₂.** *Journal of the American Ceramic Society*, v. 42, p. 212-216, 1959.
- [98] Ashiri, R. **On the solid-state formation of BaTiO₃ nanocrystals from mechanically activated BaCO₃ and TiO₂ powders: innovative mechanochemical processing, the mechanism involved, and phase and nanostructure evolutions.** *RSC Advances*, v. 6, p. 17138-17150, 2016.
- [99] Pavlovic, D. *et al.* **Influence of mechanical activation on the structure of ultrafine BaTiO₃ powders.** *Journal of Alloys. Compounds*, v. 486, p. 633-639, 2009.

- [100] Clabel, J. L. H. *et al.* **Insights on the mechanism of solid-state reaction between TiO_2 and BaCO_3 to produce BaTiO_3 powders: The role of calcination, milling, and mixing solvent.** *Journal of Ceramic International*, v. 16, p. 2987-3001, 2020.
- [101] Akbas, H. Z. *et al.* **Effects of ultrasonication and conventional mechanical homogenization processes on the structures and dielectric properties of BaTiO_3 ceramics.** *Ultrasonics Sonochemical*, v. 34, p. 873-880, 2017.
- [102] Utara, S. & Hunpratub, S. **Ultrasonic assisted synthesis of BaTiO_3 nanoparticles at 25 °C and atmospheric pressure.** *Ultrasonics Sonochemical*, v. 41, p. 441-448, 2018.
- [103] Hu, Z. *et al.* **Ph values dependence of morphology and piezocatalytic propriety of BaTiO_3 crystallites.** *SSRN*, v. 29, 2022.
- [104] Zargari, M. & Entezari, M. H. **Sonochemical versus hydrothermal synthesis of bismuth tungstate nanostructures: Photocatalytic, sonocatalytic and sonophotocatalytic activities.** *Ultrasonics sonochemistry*, v. 51, p. 1-11, 2019.
- [105] Ahmed, M. A. & Mohamed, A. A. **Advances in ultrasound-assisted synthesis of photocatalysts and sonophotocatalytic processes: a review.** *iScience*, v. 27, p. 108583, 2024.
- [106] N. Pokhrel, N., Vabbina, P. K. & Pala, N. **Sonochemistry: science and engineering.** *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 29, p. 104-128, 2016.
- [107] S. Manickam, S. *et al.* **Ultrasonics and sonochemistry: Editors' perspective.** *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 99, p. 106540, 2023.
- [108] Bang, J. H. & Suslick, K. S. **Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials.** *Advance Materials*, v. 22, p. 1039-1059, 2010.
- [109] Hao Ge, Y. K. & Yamashita, H. **Development of defective molybdenum oxides for photocatalysis, thermal catalysis, and photothermal catalysis.** *Chemical Communication*, v. 58, p. 8466-8479, 2022.
- [110] Qiu, J., Dai, D. & Yao, J. **Tailoring metal-organic frameworks for photocatalytic H_2O_2 production.** *Coordination Chemistry Reviews*, v. 501, p. 215597, 2024.
- [111] Wang, C. *et al.* **Sonochemistry: Materials science and engineering applications.** *Coordination Chemistry Reviews*, v. 526, 216373, 2025.
- [112] Fattahi, k. *et al.* **Flow effects on sonochemical oxidation activity in a 20 kHz ultrasonic horn system.** *Chemical Engineering Journal*, v. 489, p. 151203, 2024.
- [113] Fattahi, K., Boffito, D. C. & Robert, E. **Quantifying the chemical activity of cavitation bubbles in a cluster.** *Scientific Reports*, v. 14, p. 7978, 2024.

- [114] Kamli, M. *et al.* **Nanostructured materials via green sonochemical routes-sustainability aspects.** *Chemosphere*, v. 276, p. 130146, 2021.
- [115] Sun, H. *et al.* **Sonochemically assisted the synthesis and catalytic application of bismuth-based photocatalyst: a mini review.** *Ultrasonics Sonochemistry*, v.100, p. 106600, 2023.
- [116] Zhao, W. *et al.* **Using sound to synthesize covalent organic frameworks in water.** *Nature Synthesis*, v. 1, pp.87-95, 2022.
- [117] Zhao, W. *et al.* **Accelerated synthesis and discovery of covalent organic framework photocatalysts for hydrogen peroxide production.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 144, p. 9902-9909, 2022.
- [118] Jin, S. H. *et al.* **Sonochemically activated solid-state synthesis of BaTiO₃ powders.** *Journal of the European Ceramic Society*, v. 41, p. 4826-4834, 2021.
- [119] Trinh, Q. T. *et al.* **Sonochemistry and sonocatalysis: current progress, existing limitations, and future opportunities in green and sustainable chemistry.** *Green Chemistry*, v. 27, p. 4926-4958, 2025.
- [120] Ma, Z. *et al.* **One-step ultrasonic synthesis of fluorescent N-doped carbon dots from glucose and their visible-light sensitive photocatalytic ability.** *New Journal Chemistry*, v. 36, p. 861-864, 2012.
- [121] Kumar, V. B. *et al.* **A. Facile one-step sonochemical synthesis of ultrafine and stable fluorescent C-dots.** *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 28, p. 367-375, 2016.
- [122] Dehvari, K.; Liu, K.Y.; Tseng, P.-J.; Gedda, G.; Girma, W.M.; Chang, J.-Y. **Sonochemical-assisted green synthesis of nitrogen-doped carbon dots from crab shell as targeted nanoprobe for cell imaging.** *Journal of the Taiwan Institute. Chemical. Engineers*, v.95, p. 495-503, 2019.
- [123] Salih, B. D. *et al.* **Novel organic-inorganic nanohybrid (Pd-GO) nanocomposite: Sonochemical synthesis, characterization, and gas storage.** *Energy Storage*, p. e624, 2024.
- [124] Kumar, V. B. *et al.* **Fluorescent metal-doped carbon dots for neuronal manipulations.** *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 52, p. 205-213, 2019.
- [125] Wang, Y. *et al.* **Fabricating carbon quantum dots of graphitic carbon nitride vis ultrasonic exfoliation for highly efficient H₂O₂ production.** *Ultrasonics. Sonochemistry*. v. 99, p. 106582, 2023.
- [126] Alonso-Lemus, I. L. *et al.* **Low-cost sonochemical synthesis of nitrogen-doped graphene metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in alkaline media.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, p. 30330-30338, 2017.

- [127] Manafi, S.; Nadali, H. & Irani, H. R. **Low temperature synthesis of multi-walled carbon nanotubes via a sonochemical/hydrothermal method.** *Materials Letters*, v. 62, p. 4175-4176, 2008.
- [128] Danafar, H. et al. **An innovative green approach to the production of bio-sourced and nano-sized graphene oxide (GO)-like carbon flakes.** *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, v. 4, p. 100200, 2021.
- [129] Yusof, N. S. M. & Ashokkumar, M. **Sonochemical synthesis of gold nanoparticles by using high intensity focused ultrasound.** *Chemphyschem*, v. 16, p. 775-781, 2015.
- [130] Shishido, T. et al. **Eco-friendly sonochemical synthesis of BaTiO₃/Ag nanocomposite particles: Investigation of Ag-nanoparticle formation and growth behavior under ultrasound irradiation.** *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 121, p. 107539, 2025.
- [131] Habib, M., Lantgios, I. & Hornbostel, K. **A review of ceramic, polymer and composite piezoelectric materials.** *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 55, p. 423002-423022, 2022.
- [132] Smith, M. & Narayan-Kar, S. **Piezoelectric polymer: theory, challenges and opportunities.** *International Materials Reviews*, v. 67, p. 65-88, 2022.
- [133] Fukada, E. **Bioelectrets and biopiezoelectricity.** *IEEE Transactions on Electric*, v. 27, p. 813-819, 1992.
- [134] Lopes, A. C., Martins, P. & Lanceros-Mendez, S. **Polímeros piezoelétricos: características, aplicações, perspectivas.** *Gazeta da Física*, v. 37, p. 2-6, 2014.
- [135] Ratner, B. D. et al. **Classes of materials used in medicine.** in *Biomaterials Science - An Introduction to Materials in Medicine*. 3^o edição, Elsevier, 2013.
- [136] Wang, Z. & Jiao, X. **The study progress of the raw materials of electrospinning and their application.** *Advanced Materials Research*, v. 332, p. 1268-1271, 2011.
- [137] Ramadan, K. S., Sameoto, D. & Evoy, S. **A review of piezoelectric polymers as functional materials for electromechanical transducers.** *Smart Materials and Structures*, v. 23, p. 033001-033027, 2014.
- [138] Mathur, S. C., Scheinbeim, J. I. & Newman, B. A. **Piezoelectric properties and ferroelectric hysteresis effects in uniaxially stretched nylon-11 films.** *Journal of Applied Physics*, v. 56, p. 2419-2425, 1984.
- [139] Li, Q. et al. **Solution processable poly(vinylidene fluoride) based ferroelectric polymers for flexible electronics.** *APL Materials*, v. 9, p. 010902-010913, 2021.

- [140] Li, Q. & Wang, Q. **Ferroelectric polymers and their energy-related applications.** *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 217, p. 1228-1244, 2016.
- [141] Joseph, J. *et al.* **A highly flexible tactile sensor with self-poled electrospun PVDF nanofiber.** in *Proceeding of the 2018 IEEE Sensors*, p. 1-4, 2018.
- [142] Marino, T., Russo, F. & Figoli, A. **The formation of polyvinylidene fluoride membranes with taiolores properties via vapour/non-solvent induced phase separation.** *Membranes*, v.71, p. 1-17, 2018.
- [143] Liu, T. *et al.* **The PVDF-HFP gel polymer electrolyte for Li-O₂ battery.** *Solid State Ionics*, v. 318, p. 88-94, 2018.
- [144] Wu, Y. *et al.* **Advances and prospects of PVDF based polymer electrolytes.** *Journal Energy Chemistry*, v. 64, p. 62-84, 2022.
- [145] Pusty, M. & Shirage, P. M. **Insights and perspectives on graphene-PVDF based nanocomposite materials for harvesting mechanical energy.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 904, p. 16406-16438, 2022.
- [146] Sahrash, R. *et al.* **PVDF based ionogels: applications towards electrochemical devices and membrane separation processes.** *Heliyon*, v. 4, p.1-24, 2018.
- [147] Lu, L. *et al.* **Flexible PVDF based piezoelectric nanogenerators.** *Nano Energy*, v. 78, p. 105251-105273, 2020.
- [148] Papez, N. *et al.* **A brief introduction and current state of polyvinylidene fluoride as an energy harvester.** *Coating*, v. 12, p.1429-1458, 2022.
- [149] Rajeevan, S., John, S. & George, S. C. **Polyvinylidene fluoride: a multifunctional polymer in supercapacitor applications.** *Journal of Power Sources*, v. 504, p. 230037-230056, 2021.
- [150] Roy, K. *et al.* **A self-powered wearable pressure sensor and pyroelectric breathing sensor based on go interfaced PVDF nanofibers.** *ACS Applied Nano Materials*, v. 2, p. 2013-2025, 2019.
- [151] Nan, M. *et al.* **High-perfomance biocompatible nanobiocomposite artificial muscles based on ammonia-functionalized graphene nanoplatelets-cellulose acetate combined with PVDF.** *Sensor and Actuators B: Chemical*, v. 323, p. 128709-128721, 2020.
- [152] Mao, D., Gnade, B. E., & Quevedo-lopez, M. A. **Ferroelectric properties and polarization switching kinetic of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer.** In *Ferroelectrics-physical effects, Rijeka: InTech*, p. 77-100, 2011.

- [153] Kalimuldina, G. *et al.* **A review of piezoelectric PVDF film by electrospinning and its applications.** *Sensors*, v. 20, p. 5214-5220, 2020.
- [154] Sharma, M., Madras, G. & Bose, S. **Process induced electroactive β -polymorph in PVDF: effect on dielectric and ferroelectric properties.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 16, p. 14792-14799, 2014.
- [155] Gradys, S. *et al.* **Crystallization of poly(vinylidene fluoride) during ultra-fast cooling.** *Thermochimica Acta*, v. 461, p. 153-157, 2007.
- [156] Debili, S., Gasmi, A. & Bououdina, M. **Synergistic effects of stretching/polarization temperature and electric field on phase transformation and piezoelectric properties of polyvinylidene fluoride nanofilms.** *Applied Physics*, v. 126, p. 126-309, 2020.
- [157] He, L. *et al.* **Enhancement of β -crystalline phase of poly(vinylidene fluoride) in the presence of hyperbranched copolymer wrapped multiwalled carbon nanotubes.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 363, p. 122-128, 2011.
- [158] Ye, Y. *et al.* **Phase transitions of poly(vinylidene fluoride) under electric fields.** *An International Journal*, v. 80, p. 245-251, 2006.
- [159] Meng, N. *et al.* **Ultrahigh β -phase content poly(vinylidene fluoride) with relaxor-like ferroelectricity for high energy density capacitors.** *Nature Communications*, v. 10, p. 4535-4545, 2019.
- [160] Muduli, S. P. *et al.* **Effect of hot press temperature on β -phase dielectric and ferroelectric properties of solvent casted Poly(vinylidene fluoride) films.** *Materials Research Express*, v. 6, p. 1-14, 2019.
- [161] Pickford, T. *et al.* **Effects of na ionic liquid and processing conditions on the β -polymorph crystal formation in poly(vinylidene fluoride).** *CrysEngComm*, v. 21, p. 5418-5428, 2019.
- [162] Wu, J. *et al.* **Magnetic field induced formation of ferroelectric β phase of poly(vinylidene fluoride).** *Applied Physics*, v. 126, p. 624-630, 2020.
- [163] Pavinatto, A., Soares, A. C. & Torres, B. B. M. **Filmes drop-casting e dip-coating.** Capítulo 9. in Nanotecnologia aplicada a polímeros. *Blucher Open Acess*, São Paulo, 2022.
- [164] Costa, J. A. S. *et al.* **Membranas poliméricas.** Capítulo 7. in Nanotecnologia aplicada a polímeros. *Blucher Open Acess*, São Paulo, 2022.
- [165] Drioli, E. & Giorno, L. **Encyclopedia of membranes.** *Springer Berlin Heidelberg*, 2016.
- [166] Nayak, R., *et al.* **Doped poly (2,5-benzimidazole) membranes for high temperature polymer electrolyte fuel cell: Influence of various solvents**

during membrane casting on the fuel cell performance. *European Polymer Journal*, v. 100, p. 111-120, 2018.

[167] 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.

[168] 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.

[169] Paradiso, J. A. & Starner, T. **Energy scavenging for mobile and wireless electronics.** *IEEE Pervasive Computing*, v. 4, p. 18-28, 2005.

[170] 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.

[171] Tawalbeh, M., Eardley, A. & Tawalbeh, L. **Studying the energy consumption in mobile devices.** *Procedia Computer Science*, v. 94, p. 183-189, 2016.

[172] 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.

[173] Naqvi, A. *et al.* **Energy harvesting from fluid flow using piezoelectric materials: a review.** *Energies*, v. 15, p. 7424-7559, 2022.

[174] Jaffe, B., Roth, R. S. & Marzullo, S. **Piezoelectric properties of lead zirconate lead titanate solid-solution ceramics.** *Journal of Applied Physics*, v. 25, p.809-810, 1954.

[175] Andreas, Y. **A 3×1 integrated pyroelectric sensor based on PVDF/TrFE copolymer.** *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 52, p. 103-109, 1996.

[176] Heywang, W., Lubitz, K., & Wersing, W. **Piezoelectricity evolution and future of technology.** *Springer Series in Materials Science*, 2008.

[177] Tong, C. **Emerging materials for energy harvesting.** *in* Introduction to materials for advanced Energy Systems. *Springer*, p. 719-917,2019.

[178] Mohamed, K., Elgamal, H. & Kouritem, S. A. **An experimental validation of a new shape optimization technique for piezoelectric harvesting cantilever beams.** *Alexandria Engineering Journal*, v. 60, p. 1751-1766, 2021.

[179] Yaseen, H. M. A. & Park, S. **Enhanced power generation by piezoelectric P(VDF-TrFE)/rGO nanocomposite thin film.** *Nanomaterials*, v. 13, p. 860, 2023.

- [180] Labihi, S. *et al.* **Enhancing β -phase and dielectric properties of BCZT lead-free reinforced in PVDF-HFP composite thick films for eco-friendly energy harvesting.** *Ceramics International*, v. 50, p. 40814-40822, 2024.
- [181] Aldulaimi, H., Pircheraghi, G. & Nemati, A. **Synthesis and characterization of barium titanate nanoplatelets/polyvinylidene fluoride nanocomposite for piezoelectric properties.** *Polymer Composites*, v. 45, p. 9919-9935, 2024.
- [182] Abdolmaleki, H. & Agarwala, S. **PVDF-BaTiO₃ nanocomposite inkjet inks with enhanced β -phase crystallinity for printed electronics.** *Polymers*, v. 10, p. 2430, 2020.
- [183] Scherrer, V. P. **Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen.** *Göttinger Nachrichten Gesell.*, v. 2, p. 98, 1918.
- [184] American Society for Testing and Materials - 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.
- [185] American Society for Testing and Materials - ASTM D882-18. **Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting.** 2012.
- [186] Moon, J. *et al.* **Formation mechanisms and morphological changes during the hydrothermal synthesis of BaTiO₃ particles from a chemically modified, amorphous titanium (hydrous) oxide precursor.** *Society*, v. 23, p. 2153-2161, 2003.
- [187] Xu, F. *et al.* **Facile preparation of highly oriented poly(vinylidene fluoride) uniform films and their ferro-and piezoelectric properties.** *RSC Advances*, v. 7, p. 17038-43, 2017.
- [188] Zeng, M. *et al.* **Formation process of BaTiO₃ particles by reaction between barium hydroxide aqueous solution and titania obtained by hydrolysis of titanium alkoxide.** *Journal of Materials Research*, v. 22, p. 2631-2638, 2007.
- [189] Kaur, K. & Tyagi, A. K. **Thermoanalytical and XRD investigations on Ba₆Ti₅O synthesized by auto combustion.** *International Journal of Scientific Research in Physics and Applied Sciences*, v. 6. p.15-20, 2018.
- [190] Ansaree, M. J. & Upadhyay, S. **Thermal analysis of formation of nanocrystalline BaTiO₃ using Ba(NO₃)₂ and TiO₂.** *Processing and Application of Ceramics*, v. 9, p. 181-185, 2015.
- [191] Zazhigalov, V. O. **Mechanochemical and sonochemical obtaining of nanosized oxides materials and catalysts: A review.** *Theoretical and Experimental Chemistry*, v. 59, p. 377-396, 2024.

- [192] Dong, Z. *et al.* **Enhanced piezocatalytic performance of Li-doped BaTiO₃ through a facile sonication-assisted precipitation approach.** *ChemSusChem*, p. e202400796, 2024.
- [193] Djellabi, R. *et al.* **A review of advances in multifunctional XTiO₃ perovskite-type oxides as piezo-photocatalysts for environmental remediation and energy production.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 421, p. 126792, 2022.
- [194] Rase, D. E. & Roy, R. **Phase equilibria in the system BaO-TiO₂.** *Journal of the American Ceramic Society*, v. 38, p. 102-113, 1955.
- [195] Sena, G.S. D. *et al.* **Síntese e Caracterização do BaTiO₃ pelo método da coprecipitação e aplicação em antenas patch de microfita.** *Matéria*, v. 26, p. e13081, 2022.
- [196] Wu, X. *et al.* **Facile preparation and dielectric properties of BaTiO₃ with different particle sizes and morphologies.** *RSC Advances*, v. 13, p. 11002-11009, 2023.
- [197] Leyet, Y, *et al.* **Anomalous ferromagnetic response in Na₂Ti₃O₇ nanopowder obtained by the sonochemical method.** *Material Research Express*, v. 4, p. 045010, 2017.
- [198] Mahshid, S., Askari, M. & Sasani, G. M. **Synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution.** *Journal Materials Process Technology*, v. 189, p. 296-300, 2007.
- [199] Grzeškowiak M, *et al.* **Preparation and characterization of titania powders obtained via hydrolysis of titanium tetraisopropoxide.** *Materials Science-Poland*, v. 32, p. 71-79, 2014.
- [200] Zou, W. *et al.* **Mechanism of the formation, growth and transformation of BaTi₂O₅ nanorods synthesized by on-step in molten-salts.** *Ceramics International*, v. 49, p. 84-94, 2023.
- [201] Ohtman, K. I, *et al.* **Synthesis of barium titanate from aqueous solution of barium acetate and Titanium dioxide precursors.** *The International Journal of Engineering and Science*, v. 7, p. 1-7, 2018.
- [202] Wang, Z-M. *et al.* **Crystallization, phase evolution and ferroelectric properties of sol-gel-synthesized Ba(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O₃- x(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ thin films.** *Journal Material Chemistry C*, v. 1, p. 522-330, 2013.
- [203] S-Seveyrat L. *et al.* **Re-investigation of synthesis of BaTiO₃ by conventional solid-state reaction and oxalate coprecipitation route for piezoelectric applications.** *Ceramic. International*, v. 33, p. 35-40, 2007.
- [204] Pavlovic, V. *et al.* **Synthesis of BaTiO₃ from a mechanically activated BaCO₃-TiO₂ system.** *Science of Sintering*, v. 40, p. 21-26, 2008.

- [205] Zhu, N. & West, A. R. **Formation and Stability of Ferroelectric BaTi₂O₅**. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 93, p. 295-300, 2010.
- [206] Katsumi, Y. *et al.* **Synthesis of ferroelectric BaTi₂O₅ nanoparticles via modifying peroxopolytitanic acid solution**. *Ceramic International*, v. 46, p. 23232-23235, 2020.
- [207] Bogicevic, C. *et al.* **Morphogenesis mechanisms in the solvothermal synthesis of BaTiO₃ from titanate nanorods and nanotubes**. *The Royal Society of Chemistry*, v. 7, p. 3594-3603, 2015.
- [208] Natsume, M. *et al.* **Preparation and characterization of nano-sized BaTiO₃ particles using aqueous peroxotitanium acid solution: Effects of pH adjustment**. *Materials Chemistry and Physics*, v. 148, p. 169-174, 2014.
- [209] Mallick, S. *et al.* **Effect of BaTiO₃ on the sensing properties of PVDF composite-based capacitive humidity sensors**. *Ceramic International*, v. 46, p. 2949-2953, 2020.
- [210] Xueqing, B. *et al.* **Construction of a Three-Dimensional BaTiO₃ Network for Enhanced Permittivity and Energy Storage of PVDF Composites**. *Materials*, v. 14, p. 3585-3597, 2021.
- [211] Elqudsy, M. A. *et al.* **The particle and crystallite size analysis of BaTiO₃ produced by conventional solid-state reaction process**. *AIP Conference Proceeding*, v. 1818, p. 020012, 2017.
- [212] Vivekanandan, R. & Kutty, T. R. N. **Characterization of barium titanate fine powders formed from hydrothermal crystallization**. *Powder Technology*, v. 57, p. 181-92, 1989.
- [213] Srilakshmi, C. *et al.* **Structure and catalytic activity of Cr-doped BaTiO₃ nanocatalysts synthesized by conventional oxalate and microwave assisted hydrothermal methods**. *Inorganic Chemical*, v. 55, p. 4795-805, 2016.
- [214] Suttiponparnit, K. *et al.* **Role of surface area, primary particle size, and crystal phase on titanium dioxide nanoparticle dispersion properties**. *Nanoscale Research Letters*, v. 6, p. 1-8, 2011.
- [215] Joshi, U. A. *et al.* **Surfactant-free hydrothermal synthesis of highly tetragonal barium titanate nanowires: A structural investigation**. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, p. 12249-12256, 2016.
- [216] Yamada, K. *et al.* **Synthesis of ferroelectric BaTi₂O₅ nanoparticles via modifying peroxopolytitanic acid solution**. *Ceramic International*, v. 46, p. 23232-23235, 2020.
- [217] Raufeisen, S. *et al.* **Pyrocatalytic oxidation – strong size-dependent poling effect on catalytic activity of pyroelectric BaTiO₃ nano-and microparticles**. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 22, p. 23464-23473, 2020.
- [218] Yashima, M. *et al.* **Size effect on the crystal structure of barium titanate nanoparticles**. *Journal of applied physics*, v. 98, p. 014313-8, 2005.

- [219] Dwij, V. *et al.* **Revisiting 70 years of lattice dynamics of BaTiO₃: Combined first principle and experimental investigation.** *ArXiv preprint*, p. 1-16, 2020.
- [220] Maslova, O. A. *et al.* **Lattice dynamics of barium titanate: single crystal, ceramic, and polycrystalline film.** *Physica status solidi (b)*, v. 257, p. 1900762, 2020.
- [221] Tsuzuku, K. & Couzi, M. **In situ investigation of chemical reactions between BaCO₃ and anatase or rutile TiO₂.** *Journal of Materials Science*, v. 47, p. 4481-4487, 2012.
- [222] García-Hernández, M. *et al.* **Eu-doped BaTiO₃ powder and film from sol-gel process with polyvinylpyrrolidone additive.** *International Journal of Molecular Sciences*, v. 10, p. 4088-4101, 2009.
- [223] Harizanov, O. A. **Sol-gel BaTiO₃ from a peptized solution.** *Materials Letter*, v. 34, p. 232-236, 1998.
- [224] Ghosh, S. *et al.* **Synthesis of barium titanate nanopowder by a soft chemical process.** *Materials Letter*, v. 61, p. 538-541, 2007.
- [225] Slimani Y, *et al.* **Study on the addition of SiO₂ nanowires to BaTiO₃: Structure, morphology, electrical and dielectric properties.** *Journal Physics Chemical Solids*, v. 156, p. 110183, 2021.
- [226] Zhang, W. *et al.* **Tetragonal distortion of a BaTiO₃/Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ nanocomposite responsible for anomalous piezoelectric and ferroelectric behaviors.** *ACS Omega*, v. 5, p. 22800-7, 2020.
- [227] Magalhães, R. da S. *et al.* **Síntese de BaTiO₃ e SrTiO₃ pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas utilizando anatase como precursor de titânio.** *Química Nova*, 2016.
- [228] Darwish, A. *et al.* **Influence of the Nd³⁺ ions content on the FTIR and the visible up-conversion luminescence properties of nanostructure BaTiO₃, prepared by sol-gel technique.** *Journal of Alloys Compounds*, v. 489, p. 451–455, 2010.
- [229] Wan, L. *et al.* **Low-temperature solid-state synthesis of tetragonal BaTiO₃ powders from Ba(OH)₂ and H₂TiO₃.** *Applied Physics A*, v. 128, p. 858, 2022.
- [230] Kaabar, W., Bott, S. & Devonshire, R. **Raman spectroscopic study of mixed carbonate materials.** *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 78, p. 136-41, 2011.
- [231] Kappadan S, *et al.* **Tetragonal BaTiO₃ nanoparticles: An efficient photocatalyst for the degradation of organic pollutants.** *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 51, p. 42-47, 2016.
- [232] Darwish A. G. A., *et al.* **Influence of the Nd³⁺ ions content on the FTIR and the visible up-conversion luminescence properties of nanostructure**

BaTiO₃, prepared by sol–gel technique. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 489, p. 451–455, 2010.

[233] Prokhorov, E. *et al.* **Chitosan-BaTiO₃ nanostructured piezopolymer for tissue engineering.** *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, v. 196, 2020.

[234] Brito, S. L. M. & Gouvêa, D. **Surface characterization of BaTiO₃ nanoparticles prepared by the polymeric precursor method.** *Cerâmica*, v. 56, p. 228-236, 2010.

[235] Almeida, G. N. *et al.* **The influence of the synthesis method on the characteristics of BaTiO₃.** *Materials*, v. 16, p. 3031, 2023.

[236] Li, X. *et al.* **Synthesis and piezocatalytic performance of β -BaTi₂O₅ nanorods by hydrothermal method from dried gel.** *Materials Technology Advanced Performance Materials*, v. 38, p. 2163474, 2022.

[237] Jamil, M. S. *et al.* **Dense and fine-grained barium titanate prepared by spark plasma sintering.** *International Symposium on Frontier of Applied Physics*, v. 1191, p. 1-8, 2019.

[238] Sá, F. G. *et al.* **Comparative microwave- and conventional oven-assisted hydrothermal syntheses of BaTiO₃ nanoparticles for improved electroceramics.** *Ceramics International*, v. 50, p. 9096-9104, 2024.

[239] Ou, H. *et al.* **Experimental analysis and finite element simulation of the co-sintering of bi-material components.** *Powder Technology*, v. 268, p. 269-278, 2014.

[240] Carter, C. B & Norton, G. **Ceramic Materials: Science and Engineering.** Springer, NewYork, 2013.

[241] Ou, H. *et al.* **Experimental analysis and finite element simulation of the co-sintering of bi-material components.** *Powder Technology*, v. 268, p. 269-278, 2014.

[242] Chmielewski, M. *et al.* **Microstructure and properties of hot-pressed molybdenum-alumina composites.** *Archives of Metallurgy and Materials*, v. 57, p. 687-693, 2012.

[243] Chmielewski, M. *et al.* **Relationship between mixing conditions and properties of sintered 20AlN/80Cu composite materials.** *Archives of Metallurgy and Materials*, v. 55, p. 579-585, 2010.

[244] Kaliński, D., Chmielewski, M. & Pietrzak, K. **An influence of mechanical mixing and hot pressing on properties of NiAl/Al₂O₃ composite.** *Archives of Metallurgy and Materials*, v. 57, p. 694-702, 2012.

[245] Chang, C-Y, Wang, R-L & Huang, C-Y. **Effects of Ba/Ti ratio on tetragonality, Curie temperature, and dielectric properties of solid-state-reacted BaTiO₃ powder.** *Materials Research Society*, v. 27, p. 2937-2942, 2012.

[246] Arlt, G., Hennings, D. & With, G. **Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics.** *Journal Applied Physics*, v. 58, p. 1619-1625, 1985.

- [247] Frey, M. H. & Payne, D. A. **Synthesis and processing of barium titanate ceramics from alkoxide solutions and monolithic gels.** *Chemistry of Materials*, v. 7, p. 123-129, 1995.
- [248] Lobo, R. P. S., Mohallem, N. D. S. & Moreira, R. **Grain-size effects on diffuse phase transitions of sol-gel prepared barium titanate ceramics.** *Journal American Ceramic Society*, v. 78, p. 1343-1346, 1995.
- [249] Wada, S. *et al.* **Synthesis of nm-sized barium titanate crystalline using a new LTDS method and their characterization.** *Journal Materials Science*, v. 35, p. 4857-4863, 2000.
- [250] Zhao, T. *et al.* **Multiferroic BaTiO₃-CoFe₂O₄ nanostructures.** *Science*, v. 303, p. 661-663, 2004.
- [251] Smith, M. B. *et al.* **Crystal structure and the paraelectric-ferroelectric phase transition of nanoscale BaTiO₃.** *Journal American Chemistry Society*, v. 130, p. 6955-6963, 2008.
- [252] Kaur, G. & Rana, D. S. **Synthesis and comprehensive study of polyvinylidene fluoride–nickel oxide–barium titanate (PVDF–NiO–BaTiO₃) hybrid nanocomposite films for enhancement of the electroactive beta phase.** *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 31, p. 18464-18476, 2020.
- [253] Hasegawa, R., Takahashi, Y., Chatani, Y. & Tadakoro, H. **Crystal structures of three crystalline forms of Poly(vinylidene fluoride).** *Polymer Journal*, v. 3, p. 600-610, 1972.
- [254] Weinhold, S., Litt, M. H. & Lando, J. B. **The crystal structure of the γ phase of Poly(vinylidene fluoride).** *Macromolecules*, v. 13, p. 1178-1183, 1980.
- [255] Gaur, A. M. & Rana, D. S. **Structural, optical and electrical properties of MgCl₂ doped polyvinylidene fluoride (PVDF) composites.** *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 26, p. 1246-1251, 2015.
- [256] Liu, X. *et al.* **Polymeric nanofibers with ultrahigh piezoelectricity via self-orientation of nanocrystals.** *ACS nano*, v. 11, p. 1901-1910, 2017.
- [257] Qiu, K. *et al.* **Hierarchical 3D Co₃O₄@MnO₂ core/shell nanostructure arrays on Ni foam for enhanced electrochemical performance.** *Journal Solid State Electrochemical*, v. 18, p. 391-401, 2014.
- [258] Mahboubzadeh, S., Dilamani, S. T. & Baghshahi. **Piezoelectricity performance and β -phase analysis of PVDF composite fibers with BaTiO₃ and PZT reinforcement.** *Heliyon*, v. 10, p. e25021, 2024.
- [259] Bodkhe, S. *et al.* **One-step solvent evaporation-assisted 3D printing of piezoelectric PVDF nanocomposite structures.** *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 24, p. 20833-20842, 2017.

- [260] Yuan, X. *et al.* **A poling-free PVDF nanocomposite via mechanically directional stress field for self-powered pressure sensor application.** *Nano Energy*, v. 98, p. 107340, 2022.
- [261] Morali, A. *et al.* **Unleashing the piezoelectric potential of PVDF: a study on phase transformation from gamma (γ) to beta (β) phase through thermal contact poling.** *RSC Advances*, v. 44, p. 31234-31242, 2023.
- [262] Kulkarni, N. D. & Kumari, P. **Role of RGO on mechanical, thermal, and piezoelectric behavior of PVDF-BTO nanocomposites for energy harvesting applications.** *Journal of Polymer Research*, v. 30, p. 79, 2023.
- [263] Kubin, M. *et al.* **Effects of nano-sized BaTiO₃ on microstructural, thermal, mechanical and piezoelectric behavior of electrospun PVDF/BaTiO₃ nanocomposite mats.** *Polymer Testing*, v. 126, p. 108158, 2023.
- [264] Tabhane, G. H., Giripunje, S. M. & Kondawar, S. B. **Fabrication and dielectric performance of RGO-Pani reinforced PVDF/ BaTiO₃ composite for energy harvesting.** *Synthetic Metals*, v. 279, p. 116845, 2021.
- [265] González-Benito, J. *et al.* **PVDF/BaTiO₃/carbon nanotubes ternary nanocomposites prepared by ball milling: piezo and dielectric responses.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 136, p. 47788, 2019.
- [266] Cho, S., Lee, J. S. & Jang, J. **Enhanced crystallinity, dielectric, and energy harvesting performances of surface-treated barium titanate hollow nanospheres/PVDF nanocomposites.** *Advanced Materials Interfaces*, v. 2, p. 1500098, 2015.
- [267] Ye, L. *et al.* **Significantly enhanced energy density of polyvinylidene fluoride/polyimide-based nanocomposites by core-shell BaTiO₃@SiO₂.** *Langmuir*, v. 40, p. 7710, 2024.
- [268] Ye, L. *et al.* **Low-loaded BNNS nanosheets synergize with BT@SiO₂ nanoparticles doping to obtain nanocomposites with significantly.** *Ceramic International*, v. 50, p. 31287, 2024.
- [269] Hou, S. *et al.* **Dielectric and energy storage properties of BaTiO₃/PVDF composite films fabricated by a spin-coating process.** *Polymer Science: Serie A*, v. 66, p. 253-261, 2024.
- [270] Oumghar, K. *et al.* **Enhanced piezoelectric properties of PVDF-HFP/PZT nanocomposite for energy harvesting application.** *in IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, IOP Publishing, 2020.
- [271] Karan, S. K., Mandal, D. & Khatua, B. B., **Self-powered flexible Fe-doped RGO/PVDF nanocomposite: an excellent material for a piezoelectric energy harvester.** *Nanoscale*, v. 24, p. 10655-10666, 2015.

- [272] Cai, X. *et al.* **A critical analysis of the α , β and γ phases in Poly(vinylidene fluoride) using FTIR.** *RSC Advances*, v. 7, p. 15382-15389, 2017.
- [273] Mandal, D., Henkel, K. & Schmeiber, D. **The electroactive β phase formation in Poly(vinylidene fluoride) by gold nanoparticles doping.** *Materials Letter*, v. 73, p. 123-125, 2012.
- [274] Gong, X. *et al.* **Crystallinity and morphology of barium titanate filled poly(vinylidene fluoride) nanocomposites.** *Journal Applied Polymer Science*, v. 135, p. 46877, 2018.
- [275] Pavlovic, V. P. *et al.* **Structural properties of composites of polyvinylidene fluoride and mechanically activated BaTiO₃ particles.** *Physica Scripta*, T157, 014006, 2013.
- [276] Buscaglia, M. T. *et al.* **Solid-state synthesis of ultrafine BaTiO₃ powders from nanocrystalline BaCO₃ and TiO₂.** *Journal of American Ceramic Society*, v. 88, p. 2347, 2005.
- [277] Khatri, B. *et al.* **Fused deposition modeling of ABS-barium titanate composites: a simple route towards tailored dielectric devices.** *Polymers*, v. 10, p. 666, 2018.
- [278] Moriche, R. *et al.* **Processability and properties of cubic-BaTiO₃/poly(vinylidene fluoride) composites for additive manufacturing: From powder compounding to 3D-printed parts.** *Polymer Composite*, v. 46, p. 7346-7361, 2025.
- [279] Vidakis, N. *et al.* **Mechanical properties of 3D-printed acrylonitrile-butadiene-styrene TiO₂ and ATO nanocomposites.** *Polymers*, v. 12, p. 1589, 2020.
- [280] Liu, J. *et al.* **Dielectric and mechanical properties of polycaprolactone/nano-barium titanate piezoelectric composites.** *Plastics, Rubber and Composites*, v. 50, p. 299-306, 2021.
- [281] Raghuram, N., Rao, T. S. & Naidu, K. C. B. **Electrical and Impedance spectroscopy properties of hydrothermally synthesized Ba_{0.2}Sr_{0.8-y}La_yFe₁₂O₁₉ (y=0.2-0.8) nanorods.** *Ceramic International*, v. 46, p. 5894-5906, 2020.
- [282] Bi, X. *et al.* **Construction of a three-dimensional BaTiO₃ network for enhanced permittivity and energy storage of PVDF composites.** *Materials*, v. 14, p. 3585, 2021.
- [283] Hu, L. *et al.* **Study on properties of barium titanate/polyethersulfone dielectric composites prepared by physical dispersion method.** *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 30, p. 221-229, 2019.
- [284] Sharma, M., Quamara, J. K. & Gaur, A. **Behavior of multiphase PVDF in (1-x)PVDF/(x)BaTiO₃ nanocomposite films: structural, optical, dielectric**

and ferroelectric properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 29, p. 10875-10884, 2018.

[285] Fu, J. *et al.* **Improving dielectric properties of PVDF composites by employing surface modified strong polarized BaTiO₃ particles derived by molten salt method.** *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 7, p. 24480-24491, 2015.

[286] Wan, L, *et al.* **Hydrophilic porous PVDF membrane embedded with BaTiO₃ featuring controlled oxygen vacancies for piezocatalytic water cleaning.** *Nano Energy*, v. 94, p. 106930, 2022.

[287] Boccaccio, T. *et al.* **Characterization of PVDF membranes by vibrational spectroscopy.** *Journal Membrane Science*, v. 210, p. 315, 2002.