

Ricardo Luiz Barros de Freitas

**“FABRICAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E
APLICAÇÕES DO COMPÓSITO PZT/PVDF”**

Ricardo Luiz Barros de Freitas

**“FABRICAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E
APLICAÇÕES DO COMPÓSITO PZT/PVDF”**

Orientador: Prof. Dr. Aparecido Augusto de Carvalho

Co-orientador: Prof. Dr. Antonio de Pádua Lima Filho

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica da Faculdade de Engenharia - UNESP – Campus de Ilha Solteira, para obtenção do título de doutor em Engenharia Elétrica.

Área de Conhecimento: Automação.

Ilha Solteira – SP

Agosto/2012

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

F866f Freitas, Ricardo Luiz Barros.
Fabricação, caracterização e aplicações do compósito PZT/PVDF / Ricardo
Luiz Barros Freitas. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2012
124 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia
de Ilha Solteira. Área de Conhecimento: Automação, 2012

Orientador: Aparecido Augusto de Carvalho
Co-orientador: Antonio de Pádua Lima Filho
Inclui bibliografia

1. Compósitos. 2. PVDF. 3. PZT. 4. Piezoatuadores. 5. Detector de emissão
acústica. 6. Coleta de energia.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Fabricação, Caracterização e Aplicações do Compósito PZT/PVDF

AUTOR: RICARDO LUIZ BARROS DE FREITAS

ORIENTADOR: Prof. Dr. APARECIDO AUGUSTO DE CARVALHO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de DOUTOR EM ENGENHARIA ELÉTRICA, Área: AUTOMAÇÃO, pela Comissão Examinadora:

A. Carvalho

Prof. Dr. APARECIDO AUGUSTO DE CARVALHO
Departamento de Engenharia Elétrica / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Claudio Kitano

Prof. Dr. CLAUDIO KITANO
Departamento de Engenharia Elétrica / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

João Antonio Pereira

Prof. Dr. JOAO ANTONIO PEREIRA
Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Adriano Rogério Bruno Tech

Prof. Dr. ADRIANO ROGÉRIO BRUNO TECH
Departamento de Ciências Básicas / Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos de Pirassununga

Ruy Alberto Correa Altafim

Prof. Dr. RUY ALBERTO CORREA ALTAFIM
Engenharia Elétrica / Universidade de São Paulo

Data da realização: 31 de agosto de 2012.

À minha esposa Luciana Paro Scarin Freitas.

À minha filhinha Lorena Scarin Freitas.

Aos meus pais:

Luiz Carlos Dias de Freitas

e

Zoraide de Barros Freitas.

Dedico

Aos meus irmãos:

Taís Barros de Freitas

e

Cláudio Luiz Barros de Freitas.

À minha avó Maria Angélica Dias de Freitas.

À minha família.

Aos meus amigos.

Ofereço



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Ilha Solteira

Não devemos ter medo dos confrontos.
Até os planetas se chocam e do caos nascem as
estrelas. (Charles Chaplin)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que me apoiaram durante o doutorado. Primeiramente e principalmente a minha esposa Luciana Paro Scarin Freitas, que esteve comigo todas as horas e por ter me dado uma linda filha, a Lorena Scarin Freitas que nos deu uma nova meta e alegria para continuarmos em frente.

Aos meus pais Luiz Carlos e Zoraide e minha irmã Taís que com muito entusiasmo e incentivo me ajudaram a continuar ou recomeçar, quando não enxergava a luz.

Aos meus sogros José Antônio Scarin e Luiza Paro Scarin que me apoiaram e me acolheram nos momentos mais difíceis da minha vida.

Ao meu orientador, o professor Aparecido Augusto de Carvalho por acreditar em mim e me guiar para o lado correto nas horas mais difíceis. Ele sempre estava disposto a discutir e conversar, incentivando a alcançar os objetivos que traçamos juntos, mais do que um orientador, um amigo e parceiro, durante todo o processo de titulação. Quero agradecer também a sua esposa Marlene pela sinceridade, amizade, paciência e por conviver conosco.

Ao professor Antonio de Pádua Lima Filho, meu co-orientador por ser um grande companheiro, e ter me ajudado no desenvolvimento dos equipamentos na engenharia mecânica, além de ter participação direta em todos os momentos das aplicações do trabalho. Quero aproveitar e agradecer a sua esposa Lúcia pela grande pessoa que é.

Ao professor Walter Katsumi Sakamoto que me ajudou neste projeto, permitindo que eu desenvolvesse sua ideia, além de me apoiar e orientar em todos os momentos. Tenho uma eterna gratidão pelas oportunidades, conselhos, investimentos e, sobretudo a amizade cultivada.

Ao técnico Darci Alves Ribeiro, meu parceiro, braço direito e companheiro que nos momentos mais difíceis estava ao meu lado projetando, discutindo, criando, caindo e levantando nas construções mecânicas, que nos ajudaram a melhorar o compósito gradativamente a cada nova construção e a testá-lo em pistas inacreditavelmente construídas com os equipamentos disponíveis. Agradeço também a sua família.

Ao técnico Mario Pinto Carneiro Júnior que, mesmo atolado de serviço, conseguia perder horas me ajudando na metalização dos compósitos e dando ideias produtivas no projeto.

Ao professor Cláudio Kitano que sempre me incentivou a desenvolver uma teoria mais profunda, mesmo no momento de maior aperto. Além de gênio é um grande amigo.

Ao meu amigo José Henrique Galeti que discutiu, e me direcionou na hora certa quando estava precisando de alguém para conversar e me ajudar na caracterização de atuadores. Agradeço também a sua esposa e filhos pelo carinho.

Ao grupo de Optoeletrônica Aline Takiy, Andryos da Silva Lopes, Fernando da Cruz Pereira e Rafael Araújo, por me ajudarem nos testes interferométricos do meu compósito.

Ao professor Nobuo Oki que sempre me auxiliou nas ideias relacionadas aos circuitos apropriados para coleta de energia, além de ser um grande amigo em todas as horas.

Ao professor Ricardo Tokio Higuti com sua dedicação em ajudar, ensinar, e ser um grande amigo agora e sempre. Quero agradecer também a sua esposa Josélia e aos seus filhos Pedro e Mariana, por serem uma família conosco.

Ao professor Marcelo Carvalho Minhoto Teixeira que me ajudou a manter a serenidade com conselhos e participação na minha vida como um grande amigo. Quero também agradecer a sua esposa Vera pela oportunidade de conviver com vocês. Vocês são maravilhosos.

Ao Professor Rubén Augusto Romero Lázaro que sempre me apoiou e me instruiu nos momentos mais obscuros que passei. Muito obrigado pelo incentivo e amizade que cultivamos durante minha trajetória. Quero agradecer também sua esposa Lucila por ser uma pessoa maravilhosa e grande companheira além de uma excelente cozinheira.

Ao técnico Rodrigo (Magayver) por tentar construir um polarizador de alta tensão para o nosso projeto e propor soluções para melhorias do projeto.

Aos professores do Departamento de Engenharia Elétrica, Carlos Roberto Minussi, Anna Diva Plasencia Lotufo, Carlos Antonio Alves, Jozué Vieira Filho, Júlio Borges de Souza, Luis Carlos Origa de Oliveira, Sérgio Azevedo de Oliveira, Alexandre César Rodrigues da Silva, Suely C. Amaro Mantovani, José Roberto Sanches Mantovani.

Aos professores do Departamento de Engenharia Civil, Adriano Souza e Tsunao Matsumoto.

Aos professores do Departamento de Engenharia Mecânica, Adyles Arato Júnior, João Antônio Pereira, Antonio Eduardo Turra e Daniel Yvan M. Delforge.

Aos professores do Departamento de Física e Química, Luiz Francisco Malmonge, Claudio Luiz Carvalho, Edinilton Moraes Cavalcante, Darcy Hiroe Fujii Kanda, Hermes Adolfo de Aquino e José Antônio Malmonge. Agradeço também aos alunos desse departamento, Michael Jones da Silva (Pilica), Alex Otávio Sanches, Gilberto de Campos Fuzari Junior, Elen Poliani da Silva Arlindo, Lilian Soares Cardoso, Leila Kheirkhah Gavari, Willian Pereira Gomes, Milena e João.

Aos professores do Departamento de Matemática, Célia Aparecida dos Reis, Edson Righeto, Edson Donizete de Carvalho, Francisco Villarreal Alvarado, Jaime Edmundo Apaza Rodriguez, Lilian Yuli Isoda, Mara Lúcia Martins Lopes, Dalva Maria de Oliveira Villarreal e Walter Veriano Valério Filho.

Ao meu amigo Josivaldo Godoy da Silva, que me acalmou nas horas de precisão e desespero.

Aos técnicos do Departamento de Engenharia Elétrica, Valdemir Chaves, Adilson Antônio Palombo, Everaldo Leandro de Moraes, José Aderson Anhussi e Hidemassa Oikawa.

Aos técnicos do Departamento de Física e Química, Levi Jacinto Vieira Júnior e Gilberto Antonio de Brito.

Aos técnicos do Departamento de Engenharia Mecânica, Carlos José Santana, Edvaldo Silva de Araújo, Érika Renata Bocchi Lomba, Marino Teixeira Caetano, Ronaldo Máscoli.

Aos técnicos do Departamento de Engenharia Civil, Gilson Campos Corrêa, José Cavassano Ribeiro, Mário Roberto Corrêa Ferreira, Ronaldo Mendes do Amaral e Silvio Rogério Sanita Moreira.

Aos meus cunhados Lucila e Eduardo (coração), e, Leandro e Patrícia, e a meus amigos Nair Rodrigues de Souza, Jair Gomes, Nadir, Lourival Pereira, Euller Barreto, Nelson Rezende, Onilda, Márcia, Adelaide, Rafael, Eder, que de muitas formas, em muitas ocasiões, deram valiosas contribuições durante a realização deste trabalho.

Aos funcionários da biblioteca João Josué Barbosa, Sandra Maria Clemente de Souza, Isako Mizuno, Cleide Maria da Silva Ferreira, Mariza Ferreira de Lima M. Santos, Marta Satiko Suzuki.

Ao CNPQ, SANTANDER e à reitoria da UNESP pelo suporte financeiro.

RESUMO

Um material compósito é constituído pela combinação de dois ou mais materiais, onde se procura sintetizar um novo material multifásico, e que abrigue as melhores características individuais de cada um de seus constituintes. Compósitos de polímeros (matriz) e ferroelétricos (inclusões) podem manifestar piezoelectricidade, ou seja, a produção de uma resposta elétrica devido a uma excitação mecânica, e vice-versa. Nesta tese o material polimérico usado para preparar os filmes ou lâminas de nanocompósitos é o PVDF, e, o material cerâmico é formado por nanopartículas de PZT. Ambos os materiais são dielétricos, porém, com características muito distintas (por exemplo, o PVDF tem aproximadamente 1/4 da densidade e 1/250 da constante dielétrica do PZT). O PZT é muito utilizado em transdutores, principalmente devido aos seus elevados coeficientes piezoelétricos, contudo, é quebradiço e sofre desgaste quando empregado na forma de filmes ou lâminas. Por outro lado, o PVDF é um polímero piezoelétrico que apresenta grande flexibilidade e excelentes resistências mecânica e química, porém, seus coeficientes piezoelétricos são apenas moderados. A fim de se aumentar a flexibilidade do PZT, mistura-se o pó cerâmico, na forma de nanopartículas, com o PVDF, também pulverizado. Na tese, evidencia-se que o compósito constituído por esta combinação cerâmica-polímero proporciona uma nova classe de materiais funcionais com grande potencial de aplicação, por terem combinadas a resistência e rigidez das cerâmicas, e, a elasticidade, flexibilidade, baixa densidade e elevada resistência a ruptura mecânica dos polímeros. O novo material tem grande resistência a choques mecânicos, flexibilidade, maleabilidade, e, principalmente, coeficientes piezoelétricos relativamente elevados. Amostras do compósito PZT/PVDF foram fabricadas e caracterizadas objetivando-se aplicações como: piezoatuadores, detectores de emissão acústica e em coleta de energia (*energy harvesting*). Um criterioso procedimento experimental foi desenvolvido para o processo de fabricação do compósito, o qual conduziu a um material de excelente qualidade e com lâminas altamente compactadas. A análise micrográfica da estrutura, realizada com o microscópio eletrônico por efeito de campo (MEV-FEG), revelou uma microestrutura de partículas homogeneamente distribuídas, enquanto que, a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) tornou evidente a ausência de elementos contaminantes. Este procedimento aperfeiçoado permitiu se obter compósitos com excelente reprodutibilidade de propriedades físicas e químicas. O compósito foi testado como piezoatuador pela primeira vez, sendo que as medições realizadas com interferometria laser revelaram que o transdutor apresentou

resposta linear entre o deslocamento gerado e a tensão elétrica aplicada. Por exemplo, obteve-se excelente linearidade para tensões entre -500 e +500 volts aproximadamente, com histerese praticamente nula e com um fator de calibração de 0,074 nm/V na frequência de 4110 Hz. Quando analisado por um medidor de impedâncias vetorial, revelou-se que a largura de banda de operação do atuador é relativamente ampla, com uma primeira ressonância mecânica em aproximadamente 2,1 MHz. Na caracterização do compósito como detector de emissão acústica, testaram-se duas amostras, as quais apresentaram respostas em frequência de espectros muito similares entre si, e em concordância com a resposta mensurada através de um decibelímetro. Na aplicação em coleta de energia, mensurou-se uma tensão de 238 mV sobre um capacitor de armazenagem de 3300 mF, após o compósito ser submetido a uma força de 2000 N durante 10 minutos. Conectando-se um resistor de 100 k Ω em paralelo com a amostra do compósito, mediu-se uma forma de onda de tensão pulsada, com 23,8 V de pico (ou 3,98 V RMS), corrente de 39,8 μ A e 158,5 μ W de potência gerada. Testes realizados com um LED conectado em paralelo com a amostra do compósito, conduziu a emissão de pulsos de luz na frequência de 3 Hz, evidenciando que o material tem potencial para se usado em coleta de energia.

Palavras-chave – Compósitos. PVDF. PZT. Piezoatuadores. Detector de emissão acústica. Coleta de energia.

ABSTRACT

A composite material is constituted by the combination of two or more materials, which synthesizes a new multiphase material, and has the best individual characteristics of each of its constituents. Polymer composites (matrix) and ferroelectric (inclusions) can express piezoelectricity, i.e. the production of an electrical response due to a mechanical excitation, and vice versa. In this thesis the polymeric material used to prepare the films or slides of nanocomposites is the PVDF, and, ceramic material is formed by PZT nanoparticles. Both materials are dielectrics, however, with very different characteristics (for example, the PVDF is approximately 1/4 density and 1/250 relative permittivity from PZT). The PZT is widely used in transducers, mainly due to their high piezoelectric coefficients, however, is brittle and suffers wear and tear when employed in the form of films or slides. On the other hand, the PVDF is a piezoelectric polymer that offers great flexibility and excellent mechanical and chemical resistances, however, its piezoelectric coefficients are only moderate. In order to increase the flexibility of PZT, ceramic powder is mix, in the form of nanoparticles, with PVDF, also sprayed. In theory, it becomes evident that composite consisting of this ceramic-polymer combination delivers a new class of functional materials with great potential for application, because they combine the strength and rigidity of ceramics, and elasticity, flexibility, low density and high resistance to mechanical disruption of polymers. The new material has great resistance to mechanical shock, flexibility, suppleness, and, primarily, relatively high piezoelectric coefficients. PZT/PVDF composite samples were fabricated and characterized aiming to applications such as: piezoelectric actuators, acoustic emission detectors, and energy harvesting. A methodic experimental procedure was developed for the composite manufacturing process, which resulted in a material of excellent quality and with highly compacted films. The microgranular texture analysis of the structure, realized with the field effect electron microscope (SEM-FEG), revealed a microstructure of particulate evenly distributed, while energy dispersive spectroscopy (EDS) became clear the absence of contaminating elements. This improved procedure allowed for composites with excellent reproducibility of physical and chemical properties. The composite has been tested as piezoelectric actuator for the first time, being that the measurements carried out with laser interferometry revealed that the transducer showed linear response between the generated displacement and voltage applied. For example, has excellent linearity to voltages between -500 and +500 volts, with almost zero hysteresis and with a calibration factor of 0.074 nm/V at

4110 Hz frequency. When analyzed by a vector impedance analyzer, proved that the bandwidth of actuator operation is relatively large, with a first mechanical resonance at approximately 2.1 MHz. For the characterization of the composite as an acoustic emission detector, two samples were tested, which showed responses in frequency spectrum very similar to each other, and in agreement with the measured response by a decibel meter. When applied aiming energy harvesting, a voltage of 238 mV on a storage capacitor 3300 μ F was measured, after the composite be subjected to a force of 2000 N during 10 minutes. By connecting a resistor of 100 k Ω in parallel with the composite sample a pulsed voltage waveform was measured, with 23.8 V peak (or 3.98 V RMS), 39.8 μ A current and 158.5 μ W power generated. Tests conducted with an LED connected in parallel with the composite sample, leading to emission of light pulses on frequency of 3 Hz, demonstrating that the material has the potential to be used in harvesting energy.

Keywords – Composites. PVDF. PZT. Piezo actuators. Acoustic emission detector. Energy harvesting.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 - Material ferroelétrico.	26
Figura 2.2 - Polarização do material.	27
Figura 2.3 - Material polarizado.....	27
Figura 2.4 - Representação esquemática da conversão de energia no efeito piezoelétrico.	31
Figura 2.5 - Deslocamento elétrico em função da tensão.	32
Figura 2.6 - Deformação do material com o campo elétrico.....	32
Figura 2.7 - Polarização do material.	34
Figura 2.8 - Direção de aplicação do campo elétrico.	35
Figura 2.9 - Vetores de tensão e deformação de um material piezoelétrico.....	35
Figura 2.10 - Vetores de tensão e deformação..	37
Figura 3.1 - Fotos do molde. (a) Molde montado e fechado. (b) Molde desmontado.	43
Figura 3.2 - Mistura do PVDF com o PZT em um béquer.	44
Figura 3.3 - Colocação da mistura de PZT/PVDF no molde.	45
Figura 3.4 - Mistura de PZT/PVDF. (a) Pó no molde. (b) Pó uniforme no molde.....	45
Figura 3.5 - Fabricação do compósito na prensa quente.	46
Figura 3.6 - Compósito retirado do molde.	46
Figura 3.7 - Polarizadora do Departamento de Física e Química da FEIS/UNESP.....	47
Figura 3.8 - Sistema de polarização.	48
Figura 3.9 - Compósito metalizado e polarizado.	48
Figura 3.10 - MEV-FEG do LIEC da UNESP Campus de Araraquara-SP.....	49
Figura 3.11 - (a) Amostras do compósito R fraturado. (b) Preparação da amostra para análise no MEV.	50
Figura 3.12 - Revestimento das amostras com carbono.	51
Figura 3.13 - Grão PVDF ampliado: (a) 1000x, (b) 4000x, (c) 5000x.	53
Figura 3.14 - Imagens topográficas do grão PVDF: (a) 20000x, (b) 30000x.	54
Figura 3.15 - Imagem detalhada do pó PVDF. (a) 50000x, (b) 100000x.....	55
Figura 3.16 - Imagem do grão de PZT. Ampliação: (a) 2000x, e (b) 5000x.....	56
Figura 3.17 - Imagem do Pó de PZT 10000x ampliada com detector SEI.....	57
Figura 3.18 - Amostra R. (a) SEI. (b) COMPO.	58
Figura 3.19 - Amostra R ampliada 5000x. Detector: (a) SEI, (b) COMPO.	59
Figura 3.20 - Imagem de elétrons retroespalhados ilustrando o tamanho das partículas distribuídas em matriz PVDF. Amostra R.....	60
Figura 3.21 - Amostra AF. (a) SEI, e (b) COMPO.	61
Figura 3.22 - Imagem retroespalhada da Amostra AF no interior do cluster.....	62
Figura 3.23 - Amostra AF. (a) SEI. (b) Imagem retroespalhada da Amostra AF no interior do cluster.	63
Figura 3.24 - Imagem do EDS analisando o pó de PZT.	64
Figura 3.25 - Imagem do EDS analisando o pó de PVDF.	65
Figura 3.26 - Imagem do EDS analisando a amostra R.....	66
Figura 3.27 - Imagem do EDS analisando a amostra AF.....	67
Figura 4.1 - Configuração experimental utilizada para medição de deslocamento do compósito.	72
Figura 4.2 - Foto do aparato experimental	73

Figura 4.3 - Análise de linearidade em três frequências.	74
Figura 4.4 - Gráfico de histerese do compósito.	75
Figura 4.5 - Analisador de impedâncias, modelo HP4192A.	76
Figura 4.6 – Configuração utilizada para medição de admitância (selecionando-se as opções Y, G, B e circuit mode 3 no painel do medidor).	77
Figura 4.7 - Medições do módulo da admitância das amostras I e J.	78
Figura 4.8 - Módulo da admitância normalizadas das amostras I e J normalizado.	79
Figura 4.9 - Fases da admitância das amostras.	80
Figura 4.10 - Modelo de transdutor piezoelétrico.	82
Figura 4.11 - Constantes dielétricas das amostras.	85
Figura 4.12 – Modelo do capacitor.	86
Figura 4.13 - Perdas dielétricas das amostras.	87
Figura 5.1 - (a) Diagrama esquemático do transdutor acústico. (b) Foto do transdutor acústico.	93
Figura 5.2 - Colocação do compósito no transdutor.	94
Figura 5.3 - Sistema de produção e captação do sinal gerado pela quebra do grafite.	95
Figura 5.4 - Foto da realização do teste de reprodutibilidade.	95
Figura 5.5 - Medida 01 da amostra S.	97
Figura 5.6 - Medida 02 da amostra S.	97
Figura 5.7 - Medida 03 da amostra S.	98
Figura 5.8 - Medida 04 da amostra S.	98
Figura 5.9 - Medida 01 da amostra U.	99
Figura 5.10 - Medida 02 da amostra U.	99
Figura 5.11 - Medida 03 da amostra U.	100
Figura 5.12 - Medida 04 da amostra U.	100
Figura 5.13 - Resposta temporal média da amostra S.	101
Figura 5.14 - Resposta temporal média da amostra U.	101
Figura 5.15 - Resposta em frequência da amostra S.	102
Figura 5.16 - Resposta em frequência da amostra U.	102
Figura 5.17 - Resposta em frequência normalizada das amostras S e U.	103
Figura 5.18 - Resposta em frequência normalizada do piezoelretero e do microfone.	103
Figura 6.1 - Aparato mecânico.	108
Figura 6.2 - Foto da pista de testes.	109
Figura 6.3 - Compósito conectado ao circuito retificador.	110
Figura 6.4 - Sistema de coleta de energia e análise de sinais.	110
Figura 6.5 - Sinal medido diretamente no compósito.	111
Figura 6.6 - Sinal do compósito com este ligado ao retificador.	112
Figura 6.7 - Sinal das amostras A e B em paralelo.	112
Figura 6.8 - Sinal de duas amostras em paralelo e conectadas ao retificador.	113
Figura 6.9 - Carregamento do capacitor	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Quantidades de materiais particulados de PVDF e PZT utilizadas para confeccionar amostra de 60 mm de diâmetro e 0,5 mm de espessura.....	44
Tabela 3.2 - Dados de fabricação dos compósitos R e AF.	50
Tabela 4.1 - Dados de fabricação das amostras I e J.....	71
Tabela 5.1 - Características das amostras dos compósitos S e U.	92
Tabela 6.1 - Características das amostras A e B após a polarização.	109

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BaTiO ₃	Titanato de Bário
COMPO	Modo de Composição em BEI - Imagens de Elétrons Retroespalhados
DC	Corrente Contínua
EDS	Sistema de Energia Dispersiva
FEG	Injetor de Emissão de Campo
GSM	Sistema Global para Comunicações Móveis
PVDF	Fluoreto de Polivinilideno - H ₂ C-CF ₂
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
PZT	Titanato Zirconato de Chumbo
PbTiO ₃	Titanato de Chumbo
PbZrO ₃	Zirconato de Chumbo
Pb(ZrTi)O ₃	Titanato Zirconato de Chumbo (PZT)
RMS	<i>Root Mean Square</i> – Raiz Média Quadrática
SEI	Imagem de Elétrons Secundários

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área	s	Compliança elástica
D	Deslocamento elétrico	T	Tensão mecânica
d, d ₃₃ e d ₃₁	Coefficiente piezoelétrico	t	Espessura
E	Campo elétrico	w	Largura
F	Força	γ	Coefficiente elástico dos materiais
in	Polegada	Δ _L	Alongamento
k	Constante dielétrica	ρ	Densidade
l	Comprimento	ε	Coefficiente de permissividade
L	Comprimento	ε ₀	Coefficiente de permissividade no vácuo
S	Deformação	ε _r	Coefficiente de permissividade relativa
T _c	Temperatura de Curie	V	Tensão elétrica
ϑ	Coefficiente de Poisson	Y	Admitância
G	Condutância	B	Susceptância
Θ	Fase da admitância	\vec{H}	Campo magnético
ε'	Parte real do coeficiente dielétrico	ε''	Parte imaginária do coeficiente dielétrico
J	Densidade de corrente	i	Corrente elétrica
R	Resistencia do compósito	C	Capacitância do compósito
Z	Impedância elétrica	f	frequência
w	Frequência angular	σ	Condutividade elétrica
tg δ	Perdas dielétricas	Cotg Θ	Perdas dielétricas

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL	22
1.1	INTRODUÇÃO	22
1.2	ORGANIZAÇÃO DOS CAPÍTULOS	23
2	PIEZOELÉTRICIDADE	25
2.1	INTRODUÇÃO	25
2.2	MATERIAIS PIEZOELÉTRICOS	26
2.2.1	CERÂMICAS	29
2.2.2	POLÍMEROS	30
2.2.3	COMPÓSITOS	30
2.3	FUNDAMENTOS BÁSICOS	31
2.3.1	MATERIAL PIEZOELÉTRICO OPERANDO NO MODO ‘33’	39
3	FABRICAÇÃO E ANÁLISE MICROESTRUTURAL DO COMPÓSITO	42
3.1	FABRICAÇÃO DOS COMPÓSITOS	42
3.1.1	CONFECÇÃO DAS AMOSTRAS	42
3.1.2	METALIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS	47
3.1.3	POLARIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DOS COMPÓSITOS	47
3.2	ANÁLISE MICROESTRUTURAL DOS CONSTITUINTES E DOS COMPÓSITOS FABRICADOS	49
3.2.1	METODOLOGIA	50
3.2.2	RESULTADOS	52
3.2.3	EDS	64
4	CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO PZT/PVDF COMO PIEZOATUADOR	69
4.1	INTRODUÇÃO	69
4.2	MEDIÇÕES MECÂNICAS	72
4.2.1	METODOLOGIA	72
4.2.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
4.3	MEDIÇÕES ELÉTRICAS	76
4.3.1	METODOLOGIA	76
4.3.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	78

5	<u>CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO PZT/PVDF COMO DETECTOR DE EMISSÃO ACÚSTICA</u>	90
5.1	INTRODUÇÃO	90
5.2	METODOLOGIA	92
5.3	RESULTADOS	96
5.3.1	AMOSTRA S	97
5.3.2	AMOSTRA U	99
5.3.3	RESPOSTA TEMPORAL MÉDIA	101
5.3.4	RESPOSTA EM FREQUÊNCIA	102
5.3.5	RESPOSTA NA FREQUÊNCIA NORMALIZADA	103
6	<u>COLETA DE ENERGIA COM O COMPÓSITO PZT/PVDF</u>	106
6.1	INTRODUÇÃO	106
6.2	METODOLOGIA	108
6.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	111
7	<u>CONCLUSÃO</u>	116
	<u>REFERÊNCIAS</u>	118
	<u>ANEXO A</u>	122

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO GERAL

1.1 INTRODUÇÃO

Novos materiais têm sido precursores de muitas pesquisas no planeta. Materiais com combinações não usuais, materiais cerâmicos e poliméricos (CALLISTER, 2006) estão tendo numerosas aplicações. Vários, com excelentes propriedades elétricas, estão sendo usados pela indústria eletroeletrônica, sempre ávida em produzir equipamentos de baixo custo e alto desempenho (REBEQUE, 2011).

Materiais de baixa densidade resistentes a impactos e corrosão são muito utilizados em aplicações aeroespaciais, subaquáticas e de transportes (CALLISTER, 2006).

Quando se combina dois ou mais materiais, surge um novo denominado de material compósito ou somente compósito. É um material multifásico que mantém proporções significativas das propriedades dos seus constituintes. A ideia principal é fabricar um novo material que possua as melhores características individuais de cada constituinte. Um compósito pode se adequar a situações nas quais seus componentes individuais não suportariam. Serão utilizados polímeros e cerâmicas no desenvolvimento deste trabalho.

Polímeros são compostos orgânicos ou inorgânicos, naturais ou sintéticos de alto peso molecular, caracterizados pelo tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares. Muitos dos plásticos, borrachas e materiais fibrosos que são úteis nos dias atuais constituem os polímeros sintéticos.

O PVDF (fluoreto de polivinilideno) é um polímero com excelente resistência química, sendo de fácil usinagem e com múltiplas possibilidades de aplicação. Destaca-se não somente pela sua propriedade ferroelétrica, mas também por apresentar uma excelente combinação de processabilidade, resistência mecânica e química. Estas propriedades qualificam o PVDF para muitas aplicações tecnológicas como transdutores eletroacústicos, embalagens para produtos corrosivos, revestimento de cabos condutores de eletricidade usados em ambientes úmidos e corrosivos, dentre outras (MALMONGE, 1996).

Os materiais ferroelétricos tiveram intenso desenvolvimento após a década de 1940, quando foram utilizados na indústria de componentes elétricos, inicialmente devido a suas estabilidades, quando expostos às condições extremas de serviço, e também, devido às suas propriedades eletromagnéticas e elevada resistividade elétrica (SOUZA, 2006).

As cerâmicas piezoelétricas são materiais ferroelétricos que possuem numerosas aplicações como sensores e atuadores. O PZT (zirconato titanato de chumbo - $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$) é uma cerâmica frequentemente utilizada, possuindo boas características piezoelétricas.

O objetivo deste trabalho foi a fabricação e caracterização do compósito PZT/PVDF como piezoatuador, detector de emissão acústica na faixa de áudio, e como dispositivos para coleta de energia (*energy harvesting*).

1.2 ORGANIZAÇÃO DOS CAPÍTULOS

O trabalho foi organizado em sete capítulos.

No Capítulo 2 abordam-se os fundamentos da piezoeletricidade, apresentando os principais materiais piezoelétricos, suas propriedades elásticas e eletrônicas, seus acoplamentos eletromecânicos, modelando-os através de equações constitutivas tridimensionais.

No Capítulo 3 descreve-se o processo de fabricação do compósito e faz-se a análise de sua microestrutura, utilizando um microscópio eletrônico de varredura.

No Capítulo 4 analisa-se a utilização do compósito como nanoatuador.

No Capítulo 5 descreve-se experimentos realizados com o intuito de caracterizar o compósito PZT/PVDF como detector de emissão acústica, na faixa de 0 a 20 kHz.

No Capítulo 6 aborda-se a utilização do compósito como dispositivo de coleta de energia. No Capítulo 7 são apresentadas as principais conclusões desta tese.

CAPÍTULO 2

2 PIEZOELETRICIDADE

Neste capítulo, são apresentados os conceitos básicos sobre piezoeletricidade e os principais materiais piezoelétricos utilizados.

2.1 INTRODUÇÃO

O efeito piezoelétrico foi descoberto em 1880, em cristais de quartzo, pelos irmãos Pierre e Jacques Curie. Desde então, tem motivado inúmeras investigações para o desenvolvimento de sistemas transdutores eletromecânicos.

O efeito consiste basicamente na conversão de energia mecânica em elétrica (do grego “piezo” → “pressão”). Posteriormente, em 1881, por análises termodinâmicas, Lippman previu a existência do “efeito piezoelétrico inverso”, que consiste no aparecimento de uma deformação do material quando submetido a um campo elétrico.

A primeira aplicação tecnológica de um elemento piezoelétrico pode ser atribuída a Paul Langevin (físico francês – 1921) (GABOR, 1951), que desenvolveu um sonar, utilizando o quartzo como elemento piezoelétrico. O descobrimento de que cerâmicas ferroelétricas de titanato de bário (BaTiO_3) polarizadas apresentam propriedades piezoelétricas, foi descoberto por Roberts, que marcou o início da geração das piezocerâmicas (LEITH et al., 1962).

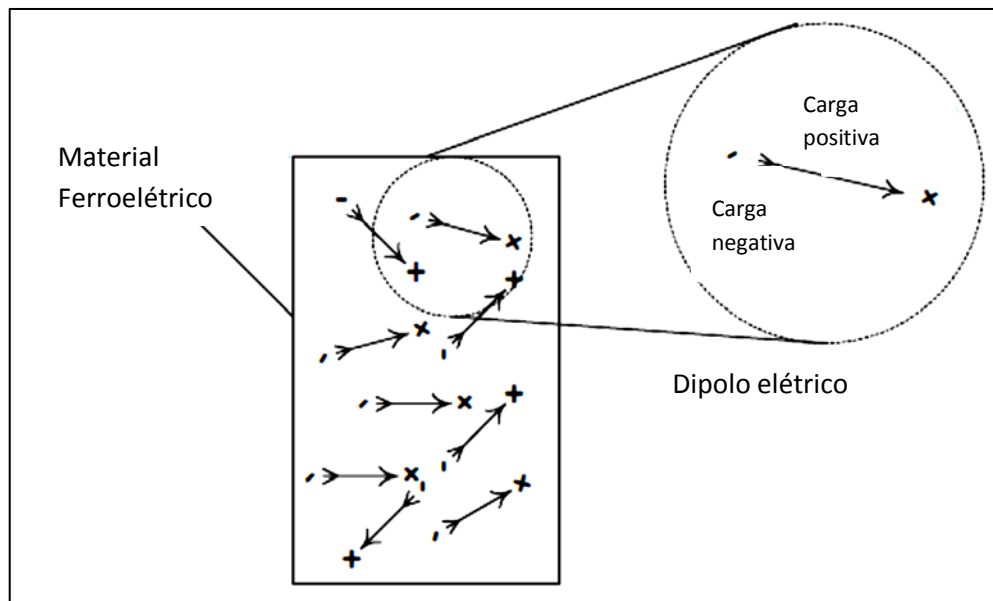
Os estudos de soluções sólidas de PbZrO_3 - PbTiO_3 , por Bernard Jaffe nos anos 50, resultaram na obtenção de cerâmicas de titanato zirconato de chumbo (PZT), que passaram a ser objeto de frequentes investigações para a otimização de suas propriedades ou como motivação para o desenvolvimento de novos compostos cerâmicos.

Na atualidade materiais piezoelétricos são utilizados como elementos sensores e/ou atuadores em aplicações tecnológicas, desde baixas frequências (na faixa de alguns Hz) até frequências da ordem de 10^9 Hz. As baixas frequências são cobertas principalmente pelos materiais policristalinos (cerâmicos, polímeros ou compósitos). Cristais e filmes finos, por sua vez, são os mais utilizados em aplicações de altas frequências (EIRAS, 2004).

2.2 MATERIAIS PIEZOELÉTRICOS

Materiais piezoelétricos pertencem à classe dos materiais ferroelétricos. A estrutura molecular desses materiais apresenta dipolos elétricos, conforme ilustrado na Figura 2.1. Observa-se que os dipolos elétricos estão com orientação randômica no material ferroelétrico. É necessário polarizar o material para que os dipolos se alinhem.

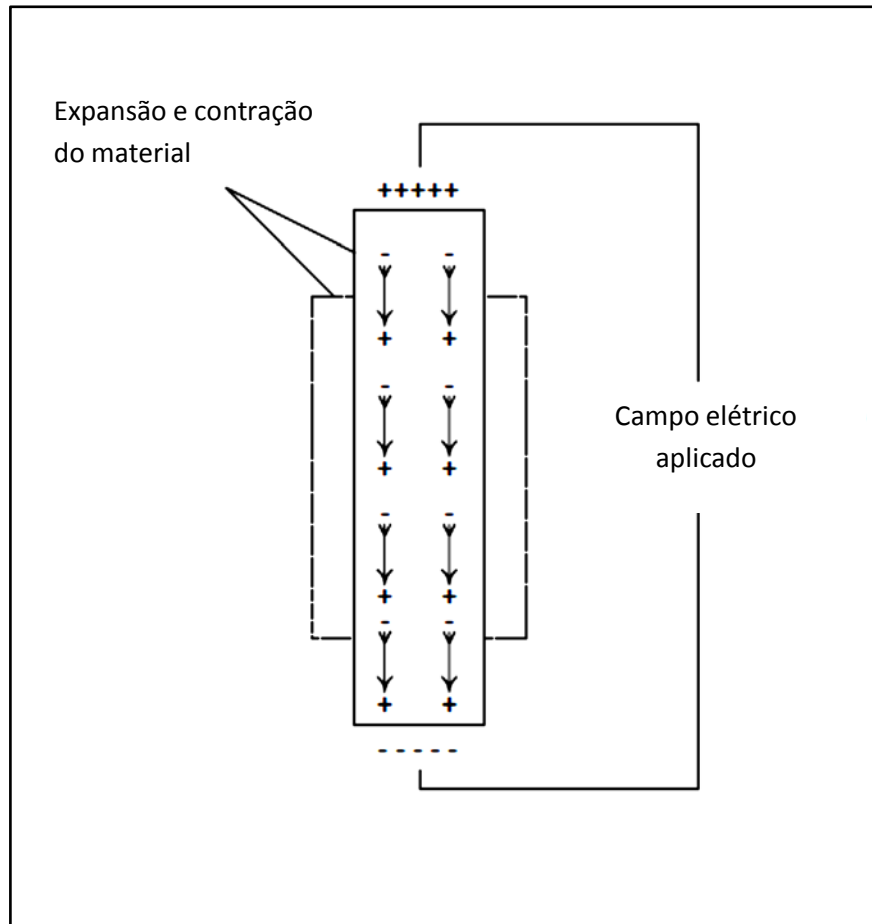
Figura 2.1 - Material ferroelétrico.



Fonte: LEO (2007).

Para polarizar qualquer material ferroelétrico é necessário aquecê-lo até uma temperatura que não deforme ou retire as propriedades ferroelétricas do material. Normalmente, o PZT é polarizado em uma temperatura igual a $\frac{1}{4}$ do valor de sua temperatura Curie (PZT 851 da APC: $T_c = 360^\circ\text{C}$). Ao chegar à temperatura desejada, aplica-se um campo elétrico para que os dipolos se orientem na direção do campo aplicado. Ao mesmo tempo o material se expande na direção do campo e se comprime na transversal, conforme ilustrado na Figura 2.2.

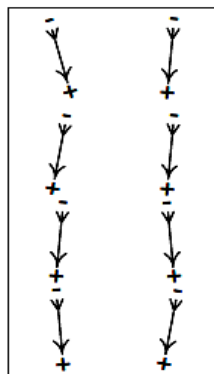
Figura 2.2 - Polarização do material.



Fonte: LEO (2007).

Após a polarização e o resfriamento do material, os dipolos ficam quase que perfeitamente alinhados, facilitando o deslocamento elétrico, como ilustrado na Figura 2.3.

Figura 2.3 - Material polarizado.



Fonte: LEO (2007).

A ausência de um centro de simetria é uma condição necessária para que um material possa apresentar o fenômeno da piezoelectricidade, por isso todos os materiais piezoelétricos são anisotrópicos. Para descrever as propriedades de todas as classes de materiais anisotrópicos, há 18 coeficientes piezoelétricos, 21 coeficientes elásticos e 6 coeficientes dielétricos independentes. Dependendo da simetria que apresente o material o número de coeficientes não nulos pode diminuir. Quanto maior a simetria menor será o número de coeficientes diferentes de zero.

Alguns cristais não centrossimétricos e cerâmicas ferroelétricas polarizadas apresentam o efeito piezoelétrico. Considerando que os campos elétricos aplicados e as temperaturas sejam baixas, comparadas às temperaturas Curie T_c , equações piezoelétricas lineares podem ser utilizadas para descrevê-los. Para descrever um material piezoelétrico, são utilizadas matrizes com os coeficientes dos materiais, que se obtêm considerando sua simetria macroscópica.

Embora as primeiras aplicações de materiais piezoelétricos tenham sido realizadas utilizando cristais, particularmente o quartzo, o maior crescimento do número de aplicações ocorreu a partir do descobrimento dos piezoelétricos cerâmicos baseados em titanato zirconato de chumbo (PZT) nos anos 50. Desde então as piezocerâmicas são utilizadas em inúmeras aplicações (EIRAS, 2004). Entretanto, cristais piezoelétricos seguem sendo os mais utilizados para aplicações como osciladores estáveis e dispositivos que funcionam com ondas acústicas superficiais.

Como principais vantagens dos cristais frente às piezocerâmicas, podem-se destacar suas altas temperaturas Curie, alta estabilidade térmica (pequenas alterações de suas propriedades piezoelétricas em função da temperatura) e alto fator de qualidade mecânico. Por sua vez, a obtenção de cristais de alta qualidade requer processos muito demorados ou processos de crescimento muito caros, como os métodos Czochralski ou Bridgeman, por exemplo. Por serem anisotrópicos os cristais requerem, todavia, cortes em orientações específicas para que se possa utilizá-los de forma adequada.

Materiais cerâmicos (policristalinos), por sua vez, apresentam as seguintes vantagens, frente aos cristais: processo de obtenção mais barato, possibilidade de serem preparados em uma grande variedade de composições, o que permite controlar ou alterar suas propriedades físicas, e a possibilidade de serem produzidos numa maior variedade de geometrias.

Como desvantagens das piezocerâmicas, em comparação aos cristais, poder-se-iam destacar a maior dependência de suas propriedades eletromecânicas com a temperatura, e a formação de fases não desejadas durante sua produção, o que pode alterar suas propriedades com o tempo (envelhecimento – “aging”).

Para selecionar um material piezoelétrico, em geral, é necessário conhecer suas propriedades dielétricas, elásticas e piezoelétricas, que determinam sua eficiência como elemento piezoelétrico. Entretanto, para uma aplicação específica nem sempre é necessário determinar todas essas propriedades. Inicialmente é necessário identificar quais coeficientes (dielétricos, elásticos e piezoelétricos) ou modos de vibração e impactos são os mais importantes para a aplicação em que se deseja utilizá-los.

Os parâmetros práticos mais importantes dos materiais piezoelétricos são: a orientação do corte (para cristais) ou da polarização macroscópica (para cerâmicas), as constantes dielétricas ϵ^T/ϵ_0 , ϵ^S/ϵ_0 (ϵ_0 – permissividade no vácuo), o fator de acoplamento eletromecânico k , os coeficientes piezoelétricos d e g , a constante de frequência N , a velocidade do som no meio piezoelétrico v , o fator de qualidade mecânico Q_m (para o modo de vibração que será utilizado), a densidade ρ , a impedância acústica $Z (= \rho v)$ e o coeficiente de temperatura CT (que caracteriza a variação de uma dessas propriedades com a temperatura).

Buscando realçar algumas dessas propriedades para aperfeiçoar o desempenho do material piezoelétrico numa determinada aplicação, tem-se buscado ainda preparar materiais piezoelétricos na forma de filmes finos (para aplicações com ondas acústicas superficiais ou microatuadores) ou na forma de compósitos (em aplicações em que se busca casar impedância acústica a outro meio, ou amplificar a deformação gerada pelo elemento piezoelétrico, por exemplo) (EIRAS, 2004).

Os materiais piezoelétricos mais utilizados na atualidade em aplicações tecnológicas são os cristais (quartzo e niobato de lítio), os materiais semicondutores (óxido de zinco, sulfeto de cádmio e o nitreto de alumínio), as cerâmicas, os polímeros e os compósitos.

2.2.1 Cerâmicas

O descobrimento de Roberts Shepard marca o início da era das piezocerâmicas. Em geral, as piezocerâmicas comerciais possuem mais de um elemento dopante em suas composições básicas, que são incorporados para controlar ou intensificar determinadas propriedades físicas. Materiais cerâmicos são os mais utilizados como elementos

piezoelétricos na maioria das aplicações tecnológicas. As cerâmicas mais utilizadas como elementos piezoelétricos possuem estrutura do tipo perovskita (EIRAS, 2004).

2.2.2 Polímeros

O descobrimento da piezoeletricidade em polímeros se deve a Heiji Kawai, que observou que o fluoreto de polivinilideno (PVDF) tracionado e polarizado em altos campos elétricos ($\sim 300 \text{ kVcm}^{-1}$) apresenta coeficientes piezoelétricos superiores aos do quartzo (EIRAS, 2004).

2.2.3 Compósitos

A motivação para o desenvolvimento de materiais piezoelétricos compósitos resultou da necessidade de alcançar propriedades específicas num material, que não podem ser encontradas em materiais com uma única fase. Por exemplo, para aumentar a sensibilidade piezoelétrica de transdutores eletromecânicos e para se conseguir um melhor casamento acústico com a água, é necessário diminuir a densidade do elemento piezoelétrico. Há necessidade de se dispor de elementos mecanicamente flexíveis para poder acoplá-los a superfícies curvas. Essas propriedades podem ser muito difíceis de obter com materiais monofásicos.

Um material compósito é um material que possui dois ou mais componentes e que apresenta propriedades físicas e químicas que resultam da soma, de uma combinação ou do produto das propriedades de seus componentes.

As primeiras investigações com compósitos piezoelétricos foram realizadas para obter hidrofones, para aplicações submarinas. Um hidrofone é um transdutor ou microfone utilizado para detectar ondas acústicas na água.

Cerâmicas como o PZT são muito utilizadas em transdutores porque possuem altos coeficientes piezoelétricos. Entretanto, para a utilização em hidrofones, o PZT apresenta algumas desvantagens, pois embora possua altos coeficientes d_{33} e d_{31} , este último apresenta sinal contrário ao d_{33} , ou seja, é negativo, se d_{33} é considerado positivo. Além disso, o PZT tem alta constante dielétrica k (>1000) e alta densidade ($\rho=7,9 \text{ kg/m}^3$, comparada à da água), o que resulta numa maior dificuldade em se conseguir um casamento acústico com a água.

Polímeros como o PVDF oferecem várias vantagens, como baixa densidade e flexibilidade, para aplicações em hidrofones. Por isso, embora tenham baixos coeficientes d_{33} e d_h , quando comparados ao PZT, seu coeficiente g_h é grande devido a sua baixa constante

dielétrica. Por outro lado, polímeros apresentam desvantagens, como a dificuldade de serem polarizados e baixa constante dielétrica (ϵ , em geral, pequena espessura), o que dificulta a construção de circuitos de detecção (devido à sua baixa capacitância).

Buscando minimizar essas desvantagens apresentadas pelos polímeros e cerâmicas, foram desenvolvidos compósitos piezoelétricos.

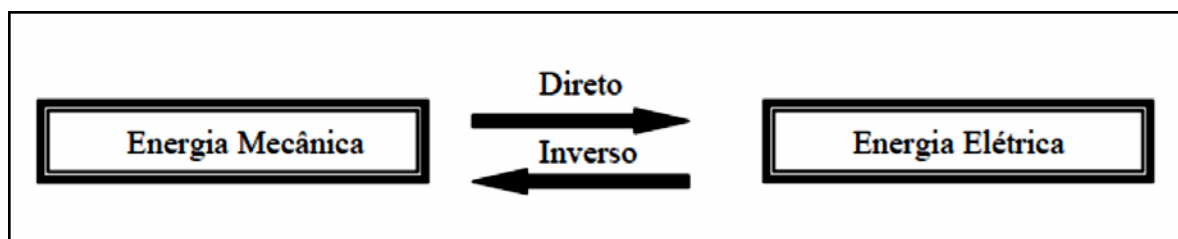
Entre os compósitos piezoelétricos aqueles com conectividade 1-3 (palitos de PZT / polímero) e 0-3 (partículas de PZT dispersas em polímero), pela maior facilidade de obtenção, são os mais estudados para a construção de elementos eletromecânicos. As principais vantagens desses compósitos são: a baixa impedância acústica (que possibilita um melhor casamento com meios que têm impedância acústica menor que a da cerâmica), alta flexibilidade mecânica e baixo fator de qualidade mecânico (o que permite detecção num largo espectro de frequências). Os compósitos 1-3 possuem alto fator de acoplamento eletromecânico de espessura (k_t), aproximadamente igual ao fator de acoplamento eletromecânico k_{33} das cerâmicas (EIRAS, 2004).

2.3 FUNDAMENTOS BÁSICOS

Piezeletricidade pode ser definida como polarização elétrica produzida por tensão mecânica em cristais pertencentes a certas classes, sendo a polarização proporcional à tensão. Isto define o efeito piezoelétrico direto. Estreitamente relacionado a ele está o efeito inverso (às vezes chamado de reciprocidade), em que um cristal piezoelétrico torna-se tenso, quando eletricamente polarizado, por uma quantidade montante proporcional ao campo de polarização (CADY, 1946).

Uma representação esquemática dos efeitos piezoelétricos direto e inverso é apresentada na Figura 2.4. (EIRAS, 2004).

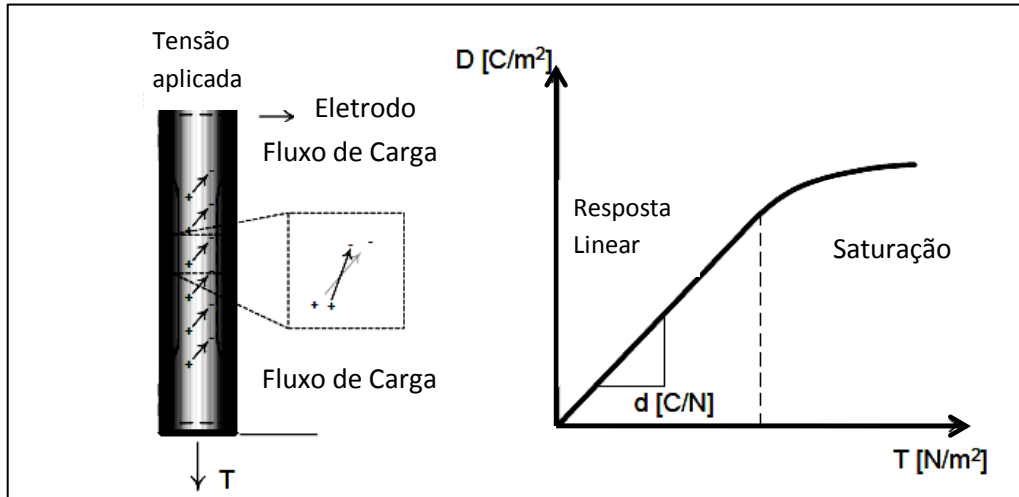
Figura 2.4 - Representação esquemática da conversão de energia no efeito piezoelétrico.



Fonte: EIRAS (2004).

Aplicando-se uma tensão mecânica em um material piezoelétrico, este produz carga elétrica que pode ser medida nos eletrodos colocados nas faces do mesmo, conforme ilustrado na Figura 2.5.

Figura 2.5 - Deslocamento elétrico em função da tensão.

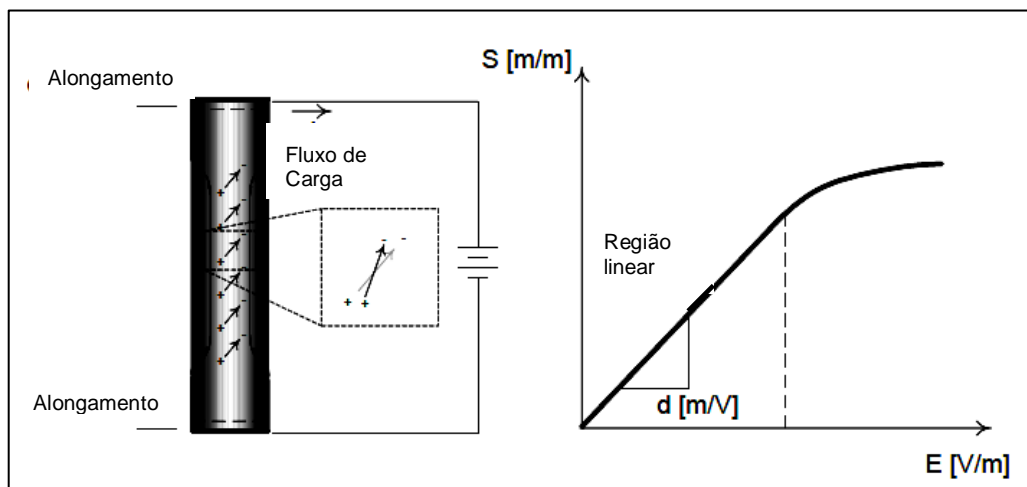


Fonte: LEO (2007).

A curva do deslocamento elétrico D em função da tensão mecânica T , para um campo elétrico $E=0$, possui uma região elástica linear e uma região de saturação. A constante de proporcionalidade é o coeficiente piezoelétrico d [C/N]. (LEO, 2007).

Aplicando-se um campo elétrico E em um material piezoelétrico, com tensão mecânica $T=0$, o material sofrerá uma deformação S , conforme ilustrado na Figura 2.6. Na região linear, a relação entre S e E , é também o coeficiente piezoelétrico d [m/V] do material.

Figura 2.6 - Deformação do material com o campo elétrico.



Fonte: LEO (2007).

As Equações que relacionam deformação e deslocamento elétrico com a tensão e o campo elétrico estão contidas na matriz da Equação 2.1.

$$\begin{Bmatrix} S \\ D \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} s & d \\ d & \varepsilon \end{bmatrix} \cdot \begin{Bmatrix} T \\ E \end{Bmatrix} \quad (2.1)$$

onde S é a deformação, D é o deslocamento elétrico, s é a compliança elástica, d é o coeficiente de deformação piezoelétrico, ε é a permissividade dielétrica, T é a tensão ou compressão mecânica, e , E é o campo elétrico.

Portanto,

$$S = sT + dE \quad (2.2)$$

onde d é dado em m/V,

e

$$D = dT + \varepsilon E \quad (2.3)$$

onde d é dado em C/N.

Com o deslocamento elétrico nulo, pode-se calcular a diferença de potencial nas faces do material piezoelétrico, pois não haverá movimento de cargas. Utilizando a Equação 2.3, tem-se a Equação 2.4.

$$\mathbf{0} = dT + \varepsilon E \quad \left(\frac{1}{\varepsilon}\right)$$

$$\mathbf{0} = d \frac{1}{\varepsilon} T + \frac{\varepsilon}{\varepsilon} E$$

$$E = - \frac{d}{\varepsilon} T = \frac{V}{t} \quad (2.4)$$

Utilizando a Equação 2.4 deduz-se a equação de tensão elétrica em circuito aberto, mostrada na Equação 2.5.

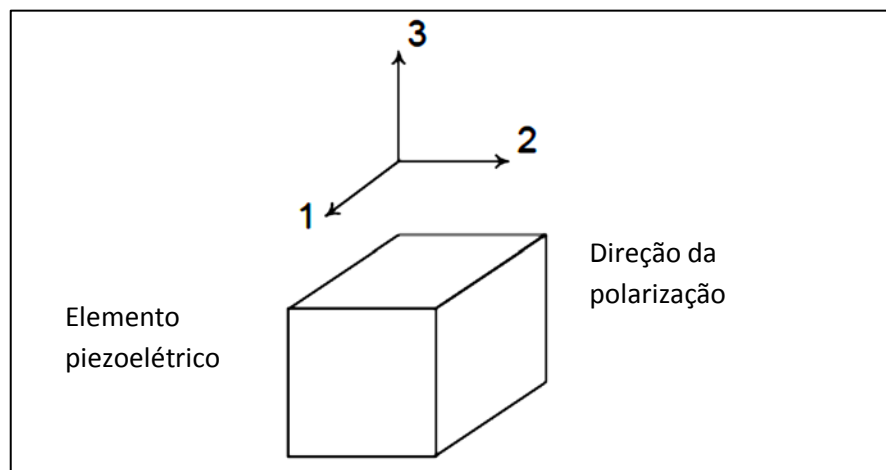
$$V = - \frac{d}{k\varepsilon_0 A} F t \quad (2.5)$$

Sendo $k = \varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$

onde F é a força aplicada, t é a espessura do material, A é a área onde está aplicada a força, e, k é a constante dielétrica do material.

Na Figura 2.7 mostra-se um elemento piezoelétrico. A direção 3 é a da polarização do material.

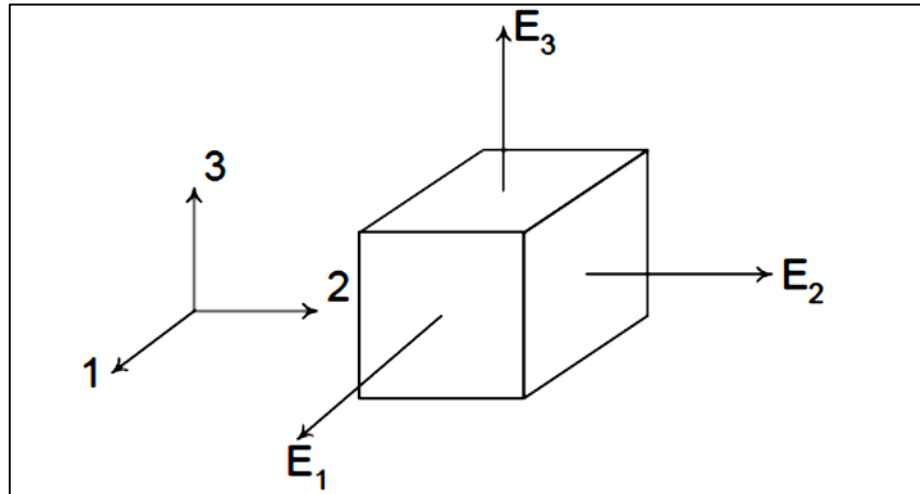
Figura 2.7 - Polarização do material.



Fonte: LEO (2007).

Um campo elétrico pode ser aplicado em qualquer direção. Uma matriz de campo elétrico foi montada para demonstrar que pode existir campo elétrico nas três direções, conforme ilustrado na Figura 2.8 e escrita na Equação 2.6.

Figura 2.8 - Direção de aplicação do campo elétrico.

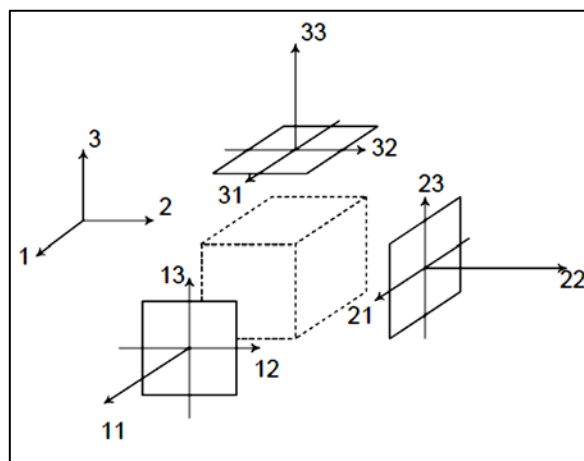


Fonte: LEO (2007).

$$E = \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

Para representar os campos de tensão e deformação mecânicas são necessárias duas informações. A primeira, em que face do material (m) a tensão ou a deformação está agindo. A segunda, qual a direção da tensão ou da deformação (n). Na Figura 2.9 ilustra-se que existem nove vetores de tensão e deformação, sendo três em cada face.

Figura 2.9 - Vetores de tensão e deformação de um material piezoelétrico.



Fonte: LEO (2007).

As equações constitutivas podem ser expressas concisamente com as notações iniciais. Utilizando-se a Equação 2.3 podem-se criar as Equações 2.7 e notação indicial da Equação 2.8.

$$\begin{aligned} D_1 &= \varepsilon_{11}E_1 + \varepsilon_{12}E_2 + \varepsilon_{13}E_3 \\ D_2 &= \varepsilon_{21}E_1 + \varepsilon_{22}E_2 + \varepsilon_{23}E_3 \\ D_3 &= \varepsilon_{31}E_1 + \varepsilon_{32}E_2 + \varepsilon_{33}E_3 \end{aligned} \quad (2.7)$$

$$D_m = \varepsilon_{mn}E_n \quad (2.8)$$

Da mesma forma, podem ser escritos as propriedades constitutivas mecânicas na Equação 2.9 que pode ter até 81 elementos e as propriedades de acoplamento piezoelétrico na Equação 2.10 que pode ter até 27 elementos.

$$S_{ij} = s_{ijkl}T_{kl} \quad (2.9)$$

$$D_m = d_{mkl}T_{kl} \quad (2.10)$$

Simetria existe no estado de tensão ou deformação mecânicas do material. Isso implica nas Equações 2.11, 2.12 e 2.13, que possuem 6 vetores de tensão e deformação.

$$S_{12} = S_{21}, T_{12} = T_{21} \quad (2.11)$$

$$S_{13} = S_{31}, T_{13} = T_{31} \quad (2.12)$$

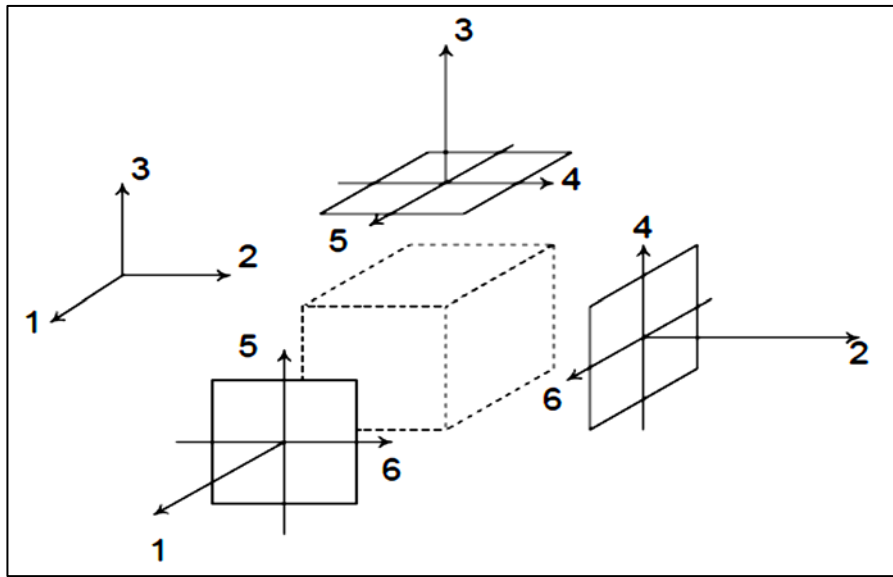
$$S_{23} = S_{32}, T_{23} = T_{32} \quad (2.13)$$

Por serem simétricas, foram adotadas as seguintes notações:

$$\begin{array}{lll} 11 \rightarrow 1 & 22 \rightarrow 2 & 33 \rightarrow 3 \\ 23 \text{ or } 32 \rightarrow 4 & 31 \text{ or } 13 \rightarrow 5 & 12 \text{ or } 21 \rightarrow 6 \end{array}$$

Na Figura 2.10, ilustra-se a notação de vetores de tensão e deformação mecânicas de acordo com as equações constitutivas e as notações acima.

Figura 2.10 - Vetores de tensão e deformação..



Fonte: LEO (2007).

Usando as notações anteriores podem-se escrever as equações constitutivas para materiais piezoelétricos em notação compactada, mostradas nas Equações 2.14 e 2.15.

$$\begin{Bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & s_{15} & s_{16} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} & s_{24} & s_{25} & s_{26} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} & s_{34} & s_{35} & s_{36} \\ s_{41} & s_{42} & s_{43} & s_{44} & s_{45} & s_{46} \\ s_{51} & s_{52} & s_{53} & s_{54} & s_{55} & s_{56} \\ s_{61} & s_{62} & s_{63} & s_{64} & s_{65} & s_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} \\ d_{41} & d_{42} & d_{43} \\ d_{51} & d_{52} & d_{53} \\ d_{61} & d_{62} & d_{63} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{Bmatrix} \quad (2.14)$$

$$\begin{Bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{Bmatrix} \quad (2.15)$$

As Equações podem ser escritas em notação matricial compacta como nas Equações 2.16 e 2.17.

$$\underline{S} = s^E \underline{T} + d' \underline{E} \quad (2.16)$$

$$\underline{D} = d \underline{T} + \epsilon^T \underline{E} \quad (2.17)$$

nas quais:

- $\underline{S}, \underline{T}$ são tensores 6x1 de tensão e deformação mecânicas.
- $\underline{D}, \underline{E}$ são vetores 3x1 de deslocamento elétrico e campo elétrico.
- \underline{s}^E é uma matriz 6x6 das complianças elásticas.
- $\underline{\varepsilon}^T$ é uma matriz 3x3 das permissividades dielétricas.
- \underline{d} é uma matriz 3x6 dos coeficientes de deformação piezoelétrico.

A maioria dos materiais piezolétricos são materiais ortotrópicos. Um material é ortotrópico se suas propriedades térmicas são únicas e independentes nas três direções mutuamente ortogonais. Exemplos de materiais ortotrópicos são a madeira, vários cristais e metais laminados. A matriz de compliança do material está descrita na Equação 2.18, sem o acoplamento de cisalhamento longitudinal (extensional).

$$\underline{s}^E = \begin{bmatrix} \frac{1}{Y_1^E} & -\frac{\nu_{12}}{Y_1^E} & -\frac{\nu_{13}}{Y_1^E} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{21}}{Y_2^E} & \frac{1}{Y_2^E} & -\frac{\nu_{23}}{Y_2^E} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{31}}{Y_3^E} & -\frac{\nu_{32}}{Y_3^E} & \frac{1}{Y_3^E} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{23}^E} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{13}^E} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{12}^E} \end{bmatrix} \quad (2.18)$$

na qual são definidos:

- $Y_i^E \rightarrow$ módulo extensional (longitudinal) na direção i .
- $G^E \rightarrow$ módulo de cisalhamento.
- $\nu \rightarrow$ coeficiente de Poisson.

A maioria dos materiais dielétricos não apresenta acoplamento cruzado nas relações entre campo elétrico e deslocamento elétrico. Assim a matriz dielétrica é reduzida a uma matriz diagonal, como na Equação 2.19. Muitas vezes as propriedades dielétricas das direções 11 e 22 são iguais.

$$\underline{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \quad (2.19)$$

A simetria dentro da estrutura do cristal da maioria dos materiais piezoelétricos limita o acoplamento para um subconjunto de direções, como mostrado na Equação 2.20.

$$\mathbf{d} = \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & d_{15} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & d_{24} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{bmatrix} \quad (2.20)$$

Após reduzir todos os parâmetros possíveis acham-se os mais simples modelos constituintes, mostrados nas Equações 2.21 e 2.22.

$$\begin{Bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{Y_1^E} & -\frac{\nu_{12}}{Y_1^E} & -\frac{\nu_{13}}{Y_1^E} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ -\frac{\nu_{21}}{Y_2^E} & -\frac{\nu_{22}}{Y_2^E} & -\frac{\nu_{23}}{Y_2^E} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ -\frac{\nu_{31}}{Y_3^E} & -\frac{\nu_{32}}{Y_3^E} & -\frac{\nu_{33}}{Y_3^E} & \frac{1}{G_{23}^E} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \frac{1}{G_{13}^E} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \frac{1}{G_{12}^E} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} & d_{13} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & d_{23} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & d_{33} \\ \mathbf{0} & d_{42} & \mathbf{0} \\ d_{51} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{Bmatrix} \quad (2.21)$$

$$\begin{Bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & d_{15} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & d_{24} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \varepsilon_{22} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{Bmatrix} \quad (2.22)$$

2.3.1 Material piezoelétrico operando no modo ‘33’

Este projeto trabalha no modo de operação 33, o que quer dizer que o estado de tensão e a direção do campo elétrico estão na mesma face e sentido. Assim:

$$T_1 = E_1 = 0$$

$$T_2 = E_2 = 0$$

$$T_4 = 0$$

$$T_5 = 0$$

$$T_6 = 0$$

Reescrevendo as Equações 2.21 e 2.22 com suas respectivas reduções, mostradas nas Equações 2.23 e 2.24.

$$\begin{Bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{Y_1^E} & -\frac{\nu_{12}}{Y_1^E} & -\frac{\nu_{13}}{Y_1^E} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{21}}{Y_2^E} & \frac{1}{Y_2^E} & -\frac{\nu_{23}}{Y_2^E} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{31}}{Y_3^E} & -\frac{\nu_{32}}{Y_3^E} & \frac{1}{Y_3^E} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{23}^E} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{13}^E} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{12}^E} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ d_{31} & 0 & 0 \\ 0 & d_{42} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{Bmatrix} \quad (2.23)$$

$$\begin{Bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{Bmatrix} \quad (2.24)$$

Para modo de operação 33 as propriedades constituintes reduzem-se às Equações 2.25 a 2.28.

$$S_1 = -\frac{\nu_{13}}{Y_1^E} T_3 + d_{13} E_3 \quad (2.25)$$

$$S_2 = -\frac{\nu_{23}}{Y_2^E} T_3 + d_{23} E_3 \quad (2.26)$$

$$S_3 = -\frac{1}{Y_3^E} T_3 + d_{33} E_3 \quad (2.27)$$

$$D_3 = d_{33} T_3 + \varepsilon_{33}^T E_3 \quad (2.28)$$

Finalizando, o equacionamento para análise AC (circuito aberto) do projeto está demonstrado na Equação 2.29, de acordo com a teoria anterior.

$$V = -\frac{d_{33} F t}{K_{33} \varepsilon_0 A} \quad (2.29)$$

CAPÍTULO 3

3 FABRICAÇÃO E ANÁLISE MICROESTRUTURAL DO COMPÓSITO

Neste capítulo descreve-se como algumas amostras do compósito PZT/PVDF foram fabricadas e como foi realizada a análise da microestrutura do compósito, utilizando um microscópio de varredura por efeito de campo.

3.1 FABRICAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Os compósitos PZT/PVDF foram fabricados no Laboratório de Polímeros do Departamento de Física e Química da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS), da UNESP.

3.1.1 Confeção das amostras

Antes de se efetuar a mistura dos materiais particulados de PVDF e PZT, são necessários alguns cálculos. A Equação 3.1 foi utilizada para se calcular a massa do material particulado de PZT (m_{PZT}), sabendo-se a massa do material particulado de PVDF (m_{PVDF}), a densidade do PZT ($D_{PZT}=7,6 \text{ g/cm}^3$), a densidade do PVDF ($D_{PVDF}=1,78 \text{ g/cm}^3$) e o percentual em volume do PZT (%PZT) escolhido para o compósito (ESTEVAM et al., 2011):

$$m_{PZT} = m_{PVDF} \times \left(\frac{D_{PZT}}{D_{PVDF}} \right) \times \left(\frac{\% PZT}{1 - \% PZT} \right) \quad (3.1)$$

Para confeccionar amostras do compósito, em forma de disco, com diâmetro de 60 mm e espessuras de 0,1 a 5 mm, foi construído um molde de aço D5, cuja foto é mostrada na Figura 3.1.

Figura 3.1 - Fotos do molde. (a) Molde montado e fechado. (b) Molde desmontado.



Fonte: O próprio autor.

Esse molde foi construído depois de observar que os compósitos quando feitos em aberto, ou diretamente na prensa apresentavam dificuldades de polarização. Assim uma investigação com microscopia foi realizada e detectaram-se vários problemas no compósito, entre eles: muitas lacunas, forma superficial não homogênea, padrão estrutural não definido, quer dizer, a cada novo compósito tinha uma forma diferente, espessura diferente, e lacunas aleatórias. Foram construídos vários moldes e fabricado vários compósitos até chegar nesse molde, figura 3.1, que resolver todos os problemas da fabricação dos compósitos em qualquer espessura (0 a 5 mm) e proporção em volumes dos componentes particulados.

Na Tabela 3.1, mostra-se as quantidades de materiais particulados de PZT e PVDF utilizadas para se confeccionar amostras com diâmetro de 60 mm e espessura de 0,5 mm, para diferentes percentuais em volume de PZT e PVDF.

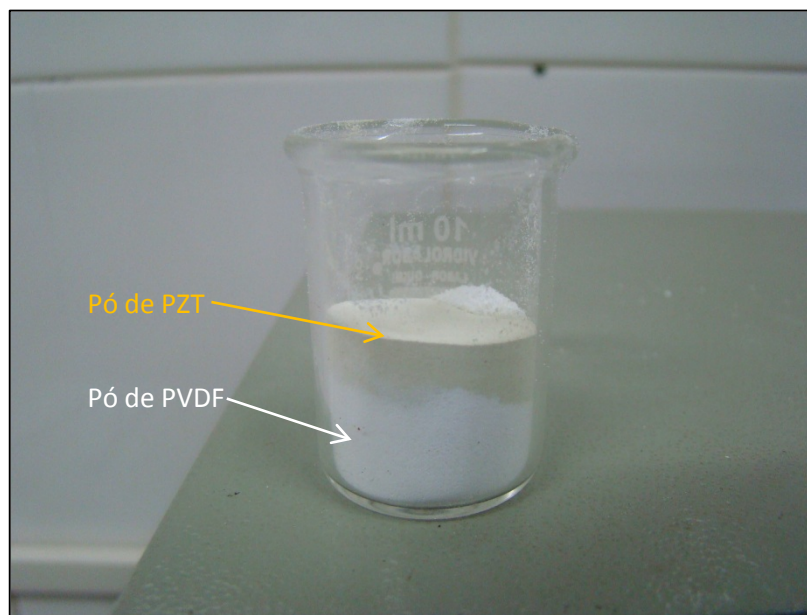
Tabela 3.1 - Quantidades de materiais particulados de PVDF e PZT utilizadas para confeccionar amostra de 60 mm de diâmetro e 0,5 mm de espessura.

Percentual em Volume do PZT	Volume do PZT (cm ³)	Massa do PZT (g)	Percentual em Volume do PVDF (%)	Volume do PVDF (cm ³)	Massa do PVDF (g)
30	0,42	3,22	70	0,99	1,76
40	0,57	4,30	60	0,85	1,51
50	0,71	5,37	50	0,71	1,26
60	0,85	6,45	40	0,57	1,01
70	0,99	7,52	30	0,42	0,75

Fonte: O próprio autor.

A preparação dos compósitos inicia-se com a colocação dos materiais particulados de PZT e PVDF em um béquer. (Figura 3.2).

Figura 3.2 - Mistura do PVDF com o PZT em um béquer.



Fonte: O próprio autor.

Os materiais particulados são misturados no béquer com uma espátula e despejado sobre um capton, que está dentro do molde de aço, conforme ilustrado na Figura 3.3.

Figura 3.3 - Colocação da mistura de PZT/PVDF no molde.



Fonte: O próprio autor.

Depois de colocado todo o material particulado misturado (Figura 3.4 (a)), este é espalhado até que fique bem uniforme (Figura 3.4 (b)), antes de se colocar outro capton sobre o material particulado. Em seguida, fecha-se o molde.

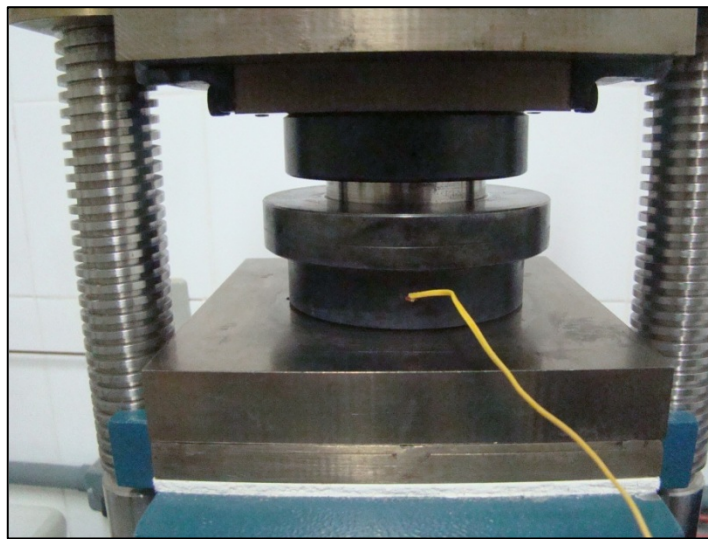
Figura 3.4 - Mistura de PZT/PVDF. (a) Pó no molde. (b) Pó uniforme no molde.



Fonte: O próprio autor.

Com o molde preparado, este é colocado em uma prensa e ajusta-se a temperatura, onde está o material particulado, em 190 °C. Há orifícios no molde, onde passam fios conectados a um termopar, através do qual se pode medir a temperatura no seu interior. Ao chegar nessa temperatura, aguarda-se 8 minutos e aplica-se uma forma de 50000 N por 1 minuto. Depois se resfria o molde prensado, até se atingir a temperatura de 100 °C. Então, o molde pode ser removido e aberto para a retirada do compósito (Figura 3.5).

Figura 3.5 - Fabricação do compósito na prensa quente.



Fonte: O próprio autor.

Após a retirada do compósito do molde, são medidos seu diâmetro, sua espessura e sua massa. Observam-se as faces para verificar se suas superfícies ficaram homogêneas (Figura 3.6).

Figura 3.6 - Compósito retirado do molde.



Fonte: O próprio autor.

3.1.2 Metalização dos compósitos

As amostras do compósito são colocadas em máscaras e preparadas para a metalizadora de marca AUTO 306 (Figura 3.7), que irá vaporizar ouro ou alumínio e depositá-los como eletrodos nas faces das amostras.

Figura 3.7 - Polarizadora do Departamento de Física e Química da FEIS/UNESP.



Fonte: O próprio autor.

3.1.3 Polarização das amostras dos compósitos

A polarização dos compósitos é feita de acordo com o campo elétrico desejado. Neste trabalho empregaram-se campos de 10 MV/m. Assim, se o compósito possui 0,5 mm de espessura, será aplicada uma tensão elétrica DC de 5 kV.

O compósito é colocado em uma máscara para polarização e mergulhado em um béquer grande com silicone aquecido em 90 °C (Figura 3.8). Inicia-se a aplicação de tensão elétrica devagar até chegar ao valor calculado, no caso 5 kV.

Figura 3.8 - Sistema de polarização.



Fonte: O próprio autor.

Quando a temperatura estiver em 90°C e a tensão elétrica em 5 kV, aguarda-se uma hora, e depois se inicia o resfriamento sem abaixar a tensão elétrica aplicada. Quando a temperatura do béquer atinge a temperatura ambiente, reduz-se a tensão elétrica até seu valor atingir 0 V e o compósito está pronto (Figura 3.9).

Figura 3.9 - Compósito metalizado e polarizado.



Fonte: O próprio autor.

3.2 ANÁLISE MICROESTRUTURAL DOS CONSTITUINTES E DOS COMPÓSITOS FABRICADOS

Na fase de produção ou análise de materiais, além da composição química, é necessário analisar a sua microestrutura. Essa análise possibilita identificar e quantificar eventuais defeitos e contaminações obtidos no processo de fabricação empregado.

Em geral, as técnicas utilizadas para este tipo de análise são a microscopia ótica e a microscopia eletrônica de varredura. A microscopia ótica tem um aumento máximo em torno de 2000 vezes, e detalhes microestruturais, que necessitam maiores aumento, não são possíveis de serem detectados através desta técnica. Por outro lado, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) se apresenta como a técnica mais adequada, pois permite alcançar aumentos de até 900000 vezes (MALISKA, 2012).

O aumento para a análise de materiais normalmente é da ordem de 10000 vezes no MEV através de um fino feixe de elétrons ao invés da radiação da luz. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações é emitida tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. Estas radiações, quando captadas por detectores, fornecem informações da amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.) (MALISKA, 2012).

Os materiais particulados de PZT, PVDF e os compósitos de PZT/PVDF foram analisados por um microscópio eletrônico de varredura por efeito de campo (MEV-FEG). Na Figura 3.10 mostra-se uma foto do equipamento marca JOEL, modelo JSM-7500F, utilizado neste trabalho. As análises foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) da UNESP, Campus de Araraquara-SP.

Figura 3.10 - MEV-FEG do LIEC da UNESP Campus de Araraquara-SP.



Fonte: O próprio autor.

Dois compósitos foram analisados com diferentes variações volumétricas, de acordo com a Tabela 3.4.

Tabela 3.2 - Dados de fabricação dos compósitos R e AF.

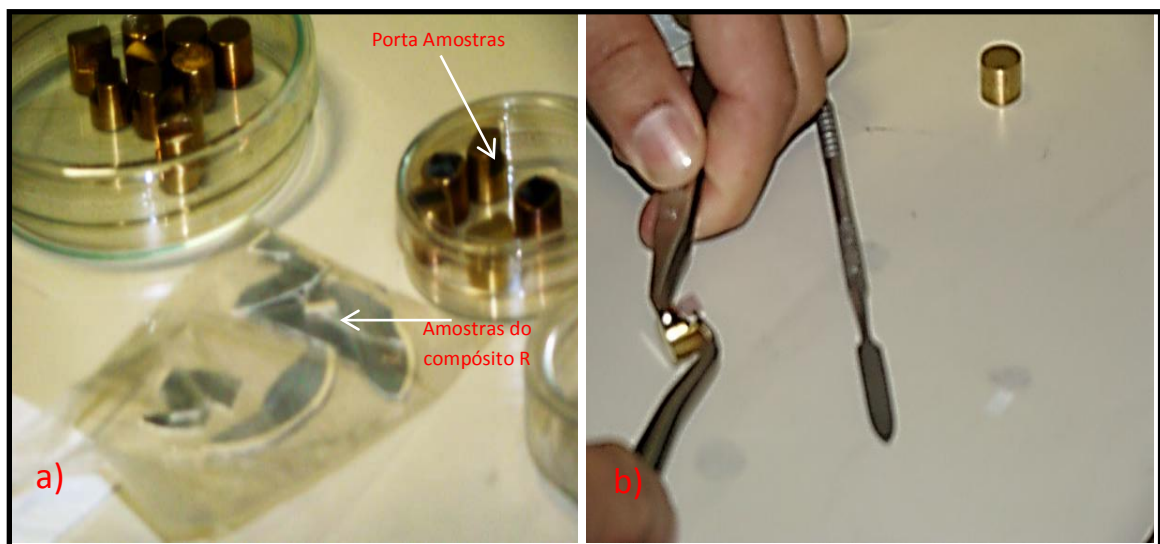
Compósitos	R	AF
Vol. (%) PZT/PVDF	50/50	30/70
m (g) PZT/PVDF	1,26/5,38	1,77/3,23
Temperatura (°C)	190	190
Carga (Ton)	5	5
Diâmetro (D) (mm)	60	60
Espessura (t) (mm) – Média	0,5	0,5
Campo elétrico (MVolts/m)	10	10
Metalização	Alumínio	Alumínio

Fonte: O próprio autor.

3.2.1 Metodologia

A preparação das amostras para análise de micrografia por microscópio eletrônico de varredura (MEV-FEG) foi feita com a imersão dos compósitos em nitrogênio líquido, com o auxílio de duas pinças. Cada compósito foi retirado e fraturado imediatamente para evitar a deformação plástica dos microconstituintes. As Figuras 3.11 (a) e (b) ilustram, respectivamente, as amostras fraturadas e preparadas para o revestimento de carbono.

Figura 3.11 - (a) Amostras do compósito R fraturado. (b) Preparação da amostra para análise no MEV.



Fonte: O próprio autor.

As amostras foram revestidas com carbono antes da observação no MEV. O equipamento *sputter coater*, aparelho da marca ARGON, Bal-TEC modelo SCD050, foi empregado para a aplicação do revestimento de carbono sobre a superfície da amostra, Figura 3.12. Assim, as amostras dos compósitos ficaram prontas para ir ao microscópio eletrônico de varredura (MEV-FEG).

Figura 3.12 - Revestimento das amostras com carbono.



Fonte: O próprio autor.

Os materiais particulados PVDF e PZT foram dispersos em fitas colantes com quantidades suficientes para observá-los individualmente no MEV-FEG, por dois sistemas de detecção de elétrons: SEI e COMPO.

O sistema SEI (*secondary electrons image*) usa um detector que coleta elétrons secundários, possibilitando a observação do relevo das amostras dos compósitos e dos materiais particulados. Os elétrons secundários fornecem imagem de alta resolução da topografia da superfície da amostra (MALISKA, 2012).

Por outro lado, o COMPO (*composition mode in BEI - backscattered electron imaging*), gera um mapa de composição das amostras por número atômico e utiliza um detector que coleta elétrons retroespalhados que fornecem imagem característica de variação de composição. Os elementos com maior densidade eletrônica ficam mais claros e os com menor

densidade eletrônica, menos claros. Somente as amostras dos compósitos utilizaram este detector, por possuir mais de um componente.

A EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*), Espectroscopia de Energia Dispersiva, foi empregada para analisar os componentes químicos dos materiais. Os detectores baseados na medida de energia são os mais usados, tendo como grande vantagem a rapidez na avaliação dos elementos. Uma amostra contendo uma quantidade de elemento químico da ordem de 10% ou mais pode ser identificado em apenas 10 s e em cerca de 100 s para avaliar um elemento químico na ordem de 1% (MALISKA, 2012).

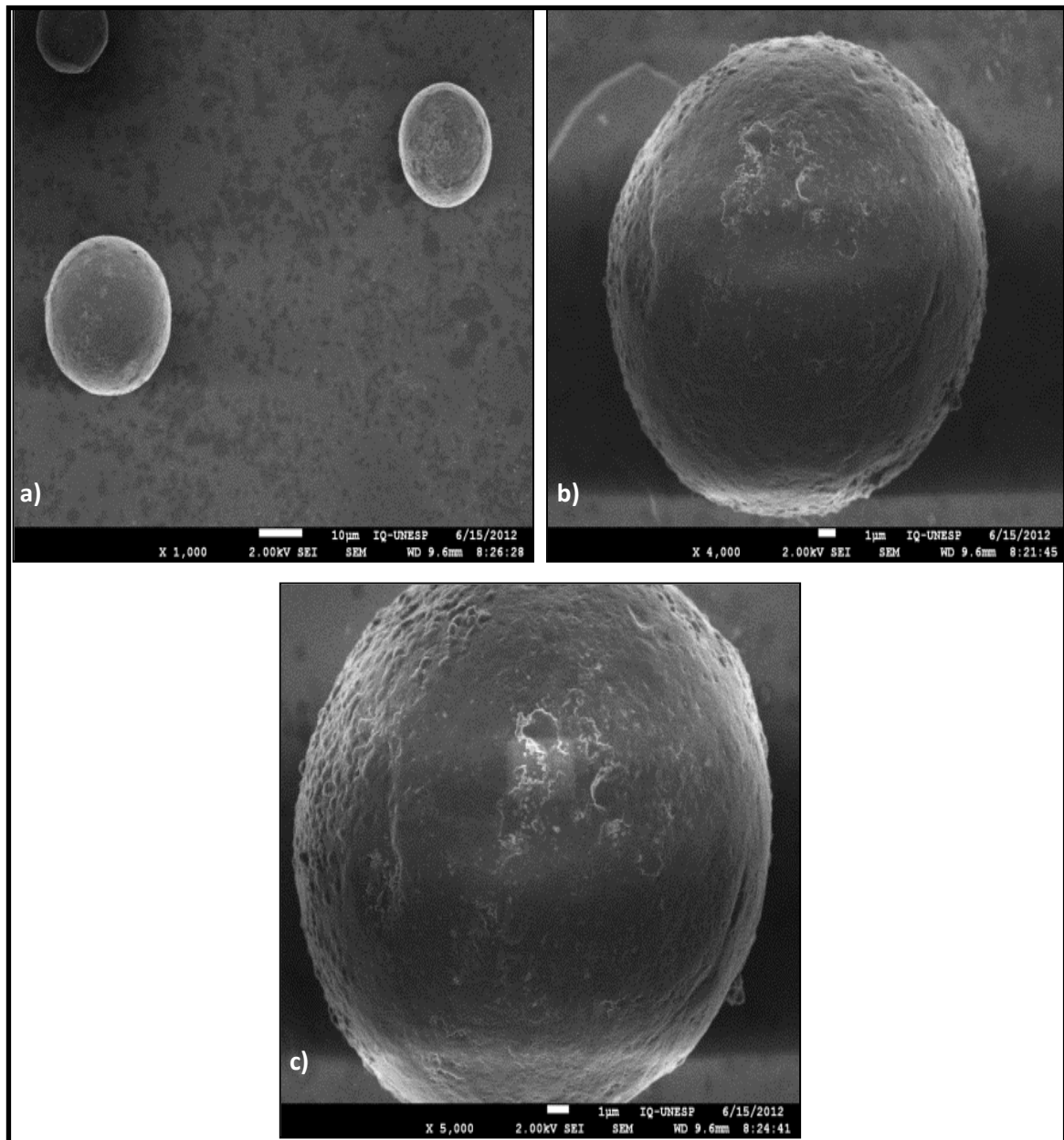
3.2.2 Resultados

Os materiais particulados, pós de PVDF e PZT, e as amostras dos compósitos R e AF foram analisados individualmente e discutidos durante a apresentação das imagens geradas pelo MEV-FEG.

a) PVDF

Os pós de PVDF foram analisados com o detector SEI, como brevemente descrito acima. Os grãos de PVDF têm um tamanho aproximado de 20 μm e possui uma geometria esférica, Figura 3.13 (a). Numa ampliação maior, a superfície da esfera tem um aspecto rugoso e flocos, Figuras 3.13 (b) e (c).

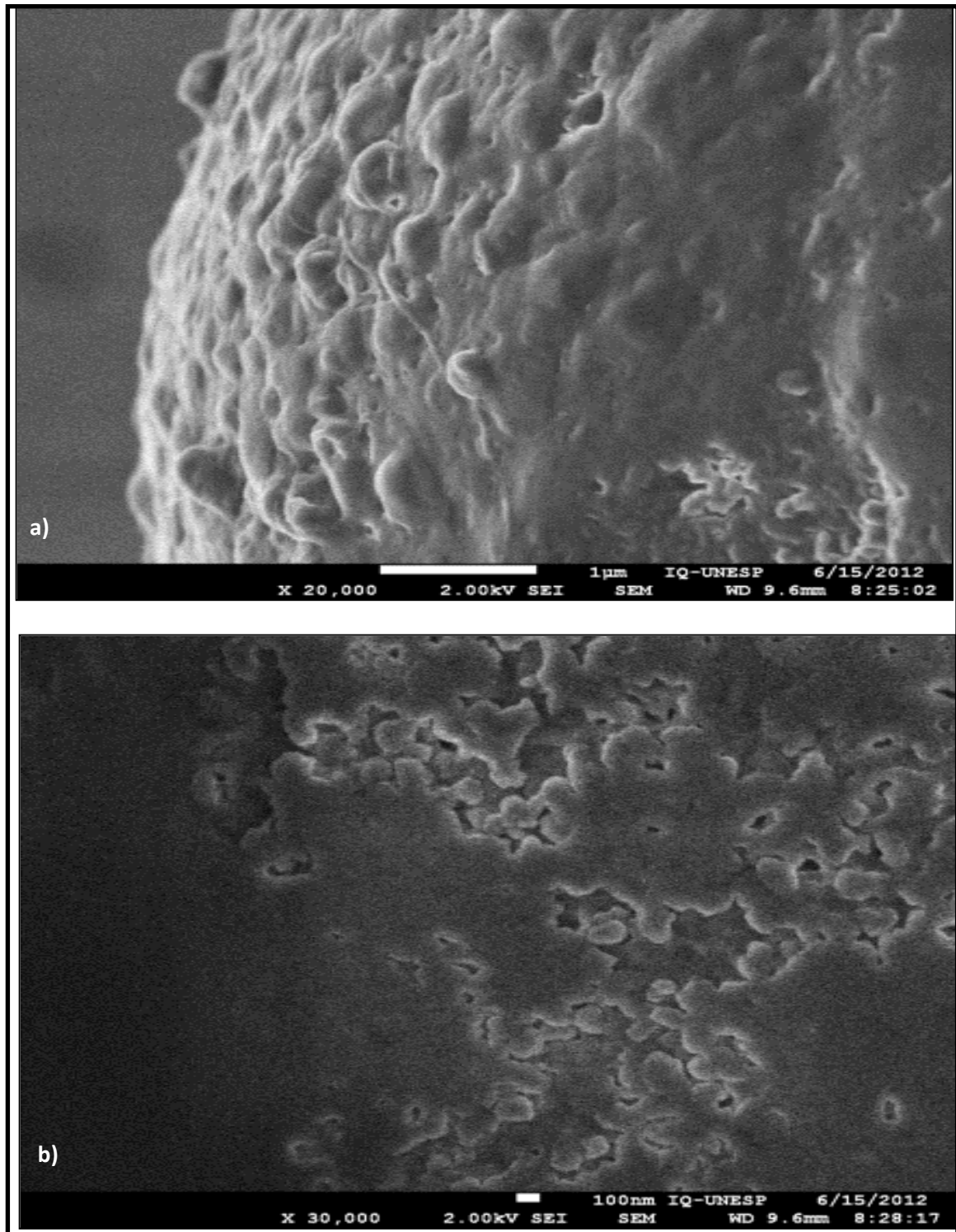
Figura 3.13 - Grão PVDF ampliado: (a) 1000x, (b) 4000x, (c) 5000x.



Fonte: O próprio autor.

O grão de PVDF aumentado em 20000 vezes mostra em detalhe a rugosidade superficial, em forma de calota esférica, Figura 3.14 (a). Em outra superfície do grão tem-se uma aparência dendrítica, Figura 3.14 (b).

Figura 3.14 - Imagens topográficas do grão PVDF: (a) 20000x, (b) 30000x.

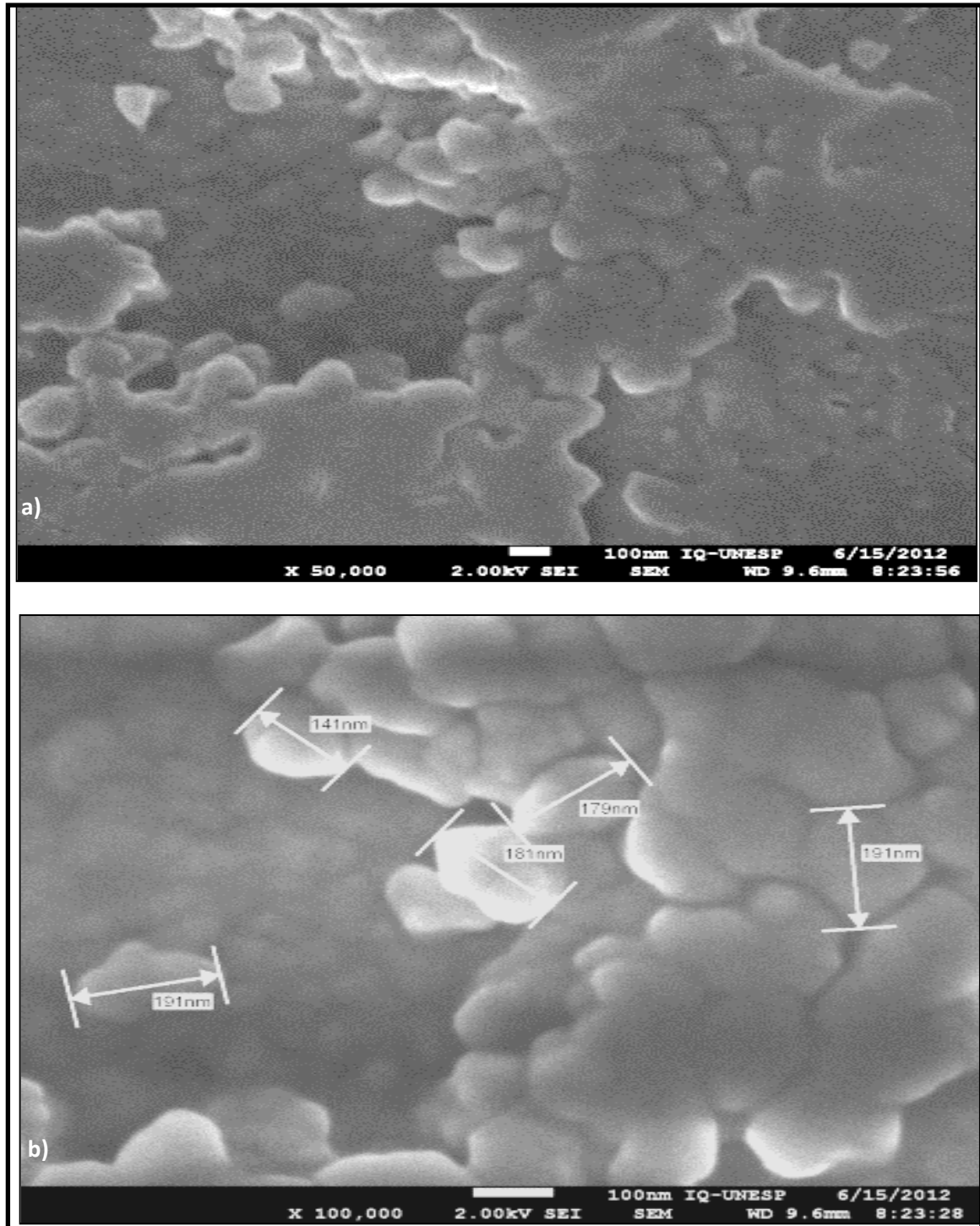


Fonte: O próprio autor.

A partir de 50000x observa-se que o relevo é formado por partículas dendríticas/globulares agrupadas, com presença de porosidade entre elas, Figura 3.15 (a). Na

ampliação de 100000x, as partículas globulares de PVDF que formam o grão são nítidas, com comprimentos entre 140 a 200 nm, Figura 3.15 (b).

Figura 3.15 - Imagem detalhada do pó PVDF. (a) 50000x, (b) 100000x.

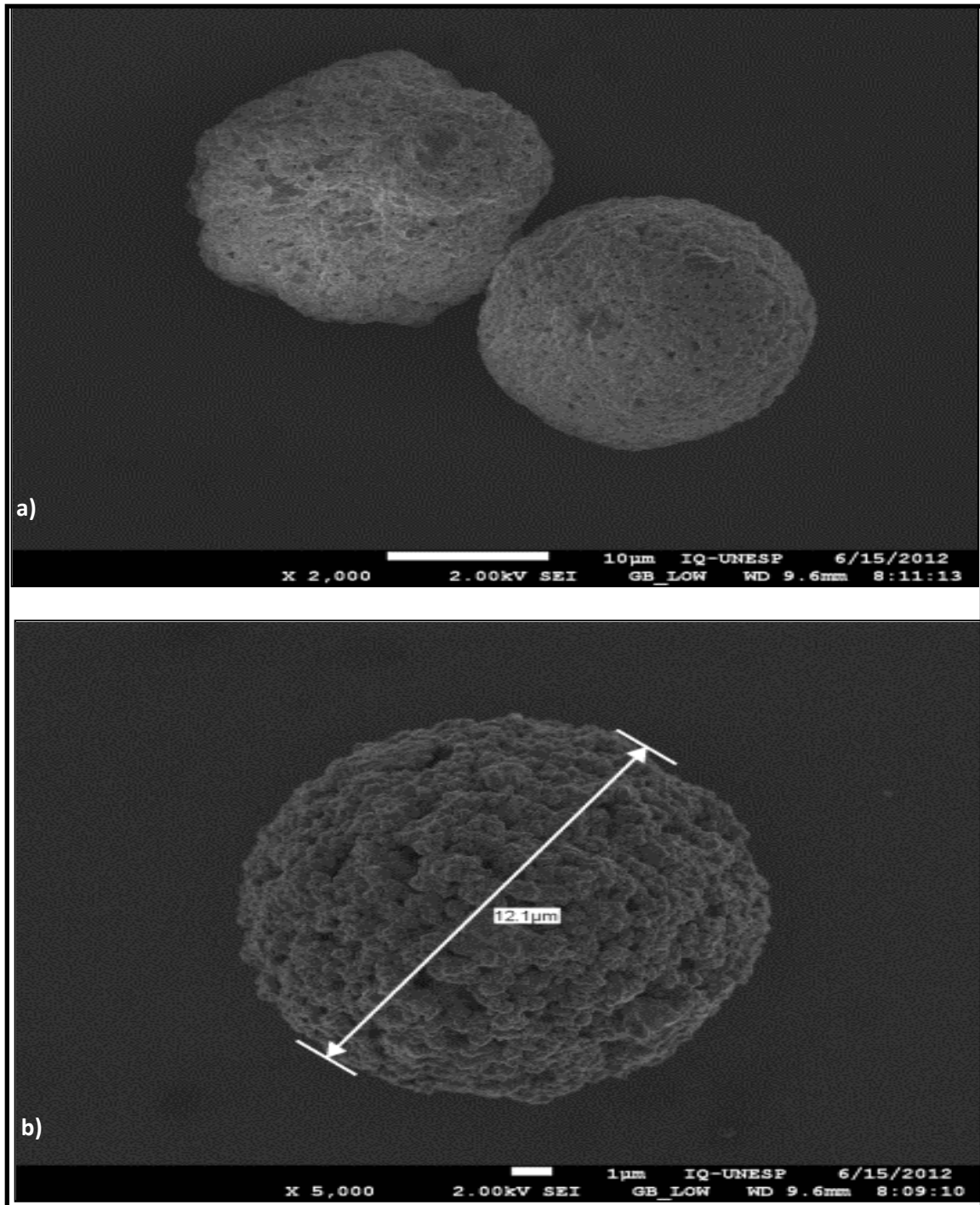


Fonte: O próprio autor.

b) PZT

Os grãos de PZT foram analisados também com o detector SEI. Eles têm formato globular (esféricos) com superfície rugosa e diâmetro de 12 μm aproximadamente, Figura 3.16 (a) e (b). Em 5000 vezes, observam-se porosidades superficiais, Figura 3.16 (b).

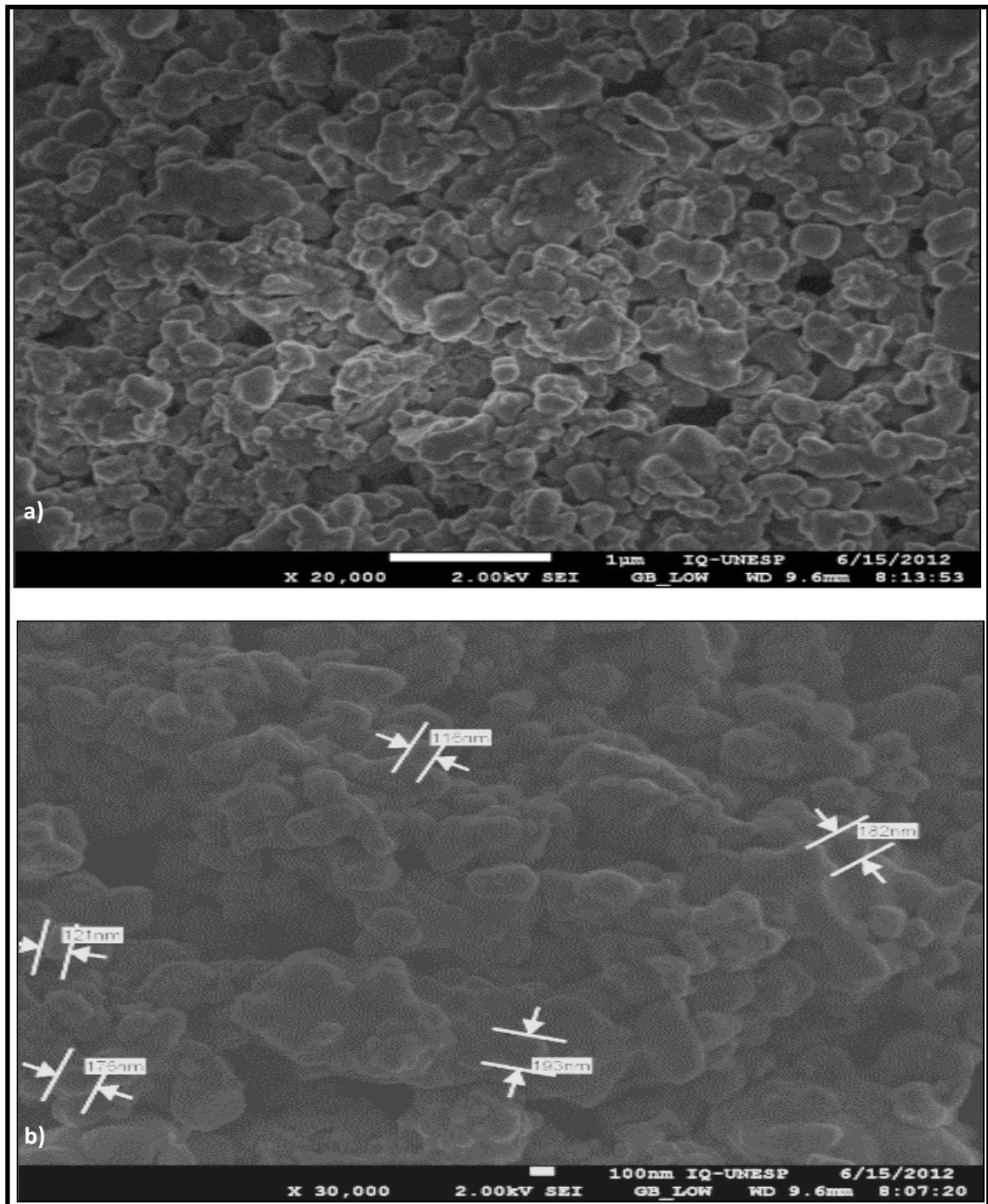
Figura 3.16 - Imagem do grão de PZT. Ampliação: (a) 2000x, e (b) 5000x.



Fonte: O próprio autor.

Estruturas globulares e porosidades são observadas na superfície do grão de PZT, Figura 3.17 (a). As estruturas globulares estão agrupadas e variam em diâmetro de 115 a 200 nm, Figura 3.17 (b). Durante a prensagem a quente, para a fabricação do compósito, estas partículas separam-se e são envolvidas pela matriz de PVDF, obtendo um compósito compacto.

Figura 3.17 - Imagem do Pó de PZT 10000x ampliada com detector SEI.



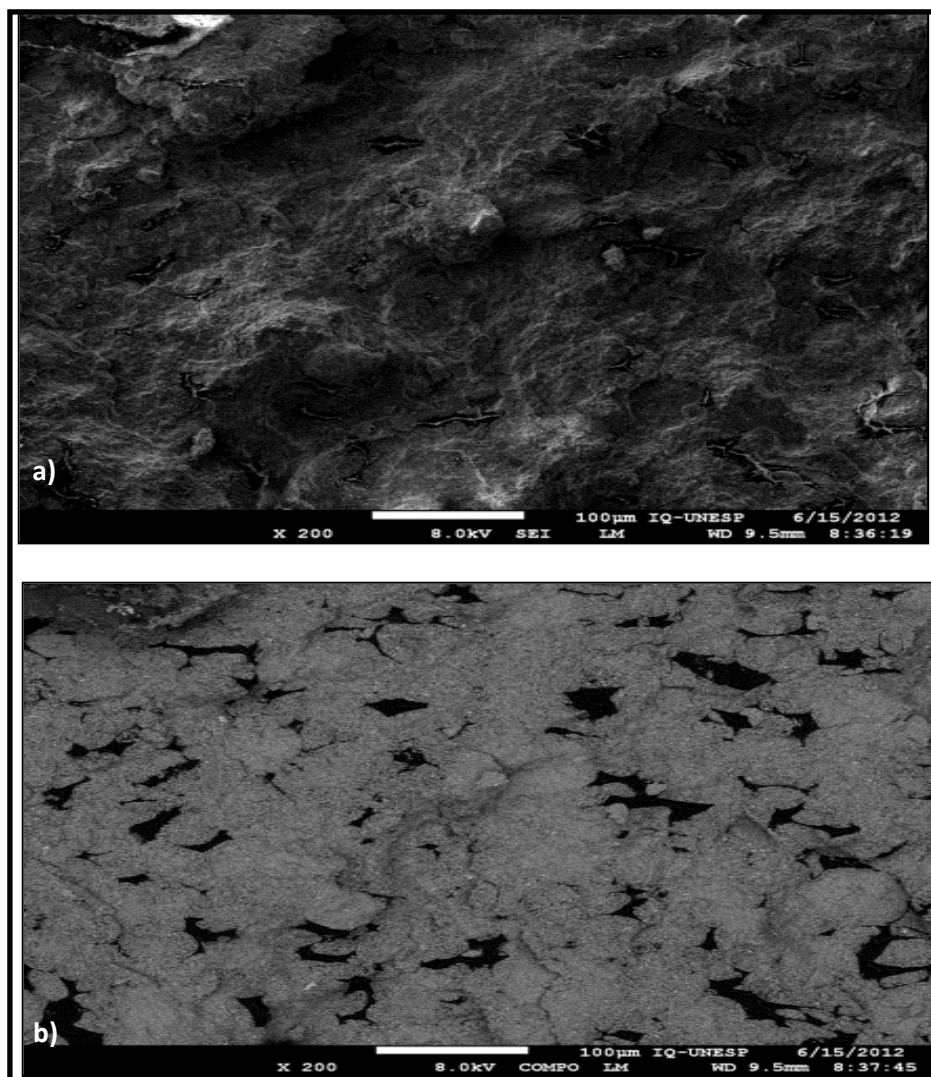
Fonte: O próprio autor.

c) Amostra R

A amostra do compósito R de PZT/PVDF, com 50/50% em volume, foi analisada com os detectores SEI e COMPO. Uma superfície não plana foi observada pela análise no MEV/SEI para um aumento de 200 vezes. De fato, isto se trata de uma superfície de fratura como descrita no item 3.2.1, Figura 3.18 (a). O compósito foi bem compactado e porosidades não foram observadas nesta ampliação. Isto indica que a prensagem a quente realizada foi eficiente na união dos microconstituintes do compósito (PZT/PVDF).

A imagem retroespalhada da mesma superfície analisada acima ilustra ilhas de PVDF, em cor preta, e um material de cor cinza indicando a presença de PZT envolvida por matriz PVDF, Figura 3.18 (b). As ilhas de PVDF por serem dúcteis aumentam a tenacidade e a vida útil do compósito durante as excitações mecânicas.

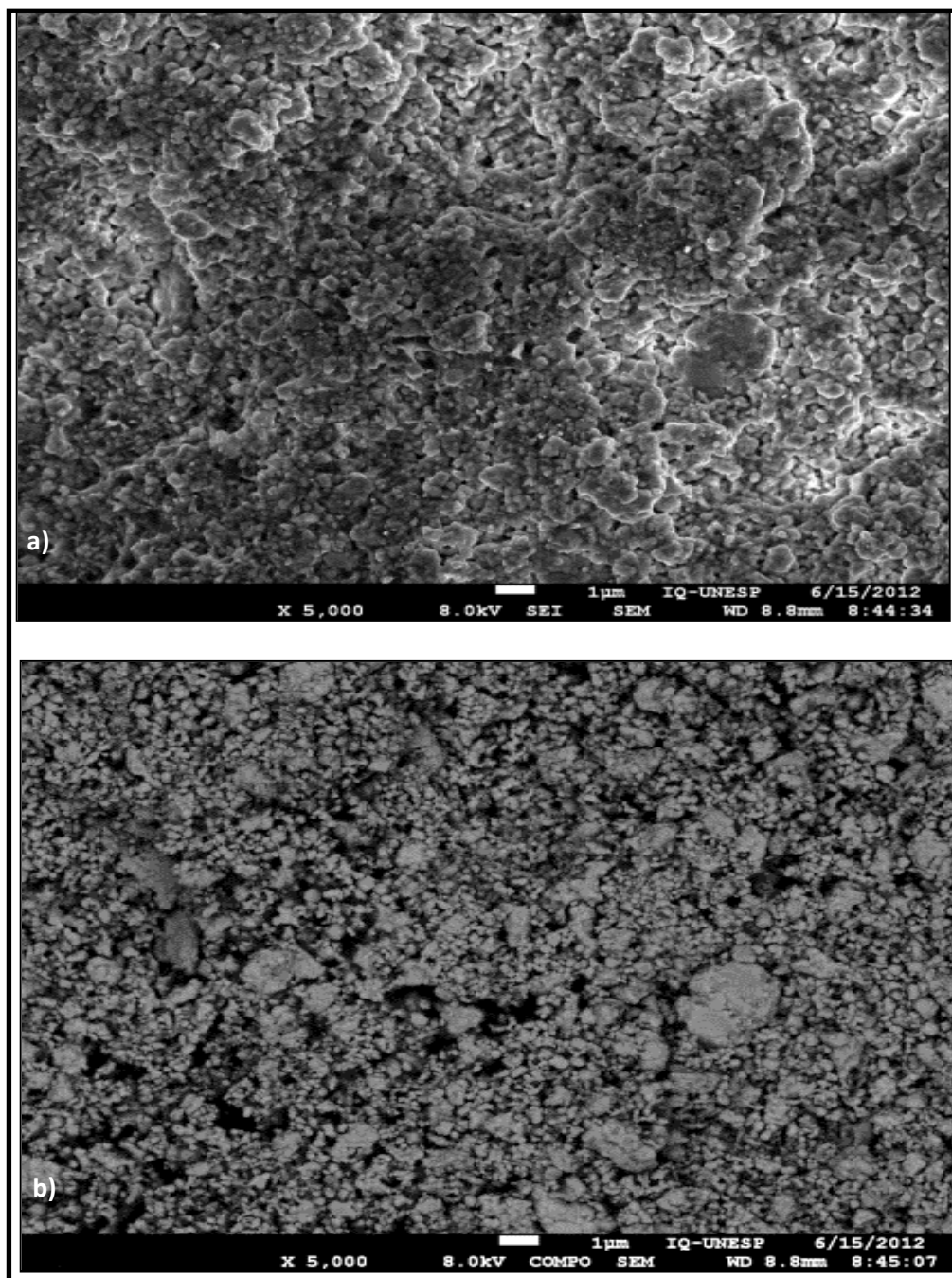
Figura 3.18 - Amostra R. (a) SEI. (b) COMPO.



Fonte: O próprio autor.

A imagem de elétrons secundários para um aumento de 5000 vezes possibilita observar a distribuição de material granular refinado e alguns ainda agrupados na superfície de fratura do compósito R, Figura 3.19 (a). Os materiais agrupados indicam *clusters* de PZT/PVDF. A imagem de elétrons retroespalhados ilustra a distribuição de componentes quase homogênea de PZT (claro) e PVDF (escuro). Qualitativamente o material está bem distribuído, Figura 3.19 (b).

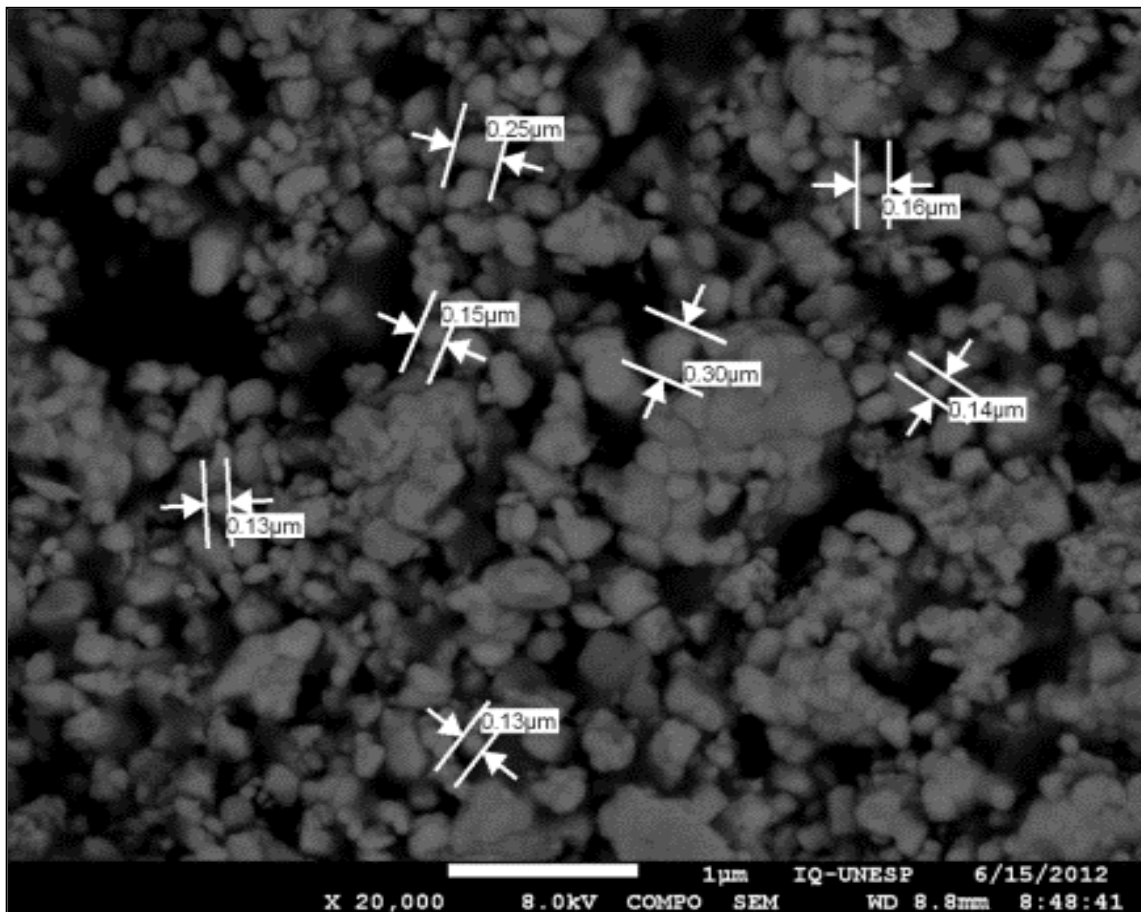
Figura 3.19 - Amostra R ampliada 5000x. Detector: (a) SEI, (b) COMPO.



Fonte: O próprio autor.

O tamanho das partículas de PZT no compósito R está entre 130 a 300 nm e estão dispersas na matriz PVDF, Figura 3.20. Algumas partículas de PZT estão agrupadas entre si, mas cercadas de material PVDF responsável pela transmissão de tensão.

Figura 3.20 - Imagem de elétrons retroespalhados ilustrando o tamanho das partículas distribuídas em matriz PVDF. Amostra R.

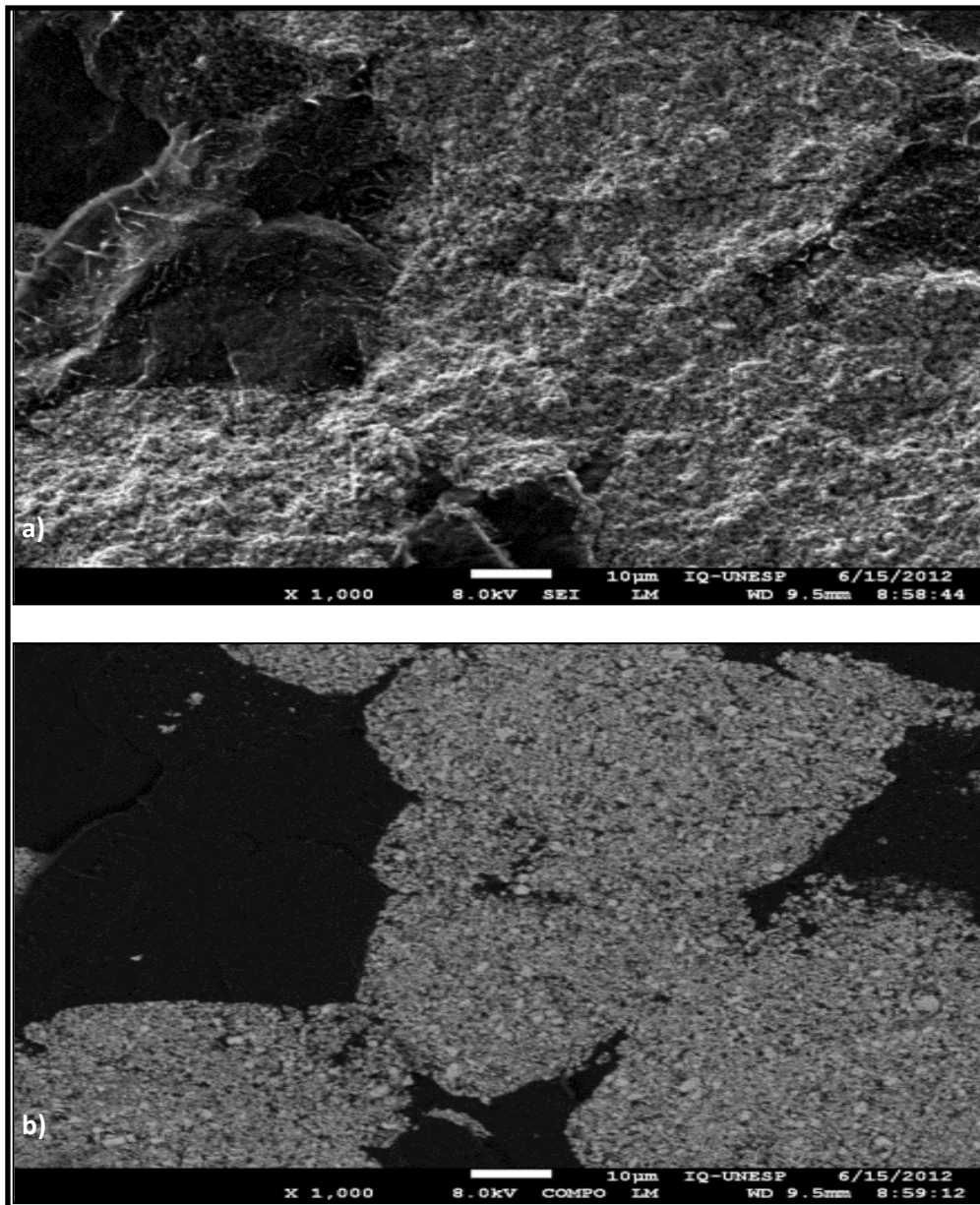


Fonte: O próprio autor.

d) Amostra AF

O compósito AF foi manufacturado com 70% de PVDF e 30% de PZT em volume, e foi analisado com os detectores SEI e COMPO, Figura 3.21 (a) e (b) respectivamente. *Clusters* maiores de PZT/PVDF são observados nestas figuras e maior quantidade da matriz PVDF, como esperado. Os *clusters* foram segregados pela matriz PVDF durante a fabricação do compósito. Qualitativamente o compósito mostrou ser mais flexível do que o compósito R. Este experimento foi feito para verificar o espalhamento das partículas dispersas na matriz PVDF.

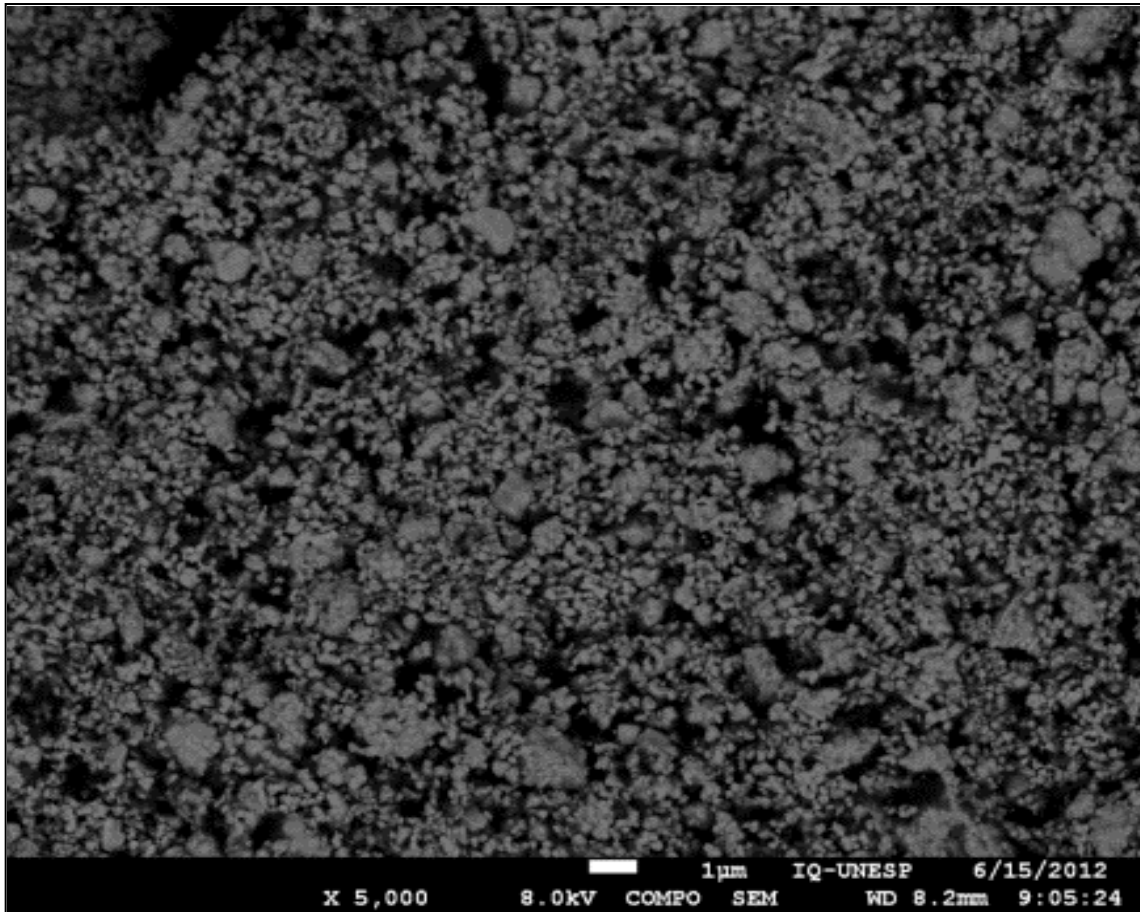
Figura 3.21 - Amostra AF. (a) SEI, e (b) COMPO.



Fonte: O próprio autor.

A análise dos componentes do compósito dentro dos *clusters* mostra uma boa distribuição de PZT na matriz PVDF, Figura 3.22. As partículas de PZT estão praticamente envolvidas pela matriz PVDF. Isto permite uma distribuição homogênea da tensão aplicada sobre as partículas de PZT.

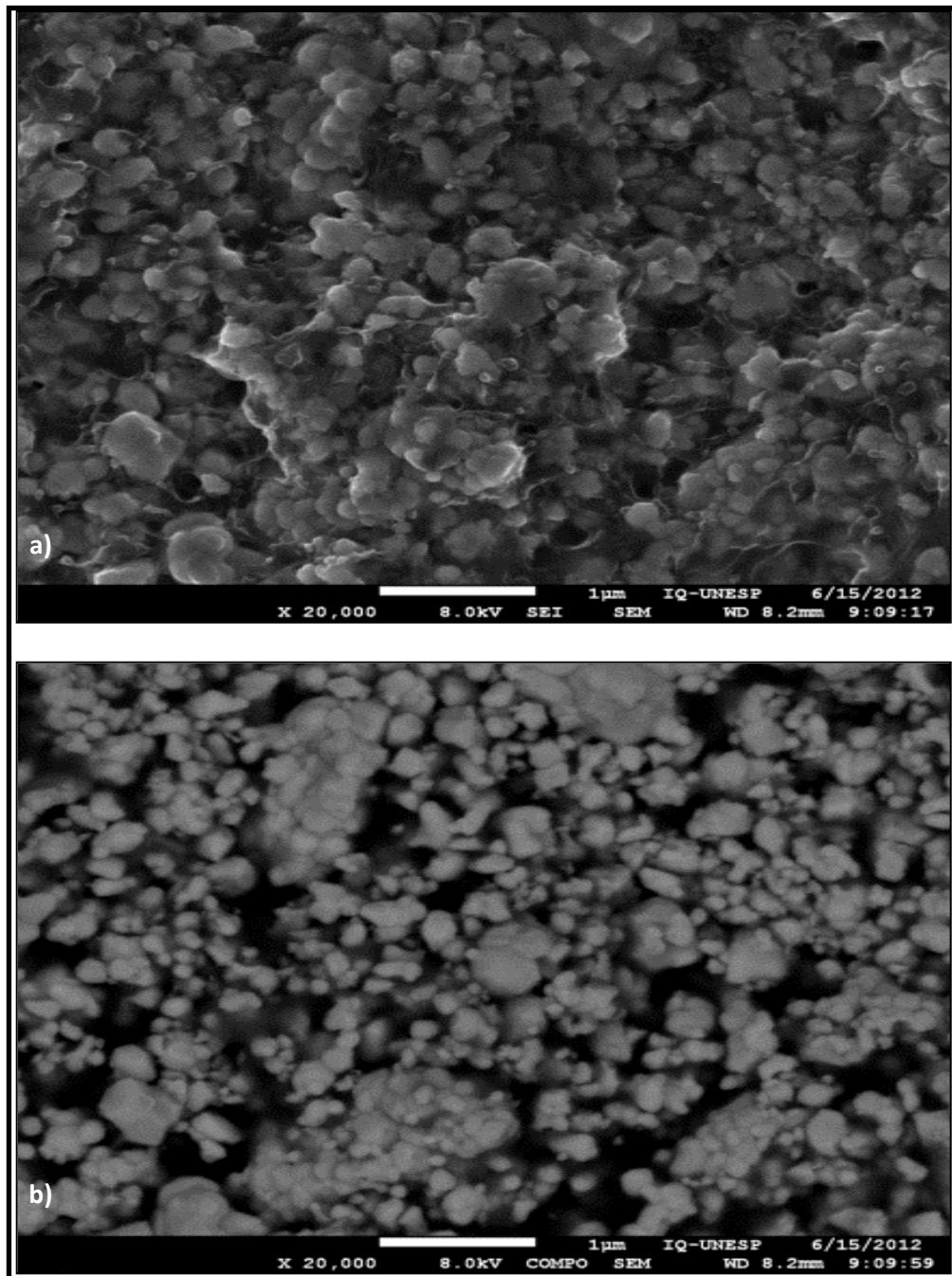
Figura 3.22 - Imagem retroespalhada da Amostra AF no interior do cluster.



Fonte: O próprio autor.

A matriz envolvendo as partículas PZT é observada na Figura 3.23 (a), onde foi utilizado o detector secundário do MEV. A imagem retroespalhada da mesma figura mostra uma boa distribuição de PZT em PVDF, Figura 3.23 (b). Uma maior concentração de PVDF pode ser observada dentro dos *clusters*. Em consequência, estes *clusters* são mais tenazes do que aqueles observados na amostra R analisada anteriormente.

Figura 3.23 - Amostra AF. (a) SEI. (b) Imagem retroespalhada da Amostra AF no interior do cluster.



Fonte: O próprio autor.

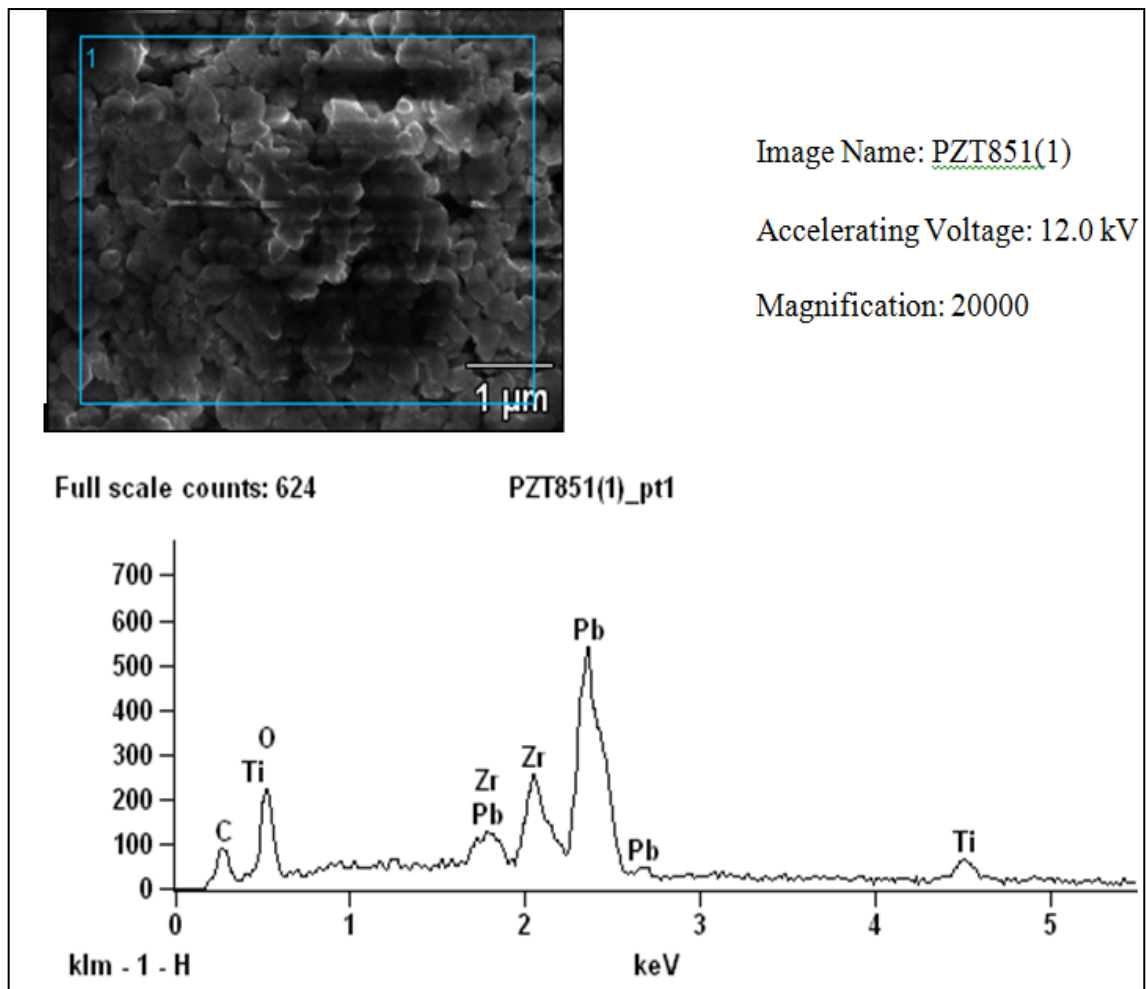
3.2.3 EDS

A EDS foi utilizada para verificar a composição química dos novos componentes e eventuais contaminação da matéria prima (PVDF e PZT) e dos compósitos fabricados tanto R como AF.

a) PZT

A composição química do PZT é $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$. Na Figura 3.24 ilustra-se o espectro dos elementos químicos do PZT. A presença do C pode ser atribuída à contaminação no processo de fabricação.

Figura 3.24 - Imagem do EDS analisando o pó de PZT.

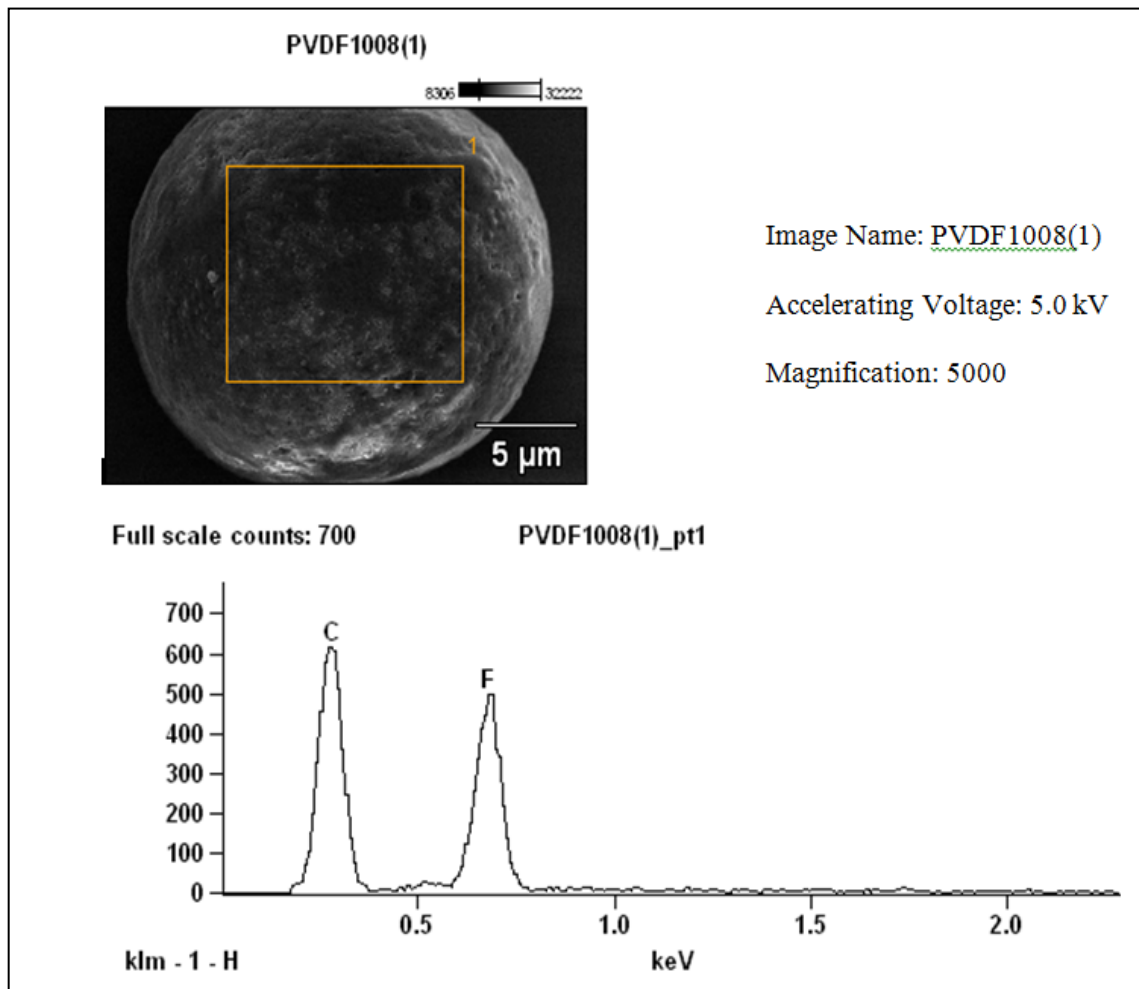


Fonte: O próprio autor.

b) PVDF

Os grãos de PVDF estão de acordo com a análise semi-qualitativa feita pelo EDS, comprovando os componentes do mesmo de acordo com a equação química H_2C-CF_2 , ilustrada na Figura 3.25.

Figura 3.25 - Imagem do EDS analisando o pó de PVDF.

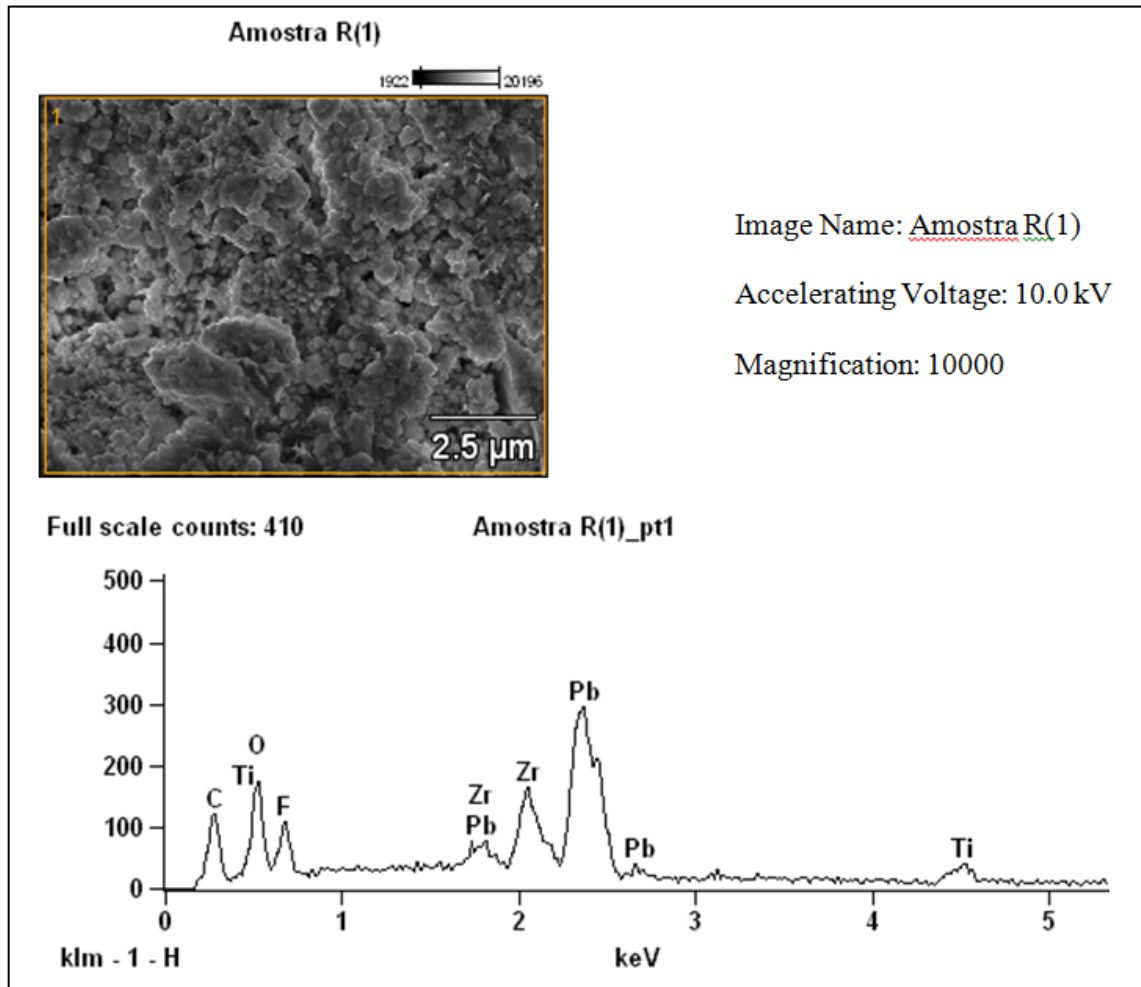


Fonte: O próprio autor.

c) Amostra R

A análise da amostra R comprova que todos os componentes do PZT/PVDF, estão presentes e não existe nenhum tipo de contaminação por elementos químicos diferentes daqueles analisados anteriormente, Figura 3.26.

Figura 3.26 - Imagem do EDS analisando a amostra R.

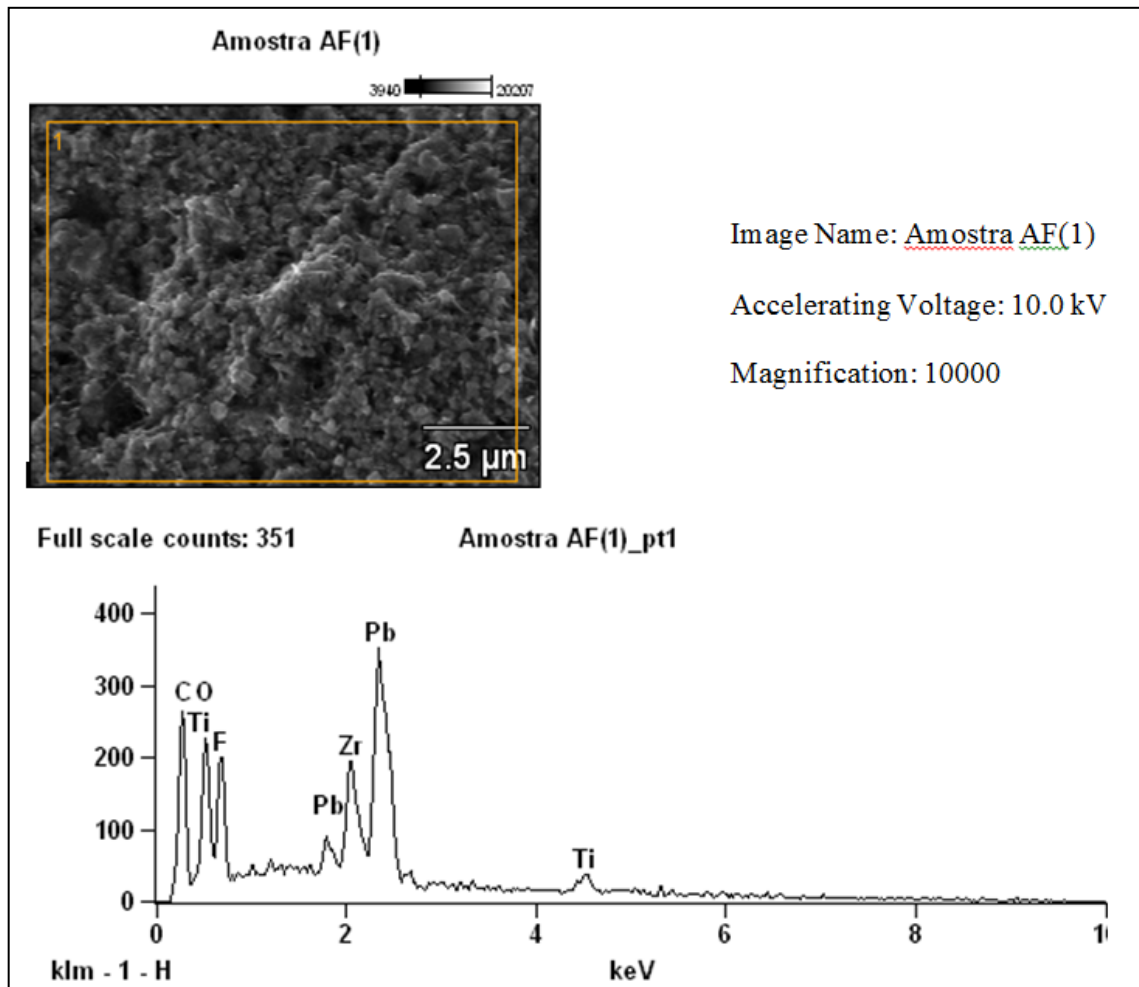


Fonte: O próprio autor.

d) Amostra AF

A análise da amostra AF mostra um aumento dos componentes do PVDF como esperado. A amostra AF também não apresentou nenhum componente químico diferente das composições químicas do PVDF e PZT. Isto mostrou que não houve uma contaminação da mesma, ilustrada na Figura 3.27.

Figura 3.27 - Imagem do EDS analisando a amostra AF.



Fonte: O próprio autor.

CAPÍTULO 4

4 CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO PZT/PVDF COMO PIEZOATUADOR

Neste capítulo, descrevem-se medições realizadas com um interferômetro de Michelson e com um medidor de impedâncias, visando a caracterização do compósito PZT/PVDF como nanoatuador.

4.1 INTRODUÇÃO

Como os piezoatuadores convertem energia elétrica em energia mecânica, eles podem ser utilizados como geradores de deslocamentos mecânicos, de grande precisão, na faixa de micrometros a nanometros. Quando há variação da tensão elétrica aplicada em uma cerâmica de PZT, suas dimensões variam, e assim, a pastilha pode ser utilizada como atuador. Se forem acoplados a elementos de restrição de movimento, os piezoatuadores podem gerar forças. Na geração de força máxima, o deslocamento é nulo. Esta força máxima depende diretamente da rigidez da piezocerâmica (MARÇAL, 2008).

Ziegler (1953) empregou o método de J_0 (desaparecimento de franjas) com um interferômetro de Michelson para calibrar sensores eletromecânicos acoplados a acelerômetros piezoelétricos. Na faixa de 250 a 700 Hz, Ziegler mediu amplitudes de vibração entre 127 e 762 nm.

Deferrari e Andrews (1966), aplicaram o método de J_1 max, no qual as medições não ficam limitadas a amplitudes discretas e são realizadas eletronicamente com o auxílio de um fotodetector, para medir deslocamentos de vibração com um interferômetro de Michelson. Com um laser, mediram deslocamentos de uma placa de aço inox engastada nas extremidades e excitada mecanicamente por um disco delgado de titanato de bário, na faixa entre 0,1 e 5000 Å, para frequências entre 100 Hz e 20 kHz.

Jackson et al. (1980), aplicaram o método de J_1 max para medir deslocamentos produzidos por uma cerâmica piezoelétrica na faixa sub-angstrom e frequências entre 40 a 104 Hz. As medições foram realizadas com um interferômetro de Michelson ultra-estável usinado em Invar (liga metálica a base de ferro e níquel), laser de He-Ne e amplificador lock-in acoplado à saída do fotodetector. Para frequências acima de 300 Hz, deslocamentos da

ordem de 10^{-3} Å foram detectados, sendo que o mínimo deslocamento detectado foi da ordem de 10^{-4} Å em 5 kHz.

Marçal et al. (2007), aplicaram o método J1...J4 na caracterização de um atuador piezoelétrico flexensional projetado pelo método de otimização topológica. Análises de linearidade do deslocamento em função da tensão externa aplicada e da resposta em frequência (1 a 50 kHz) foram realizadas.

Menezes (2009), efetuou a caracterização da resposta de atuadores piezoelétricos flexensionais, projetados pelo método de otimização topológica, em função da tensão externa aplicada, bem como levantou sua resposta em frequência, utilizando um interferômetro de Michelson homódino e em malha aberta.

Barbosa (2009) utilizou um interferômetro de Michelson de baixo custo para medir o fator de calibração e a amplificação de deslocamentos de atuadores piezoelétricos flexensionais, bem como a relação entre o deslocamento direto e cruzado nos manipuladores multiatuados. Os atuadores foram alimentados por um sinal com forma de onda triangular, que permitiu executar um procedimento de autocalibração do interferômetro de forma simples e eficiente. Previsões teóricas, baseadas no ruído *shot*, estimaram que deslocamentos da ordem de 0,2 nm podem ser detectados.

Mahale et al. (2012), desenvolveram dois atuadores *cantilevers* baseados em filmes de PVDF de mesma espessura, com larguras de 20 µm e 500 µm e comprimentos de 2 e 3 mm, respectivamente. Foram mensuradas as deflexões mediante a aplicação no *cantilever* de tensão entre 50 e 300 V, com passos de 50 V. A deflexão máxima, a 300 V, foi de 100 µm para o de 2 mm e 170 µm para o de 3 mm.

No presente trabalho, o levantamento das características dos compósitos, atuando como piezoatuadores, foi feita de forma elétrica e mecânica. Na forma elétrica foi utilizado um analisador de impedância para o levantamento da admitância, em várias frequências. Na forma mecânica, foi utilizado um interferômetro para medir os deslocamentos do atuador em função das tensões aplicadas.

Os experimentos de aquisição de impedância e de deslocamentos foram realizados pelo grupo de pesquisa liderado pelo Prof. Dr. Cláudio Kitano, no Laboratório de Optoeletrônica, da FEIS-UNESP. Foram utilizados duas amostras, denominados I e J, cujas características são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Dados de fabricação das amostras I e J.

Amóstras	I	J
Vol. (%) PVDF/PZT	50/50	50/50
m (g) PVDF/PZT	1,26/5,38	1,26/5,38
Temperatura (°C)	190	190
Carga (Ton)	5	5
Diâmetro (D) (mm)	25,50	47,40
Espessura (t) (mm) – Média	0,51	0,51
Campo elétrico (MV/m)	10	10
Metalização	Alumínio	Alumínio

Fonte: O próprio autor.

4.2 MEDIÇÕES MECÂNICAS

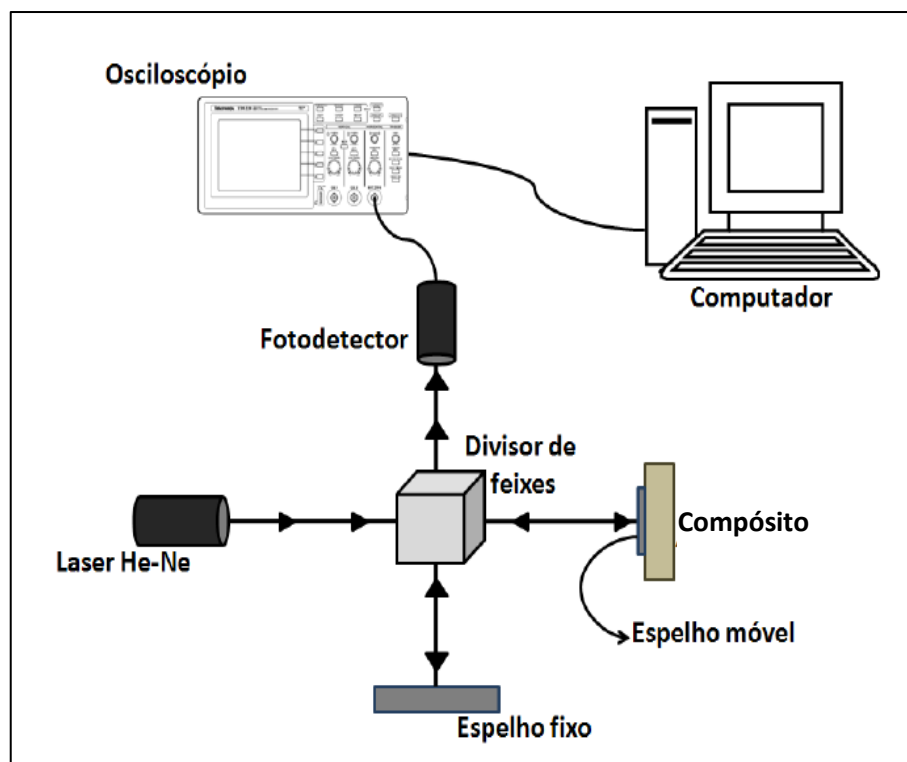
Uma técnica utilizada em diversas aplicações para medições de grandezas como vibração e deslocamento mecânico, em sistemas de alta sensibilidade, é a interferometria óptica.

Os interferômetros ópticos, devido às vantagens como elevada sensibilidade, baixo custo e imunidade à interferência eletromagnética, constituem excelentes instrumentos para medir deslocamentos nanométricos.

4.2.1 Metodologia

Na Figura 4.1, ilustra-se a utilização de um interferômetro em óptica volumétrica (montado com um laser não guiado), homódino (a frequência do laser é única e constante) e passivo (que não tem realimentação no processo) (MENEZES, 2009), na configuração de Michelson, que foi utilizado para mensurar deslocamentos do compósito PVDF/PZT.

Figura 4.1 - Configuração experimental utilizada para medição de deslocamento do compósito.



Fonte: MENEZES (2009).

A linearidade e a histerese foram avaliadas determinando-se o deslocamento mecânico do compósito através das técnicas de medidas com baixa profundidade de modulação de fase (sinal de baixa amplitude), aperfeiçoadas e aplicadas pelo grupo do professor Cláudio Kitano (GALETI et al, 2011). Na Figura 4.2, mostra-se uma foto do aparato instrumental utilizado nas medições.

Figura 4.2 - Foto do aparato experimental .



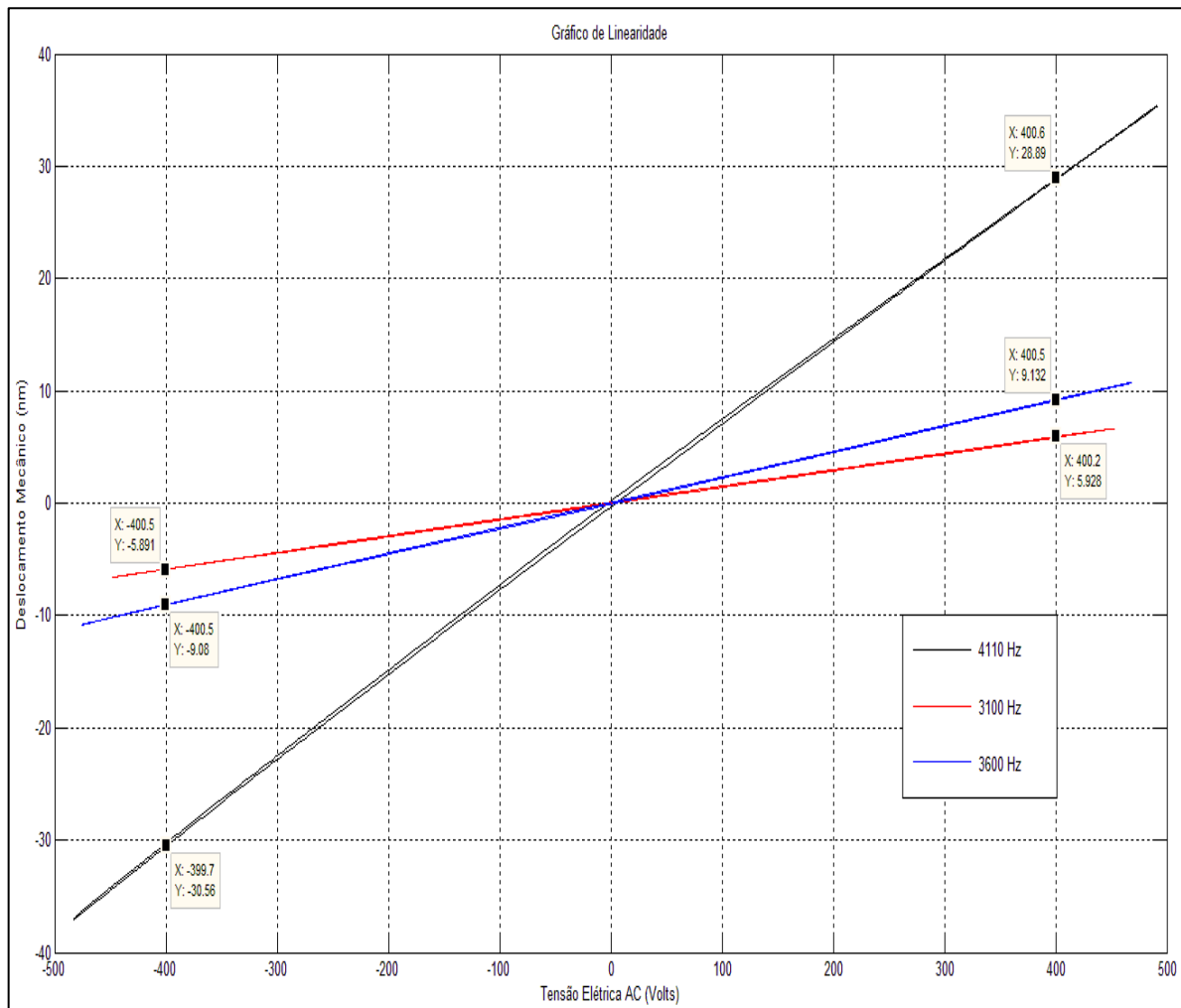
FONTE: O próprio autor.

4.2.2 Resultados e Discussão

Testes de linearidade foram realizados em várias frequências. Três estão ilustradas, para melhor visualização, no gráfico da Figura 4.3: 4110 Hz, 3600 Hz e 3100 Hz.

O deslocamento mecânico do compósito como atuador é linear em relação à tensão elétrica alternada aplicada, nas três frequências. Os resultados das medições mecânicas empregando as amostras I e J foram muito similares e, por isso, serão apresentados apenas os resultados obtidos com a amostra I.

Figura 4.3 - Análise de linearidade em três frequências.



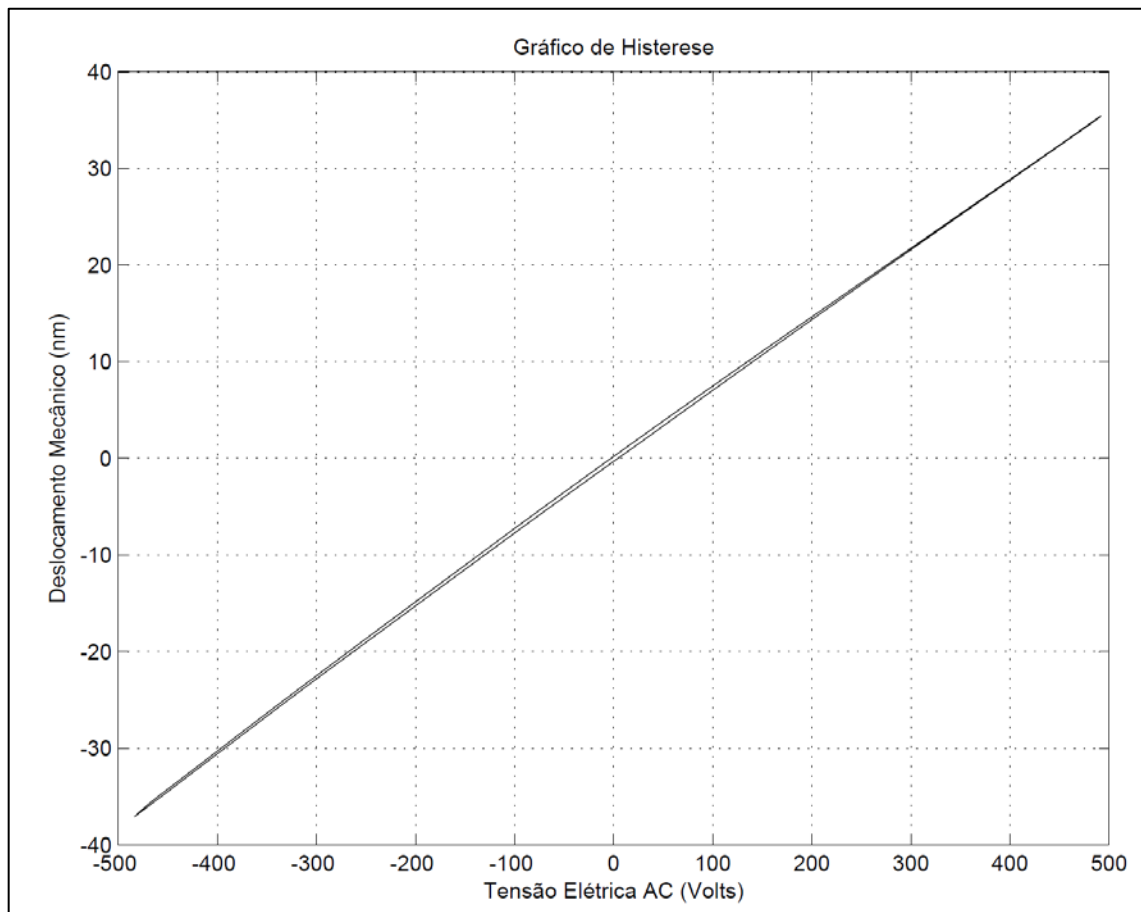
Fonte: O próprio autor.

Observa-se no gráfico da Figura 4.3, que nas três frequências estudadas, o compósito apresenta resposta linear com a tensão elétrica aplicada.

A inclinação da reta $\Delta L/\Delta V$ (variação do deslocamento mecânico/variação da tensão aplicada) é o fator de calibração do compósito como atuador, que depende da frequência do sinal aplicado: 0,074 nm/V em 4110 Hz; 0,023 nm/V em 3600 Hz e 0,015 nm/V em 3100 Hz.

O compósito como atuador apresenta uma pequena histerese, mesmo quando se aplicou tensão superior a 900 Volts, pico a pico, conforme ilustrado na Figura 4.4.

Figura 4.4 - Gráfico de histerese do compósito.



Fonte: O próprio autor.

4.3 MEDIÇÕES ELÉTRICAS

Outra técnica, utilizada para o levantamento da resposta em frequência do compósito PZT/PVDF, com as amostras I e J como atuadores, são as medições de impedâncias, que possibilitam a identificação de suas frequências de ressonâncias.

Nas frequências de ressonâncias, o compósito como atuador produz seus deslocamentos mecânicos máximos. A identificação dessas frequências é importante, tanto para evitá-las quanto para utilizá-las, dependendo da aplicação desejada.

Nas aplicações em que se buscam precisão de movimentos (linearidade de controle) as frequências de ressonâncias são evitadas, pois podem causar um fenômeno conhecido como erro de trajetória (LEÃO, 2004). Utilizam-se as frequências de ressonâncias quando há necessidade de deslocamentos mecânicos elevados, em detrimento da precisão.

4.3.1 Metodologia

Nas medições das impedâncias dos compósitos, utilizou-se o analisador de impedâncias vetorial da Hewlett-Packard, modelo HP4192A, disponível no Laboratório de Polímeros do Departamento de Física e Química da FEIS/UNESP, ilustrado na Figura 4.5. Ele pode ser utilizado até a frequência de 13 MHz.

Figura 4.5 - Analisador de impedâncias, modelo HP4192A.



Fonte: O próprio autor.

As medições foram feitas no modo admitância, Figura 4.6, onde o modelo é a condutância em paralelo com a susceptância, de forma que a admitância é dada pelas equações 4.1 e 4.2.

$$Y = |Y|.e^{j\theta} = |Y|(\cos\theta + j\text{sen}\theta) \quad (4.1)$$

e

$$Y = G + jB \quad (4.2)$$

onde Y é a admitância, θ é a fase da admitância, G é a condutância, e, B é a susceptância.

Figura 4.6 – Configuração utilizada para medição de admitância (selecionando-se as opções $|Y|$, G , B e circuit mode 3 no painel do medidor).

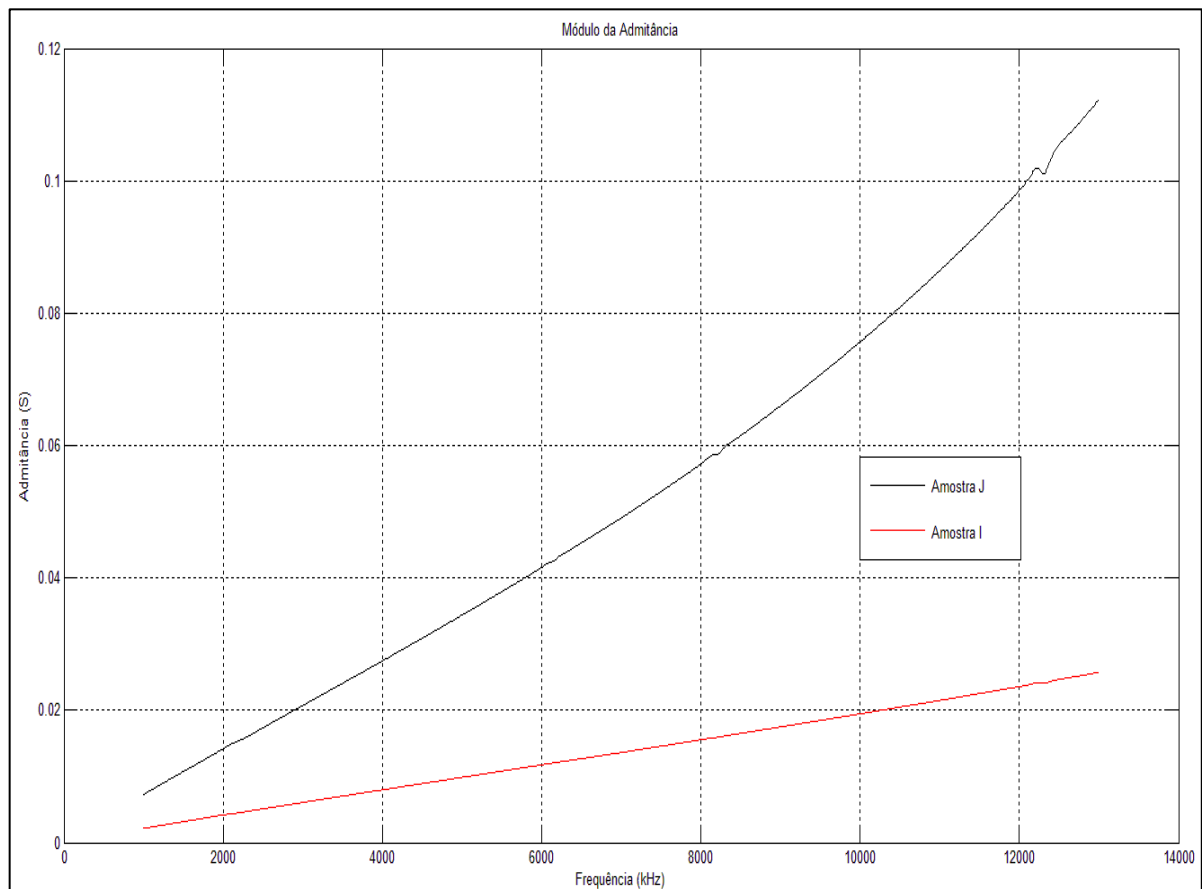


Fonte: O próprio autor.

4.3.2 Resultados e Discussão

As medições de admitância foram adquiridas nas frequências de 1 MHz a 13 MHz, na temperatura ambiente. Os gráficos de admitância das amostras I e J estão ilustrados na Figura 4.7, nas quais observam-se ressonâncias de pequenas magnitudes próximas a 8 e 12 MHz na amostra J, e, uma próxima a 12 MHz na amostra I.

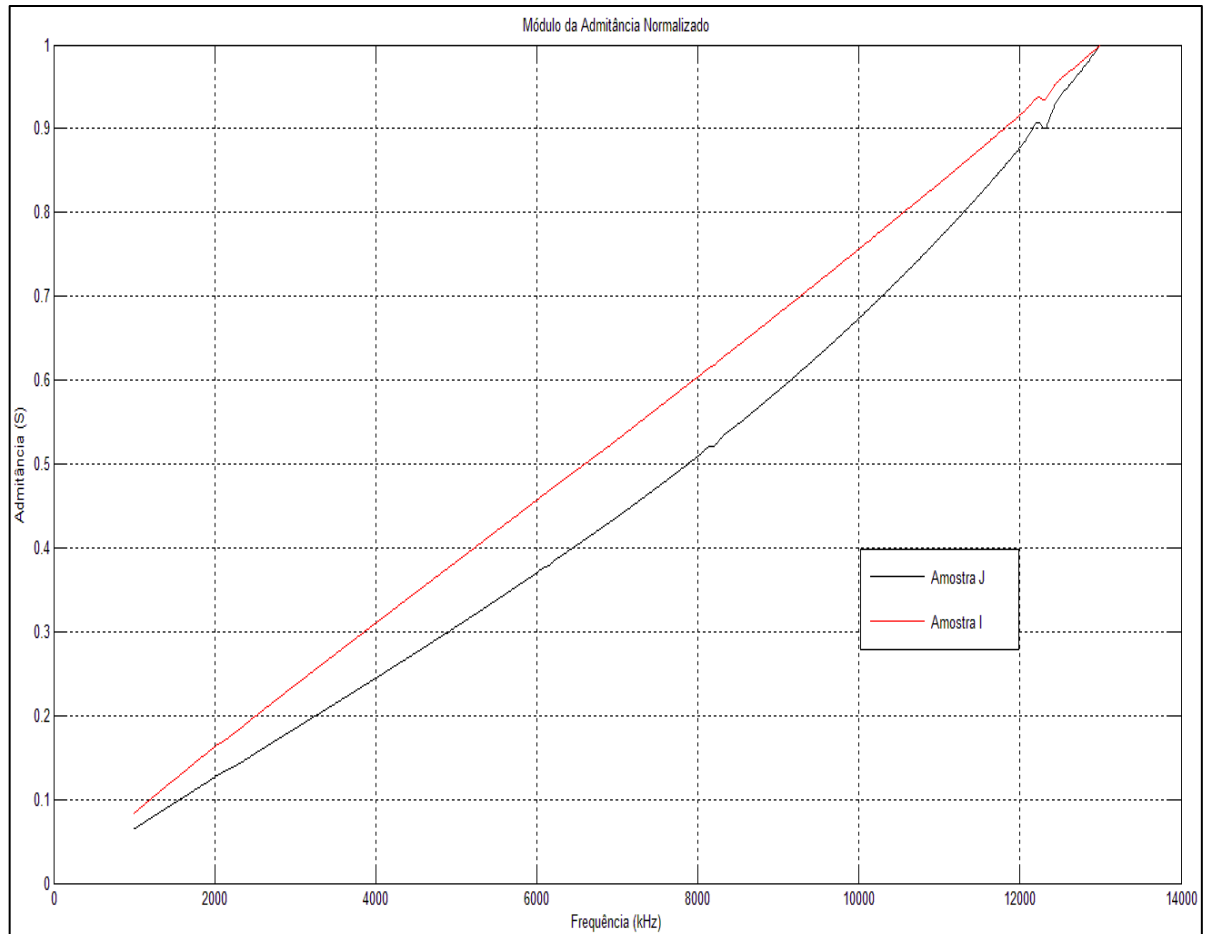
Figura 4.7 - Medições do módulo da admitância das amostras I e J.



Fonte: O próprio autor.

O comportamento relativo da admitância das amostras I e J foram observados, normalizando as medições de admitâncias pelos seus máximos valores. Na Figura 4.8 estão ilustradas as normalizações, observando-se a similaridade dos comportamentos das amostras I e J.

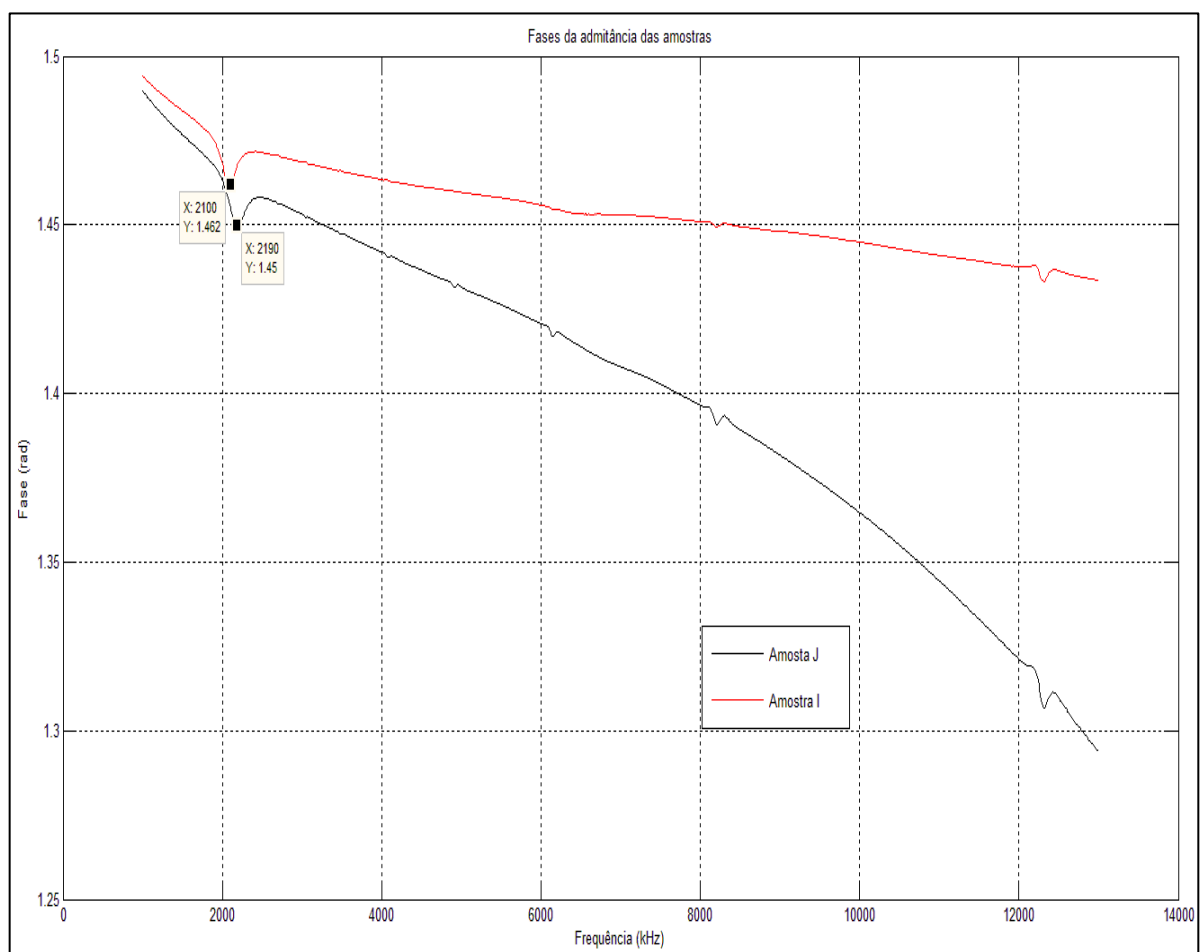
Figura 4.8 - Módulo da admitância normalizadas das amostras I e J normalizado.



Fonte: O próprio autor.

O comportamento da fase, por ser mais sensível, possibilita identificar com melhor definição as ressonâncias nas menores frequências, as quais estão menos evidentes na curva de magnitude. Observa-se no gráfico, ilustrado na Figura 4.9, várias outras ressonâncias, em particular, as ressonâncias mais significativas em 2100 kHz para a amostra I e em 2190 kHz para a amostra J, respectivamente, além da similaridade do comportamento entre as admitâncias das duas amostras.

Figura 4.9 - Fases da admitância das amostras.



Fonte: O próprio autor.

Segundo o modelo de atuadores piezoelétricos proposto por Mason (DIEULESANT & ROYER, 1980; KINO, 1987; ROSENBAUM, 1988), a impedância elétrica de entrada de um transdutor pode ser modelada através de um circuito eletromecânico de três acessos, sendo um elétrico e dois mecânicos. O modelo contém informações sobre as contribuições elétricas (devido as tensões elétricas de alimentação do dispositivo) e mocional (devido ao movimento mecânico) para a impedância de entrada. Neste modelo, a capacitância devido somente à

porção elétrica do transdutor é denominada C_0^S , indicando que a mesma deve ser mensurada sob condições de deformação mecânica constante ou nula. Ou seja, para se mensurar C_0^S torna-se necessário fixar (ou travar) o transdutor (*clamped capacitance*), evitando-se que se deforme. Sob essas condições, informações sobre a permissividade elétrica do material piezoelétrico propriamente dito podem ser acessadas, independentemente da parte mecânica.

Nesta tese o transdutor não foi travado por questões de simplicidade. Sabe-se que as curvas de impedância (ou o seu inverso, a admitância), para ambos os casos, de atuador travado e livre para se deformar, são aproximadamente iguais para frequências de alimentação relativamente baixas, quando a contribuição mecânica ainda não é significativa. Assim, se for desejado o valor da permissividade em baixas frequências (por exemplo, em 1 kHz), pode-se aproveitar a medição da resposta em frequência da impedância (ou admitância) do transdutor, e proceder aos cálculos para se extrair o valor da permissividade elétrica ou da tangente de perdas a partir geometria da pastilha. Para este fim, na sequência, são apresentadas as curvas de permissividade e perdas dielétricas, obtidas a partir das curvas de admitância.

A partir da equação de Maxwell, equação 4.3 (lei de Ampère), descrevem-se abaixo os cálculos da resistência e da capacitância do compósito, de acordo com a figura 4.10 (COLLIN, 1980).

$$\nabla \times \vec{H} = j\omega \epsilon \vec{E} + \sigma \vec{E} \quad (4.3)$$

onde \vec{H} é Vetor campo magnético, ω é a frequência angular, ϵ é a permissividade dielétrica do material, \vec{E} é o vetor campo elétrico, σ é a condutividade elétrica, ϵ' é a parte real da permissividade dielétrica, e, ϵ'' é a parte imaginária da permissividade dielétrica

A primeira parcela do lado direito da equação 4.3 corresponde à densidade de deslocamento, enquanto a segunda refere-se à densidade de corrente de condução. Além disso, $\vec{J} = \sigma \vec{E}$ é a densidade de corrente responsável pelas perdas ôhmicas no material.

Num outro ponto de vista, se expressa a equação de Maxwell na forma

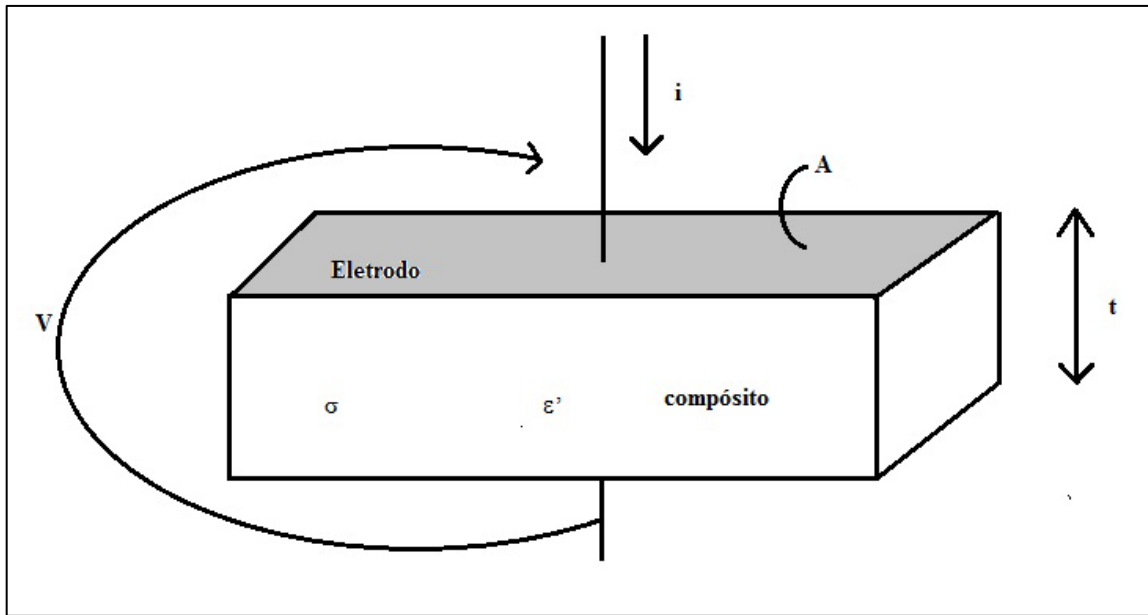
$$\nabla \times \vec{H} = j\omega \epsilon \vec{E} \quad (4.4)$$

porém, com a com a permissividade dielétrica ϵ escrita na forma complexa

$$\epsilon = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (4.5)$$

sendo ϵ' a parte real da permissividade e ϵ'' a parte imaginária da permissividade dielétrica.

Figura 4.10 - Modelo de transdutor piezoelétrico.



Fonte: O próprio autor.

Nesta situação, equação 4.4, tornou-se:

$$\begin{aligned}\nabla x \vec{H} &= j\omega(\epsilon' - j\epsilon'')\vec{E} \\ \nabla x \vec{H} &= j\omega\epsilon'\vec{E} + \omega\epsilon''\vec{E}\end{aligned}\quad (4.6)$$

Comparando-se a equação 4.3 com a equação 4.6, pode-se estabelecer a seguinte equivalência:

$$\sigma = \omega\epsilon'' \quad (4.7)$$

Evidenciando que a parte imaginária de ϵ é a responsável pelas perdas ôhmicas no material.

Para o caso da Figura 4.10, tem-se que $E = \frac{V}{t}$ e $J = \frac{i}{A}$, e assim, de $J = \sigma E$ (em módulo) deduz-se que:

$$\sigma = \frac{J}{E} = \frac{i}{AV} \quad (4.8)$$

E assim que a resistência R é dada pela relação bem conhecida:

$$R = \frac{V}{i} = \frac{t}{A\sigma} = \frac{t}{A\omega\epsilon''} \quad (4.9)$$

onde a equação 4.7 foi utilizada. Nestas relações, t é a espessura e A é a área do transdutor mostrado na figura 4.10.

Por outro lado, a capacitância é dada por $C = \frac{\partial q}{\partial V}$, sendo q a carga armazenada entre os eletrodos na Figura 4.10. A corrente de deslocamento, i_d , é igual a $i_d = \frac{\partial q}{\partial t}$, tal que, a carga q para o caso de excitação harmônica na frequência ω será:

$$q = \int \partial q = \int i_d \partial t = \frac{i_d}{j\omega} \quad (4.10)$$

O vetor de i_d pode ser obtido a partir da densidade de corrente de deslocamento dada na equação 4.6:

$$i_d = j\omega \epsilon' EA \quad (4.11)$$

tal que a equação 4.10 torna-se:

$$q = \epsilon' EA \quad (4.12)$$

Ainda no caso de sinais harmônicos:

$$C = \frac{\partial q / \partial t}{\partial V / \partial t} = \frac{j\omega q}{j\omega V} = \frac{q}{V} \quad (4.13)$$

E, portanto, da equação 4.12:

$$C = \frac{\epsilon' EA}{V} = \frac{\epsilon' AV/t}{V} \quad (4.14)$$

$$C = \frac{\epsilon' A}{t}$$

outra relação bastante conhecida.

Utilizando a equação da impedância elétrica, equação 4.15, para o compósito, calcula-se a capacitância do mesmo em relação à admitância, demonstrado abaixo e exposto na equação 4.16.

$$Z = R - j \frac{1}{\omega C} \quad (4.15)$$

$$Im\{Z\} = \frac{1}{\omega C} \rightarrow C = \frac{1}{\omega \cdot Im\{Z\}}$$

$$R\{Z\} = R$$

Para $R \ll \frac{1}{\omega C}$, como ocorre no compósito usado nesta tese:

$$Z \cong -j \frac{1}{\omega C} \rightarrow \frac{1}{Z} = Y = +j\omega C$$

$$Im\{Z\} = \frac{1}{\omega C} \cong \frac{1}{Im\{Y\}}$$

$$C \cong \frac{Im\{Y\}}{\omega}$$

$$C = I \left\{ \frac{Y}{2 \cdot \pi f} \right\} \quad (4.16)$$

onde Z é a impedância elétrica do compósito, $Im\{Z\}$ é a parte imaginária da impedância, $R\{Z\}$ é a parte real da impedância, Y é a admitância, e, $Im\{Y\}$ é a parte imaginária da admitância.

A constante dielétrica dada por $\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$ para $\varepsilon'' \ll \varepsilon'$ leva a $\varepsilon' \cong \varepsilon_r \varepsilon_0$. A partir da equação 4.14 e sabendo-se que $\varepsilon_r = k$ (constante dielétrica), calcula-se a constante dielétrica em relação à capacitância, equação 4.17.

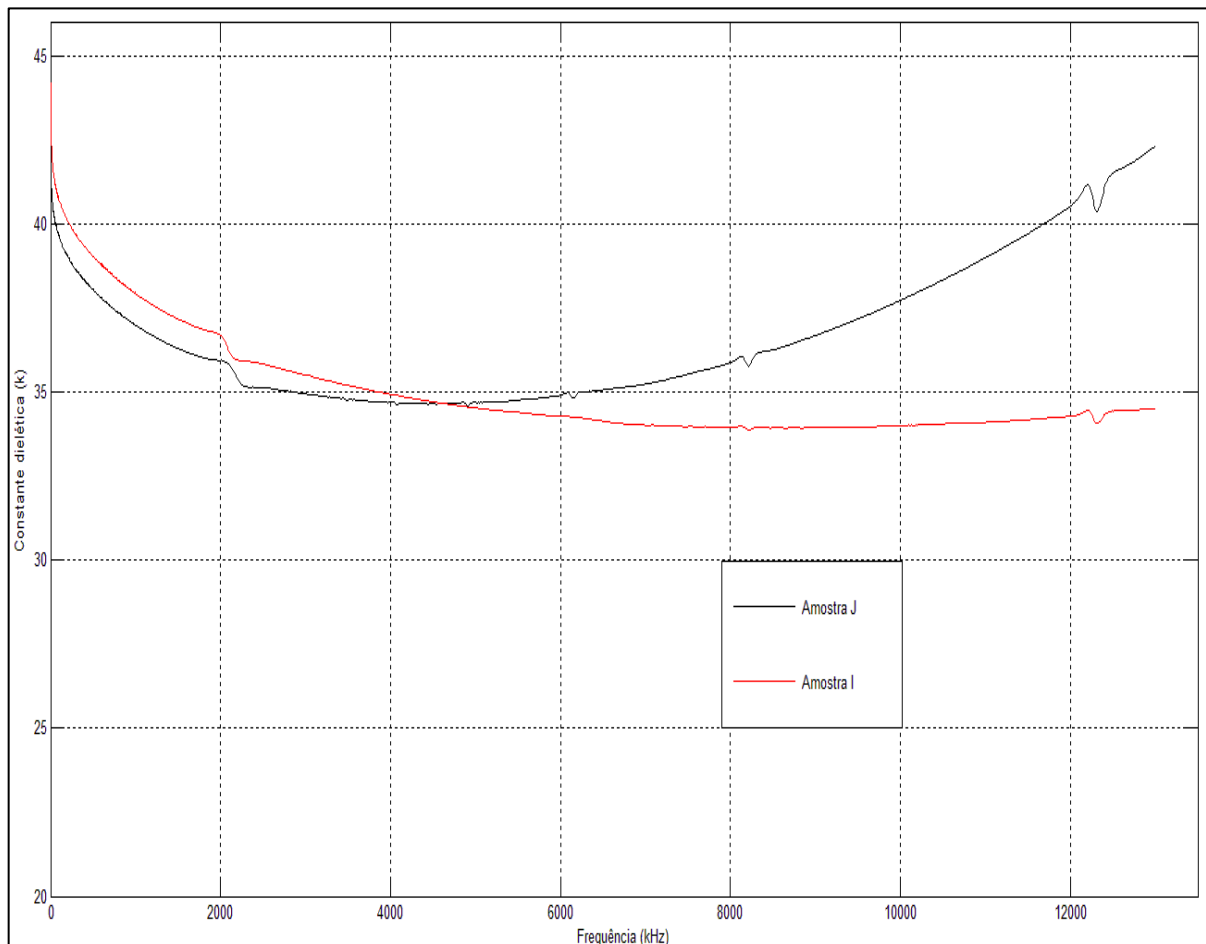
$$C = \frac{k \varepsilon_0 A}{t}$$

$$\varepsilon_r = \frac{C \cdot t}{\varepsilon_0 \cdot A} \quad (4.17)$$

Dessa forma, empregando-se os valores de admitância amostradas, aplica-se a relação da equação 4.17, com C calculado conforma a equação 4.16, para se obter ϵ_r .

Os gráficos das constantes dielétricas das amostras I e J estão ilustrados na Figura 4.11.

Figura 4.11 - Constantes dielétricas das amostras.



Fonte: O próprio autor.

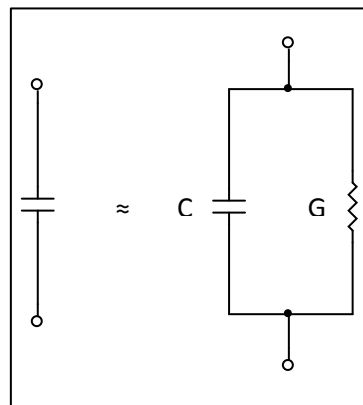
A perda dielétrica é definida como energia dissipada na forma de calor. Essa energia ocorre devido à aplicação de uma voltagem alternada em um capacitor com dielétrico. Assim a corrente que circula pelo circuito terá tanto componentes em fase com a tensão (chamada de reais) quanto componente fora de fase (denominadas imaginárias), ambas causadas pela perda resistiva ou absorção dielétrica (FERROELÉTRICO, 2012). Essa perda também muito conhecida como tangente de perda, $\text{tg } \delta$ é definida na equação 4.18.

$$\text{tg } \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (4.18)$$

O significado físico da perda dielétrica é a razão entre a energia dissipada e a energia armazenada em cada ciclo. A perda dielétrica depende da polarização e da condutividade dos materiais dielétricos variando com a temperatura, frequência e umidade (FERROELÉTRICO, 2012).

Na sequência será deduzida uma expressão para a determinação própria da $\text{tg } \delta$, utilizando o modelo de capacitor da figura 4.12, tal qual observado pelo analisador de impedâncias HP 4192A.

Figura 4.12 – Modelo do capacitor.



Fonte: O próprio autor.

Neste modelo tem-se que a admitância determinada pelo HP 4192A é:

$$Y = G + j\omega C \quad (4.19)$$

sendo G a condutância e $B = \omega C$ a susceptância do transdutor. Recorrendo-se a equação 4.9, obtém-se que:

$$G \frac{1}{R} = \frac{\omega A \varepsilon''}{t} \quad (4.20)$$

Calculando-se a razão entre as partes real e imaginária da equação 4.19, e usando-se as equações 4.14 e 4.20, vem:

$$\frac{G}{B} = \frac{\omega A \varepsilon''}{t} \frac{t}{\omega A \varepsilon'} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (4.21)$$

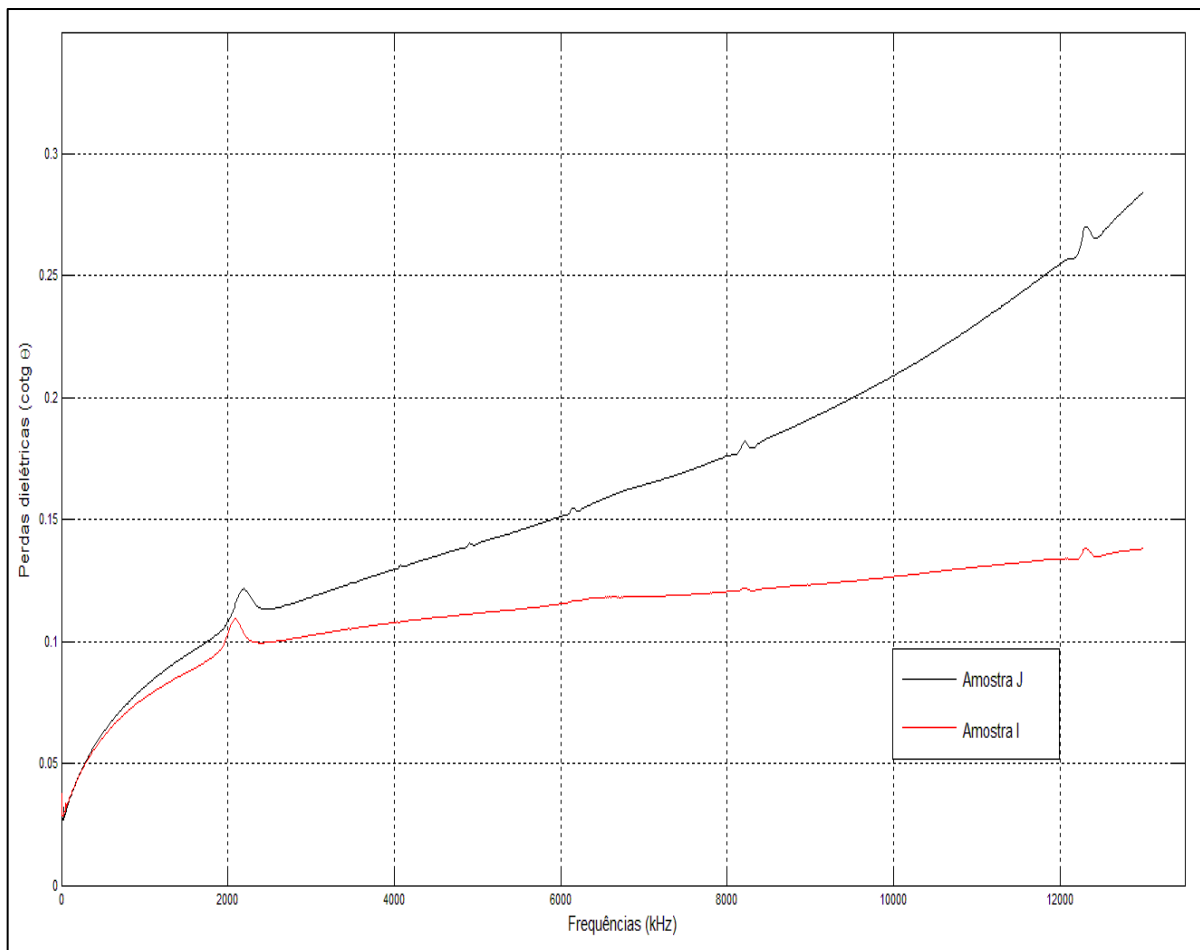
a qual corresponde exatamente a tangente de perdas. Por outro lado, se o ângulo entre $B = \omega C$ e G , no plano complexo, for igual a Θ , então:

$$\text{tg } \delta = \frac{G}{B} = \frac{|Y| \cos \theta}{|Y| \sin \theta} = \cot \theta \quad (4.22)$$

Ressalta-se que Θ trata-se justamente do ângulo de fase da admitância Y , e cuja resposta em frequência foi desenhado na Figura 4.8.

Os gráficos das perdas dielétricas das amostras I e J estão ilustrados na Figura 4.13.

Figura 4.13 - Perdas dielétricas das amostras.



Fonte: O próprio autor.

O comportamento das amostras I e J são similares, conforme mostrado nos gráficos apresentados. Observa-se que as perdas têm os mesmos comportamentos sendo que a amostra J, com maior área, tem um crescimento mais acentuado com a frequência que a amostra I. Essas perdas são bem pequenas, demonstrando que as amostras são excelentes.

Enfatizando-se, novamente, que somente as porções na região de baixa frequência dos gráficos nas figuras 4.11 e 4.13 podem trazer alguma informação sobre o comportamento da permissividade dielétrica e das perdas dielétricas do compósito. Para frequências acima da ressonância principal, em aproximadamente 2 MHz, as curvas divergem, tornando evidente a influência mecânica do transdutor sobre estes parâmetros.

De fato, como o único parâmetro das pastilhas (e não a proporção da mistura PZT/PVDF), os comportamentos de ϵ e $\text{tg } \delta$ das amostras I e J, não deveriam divergir a medida que a frequência aumenta.

Portanto, somente a porção inferior dos espectros mostrados nas figuras 4.11 e 4.13 devem ser considerados para fins de análise de ϵ e $\text{tg } \delta$. Sugere-se que em trabalhos futuro, estas medições sejam repetidas, porém, travando-se as amostras, impedindo-as de se deformarem.

CAPÍTULO 5

5 CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO PZT/PVDF COMO DETECTOR DE EMISSÃO ACÚSTICA

Neste capítulo, descreve-se os experimentos realizados para efetuar a caracterização qualitativa do compósito PZT/PVDF como detector de emissão acústica.

5.1 INTRODUÇÃO

Sakamoto et al. (2001), fabricaram um compósito piezoelétrico com titanato de zirconato de chumbo (PZT) e vegetais a base de poliuretano (PU), e dopagem com um material de enchimento condutor, o grafite. Com este compósito (PZT/C/PU) com percentagem em volume de 49/1/50, respectivamente, avaliou-se a capacidade de detectar ambos os modos extensionais e flexionais de emissões acústicas simuladas a uma distância de até 8,0 m da fonte, indicando assim que ele pode ser utilizado na detecção de danos em estruturas.

Sakamoto et al. (2005), fabricaram um filme de um compósito PTCA/PEEK, com volumes de 60/40% que também foi testado como detector de emissão acústica. Resultados preliminares indicam que o compósito mencionado pode ser utilizado no monitoramento de estruturas.

Gutnik, Y. et al. (2012), utilizaram piezoeletretos, desenvolvidos pelo grupo do professor Ruy Altafim, que são filmes poliméricos porosos que apresentam piezeletricidade. Devido às cargas elétricas aprisionadas nas superfícies internas dos poros, os piezoeletretos possuem coeficientes piezelétricos d_{33} elevados. Isso somado à flexibilidade dos polímeros torna os piezoeletretos excelentes transdutores acústicos. Testes de reprodutibilidade da resposta do transdutor piezelétrico foram comparados com os obtidos com um microfone padrão. Após uma análise estatística de ambas as respostas, constatou-se que o transdutor piezelétrico proposto possui características promissoras para este tipo de aplicação.

Chen et al. (2012), construíram transdutores de emissão acústica baseados em nanofibras de PZT inseridos em polímeros. As nanofibras de PZT, com diâmetros variando de 60 nm a 85 nm, foram polarizadas e alinhadas através de eletrodos interdigitais. Este novo

transdutor também pode ser utilizado no monitoramento de estruturas. Devido a sua alta sensibilidade, tamanho diminuto, baixo peso, grande flexibilidade e baixo custo, este transdutor poderá ter numerosas aplicações.

Para se avaliar um detector de emissão acústica é importante determinar a sua reprodutibilidade. A sensibilidade é um parâmetro do detector que é muito suscetível a variações. Dois detectores nominalmente idênticos podem apresentar diferenças acentuadas em suas sensibilidades. As variações podem ser decorrentes de danos em sua estrutura durante sua confecção, uso e envelhecimento.

A verificação da reprodutibilidade é normalmente feita para um sinal de excitação acústica padrão, utilizando protocolos de medição bem definidos, como o ASTM E976-10, elaborado pela American Society for Testing and Materials (ASTM). É muito importante que as características do detector sejam sempre determinadas com cabo de conexão de mesma impedância, bem como com o mesmo pré-amplificador ou com um com as mesmas características.

5.2 METODOLOGIA

O experimento para a caracterização da reprodutibilidade do compósito PZT/PVDF, como detector de emissão acústica, foi realizado no Laboratório Didático de Alta Tensão do Departamento de Engenharia Elétrica da Escola de Engenharia de São Carlos, da USP, com a colaboração do grupo de pesquisa liderado pelo Prof. Dr. Ruy Alberto Corrêa Altafim.

A verificação de reprodutibilidade para uma excitação acústica padrão foi feita para duas amostras do compósito, designadas por S e U, cujas características são apresentadas na Tabela 5.1. As medidas foram realizadas com base no protocolo ASTM E976-10, no qual estão determinados os procedimentos para testes de detectores de emissão acústica.

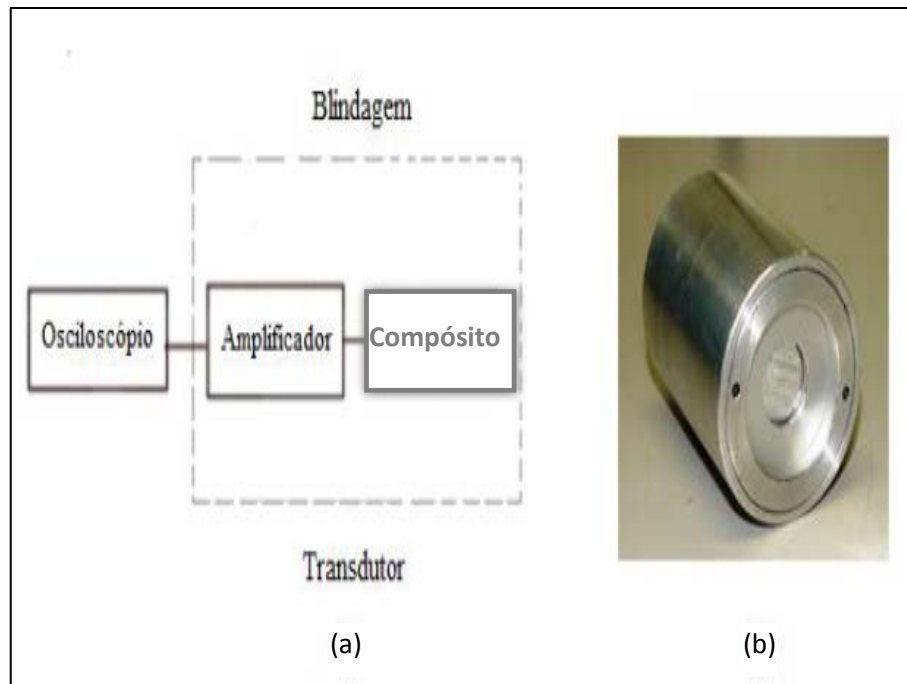
Tabela 5.1 - Características das amostras dos compósitos S e U.

Compósitos	S	U
Vol. (%) PVDF/PZT	50/50	50/30
m (g) PVDF/PZT	1,26/5,38	1,26/5,38
Temperatura (°C)	190	190
Carga (Ton)	5	5
Diâmetro (D) (mm)	25	25
Espessura (t) (mm) – Média	0,5	0,5
Campo elétrico (MV/m)	10	10
Metalização	Alumínio	Alumínio

Fonte: O próprio autor.

Na Figura 5.1 é apresentado o diagrama de blocos do transdutor acústico utilizado para captar as ondas acústicas produzidas por um sinal acústico padrão. A foto do transdutor acústico, implementado pelo grupo liderado pelo Prof. Dr. Altafim, é mostrada na Figura 5.1 (b).

Figura 5.1 - (a) Diagrama esquemático do transdutor acústico. (b) Foto do transdutor acústico.



Fonte: GUTNIK (2012).

As amostras foram colocadas nesse transdutor e conectados a um amplificador de alta impedância de entrada com ganho de 16 (vide Figura 5.2). Esse transdutor possui um invólucro metálico protetor que também se presta para a blindagem elétrica de todo o circuito eletrônico envolvido. A saída do amplificador está ligada a um osciloscópio que registra e armazena as formas de ondas captadas em um *pendrive*.

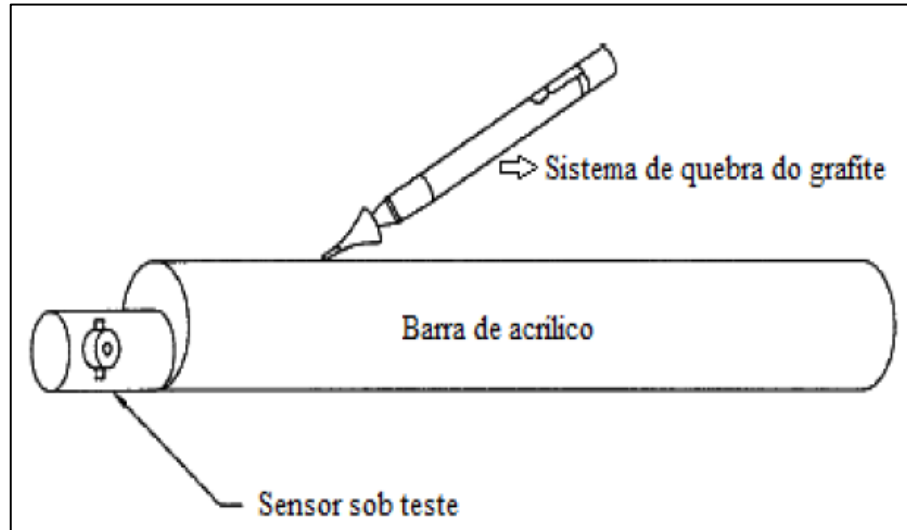
Figura 5.2 - Colocação do compósito no transdutor.



Fonte: O próprio autor.

O método descrito na designação ASTM E967-10 consiste na quebra de um grafite tipo 2H, com 3 mm de comprimento, posicionado a 10 cm do transdutor, ilustrado na Figura 5.3.

Figura 5.3 - Sistema de produção e captação do sinal gerado pela quebra do grafite.



Fonte: GUTNIK (2012).

As quebras dos grafites produzem sinais acústicos similares, pois a quebra sempre se realiza com a mesma angulação em relação à base acrílica (Figura 5.4).

Figura 5.4 - Foto da realização do teste de reprodutibilidade.



Fonte: O próprio autor.

Ao se propagar pela barra acrílica, o som da quebra do grafite promove um estímulo mecânico para o transdutor que, então, o converte em um sinal elétrico, amostrado a uma taxa de 100 kSa/s. Para garantir a reprodutibilidade do ensaio, foram realizadas 25 quebras de grafite para cada amostra do compósito.

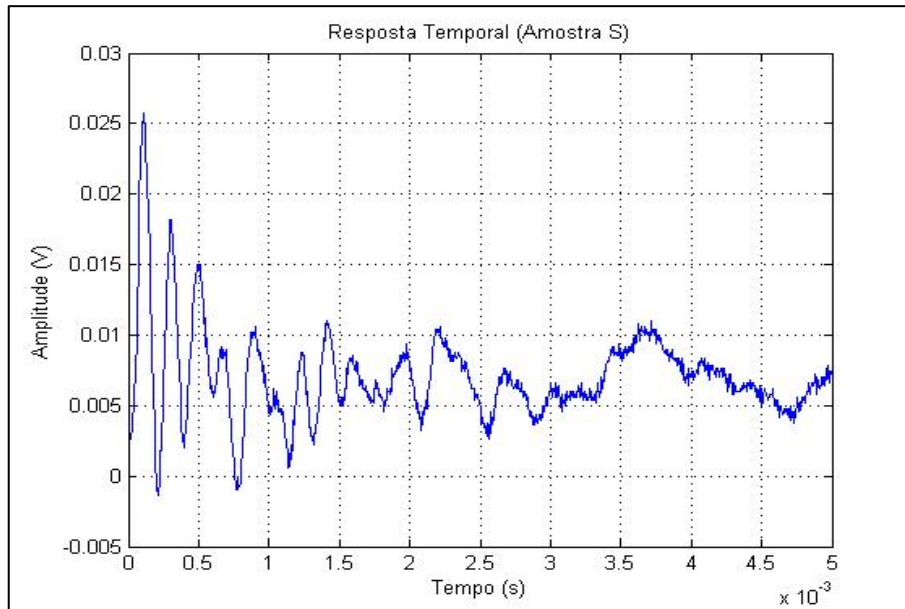
5.3 RESULTADOS

As amostras S e U foram analisadas individualmente. A faixa de frequência analisada foi de 0 a 20 kHz por esta ser a faixa de resposta do decibelímetro, que foi utilizado como instrumento de referência.

5.3.1 Amostra S

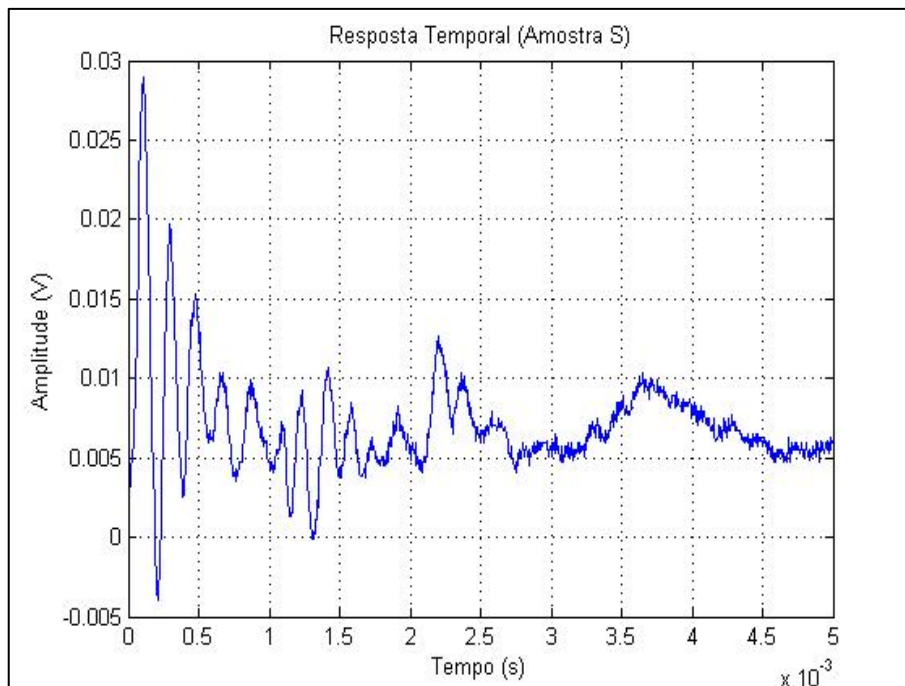
Embora tenham sido realizadas 25 medições para esta amostra, são apresentados os gráficos de apenas 4, nas Figuras 5.5 à 5.8

Figura 5.5 - Medida 01 da amostra S.



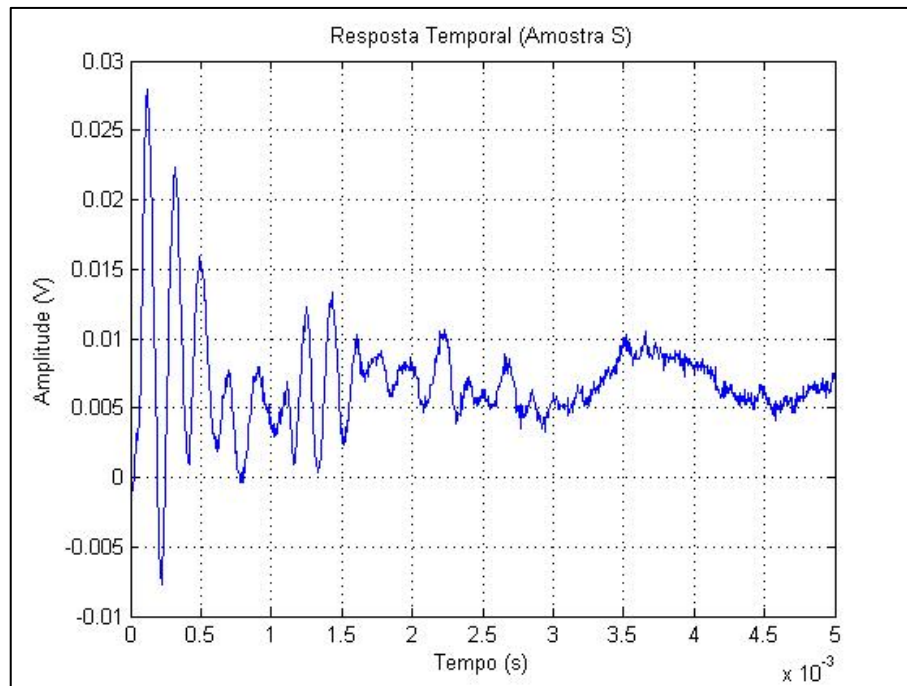
Fonte: O próprio autor.

Figura 5.6 - Medida 02 da amostra S.



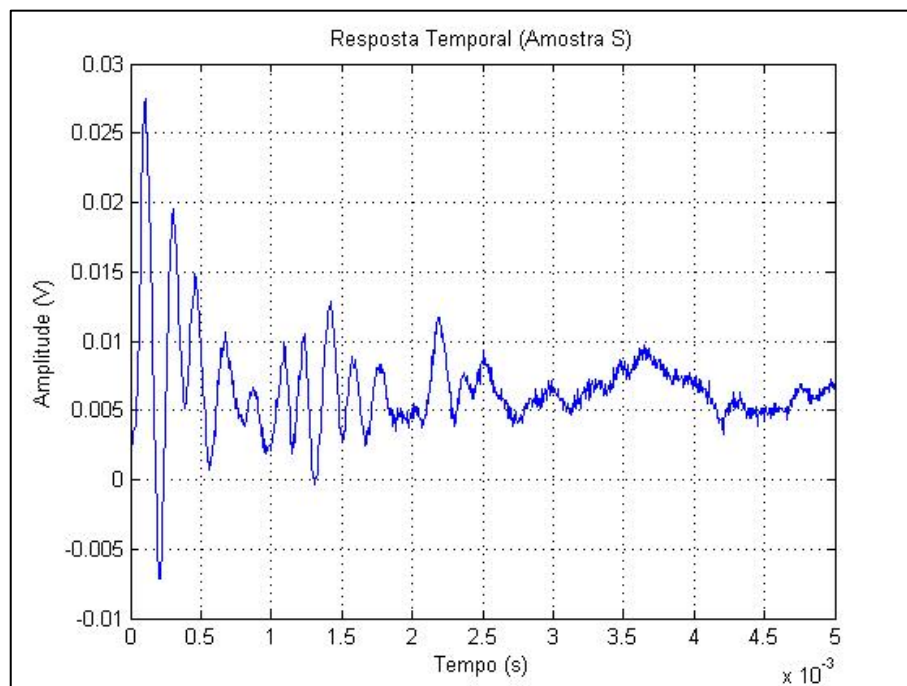
Fonte: O próprio autor.

Figura 5.7 - Medida 03 da amostra S.



Fonte: O próprio autor.

Figura 5.8 - Medida 04 da amostra S.



Fonte: O próprio autor.

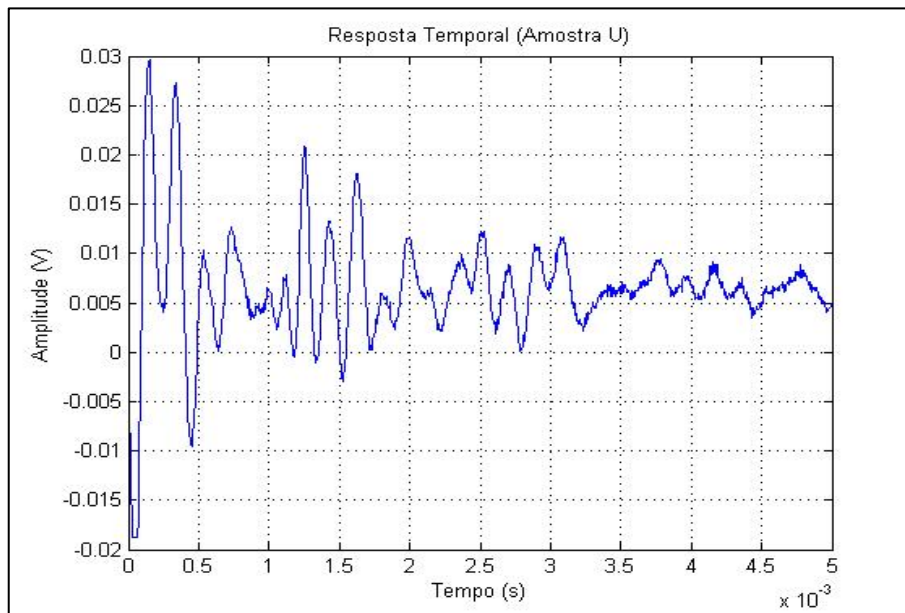
A amostra S apresenta sinais com amplitudes positivas bem definidas e pouco ruído durante a recepção do sinal pelo transdutor.

5.3.2 Amostra U

Embora tenham sido realizadas 25 medições para esta amostra, são apresentados os gráficos de apenas 4, nas Figuras 5.9 à 5.12.

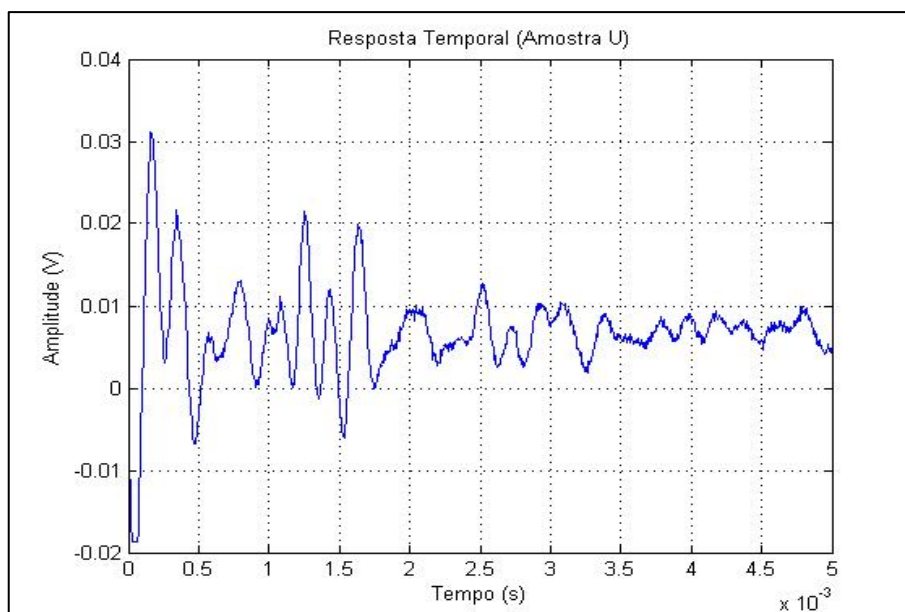
As 4 medições realizadas estão ilustradas nas Figuras 5. 9 à 5.12.

Figura 5.9 - Medida 01 da amostra U.



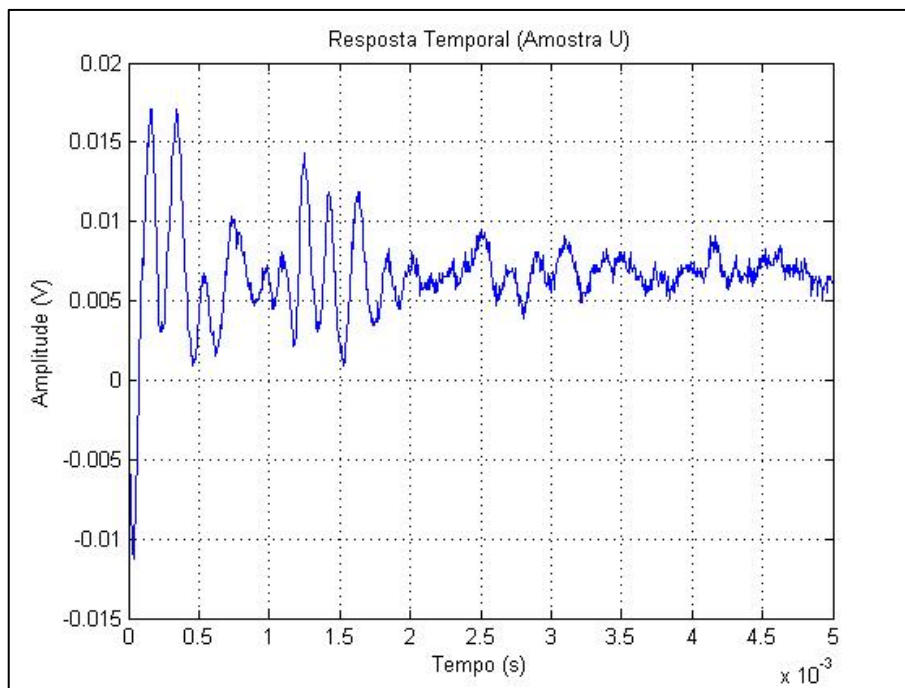
Fonte: O próprio autor.

Figura 5.10 - Medida 02 da amostra U.



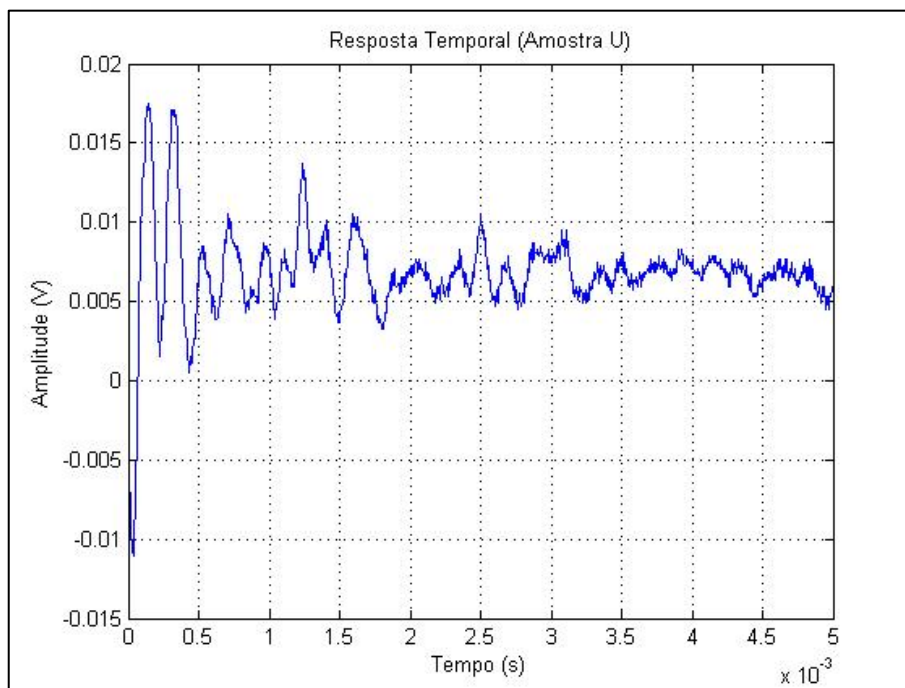
Fonte: O próprio autor.

Figura 5.11 - Medida 03 da amostra U.



Fonte: O próprio autor.

Figura 5.12 - Medida 04 da amostra U.



Fonte: O próprio autor.

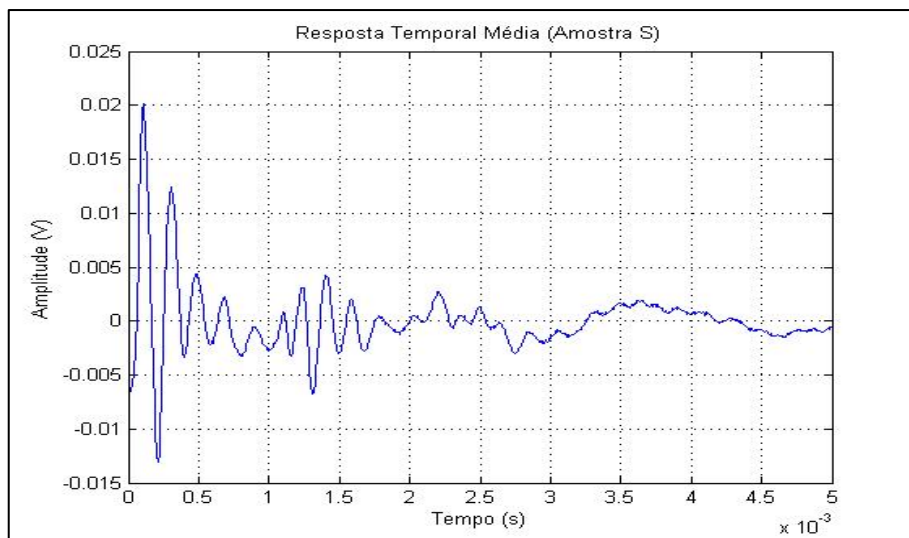
A amostra U apresenta sinais com amplitudes positivas bem definidas, pouco ruído e superiores as da amostra S.

As respostas obtidas nas 25 medições realizadas em cada amostra são muito similares, evidenciando uma reprodutibilidade acústica satisfatória.

5.3.3 Resposta Temporal Média

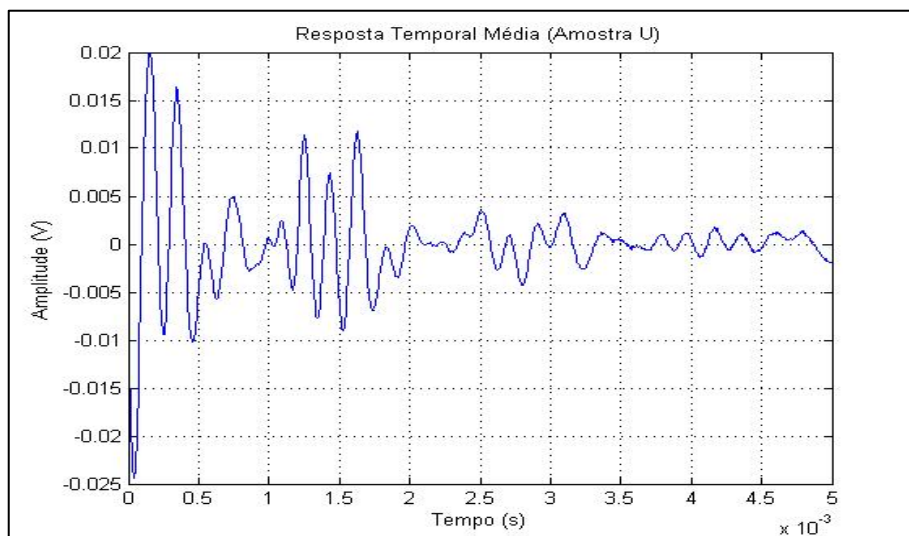
Os sinais de cada amostra são similares. O valor médio de resposta temporal de cada amostra foi calculado, eliminando assim os níveis CC e ruídos indesejáveis. Por conseguinte, é possível averiguar o amortecimento do sinal com exatidão. As respostas temporais média da amostra S e U estão ilustradas, respectivamente, nas Figuras 5.13 e 5.14.

Figura 5.13 - Resposta temporal média da amostra S.



Fonte: O próprio autor.

Figura 5.14 - Resposta temporal média da amostra U.

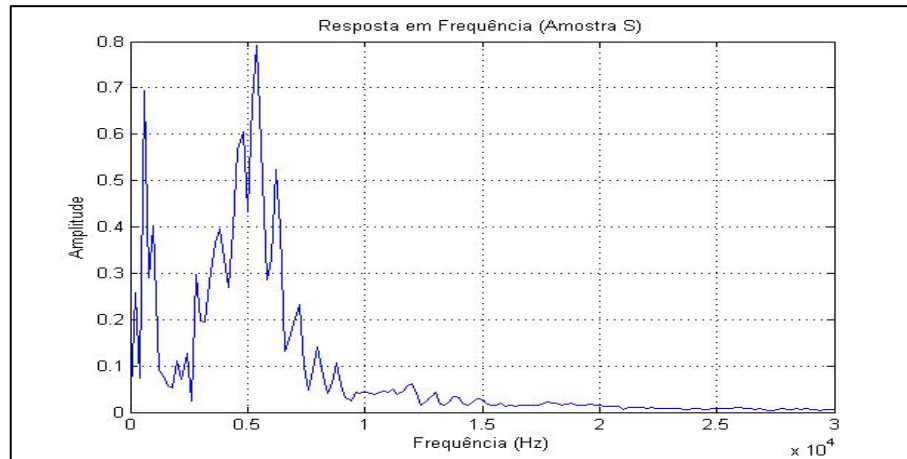


Fonte: O próprio autor.

5.3.4 Resposta em Frequência

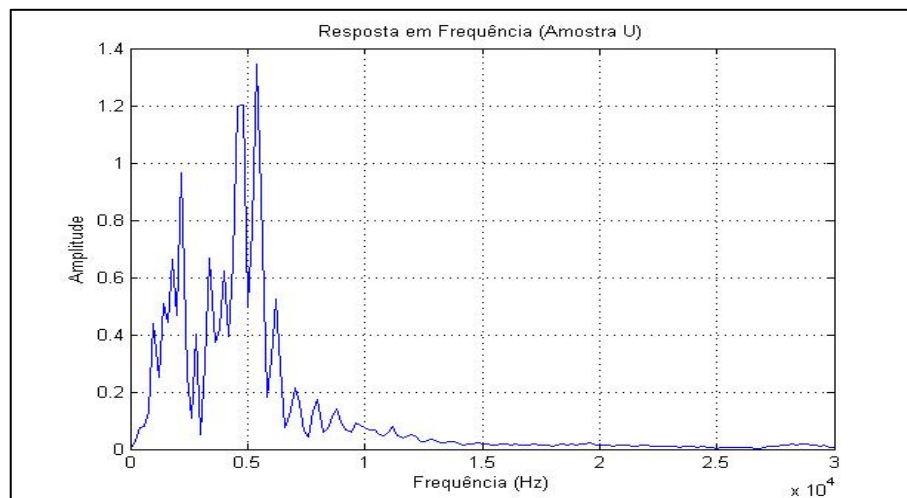
As respostas das duas amostras no domínio da frequência, obtidas utilizando a Transformada Rápida de Fourier (FFT), são apresentadas nas Figuras 5.15 e 5.16.

Figura 5.15 - Resposta em frequência da amostra S.



Fonte: O próprio autor.

Figura 5.16 - Resposta em frequência da amostra U.



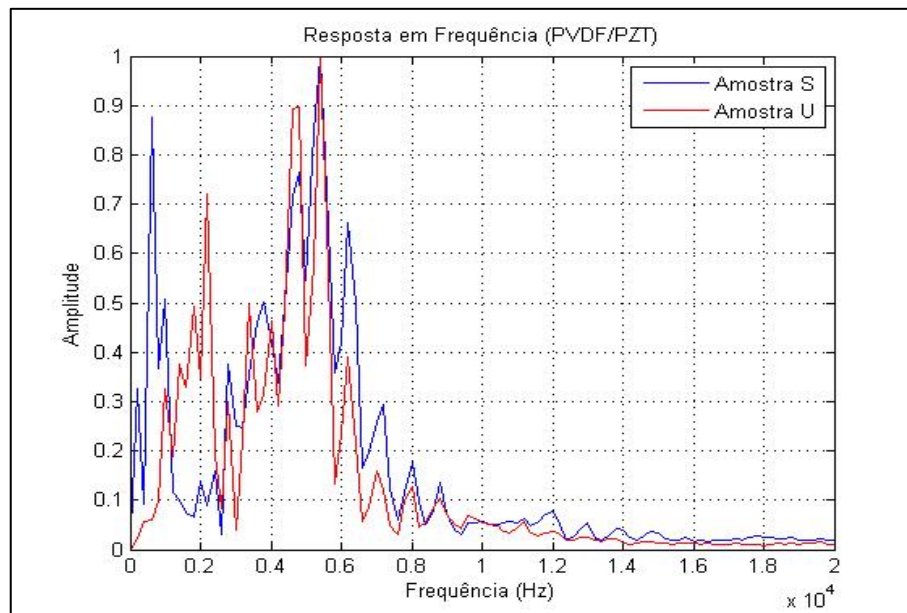
Fonte: O próprio autor.

Observa-se que as respostas máximas de ambas as amostras ocorrem em torno de 5 kHz. Nesta frequência, o sinal produzido pela amostra U é 1,7 vezes maior que o produzido pela amostra S. Esta discrepância ocorre devido principalmente ao fato de que é muito difícil montar as amostras no transdutor exatamente da mesma maneira. Elas ficaram submetidas a magnitudes de forças diferentes no transdutor.

5.3.5 Resposta na Frequência Normalizada

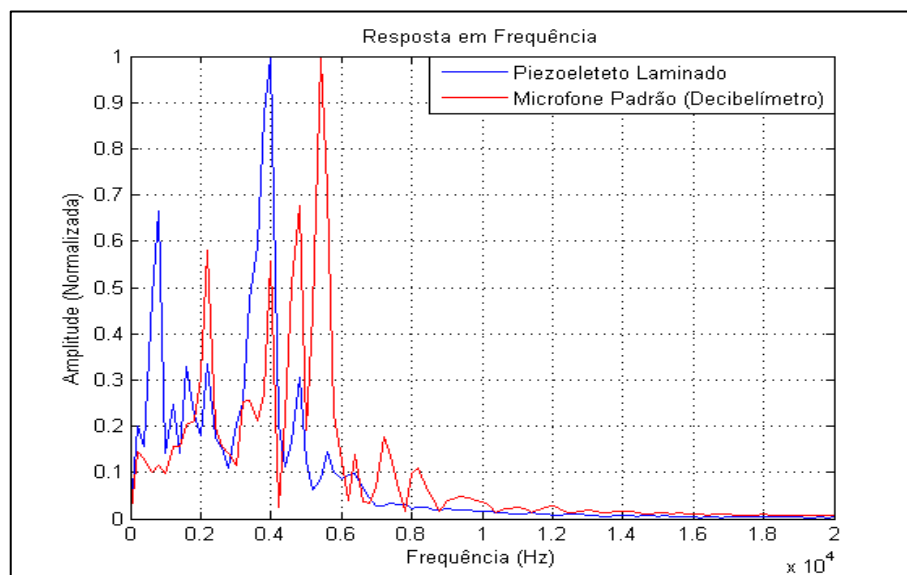
Normalizando os gráficos, pelo maior valor de amplitude, no domínio da frequência e utilizando o mesmo teste realizado pela equipe do Prof. Altafim, foram comparados os resultados obtidos dos compósitos, com os obtidos com um piezoelitreto e com um decibelímetro da marca Minipa (modelo MSL – 230) (GUTNIK, 2012), ilustrados nas Figuras 5.17 e 5.18.

Figura 5.17 - Resposta em frequência normalizada das amostras S e U.



Fonte: O próprio autor.

Figura 5.18 - Resposta em frequência normalizada do piezoelitreto e do microfone.



Fonte: GUTNIK (2012).

Nas respostas em frequência normalizadas, ilustradas nas Figuras 5.17, observa-se que as amostras S e U produzem sinais com maiores amplitudes na faixa de frequência entre 4 a 6 kHz e as curvas obtidas apresentam o mesmo comportamento com a frequência.

Observando-se as Figuras 5.17 e 5.18, constata-se que as respostas em frequência das amostras dos compósitos são muito semelhantes às do decibelímetro.

CAPÍTULO 6

6 COLETA DE ENERGIA COM O COMPÓSITO PZT/PVDF

Neste capítulo, descreve-se o processo de coleta de energia com o compósito PZT/PVDF. Foram implementados dispositivos mecânicos que possibilitaram simular a passagem de pessoas ou veículos sobre amostras do compósito.

6.1 INTRODUÇÃO

O campo de exploração de energia teve um crescimento significativo ao longo dos últimos anos devido à necessidade de se dispor de equipamentos eletrônicos portáteis e sem fio.

Atualmente dispositivos portáteis e sem fio são concebidos geralmente com baterias eletroquímicas como fonte de energia. O uso de baterias pode ser problemático devido à sua duração limitada, necessitando de substituição periódica.

Dispositivos de coleta de energia são projetados para capturar a energia do ambiente e convertê-la em energia elétrica utilizável. Quando se faz coleta de energia (*energy harvesting*) deve-se desenvolver dispositivos que se “auto-alimentem” e que não necessitam fontes de alimentação substituíveis.

Gonzalez et al. (2001), discutiram aplicações portáteis e os requisitos de energia para alguns dispositivos eletrônicos. Dispositivos de comunicação tais como Bluetooth e GSM são de baixa potência (12-18 mW). Fontes de energia mecânica no corpo humano foram descritos. Coletas de energia a partir do movimento de respiração e da pressão arterial são possíveis, mas muito difíceis de serem realizadas na prática. A expansão da caixa torácica durante a expiração pode ser usada no futuro para a colher energia. Compósitos com PZT ligados a um anel que se encaixa ao redor da caixa torácica durante a pressão de expiração produziria uma tensão. O total de potência elétrica disponível a partir da expiração é de 0.4 W. Movimentos dos braços e dos dedos são esporádicos e não são viáveis para fornecer energia contínua. Caminhar parece ser uma boa escolha, podendo fornecer 67 W de energia mecânica total gerada, com uma faixa de 5 a 8,4 W de potência elétrica disponível.

Elvin et al. (2001), utilizaram uma viga com um compósito piezocerâmico anexado, que foi modelada utilizando o método de Rayleigh-Ritz. Uma meia ponte com diodos foi

ligada a um capacitor de carga, com um resistor em paralelo. O capacitor foi carregado e produziu tensão de 1.1 V. Um ciclo de carga/descarga do capacitor levou aproximadamente um segundo. Um transmissor de RF pode ser alimentado pela energia armazenada neste capacitor.

Kasyap et al. (2002), produziram vibrações em uma viga cantilever, com um fragmento de PZT nela colado, com o intuito de produzir energia elétrica. Os autores colheram essa energia vibracional e armazenaram-na usando um conversor *flyback*. Trabalhando com o elemento piezoelétrico em sua ressonância, conseguiu-se uma eficiência de 20%.

Ottman et al (2002), tentaram otimizar a transmissão de energia de um transdutor piezoelétrico para uma bateria. Um retificador foi conectado ao material piezoelétrico. Um conversor DC-DC foi colocado entre a saída do retificador e a bateria. Para alcançar a máxima corrente da bateria, o *duty cycle* foi progressivamente aumentado ou diminuído através de um controlador adaptativo.

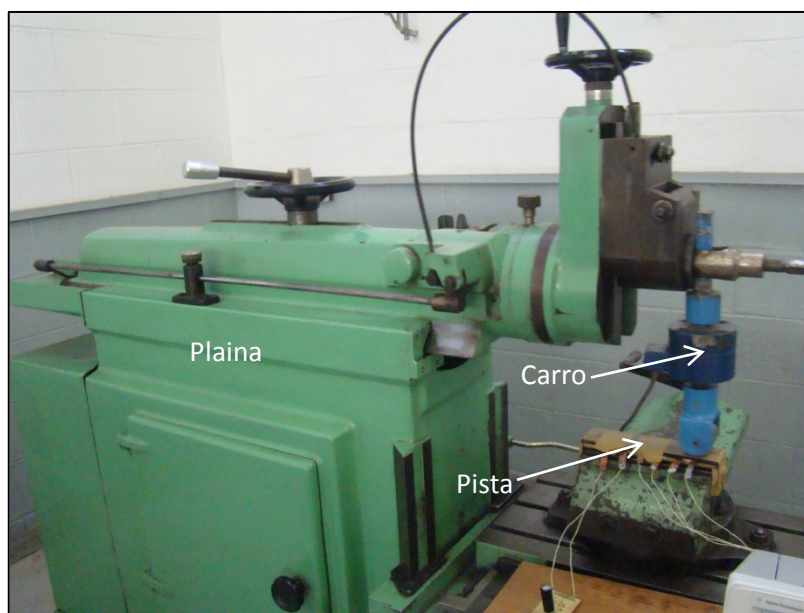
Uma pesquisa recente foi a coleta de energia feita em Israel, na qual se utilizou um material plástico viscoelástico. Placas coletoras de energia foram colocadas ao longo de uma pista de 1 km e foi possível gerar energia suficiente para abastecer 2.500 casas. A capacidade de produção de energia por pista é de cerca de 200 quilowatts hora por quilômetro, sendo necessários a passagem de aproximadamente 600 veículos pesados, tipo caminhonete. O peso é decisivo para a quantidade de energia a ser gerada, sendo a estrada absolutamente normal, não acarretando consumo extra de combustível ou desgaste algum ao veículo (PORTAL ECOD, 2009).

6.2 METODOLOGIA

Os experimentos de coleta de energia pelo compósito PZT/PVDF foram realizados na Oficina 1, do Departamento de Engenharia Mecânica da UNESP, Campus de Ilha Solteira.

Foi montado um aparato mecânico (Figura 6.1) que possibilitou simular a passagem de pessoas ou veículos sobre uma pista instrumentada com amostras do compósito.

Figura 6.1 - Aparato mecânico.



Fonte: O próprio autor.

O aparato mecânico é constituído por uma plaina, um carro e uma pista.

O carro é o dispositivo que aplica força sobre a pista. Ele é composto por três partes. A primeira é o engate superior que acopla o carro à plaina. No centro do carro foi colocada uma célula de carga Transdutec, modelo TUF-5000, com capacidade para suportar até 5 toneladas. A terceira parte é uma haste com uma roda de aço que rola sobre a parte superior da pista. A plaina aciona o carro que se desloca em um trecho determinado da pista, podendo se movimentar com 6 diferentes velocidades.

A pista possui extensão de 218 mm, sendo constituída por duas partes. A inferior de aço foi fixada a um suporte. A superior é de alumínio. As amostras do compósito foram colocadas entre estas partes (Figura 6.2)

As amostras foram preparadas para não sofrerem danos com os impactos produzidos pelo carro. Foram colocadas entre duas folhas de cobre bem finas que serviram para fazer contatos elétricos. Esse conjunto foi colocado entre duas chapas de alumínio com diâmetro de 50 mm e espessura de 2 mm, para proteção das amostras do compósito.

Foram feitas medições utilizando a amostra A e medições com a amostra A conectada eletricamente em paralelo com a amostra B.

Figura 6.2 - Foto da pista de testes.



Fonte: O próprio autor.

Na Tabela 6.1, descreve-se as características das amostras do compósito PZT/PVDF que foram utilizadas nos experimentos.

Tabela 6.1 - Características das amostras A e B após a polarização.

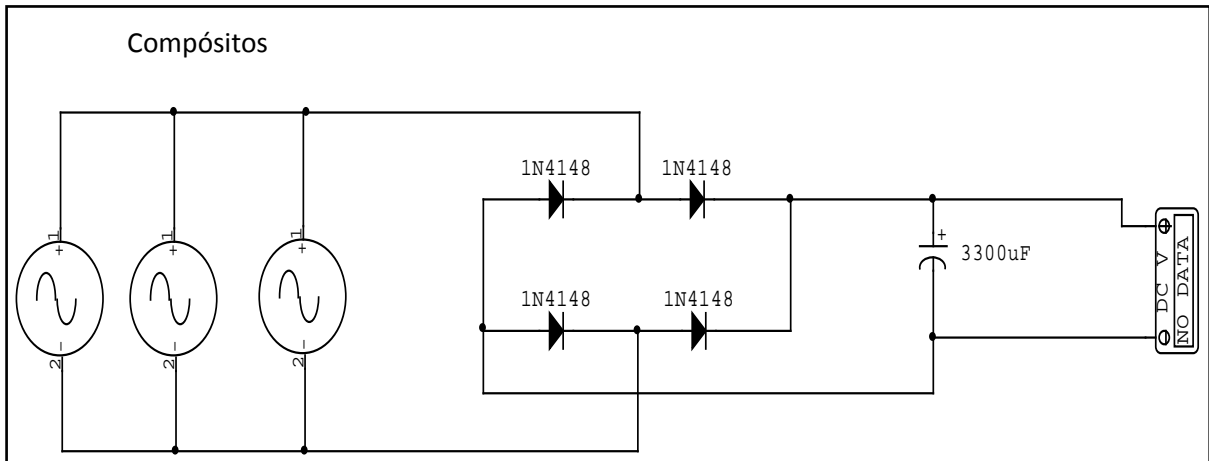
Vol. (%) PZT/PVDF	50/50
m (g) PZT/PVDF	1,26/5,38
Temperatura (°C)	190
Carga (Ton)	5
Diâmetro (D) (mm)	50
Espessura (t) (mm) – Média	0,5
Campo elétrico (MV/m)	10
Metalização	Alumínio

Fonte: O próprio autor.

As forças aplicadas nas amostras foram mensuradas utilizando-se a célula de carga e um medidor de deformação Transdutech, modelo TMDE.

Na Figura 6.3, mostra-se o esquema do circuito eletrônico constituído por amostras do compósito, um circuito retificador e um capacitor de 3300 μF .

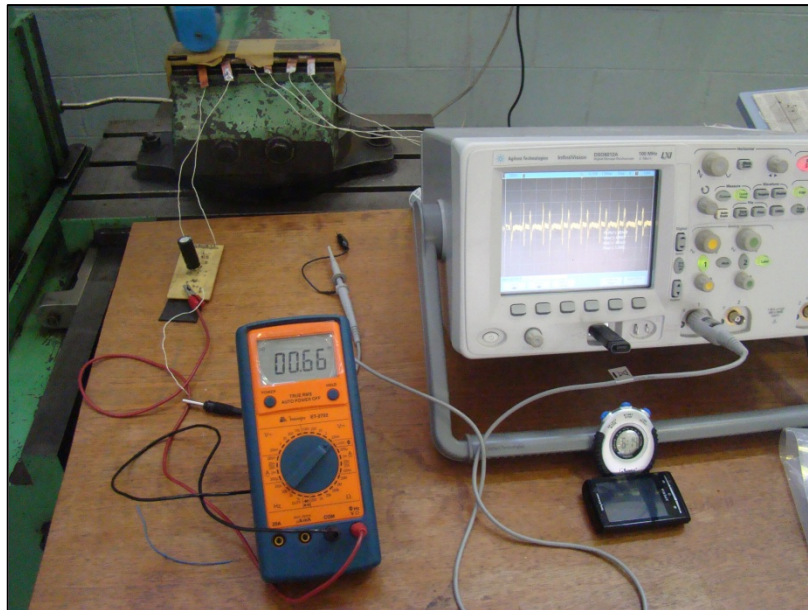
Figura 6.3 - Compósito conectado ao circuito retificador.



Fonte: O próprio autor.

Os sinais elétricos gerados pelo compósito foram medidos com um osciloscópio digital Agilent, modelo DSO6012A, e a tensão no capacitor foi medida com um multímetro Minipa, modelo ET-2702, conforme ilustrado na Figura 6.4.

Figura 6.4 - Sistema de coleta de energia e análise de sinais.



Fonte: O próprio autor.

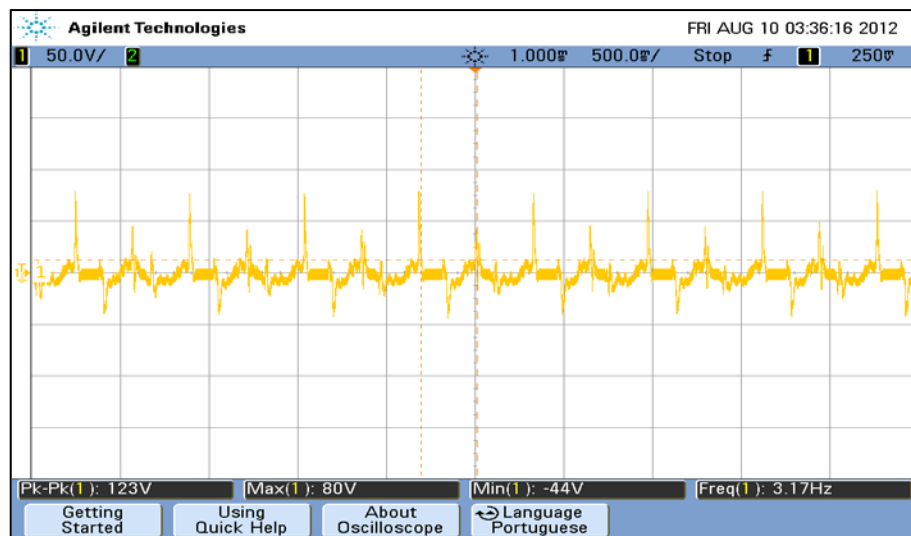
Uma força de 2000 N, com frequência de aproximadamente 3 Hz, foi aplicada sobre as amostras. A tensão elétrica no capacitor foi medida a cada minuto, durante 10 minutos.

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 6.5, são mostrados os sinais gerados pela amostra A do compósito, medidos pelo osciloscópio. Nesta medição a amostra não está conectada ao circuito retificador. O valor de pico máximo foi de 80 V e o valor pico a pico, de 123 V.

Os picos maiores são decorrentes da aplicação de força quando o carro se desloca no sentido da plaina para a extremidade direita da pista (quando a plaina aplica maior força) e os menores quando o carro se desloca no sentido oposto. Observa-se excelente repetibilidade dos sinais quando o carro se movimenta em ambos os sentidos.

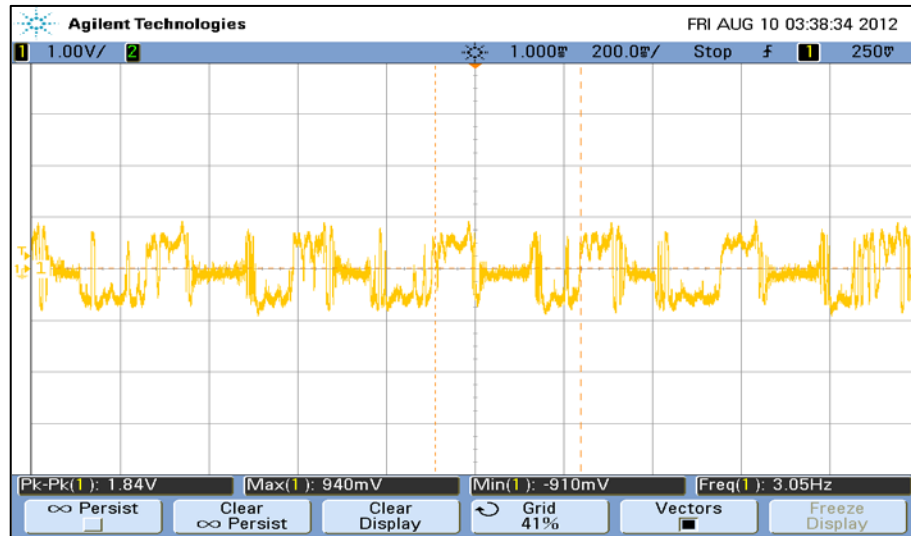
Figura 6.5 - Sinal medido diretamente no compósito.



Fonte: O próprio autor.

Na Figura 6.6, mostra-se os sinais de tensão na mesma amostra, com esta ligada ao circuito retificador.

Figura 6.6 - Sinal do compósito com este ligado ao retificador.

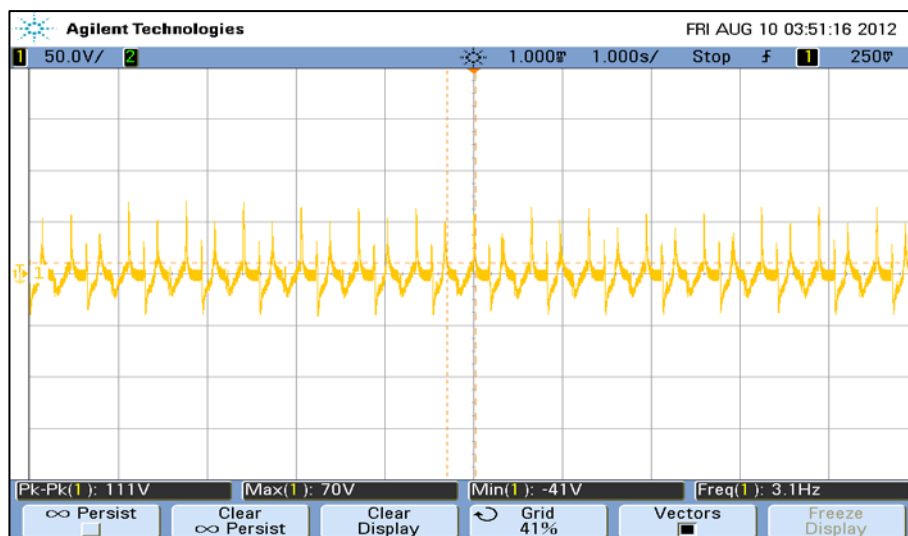


Fonte: O próprio autor.

O valor de pico do sinal caiu para 0,94 V e o valor pico a pico para 1,84 V, devido à impedância do retificador. Os detalhes do sinal são melhor observados, porque a escala de tempo do osciloscópio é de 200 ms.

Três amostras foram colocadas na pista, conforme mostrado na Figura 6.2. Duas delas (A e B) foram ligadas eletricamente em paralelo. Os resultados obtidos são mostrados nas Figuras 6.7 (somente as amostras conectadas ao osciloscópio) e na Figura 6.8 (as amostras foram ligadas ao retificador).

Figura 6.7 - Sinal das amostras A e B em paralelo.

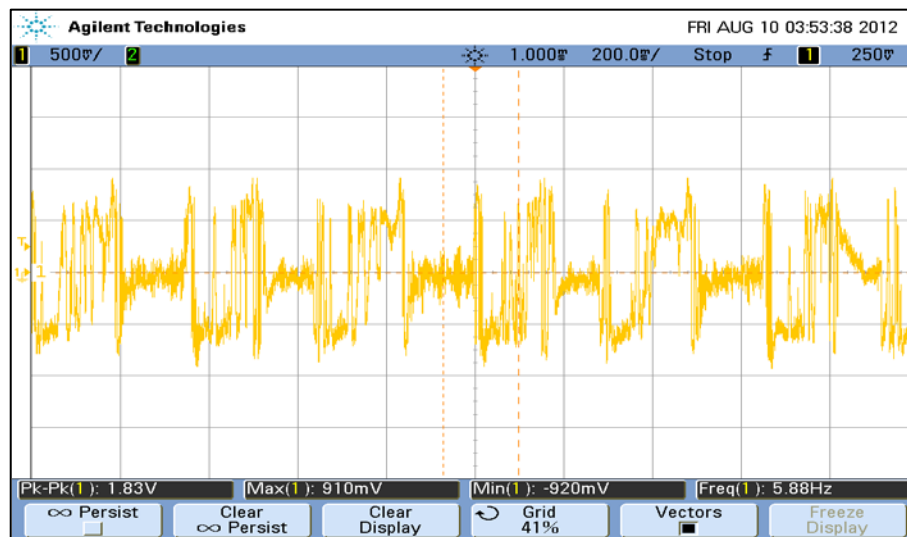


Fonte: O próprio autor.

O valor de pico do sinal é de 70 V e o de pico a pico é de 110 V, quando A e B foram ligadas em paralelo.

A extremidade da pista superior, próxima ao local onde foi colocada a amostra B, está engastada na pista inferior. Em consequência, a força aplicada na amostra B é menor que a aplicada na amostra A e a amplitude do sinal produzido pela amostra B é um pouco menor que o da amostra A. Como as amostras A e B estão em paralelo, o sinal resultante é inferior ao produzido pela amostra A.

Figura 6.8 - Sinal de duas amostras em paralelo e conectadas ao retificador.

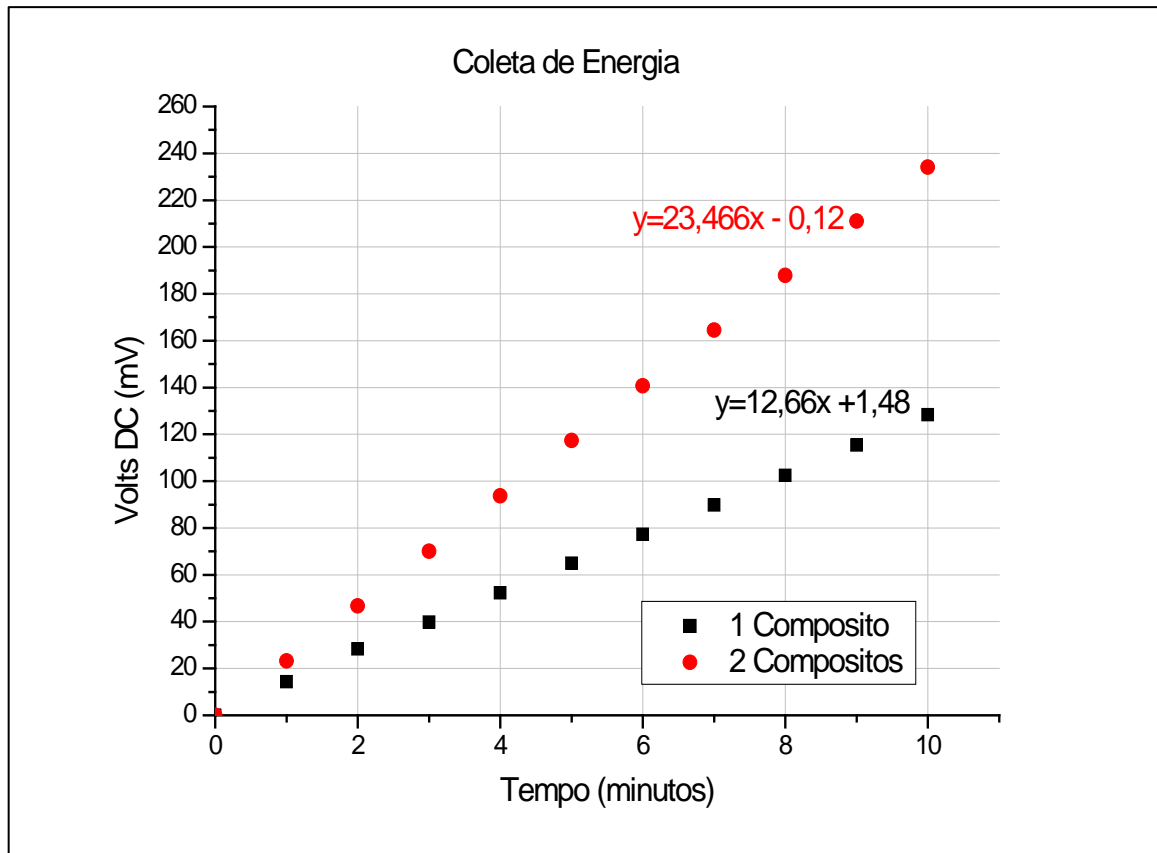


Fonte: O próprio autor.

O valor de pico caiu para 0,91 V e o de pico a pico para 1,83 V, quando as duas amostras foram conectados ao retificador.

Conforme mencionado na Metodologia, uma força de 2000 N e frequência de aproximadamente 3 Hz foi aplicada sobre as amostras do compósito. A tensão elétrica no capacitor foi medida a cada minuto, durante 10 minutos. Os resultados são apresentados na Figura 6.9.

Figura 6.9 - Carregamento do capacitor .



Fonte: O próprio autor.

Quando foram utilizadas 2 amostras do compósito, após 10 minutos, a tensão do capacitor atingiu 238 mV, quase o dobro do valor da tensão do capacitor (127 mV) quando se utilizou apenas 1 amostra. O valor não é exatamente o dobro, em virtude das forças aplicadas não serem idênticas em cada compósito, conforme mencionado acima.

Conectando-se um resistor de 100 k Ω em paralelo com a amostra A do compósito, mediu-se uma tensão de pico de 23,8 V, com valor RMS de 3,98 V (valores medidos com o osciloscópio). A corrente RMS no resistor é de 39,8 μ A e a potência dissipada no resistor é de 158,5 μ W.

Conectando-se um led de alto brilho em paralelo com uma amostra do compósito, o led emitiu pulsos de luz com frequência de 3 Hz.

CAPÍTULO 7

7 CONCLUSÃO

Amostras do compósito PZT/PVDF implementadas neste trabalho, analisadas através de microscopia eletrônica, apresentaram uma boa compactação de seus componentes, com ausência de bolhas de ar em suas estruturas. Amostras com flexibilidade e boa resistência mecânica foram obtidas.

Clusters formados no compósito revelaram que o PZT está bem distribuído e envolvido pela matriz de PVDF. A análise por EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) mostrou que não houve contaminação no processo de fabricação das amostras, pois não se detectou nenhum componente químico diferente dos materiais particulados PZT e PVDF.

Utilizou-se um interferômetro de Michelson e um medidor de impedância para analisar o compósito como um piezoatuador. Amostras do compósito apresentaram suaves frequências de ressonâncias indicando um possível comportamento piezoelétrico amortecido devido à flexibilidade do material. Essas frequências estão em torno de 2 MHz.

Amostras com diferentes áreas e mesmas espessuras apresentaram características de ressonâncias similares e comportamento de deslocamentos mecânicos semelhantes. Assim, caracterizou-se a reprodutibilidade na fabricação dos mesmos.

O movimento mecânico produzido por amostras do compósito mostrou-se linear com a tensão aplicada, em diferentes frequências, com diminuta histerese, indicando a sua utilização para produzir movimentos nanométricos precisos.

O compósito PZT/PVDF tem potencial para ser utilizado como atuador em diversas aplicações como alinhamento de máscaras de circuito impresso, alinhamento de microscópios e geração de ondas mecânicas, em aplicações de ultrassom.

Duas amostras do compósito PZT/PVDF foram analisadas como detectores de emissão acústica na faixa de 0 a 20 kHz. As respostas temporais das duas amostras a um sinal acústico padrão foram muito similares nas 25 medições realizadas com cada amostra.

Nas respostas em frequência normalizadas, as duas amostras do compósito produziram sinais com maiores amplitudes na faixa de 4 a 6 kHz. As curvas normalizadas de resposta em frequência de ambas são muito semelhantes à de um decibelímetro, utilizado como instrumento de referência, evidenciando-se o potencial do compósito PZT/PVDF como detector de emissão acústica, na faixa de áudio.

Os sinais elétricos produzidos por uma amostra do compósito apresentaram boa repetibilidade quando esta foi utilizada para coletar energia. A corrente produzida quando a amostra foi conectada a um resistor de 100 k Ω foi de 39,8 μ A, com dissipação de potência no resistor de 158,5 μ W.

Ter-se conseguido que um led de alto brilho produzisse pulsos de luz é um fato importante, porém novas pesquisas precisarão ser realizadas, objetivando que o compósito PZT/PVDF possa ser utilizado para fornecer energia para dispositivos práticos, a partir do movimento de veículos e pessoas.

As principais contribuições do presente trabalho são decorrentes do fato de se ter utilizado pela primeira vez, pelo que é de nosso conhecimento, o compósito PZT/PVDF como piezoatuador, detector de emissão acústica na faixa de áudio e como dispositivo de coleta de energia.

Em decorrência deste trabalho, os seguintes artigos foram publicados ou apresentados:

1. "Energy Storage Using Composites with PZT/PVDF" publicado e apresentado no 1st PhD. Students Conference in Electrical and Computer Engineering (StudECE) realizado na Universidade do Porto, no dias 28 e 29 de junho de 2012;
2. Capítulo do livro "Ferroelectrics", da Editora Intech, intitulado "Lead Titanate-Based Nanocomposite: Fabrication, Characterization and Application and Energy Conversion Evaluation", ISBN 978-953-307-182-4, DOI 10.5772/18238 (2011).
3. "Energy Storage Using Castor Oil-Based And PVDF Polymer Matrix Composite" IX Encontro da SOCIEDADE BRASILEIRA DE MATERIAIS (SBPMAT), realizado de 24 a 27 de outubro de 2010, na cidade de Ouro Preto, MG.
4. Este trabalho foi escolhido no concurso TOP USA 2010 e foi apresentado oralmente na Northeastern Universities e na Harvard University, em setembro de 2010, na cidade de Boston – MA - EUA.

REFERÊNCIAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E976 – 10**: standard guide for determining the reproducibility of acoustic emission sensor response. Pennsylvania, [1996?]. Disponível em: <<http://www.astm.org/Standards/E976.htm>>. Acesso em: 20 jun 2012.
- BARBOSA, F. A. A. **Método de detecção interferométrica de fase, com baixa profundidade de modulação, aplicado à medição de deslocamentos nanométricos em atuadores e mini-manipuladores piezoelétricos**. 2009. 158 f. Dissertação (mestrado) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista. Ilha Solteira, 2009. Área de Conhecimento: Automação.
- CADY, W. G. **Piezoelectricity**. Nova York: Mc Graw Hill, 1946. 806 p.
- CALLISTER, W. D. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 724 p.
- CHEN, X.; GUO, S.; SHI, Y. **Acoustic emission transducer based on PZT nanofibers: micro electro mechanical systems-MEMS**. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON, 25., 2012, Paris. **Conference...** Paris: [s.n], 2012. p. 1301-1304. DOI: 10.1109/MEMSYS.2012.6170396.
- COLLIN, R. **Foundations for microwave engineering**. Japão: McGraw-Hill, 1966. 589 p.
- DEFERRARI, H. A.; ANDREWS, F. A. Laser interferometric technique for measuring small-order vibration displacements. **Journal of the Acoustical Society of America**, New York, v. 39, n. 5, p. 979-980, 1966.
- DIEULESANT, E.; ROYER, D. **Elastic waves in solids**. New York, John Wiley & Sons, 1980.
- EIRAS, J. A. **Materiais piezoelétricos**. São Paulo: AlphaMidia Assessoria Fonográfica, 2004. cap. 2, 34 p.
- ELVIN, N. G.; ELVIN, A. A.; SPECTOR, M. A self-powered mechanical strain energy sensor. **Smart Materials and Structures**, New York, v. 10, p. 293-299, 2001.

ESTEVAM, G. P.; MELO, W. L. B.; SAKAMOTO, W. K. . Photopyroelectric response of PTCa/PEEK composite. **Review of Scientific Instruments**, New York, v. 82, p. 023903-1 - 023903-6, 2011. DOI: 10.1063/1.3552193.

FERROELÉTRICO. **Constante dielétrica e perda dielétrica**. [S.l.: s.n., 200?]. Disponível em: <http://ferroeletricos.com/constante_dieletica_e_perda_dieletrica.html>. Acesso em: 20 ago 2012.

GABOR, D. Microscopy by reconstructed wavefronts: II. **Proceedings of the Physical Society**, Bristol, Section B, v. 64, n. 6, p. 449, 1951. DOI: 10.1088/0370-1301/64/6/301.

GALETI J. H.; HIGUTI R. T., KITANO C.; NADER G.; SILVA E. C. N. **Interferometria óptica homódina aplicada à medições se deslocamentos nanométricos se atuadores piezoelétricos flexensionais**. Águas de Lindoia: [s.n.], 2011. p. 63 – 66. 2011.

GONZALEZ, J.; MOLL, F.; RUBIO, A. A prospect on the use of piezoelectric effect to supply power to wearable electronic devices. **ICMR**, Akita-Japan, v. 1p. 202-207, 2001.

GUTNIK, Y. ; ALTAFIM, R. A. P.; BASSO, H. C.; ALTAFIM, R. A. C. Estudos dos piezoelétricos como transdutores acústicos para detecção de descargas elétricas em transformadores. In: SIMPOSIO BRASILEIRO DE SISTEMAS ELÉTRICOS- SBSE, 4., 2012, Goiânia. **Anais...** Goiânia: Sociedade Brasileira De Automação, 2012. p. 1-6.

JACKSON, D. A.; DANDRIDGE, A.; SHEEM, S. K. Measurement of small phase shifts using a single-mode optical-fiber interferometer. **Optics Letters**, New York, v. 5, n. 4, p. 139-141, 1980.

KASYAP, A.; LIM, J.; JOHNSON, D.; HOROWITZ, S.; NISHIDA, T.; NGO, K.; SHEPLAK, M.; CATTAFESTA, L. Energy reclamation from a vibrating piezoceramic composite beam. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON SOUND AND VIBRATION, 9., 2001, Orlando. **Congress...** Orlando: [s.n.], 2002.

KINO, G. Acoustic waves: devices, imaging and analog signal processing. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1987.

LEÃO, J. V. F. **Interferometria óptica aplicada à medição de amplitudes de vibração nanométricas em Piezoatuadores flexensionais**. 2004. 157 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica)– Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2004.

LEITH, E. N.; UPATNIEKS, J. Reconstructed wavefronts and communication theory.

Journal of the Optical Society of America, Washington, v. 52, p.1123, 1962.

LEO, D. J. **Engineering analysis of smart material systems**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2007.

MAHALE, B. P.; GANGAL, S. A.; BODAS, D. S. **PVdF based micro actuator**. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PHYSICS AND TECHNOLOGY OF SENSORS-ISPTS, 1., 2012, Pune-India. 2012. **Symposium...** Pune-India: [s.n.], 2012. p. 59-62. DOI 10.1109/ISPTS.2012.6260878. 2012.

MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura**. Santa Catarina: Universidade de Santa Catarina. [200-?]. Apostila do Laboratório de Materiais. Disponível em: <http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf>. Acesso em: 8 out 2012.

MALMONGE, L. F. **Preparação e caracterização de blendas de poli (fluoreto de vinilideno) com polianilinas**. 1996. 80 f. Tese (Doutorado) –Instituto de Física e Química, Universidade, São Carlos, 1996.

MARÇAL, L. A. P.; LEÃO, J. V. F.; NADER, G.; HIGUTI, R. T.; KITANO, C.; SILVA, E. C. N. Analysis of linearity and frequency response of a novel piezoelectric flextensional actuator using a homodyne interferometer and the J1...J4 method. **IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement**, New York, v. 56, n. 3, p. 954-961, 2007.

MARÇAL, L. A. P. **Novas técnicas de detecção de fase óptica em interferômetros homódinos aplicadas à caracterização de atuadores piezoelétricos flextensionais**. 2008. 263 f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2008.

MENEZES, J. P. C. **Análise teórica e experimental de um método interferométrico de detecção de fase óptica auto-consistente e com elevada faixa dinâmica, aplicado à caracterização de atuadores piezoelétricos flextensionais**. 2009. 146 f. Tese (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2009.

OTTOMAN, G. K.; HOFMANN, H.; BHATT, A. C.; LESIEUTRE, G. A. Adaptive piezoelectric energy harvesting circuit for wireless, remote power supply. **IEEE Transactions on Power Electronics**, Piscataway, v. 17, n. 5, p.1-8, Setembro, 2002.

- PORTAL ECOD. **O portal EcoD é um projeto do Instituto EcoDesenvolvimento.** [S.l.: s.n.], 2009. Disponível em: <<http://www.ecodesenvolvimento.org.br/noticias/pressao-dos-veiculos-gera-energia-em-israel#ixzz1QWRzPH9m>>. Acesso em: 10 fev 2011.
- REBEQUE, P. V. S. **Síntese e caracterização elétrica de compósitos poliméricos condutores com o poliuretano derivado de óleo de mamona como matriz.** 2011. 88 f. Dissertação (Mestrado)- Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia, 2011. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada.
- ROSENBAUM, J. F. **Bulk acoustic wave theory and devices.** [S.l.]: Artech House, 1988.
- SAKAMOTO, W. K.; DASGUPTA, D. K.; MARIN-FRANCH, P.; TUNNICLIFFE, D. Lead zirconate titanate/polyurethane (PZT/PU) composite for acoustic emission sensors. In: CONFERENCE ON ELECTRICAL INSULATION AND DIELECTRIC PHENOMENA - CEIDP, 2001. **Annual** ...Toronto: [s.n.], 2001 p. 20-23.
- SAKAMOTO, W. K.; HIGUTI, R. T.; SILVA, A. F. G.da; MALMONGE, J. A.; MALMONGE, L. F. Calcium modified lead titanate/poly-ether-ether-ketone composite for acoustic emission sensors. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTRETS- ISE, 12., 2005. **Symposium...** [S.l.: s.n.], 2005. p. 400 – 403.
- SOUZA, F. N. **Correlação entre processamento térmico, microestrutura e propriedades piezoelétricas de microfibras cerâmicas de PZT.** 2006. 79 f. Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006. Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.
- ZAK, A. K.; GAN, W. C.; MAJID, W. H. A.; DARROUDI, M.; VELAYUTHAM, T. S. Experimental and theoretical dielectric studies of PZT/PVDF nanocomposite thin films. **Ceramics International**, Faenza, v. 37, n. 5, p. 1653-1660, 2011.
- ZIEGLER, C. A. Electromechanical pick-up calibration by the interferometer method. **Journal of the Acoustical Society of America**, New York, v. 25, n. 1, p. 135-137, 1953.

ANEXO A

REPORTAGEM NO BLOG DO JORNAL O GLOBO – TOP USA 2010



Enviado por Eduardo de Oliveira - 29.09.2010 - 13h06m

Acadêmicos: Pesquisa brasileira é comparável à dos EUA



O estudante Bernardo Lemos, da Harvard, faz apresentação sobre cromossomos. Abaixo: a comitiva de pesquisadores, e professores que veio a Boston através do programa Santander Universidades, além de funcionários do banco. Fotos: Eduardo de Oliveira.

O pesquisador brasileiro Ricardo Luiz Barros de Freitas, da UNESP, veio aos EUA para apresentar um projeto de doutorado. Freitas estuda uma forma de criar energia a partir da passagem de carros e pedestres nas ruas. Já a mineira Talita Saemi P. Sono, da UFMG, veio demonstrar uma nova prótese com controle para pacientes que tiveram a mão amputada.

Ricardo e Talita fizeram parte de uma comitiva de estudantes doutorandos, professores e pró-reitores vindos de 6 universidades para visitar 5 universidades americanas num programa do Grupo Santander Brasil.

“Para se ter uma idéia da importância desses estudantes no Brasil, o trabalho das seis universidades de onde eles vêm representa 50% do volume total de pesquisa científica no nosso país,” disse Luis Cabañas, gestor da Divisão Global do [Santander Universidades](#), programa que há 14 anos promove o intercâmbio entre estudantes brasileiros e estrangeiros pelo mundo.

Cabañas explica que o plano original da Top USA – como foi batizada a visita dos alunos brasileiros a Boston – era conhecer as instalações da Northeastern, da Brown University (BU) e do Massachusetts Institute of Technology (MIT). Mas durante a visita as universidades de Boston e Harvard foram incluídas no programa.

E não foram só os alunos que se beneficiaram com a troca de experiências com acadêmicos dos EUA. Professores e pró-reitores também interagiram com seus colegas americanos.

“Fomos muito bem recebidos pelos reitores daqui, que manifestaram bastante interesse de continuar a colaboração,” disse o professor Euclides Mesquita Neto, pró-reitor de pós-

graduação da UNICAMP. “De todas as universidades que visitamos, só a Harvard está muito a frente. Em relação ao que vi na Northeastern e na BU, o Brasil não deixa nada a desejar,” compeliu o Prof. Euclides.

Aliás, para alunos e professores ficou difícil não comparar o que viram nos EUA com as instalações brasileiras.

“O que me surpreendeu foi ver como o pesquisador americano é mais focado (do que o brasileiro) em resolver um problema real da sociedade onde vive,” disse Márcio Dorn, doutorando de Bio-informática na UFRS. “Antes de vir pra cá eu pensava que a pesquisa brasileira não era tão evoluída. Aqui eu aprendi que nossa pesquisa é comparável. Porque, apesar de termos menos recursos vindos de empresas, mas o nível da pesquisa é o mesmo,” disse ele.

Para o Prof. Rubens Caram Júnior, da UNICAMP, os estudantes brasileiros “fizeram bonito” na apresentação dos seus projetos nas universidades americanas. No entanto, Prof. Caram reconhece que a produção científica dos EUA ainda está muito à frente na publicação das pesquisas.

“Nós quebramos um paradigma. Mostramos que também temos foco. Só que em uma das universidades (nos EUA) que visitei, fiquei sabendo que 28 professores publicam 109 artigos por ano,” disse ele.

Na Universidade Harvard, os pesquisadores brasileiros visitaram além de laboratórios, interagiram com professores e conheceram o [David Rockefeller Center for Latin American Studies](#) (o centro do qual o Brazil Studies Program faz parte). Alguns alunos da Harvard (brasileiros e americanos também apresentaram os seus projetos).

“Houve uma ótima troca de idéias entre os pesquisadores do Brasil e de Harvard. Acho que desta experiência vão nascer novos projetos colaborativos e até intercâmbio de pesquisadores,” disse Aaron Litvin, coordenador dos Estudos Brasileiros no David Rockefeller Center.

Litvin disse ter ouvido de vários dos participantes -- do Brasil e de Harvard, inclusive os brasileiros que estão em Harvard -- dizer que “este simpósio fez com que eles percebessem novas oportunidades para trabalhar em parceria nos dois países.”

Da rede de 800 universidades que o Grupo Santander mantém convênio no mundo inteiro, 383 são no Brasil, revelou Eduardo R. Garrido, diretor do programa Santander Universidades.

“Ao assinar vários acordos corporativos aqui nos EUA, notamos que há um alto interesse no Brasil. Porque o Brasil não só é hoje economia emergente, como já é a porta para o mundo acessar a América Latina,” disse Garrido, que confirmou que o Santander está patrocinando dois programas do MIT e da Northeastern que envolvem estudos no Brasil.

Para o blogueiro, foi refrescante ver na maior comunidade brasileira no exterior, segundo dados do Consulado de Boston, ver o nosso país representado por pesquisadores capazes, e fora da luz pesada da imigração ilegal.

Deu um orgulho que ficou calado, mas que foi visto refletido nos olhos de cada pesquisador brasileiro.



Sobre o autor

- Eduardo de Oliveira mora nos EUA desde 2000. É colunista do Nashua Telegraph, repórter da Universidade de Massachusetts e colaborador da Rádio WSRO

Reportagem no site:

<http://oglobo.globo.com/blogs/brasilcomz/posts/2010/09/29/academicos-pesquisa-brasileira-comparavel-dos-eua-328436.asp>