



**Khrissy Aracélly Reis Medeiros**

**Análise da aplicação do PVDF em tubulações para  
medição de vazão de água**

**Tese de Doutorado**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio.

Orientador: Prof. José Roberto M. d'Almeida  
Co-orientador: Prof. Carlos Roberto Hall Barbosa

Rio de Janeiro

Abril de 2018



**Khrissy Aracélly Reis Medeiros**

**Análise da aplicação do PVDF em tubulações para  
medição de vazão de água**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos Químicos Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof. José Roberto M. d'Almeida**

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

**Prof. Carlos Roberto Hall Barbosa**

Co-orientador

Programa de Pós-Graduação em Metrologia – PUC-Rio

**Dr<sup>a</sup>. Maria Helena Farias**

Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia – INMETRO

**Prof. José Franco Machado do Amaral**

Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ

**Prof<sup>a</sup>. Marysilvia Ferreira da Costa**

Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ

**Prof. Igor Braga de Paula**

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

**Prof. Márcio da Silveira Carvalho**

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico da  
PUC-Rio

Rio de Janeiro, 13 abril de 2018

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

### **Khrissy Aracélly Reis Medeiros**

Graduou-se em Física (Bacharelado) pela Fundação Técnico Educacional Souza Marques em 2010. Graduou-se em Física (Licenciatura) pela Fundação Técnico Educacional Souza Marques em 2011. Mestra em Metrologia pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro em 2014.

#### Ficha Catalográfica

Medeiros, Khrissy Aracélly Reis

Análise da aplicação do PVDF em tubulações para medição de vazão de água / Khrissy Aracélly Reis Medeiros; orientadores: José Roberto M. d'Almeida, Carlos Roberto Hall Barbosa. – 2018.

232 f.: il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2018.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de Materiais – Teses. 2. Engenharia Química – Teses. 3. PVDF. 4. Material piezoelétrico. 5. FIV. 6. Tubo. 7. Medição de vazão. I. Almeida, José Roberto Moraes d'. II. Barbosa, Carlos Roberto Hall. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

*À minha avó Maria Vilanir Reis Medeiros*

## **Agradecimentos**

À Capes pelo incentivo financeiro.

À PUC pela excelência acadêmica.

Ao meu orientador José Roberto Moraes d'Almeida por ter aceitado me orientar e acreditado no potencial do tema de trabalho.

Ao meu coorientador, o efficientíssimo Carlos Roberto Hall Barbosa por ter aceitado me coorientar, continuando comigo nesta jornada acadêmica.

Ao professor Arthur Braga pela disponibilidade e suporte do Laboratório de Sensores a Fibra Óptica (LSFO).

À equipe do “Posto Ipiranga” (do LSFO), Bruno Sena, Thiago Leite pelo carinho, receptividade, atenção, ferramentas e café.

À professora Paula Gouvêa (do LSFO) pela generosidade, parceria e principalmente, pela gentilíssima colaboração com os sensores a FBG.

Ao magno Alexandre Ribeiro Sant’anna (do LSFO), pela inestimável contribuição a este trabalho, agradeço imensamente o tempo, a atenção e a paciência dedicados, conhecimentos transmitidos e principalmente agradeço pela amizade deste que é um profissional competentíssimo e um ser humano fora de série.

Ao professor Luís Fernando A. Azevedo pelo uso das instalações do Laboratório de Escoamento de Fluidos (LEF).

Ao professor Igor Braga de Paula, pelo admirável profissionalismo e dedicação, meu agradecimento especial não só por disponibilizar o LEF, mas por todo suporte, sugestões, interação e receptividade.

À equipe do LEF, em especial aos meus dois queridos colegas de trabalho, Paula Farias pela cordialidade e ao técnico Leonardo Pinhal pela assistência, boa

vontade, prestatividade e parceria.

À professora Sônia Letichevsky do Laboratório de Difração de Raios-X, uma querida, pela ajuda com a caracterização DRX das minhas amostras.

Ao Yuri Santos e Henrique Inocêncio do Laboratório de Análise Térmica pela ajuda nos momentos que os requeri.

À Juliana Viol pelas portas abertas do Laboratório de Fotocatálise e pelo seu abraço amigo nas horas incertas.

Ao Marques que sempre me atendeu prontamente e foi impecável na usinagem das minhas peças.

Ao professor Élcio Cruz de Oliveira (Petrobrás/PósMQI), um querido, pela enorme boa vontade comigo sempre.

Aos colegas de PUC Danilo Lopes, José Daniel e Marco Antônio pela parceria.

À minha “*best*” Juliana Resende, que me abandonou no doutorado, mas não na vida, obrigada pelo apoio e o carinho da sua amizade.

Ao meu amado Henrique, que com a paciência que o amor exige mantém-se ao meu lado, me ajudando a viver melhor e acreditando em mim mais do que eu mesma.

Ao meu tio Júnior pela generosidade e confiança.

À minha irmã Lorena, ser humano especial, que me inspira a viver.

Ao Senhor da minha vida, pela graça de completar mais este ciclo, exaltando sempre que dEle, por Ele e para Ele são todas as coisas.

## Resumo

Medeiros, Khrissy Aracélly Reis; d’Almeida, José Roberto Moraes (Orientador); Barbosa Carlos Roberto Hall (Co-orientador). **Análise da aplicação do PVDF em tubulações para medição de vazão de água.** Rio de Janeiro, 2018. 232p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

As propriedades mecânicas, reológicas e elétricas do polímero poli (fluoreto de vinilideno) – PVDF – têm sido extensivamente estudadas, mas em particular é sua propriedade piezoelétrica que motiva a maior parte dos trabalhos, visto que a piezoeletricidade ocorre em poucos materiais e é mais intensa no PVDF em relação a outros polímeros. O fator chave que define a faixa de aplicação de polímeros piezoelétricos é a sua utilização na concepção de transdutores, sensores e atuadores. Neste sentido, a presente pesquisa analisa a aplicabilidade do polímero PVDF em tubulações para medição de vazão de água, empregando como método de medição de vazão a técnica de “Flow Induced Vibration (FIV)”, considerando as propriedades piezoelétricas peculiares do polimorfo PVDF- $\beta$ . De modo geral, a FIV é um fenômeno que causa instabilidade das tubulações que transportam fluidos, tido como um problema operacional que ocorre em muitas plantas industriais. No entanto, este fenômeno passou a ser investigado como uma técnica de medição de vazão, a qual considera que a massa de um fluido pode ser indiretamente medida, medindo-se a aceleração que ela transmite para outro corpo, de modo que o desvio padrão do sinal da vibração medida aumenta com a vazão, sendo mais bem ajustado por um polinômio de segundo grau. A metodologia de trabalho consistiu em caracterizar o material espectroscopicamente, por meio de técnicas de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Difração de Raios-X (DRX); eletromecanicamente, em um shaker mecânico no Laboratório de Sensores e Fibras Ópticas do Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio; e finalmente em um circuito hidráulico de testes do Laboratório de Escoamento de Fluidos do Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio. Ensaios foram realizados de forma a identificar os níveis de tensões elétricas geradas pela

vibração oriunda da passagem da água no tubo de PVDF. Visando à comparação com os sinais de vibração, foram realizadas medições simultâneas com acelerômetros e um filme de PVDF. Para medir a deformação no tubo adotaram-se sensores de Rede de Bragg. Os resultados dos ensaios de FIV permitiram concluir que o desvio padrão do sinal da tensão medida pelo tubo de PVDF é proporcional à vazão. No entanto, algumas variáveis precisaram ser controladas. As incertezas associadas à medição de vazão pelo tubo mostraram uma considerável redução nos níveis mais altos de vazão. Por outro lado, nos níveis mais baixos de vazão observou-se uma instabilidade muito grande, possivelmente devido ao processo de acomodação mecânica inicial do tubo. Apesar disso, uma forte relação entre o sinal gerado pelo tubo de PVDF e a vazão que induziu esta vibração permitiu que a aplicabilidade do tubo de PVDF como medidor de vazão de água fosse comprovada.

## **Palavras-chave**

PVDF; material piezoelétrico; FIV; tubo; medição de vazão.

## Abstract

Medeiros, Khrissy Aracélly Reis; d'Almeida, José Roberto Moraes (Advisor); Barbosa, Carlos Roberto Hall (co-Advisor). **Analysis of the application of PVDF in pipes for measuring water flow rate.** Rio de Janeiro, 2018. 232p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The mechanical, rheological and electrical properties of polymer poly (vinylidene fluoride) - PVDF - have been extensively studied, but in particular it is its piezoelectric property that motivates most of the works, since the piezoelectricity occurs in few materials and is more intense in PVDF relative to other polymers. The key factor that defines the range of applications of piezoelectric polymers is their use in the conception of transducers, sensors and actuators. In this sense, the present research analyzes the applicability of the PVDF polymer in pipes for the measurement of water flow rate, using as flow measurement method the Flow Induced Vibration (FIV) technique, considering the peculiar piezoelectric properties of the polymorph PVDF- $\beta$ . In general, the FIV is a phenomenon that causes instability of the pipes that transport fluids, considered as an operational problem that occurs in many industrial plants. However, this phenomenon has been investigated as a flow rate measurement technique, which considers that the mass of a fluid can be indirectly measured by measuring the acceleration it transmits to another body, so that the standard deviation of the signal of the measured vibration increases with the flow rate, being better adjusted by a second degree polynomial. The work methodology consisted in characterizing the material spectroscopically, using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-Ray Diffraction (XRD) techniques; electromechanically, in a mechanical shaker at the Optical Fiber Sensors Laboratory of the Mechanical Engineering Department of PUC-Rio; and finally in a test hydraulic circuit of the Laboratory of Fluid Flow of the Department of Mechanical Engineering of PUC-Rio. Tests were carried out in order to identify the levels of electrical voltages generated by the vibration caused by the passage of water in the PVDF tube. In order to compare the vibration signals, simultaneous measurements were made with accelerometers and a PVDF film. To measure the deformation in the tube, Bragg Network sensors were

adopted. The results of the FIV tests allowed concluding that the standard deviation of the voltage signal measured by the PVDF tube is proportional to the flow rate. However, some variables had to be controlled. The uncertainties associated with flow rate measurement by tube showed a considerable reduction in the higher flow rates. On the other hand, in the lower levels of flow rate a very great instability was observed, possibly due to the process of initial mechanical accommodation of the tube. Nevertheless, a strong relationship between the signal generated by the PVDF tube and the flow rate that induced this vibration allowed that the applicability of the PVDF tube as a water flow meter was proved.

## **Keywords**

PVDF; piezoelectric material; FIV; tube; flow rate measurement.

## Sumário

1	Introdução	23
1.1.	Objetivo Geral	29
1.2.	Objetivos específicos	30
2	Revisão Bibliográfica	31
2.1.	Poli (fluoreto de vinilideno) – PVDF	31
2.1.1.	Síntese	32
2.1.2.	Conformação	35
2.1.3.	Defeitos	37
2.2.	Estrutura cristalina	40
2.2.1.	Fase $\alpha$ (Forma II)	41
2.2.2.	Fase $\beta$ (Forma I)	42
2.2.3.	Fase $\gamma$ (Forma III)	46
2.3.	Transições polimórficas	47
2.4.1.	Transformação termicamente induzida	49
2.4.2.	Transformação mecanicamente induzida	50
2.2.3.	Transformação eletricamente induzida	53
2.2.4.	Transformação induzida pela Eletrofiação	54
2.4.	Cristalização e morfologia	55
2.3.1.	Cristalização por solução	58
2.3.2.	Cristalização por fusão	59
2.5.	Comportamento elétrico	60
2.5.1.	Piezoelasticidade	60
2.5.2.	Ferroelasticidade	67
2.5.3.	O processo de <i>poling</i>	71
2.6.	Comportamento mecânico	73
2.6.1.	Relaxação	76
2.7.	Comportamento térmico	81
2.7.1.	Degradação	81
2.8.	Propriedades	85
2.9.	Aplicações	87
2.10.	Caracterizações	89

2.10.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	89
2.10.2. Difração de Raios-X (DRX)	93
2.11. Vibração Induzida pelo Fluxo – FIV	94
2.11.1. Medição de vazão e medição de vibração	96
2.12. Efeito da água sobre as propriedades do PVDF	99
3 Materiais e Métodos	102
3.1. Caracterização do PVDF processado por diferentes técnicas	102
3.2. Ensaio Mecânico de Tração (EMT)	104
3.3. Caracterização elétrica de amostra extrusada de PVDF	105
3.4. Caracterização elétrica do tubo de PVDF no Shaker	108
3.5. Medição de vazão por meio da vibração do tubo de PVDF	109
3.5.1. Aquisição e processamento do sinal de vibração do tubo	115
3.6. Medição da deformação do tubo usando sensor de Bragg	116
3.7. Aquisição e comparação do sinal do tubo com o sinal do filme de PVDF	119
4 Resultados	121
4.1. Resultado das caracterizações do PVDF processado por diferentes técnicas iniciais: pellet (amostra 1), Placa (amostra 2) e pó (amostra 3).	121
4.1.2. Nova caracterização FTIR	125
4.2. Resultado do EMT	126
4.3. Resultado das caracterizações após EMT	127
4.4. Resultados dos ensaios de caracterização da amostra extrusada	131
4.4.1. Resultados da caracterização FTIR dos dois lados da amostra retangular	131
4.4.2. Caracterização elétrica da amostra extrusada no Shaker	132
4.5. Resultados das caracterizações com o tubo de PVDF	134
4.5.1. Caracterização FTIR do tubo de PVDF	134
4.5.2. Caracterização elétrica do tubo no <i>Shaker</i>	135
4.6. Resultados das medições de FIV com o tubo de PVDF	136
4.7. Resultado das medições de deformação do tubo com as FBGs	145

4.8. Resultados das medições de FIV com o filme de PVDF	152
5 Conclusões e trabalhos futuros	154
6 Referências Bibliográficas	158
Anexo A – Datasheet dos Acelerômetros	178
Anexo B – Datasheet do Amplificador de carga	180
Anexo C – Datasheet do filme de PVDF	184
Anexo D – Curva de desempenho do medidor de vazão eletromagnético	188
Anexo E – Propriedades do tubo de PVDF	189
Apêndice A – Análise dos dados para seleção de corpos de prova para o EMT	190
Apêndice B – Relatórios dos Ensaios de Caracterização elétrica da amostra extrusada no <i>shaker</i>	196
Apêndice C – Valores de ajuste para deconvolução de difratogramas	214

## Lista de figuras

Figura 1 – Exemplos de fluoropolímeros – parcialmente fluorados [7]	24
Figura 2 – Algumas técnicas de fabricação: (a) compressão; (b) injeção; (c) extrusão [11–13]	26
Figura 3 – Estrutura semicristalina do PVDF [14,36]	31
Figura 4 – Processo de polimerização do PVDF [41]	33
Figura 5 – Conformação de cadeias (T: trans; G: gauche+; G: gauche-) [36,43]	35
Figura 6 – Alteração da energia potencial nas conformações do PVDF [36]	36
Figura 7 – Estrutura regular de CH <sub>2</sub> e CF <sub>2</sub> alternados [33].	37
Figura 8 – Grupo de defeitos [33].	38
Figura 9 – Exemplo de cadeia molecular de dobramento ímpar e par (Dobra destacada em vermelho)	39
Figura 10 – Polimorfos do PVDF [51]	40
Figura 11 – Conformação trans-gauche (TGTG) do PVDF - fase $\alpha$ [56]	41
Figura 12 – Esquema da célula unitária da fase cristalina $\alpha$ [30].	42
Figura 13 – Conformação all-trans (TTTT) do PVDF-fase $\beta$ [56]	43
Figura 14 – Esquema da célula unitária da fase cristalina $\beta$ [62]	43
Figura 15 – Esquema da célula unitária da fase cristalina $\gamma$ [30].	46
Figura 16 – Diagrama mostrando como cada uma das fases cristalinas do PVDF pode ser alcançada [25,78]	48
Figura 17 – Transformação de fase em PVDF induzida por estiramento mecânico [76].	50
Figura 18 – Curva de tensão ( $\sigma$ ) x deformação ( $\epsilon$ ) para uma amostra originalmente PVDF- $\alpha$ estirada uniaxialmente a 80 °C [68]	51
Figura 19 – Esquema do processo de transformação de um cristal $\alpha$ para um cristal $\beta$ de PVDF por estiramento mecânico [54]	51
Figura 20 – Observação in situ do processo de estiramento e da transformação da estrutura cristalina do PVDF [54]	52
Figura 21 – Diagrama esquemático do sistema de eletrofiação [66]	55

Figura 22 – (a) Esquema da estrutura hierárquica em polímeros cristalizáveis [5]; (b) Estrutura esferulítica do PVDF- $\alpha$ [86] com representação esquemática da estrutura esferulítica detalhada [4]	57
Figura 23 – Aparência das esferulitas de PVDF cristalizadas em diferentes temperaturas: (a) 150 °C, (b) 155 °C, (c) 160 °C e (d) Processo instantâneo de cristalização a 165 °C [91]	59
Figura 24 – (a): Efeito piezoelétrico direto; (b): Relação entre tensão (T) e deslocamento elétrico (D) [95]	62
Figura 25 – (a): Efeito piezoelétrico inverso; (b): Relação entre o campo elétrico (E) e a deformação (S) [95]	63
Figura 26 – Definição dos eixos de elementos piezoelétricos [101]	64
Figura 27 – Eixos piezoelétricos utilizados para descrever a orientação do cristal e ilustração dos modos 3-3 e 3-1 [106]	65
Figura 28 – Dipolos elétricos que conduzem ao acoplamento eletromecânico em materiais piezoelétricos [95]	67
Figura 29 – Alinhamento de dipolos dentro de PVDF de fase $\beta$ [25]	69
Figura 30 – (a) Típico ciclo de histerese ferroelétrica para PVDF [14]; (b) Orientação dos domínios num ciclo de histerese ferroelétrica [108]	70
Figura 31 – Orientação dos domínios polares [114]	72
Figura 32 – Representação das garras de uma máquina de ensaio de tração e do corpo de prova adaptado de [116]	73
Figura 33 – Curva de tensão-deformação típica para plásticos de engenharia [4]	74
Figura 34 – Exemplos de resultados de ensaio de tração com duas amostras distintas de PVDF [39]	75
Figura 35 – Termograma DSC do PVDF (87)	78
Figura 36 – Análise dinâmico- mecânica (DMA) para as seguintes amostras: (+)PVDF- $\alpha$ ; ( $\Delta$ ) R = 5, T = 80 °C na direção $\parallel$ ; ( $\blacktriangle$ ) R = 5, T = 80 °C na direção $\perp$ ; ( $\circ$ ) R = 5, T = 140 °C na direção $\parallel$ ; ( $\bullet$ ) R = 5, T = 80 °C na direção $\perp$ [123]	79
Figura 38 – Mecanismo de degradação térmica do PVDF –1ª etapa [129,131]	83
Figura 39 – Curvas TGA para amostras de PVDF: ( $\blacklozenge$ ) fase $\alpha$ , ( $\blacksquare$ ) fase $\beta$	

obtida a partir da solução, (x) fase $\beta$ obtida a partir do estiramento, ( $\blacktriangle$ ) fase $\beta$ comercial [127]	84
Figura 40 – Um sensor de impacto de PVDF [18]	89
Figura 41 – Diagrama de fluxo para a identificação de fases. [*] Bandas exclusivas de fase $\gamma$ que surgem em amostras cristalizadas a alta temperatura	92
Figura 42 – Curva de correlação entre o desvio-padrão do sinal do acelerômetro e a vazão [171,172]	95
Figura 43 – Esquema com todas as amostras analisadas e as respectivas caracterizações	102
Figura 44 – Exemplares de PVDF: pellet (a), placa (b) e extrusado (c)	103
Figura 45 – (a) Corpos de prova ensaiados (CP1, CP5 e CP7); (b) Geometria do corpo de prova (ASTM-D638)	104
Figura 46 – Amostras extraídas do CP5 para caracterizações FTIR e DRX após o EMT	105
Figura 47 – Eletrodos instalados na amostra de PVDF. À esquerda: Configuração (A); À direita: Configuração (B)	106
Figura 48 – Amostra extrusada: (a) Lado A: liso; (b) Lado B: corrugado.	107
Figura 49 – Configuração experimental e os diferentes modos de posicionamento dos eletrodos	109
Figura 50 – Componentes da montagem experimental, conforme a esta anterior	110
Figura 53 – Bomba de água da Voges/Darka (MOD 3ORPD56)	114
Figura 54 – Pré-Amplificador de tensão	116
Figura 55 – Redes de Bragg fixadas longitudinalmente no tubo de PVDF.	117
Figura 56 – Interrogador óptico para aquisição dos dados de deformação	117
Figura 57 – Fixação do Sensor de temperatura à Rede de Bragg (FBG#7) no tubo de PVDF	118
Figura 58 – Sensor piezoelétrico de PVDF.	120
Figura 59 – Sensor piezoelétrico de PVDF colado no tubo de PVDF	120
Figura 60 – Espectro FTIR das amostras de PVDF processado por	

diferentes técnicas: pellet (vermelho), placa (verde) e pó (azul)	121
Figura 61 – Difratoograma das amostras de PVDF processado por diferentes técnicas: pellet (preto), placa (vermelho) e pó (azul)	122
Figura 62 – Deconvolução dos picos de DRX da amostra 1 (Pellet)	123
Figura 63 – Deconvolução dos picos de DRX da amostra 2 (Placa)	124
Figura 64 – Deconvolução dos picos de DRX da amostra 3 (Pó)	124
Figura 65 – Espectro FTIR da amostra extrusada (figura 44c) para reavaliação. Pó (azul); Lasca (azul claro)	126
Figura 67 – Espectro FTIR das amostras extraídas do CP5 submetido ao EMT	128
Figura 68 – Espectro FTIR correlacionando a placa usada para confeccionar os CPs com as amostras extraídas do CP5 submetido ao EMT	129
Figura 70 – Deconvolução dos picos de DRX pós EMT da amostra A (região não deformada).	130
Figura 72 – Espectro FTIR de ambos os lados da amostra extrusada	132
Figura 73 – Frequências de ressonância da montagem experimental por excitação de ruído branco	133
Figura 74 – Sinal de saída do PVDF: (a) Configuração A; (b) Configuração B.	133
Figura 75 – Espectro FTIR da amostra do tubo de PVDF.	134
Figura 76 – Sinais observados no Analisador Dinâmico de Sinal para os posicionamentos (a), (b) e (c) respectivamente.	135
Figura 77 – Exemplo de sinais processados. (a) no domínio do tempo; (b) no domínio da frequência.	136
Figura 78 – Comparação entre o desvio-padrão das vibrações medidas pelo tubo e pelos acelerômetros. (a) tubo e acelerômetro horizontal; (b) tubo e acelerômetro vertical.	137
Figura 79 – Desvio-padrão das vibrações em relação à vazão de uma série de 7 medições	138
Figura 80 – Obtenção da equação de ajuste para o tubo de PVDF	139
Figura 81 – Comparação entre o desvio-padrão das vibrações medidas pelo o tubo e pelos acelerômetros. (a) tubo e acelerômetro	

horizontal; (b) tubo e acelerômetro vertical	140
Figura 82 – Comparação entre a vazão estimada e a vazão de referência para o tubo de PVDF	141
Figura 83 – Relação entre o desvio padrão das vibrações e o número de Reynolds	142
Figura 84 – Estimativa da incerteza expandida para o tubo de PVDF	144
Figura 85 – Medição do comprimento de onda em função do tempo para a FBG 3	145
Figura 86 – Médias dos comprimentos de onda ( $\lambda$ ) em função da vazão para as FBGs 3,4,5 e 6	146
Figura 87 – Medidas com sensores a FBG correlacionando a deformação com a vazão	146
Figura 88 – Curva de correlação entre o desvio-padrão da deformação e a vazão para a FBG#3	147
Figura 89 – Medições com sensores a FBG para uma vazão constante (a) temperatura; (b) deformação	148
Figura 90 – Estudo das medições nulas sob diferentes condições: (i) com todo o equipamento desligado (parte elétrica); (ii) bomba ligada na tomada, mas sem escoamento; (iii) bomba desligada logo após o término das medições; (iv) com todo o equipamento desligado (após a liberação do escoamento)	149
Figura 92 – Medição de temperatura com a FBG#7. (a) Comprimento de onda em função do tempo; (b) Média do comprimento de onda em função da vazão	151
Figura 93 - Curva de correlação entre o desvio-padrão do sinal do filme e a vazão	152
Figura 94 – Comparação entre o desvio-padrão das vibrações medido pelo tubo e pelo filme de PVDF	153

## Lista de tabelas

Tabela 1 – Algumas propriedades comparativas entre PZT e PVDF [28,29,102]	66
Tabela 2 – Propriedades gerais de engenharia do PVDF [16,131,132]	86
Tabela 3 – Características moleculares de alguns PVDF comerciais[16]	87
Tabela 4 – Bandas de absorção no infravermelho características para cada fase do PVDF	90
Tabela 5 – Ângulos de difração ( $2\theta$ ) característicos do PVDF	94
Tabela 6 – Vazões correspondentes às frequências ajustadas no inversor de frequência (Bomba DANCOR)	112
Tabela 7 – Parâmetros para cálculo do número de Reynolds	113
Tabela 8 – Vazões correspondentes às frequências ajustadas no inversor de frequência (Bomba Voges/Darka)	115
Tabela 9 – Grau de cristalinidade das amostras de PVDF processado por diferentes técnicas	125
Tabela 10 – Resultados do ensaio mecânico de tração	127
Tabela 11 – Graus de cristalinidade das amostras caracterizadas pós EMT	131
Tabela 12 – Resultado da caracterização elétrica do tubo no <i>shaker</i>	135

## Lista de Siglas e Abreviaturas

a-c	Amorfo-cristalina
A/D	Analógico → Digital
$A_{cr}$	Área região cristalina
Acel H	Acelerômetro Horizontal
Acel V	Acelerômetro Vertical
$A_{am}$	Área região amorfo
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais
BrTFE	Bromotrifluoroetileno
CP	Corpo de prova
CTFE	Clorotrifluoroetileno
DEQM	Departamento de Engenharia Química e de Materiais
DEM	Departamento de Engenharia Mecânica
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DMA	Dimetilacetamida
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DRX	Difração de Raios-X
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
EMI	Interferência eletromagnética
EMT	Ensaio Mecânico de Tração
$f_c$	Frequência de corte
$f_n$	Frequência de Nyquist
$^{19}\text{F}$ RMN	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de flúor
FBG	Fiber Bragg Grating
FIV	Flow Induced Vibration
FSI	Fluid-Structure Interaction
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
HF	Fluoreto de hidrogênio
HFP	Hexafluoropropileno
HMPA	Hexametilfosforamida
KF	Fluoreto de potássio
LACQ	Laboratório de Análise e Caracterização Química

<i>LEF</i>	<i>Laboratório de Escoamento de Fluidos</i>
<i>LRT</i>	Limite de resistência à tração
<i>LSFO</i>	<i>Laboratório de Sensores a Fibra Óptica</i>
<i>MEMS</i>	<i>Sistemas Microeletromecânicos</i>
<i>MCB</i>	Monoclorobenzeno
$M_w$	Peso molecular médio
<i>NI</i>	<i>National Instruments</i>
<i>PE</i>	Polietileno
<i>PTFE</i>	Politetrafluoretileno
<i>PUC</i>	<i>Pontifícia Universidade Católica</i>
<i>PVDF</i>	Poli (fluoreto de vinilideno)
<i>PVF<sub>2</sub></i>	Poli (fluoreto de vinilideno)
<i>PZT</i>	<i>Titanato zirconato de chumbo</i>
$Q_{ajus}$	<i>Vazão ajustada</i>
$Q_{ind}$	<i>Vazão indicada</i>
<i>Re</i>	<i>Número de Reynolds</i>
$T_c$	Temperatura de Curie
<i>TeFE</i>	Tetrafluoroetileno
<i>TEP</i>	Trietilfosfato
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
<i>TG</i>	<i>Trans-Gauge</i>
<i>TGA</i>	<i>Análise termogravimétrica</i>
$T_m$	Temperatura de fusão
<i>TMA</i>	<i>Análise termomecânica</i>
<i>TMP</i>	Trimetilfosfato
<i>TrFE</i>	Trifluoroetileno
$t_s$	<i>Parâmetro t-Student</i>
<i>TSD</i>	Despolarização termostática
<i>TSC</i>	Corrente estimulada termicamente
<i>TT</i>	<i>Trans-Trans</i>
$u_{ajus}$	<i>Incerteza do ajuste</i>
$u_c$	<i>Incerteza combinada</i>
<i>UV</i>	<i>Ultravioleta</i>
<i>VDF</i>	Fluoreto de vinilideno
$X_c$	Grau de cristalinidade

*“Importante não é ver o que ninguém nunca viu, mas sim, pensar o que ninguém nunca pensou sobre algo que todo mundo vê”. (Arthur Schopenhauer)*

# 1 Introdução

Os polímeros são materiais orgânicos ou inorgânicos, amorfos ou semicristalinos. Consistem em estruturas moleculares com repetições de pequenas unidades, chamadas meros, onde o conjunto dessas repetições forma uma cadeia polimérica na qual as moléculas encontram-se ligadas por covalência [1].

Materiais poliméricos podem ser classificados de diversas maneiras. Em primeiro lugar, os polímeros são frequentemente classificados, com base na sua origem, em naturais (derivados de plantas e animais) – como madeira, borracha, algodão, lã, couro, seda e ainda as proteínas, enzimas, amidos e celulose – e sintéticos, como o nylon e o acrílico, por exemplo [2]. No entanto, é mais útil uma classificação baseada em propriedades físicas, em particular, no módulo de elasticidade e no grau de estiramento. Seguindo este critério, os polímeros podem ser classificados em elastômeros, plásticos e fibras [3].

Os elastômeros (ou borrachas) são caracterizados por uma extensibilidade de longo alcance, que é quase completamente reversível à temperatura ambiente e possuem módulos de elasticidade entre  $10^5$  e  $10^6$  N/m<sup>2</sup>. Os plásticos têm apenas deformabilidade parcialmente reversível e têm módulo de elasticidade entre  $10^7$  e  $10^9$  N/m<sup>2</sup>, podendo ainda ser subdivididos em Termoplásticos (cuja deformação a temperaturas elevadas é reversível) e Termofixos (que sofrem alterações irreversíveis quando aquecidos). Finalmente, as fibras têm uma resistência à tração muito elevada, mas uma baixa extensibilidade e módulo de elasticidade entre  $10^9$  e  $10^{10}$  N/m<sup>2</sup>. Em termos de alongamento, os elastômeros podem ser estirados aproximadamente até 500 a 1000 %, os plásticos entre 100 a 200 % e as fibras apenas 10 a 30 % antes da fratura do material estar completa [3,4].

Em todas essas diferentes classes de polímeros, a estrutura (disposição espacial dos átomos) e a morfologia (tamanho, distribuição e orientação de cristalitos e lamelas) são determinadas pelas condições de processamento, que afetam o desempenho do polímero [5].

Os polímeros contendo flúor – fluoroplásticos (ou fluoropolímeros), por exemplo, podem ser classificados de acordo com a sua composição química; isto dá uma indicação muito importante quanto à sua reatividade. Esta classe representa um capítulo importante na criação e produção de polímeros que são caracterizados por elevada inércia térmica e química e baixo coeficiente de atrito [3,6].

Existem duas subclasses de fluoropolímeros chamadas de “parcialmente fluorados” e os “perfluorados”, mas é importante salientar que há casos em que os fluoropolímeros são também chamados de *perfluoropolímeros* para distinguí-los de outros polímeros fluorados, fluoroelastômeros e outros que também apresentam flúor em sua estrutura química, mas não são fluoropolímeros, por exemplo, o fluorossilicone e o fluoroacrilato [7].

As moléculas dos parcialmente fluorados incluem hidrogênio (H), além do carbono (C) e flúor (F). Os exemplos incluem o fluoreto de polivinil, fluoreto de polivinilideno (**Figura 1**), o copolímero de tetrafluoretileno de etileno e ainda o copolímero etilenoclorotrifluoroetileno.

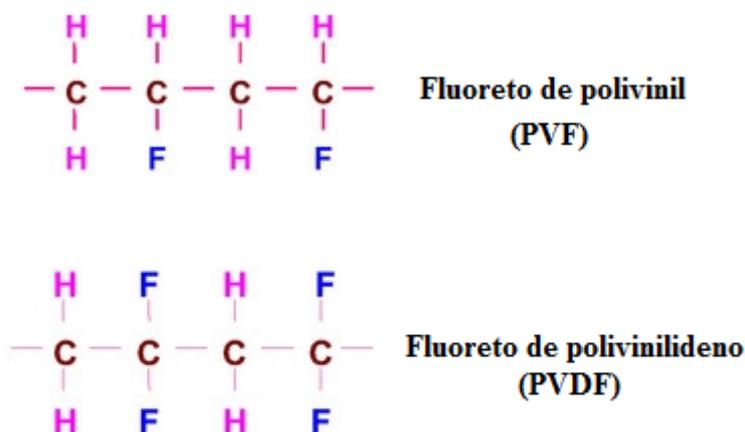


Figura 1 – Exemplos de fluoropolímeros – parcialmente fluorados [7].

A substituição dos átomos de hidrogênio por átomos de flúor muda drasticamente as propriedades do material e, portanto, os fluoroplásticos tendem a ter propriedades especiais. Particularmente, os fluoroplásticos ditos “parcialmente fluorados” são significativamente diferentes dos “perfluorados” com relação às propriedades e características de processamento. Por exemplo, polímeros

perfluorados são mais estáveis termicamente, mas fisicamente são menos duros do que os polímeros parcialmente fluorados. Soma-se a isso uma combinação única de propriedades relevantes ligadas, principalmente, à baixa polaridade e à forte eletronegatividade do átomo de flúor, ao seu pequeno raio de van der Waals (1,32 Å) e à forte ligação C-F (485 kJ/mol), que torna os polímeros parcialmente fluorados mais atraentes devido à sua maior versatilidade [7,8].

De modo geral, esses materiais são feitos de monômeros que podem ser combinados para produzir homopolímeros, copolímeros ou terpolímeros, e os produtos resultantes são resinas com propriedades únicas não alcançáveis por quaisquer outros materiais poliméricos.

Em geral, por conterem altos teores de flúor, os fluoroplásticos apresentam alta resistência térmica, química, ao envelhecimento e às intempéries, excelente inércia para solventes, hidrocarbonetos, ácidos e álcalis, baixa energia superficial (repelência à água e a óleo), baixas constantes dielétricas, baixa inflamabilidade, baixo índice de refração, baixo coeficiente de atrito e absorção de umidade. Além disso, a presença da ligação C-F forte tem um impacto crucial na elevada resistência à oxidação e à estabilidade hidrolítica [9].

Com isso, esses polímeros especiais têm encontrado muitas aplicações: indústrias de construção (tintas e revestimentos resistentes a UV e grafite), indústrias petroquímicas e automotivas, aeroespacial e aeronáutica (uso de elastômeros como selos, juntas, anel de vedação de tanques de hidrogênio líquido ou hidrazina - propelentes de ônibus espaciais), engenharia química (membranas de alto desempenho), óptica (núcleo e revestimento de fibras ópticas), tratamento têxtil, pedra (especialmente revestimentos para monumentos antigos), microeletrônica. Apesar de seu alto preço (ligados principalmente a processos pouco usuais de polimerização, ao custo da purificação dos monômeros gasosos e à pequena escala de produção), estes polímeros encontraram grandes aplicações em tecnologias modernas [8].

Em comparação com outros fluoropolímeros, o PVDF tem uma faixa de temperatura de processamento mais ampla: para alguns fluoropolímeros isto é de apenas alguns graus Celsius, mas com o PVDF, é de até 140 °C, o que permite a utilização de máquinas de moldagem por injeção convencionais [10].

Basicamente, as principais técnicas de fabricação envolvendo fluoroplásticos incluem moldagem por injeção, extrusão, moldagem por

compressão, moldagem por transferência, moldagem por sopro e moldagem rotacional [6]. Alguns exemplos estão mostrados na **Figura 2**.

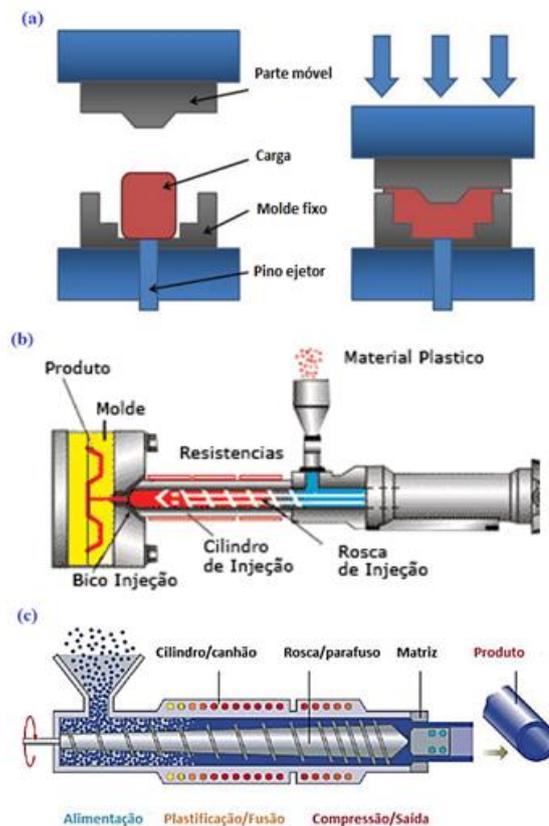


Figura 2 – Algumas técnicas de fabricação: (a) compressão; (b) injeção; (c) extrusão [11–13].

Na moldagem por compressão (**Figura 2a**), o polímero é misturado aos aditivos necessários que juntos são colocados entre os membros macho e fêmea do molde. Ambas as peças de molde são aquecidas; entretanto, apenas uma é móvel. O molde é fechado e calor e pressão são aplicados, forçando o material plástico a se tornar viscoso e a ser conformado de acordo com o molde [4,6].

A técnica mais largamente usada para a fabricação de materiais termoplásticos é a injeção (**Figura 2b**). A correta quantidade de material peletizado é alimentada a partir de um silo de carregamento para dentro de um cilindro pelo movimento de um êmbolo ou pistão. Esta carga é empurrada para a frente para dentro de uma câmara de aquecimento, onde o material termoplástico se funde para formar um líquido viscoso. A seguir, o plástico fundido é impelido, pelo movimento do êmbolo, por meio de um bocal para dentro da cavidade de um molde vedado; a pressão é mantida até que o material em moldagem tenha se

solidificado. Finalmente, o molde é aberto, a peça é ejetada, o molde é fechado e todo o ciclo é repetido. Provavelmente, o fato que mais se destaca desta técnica é a velocidade na qual peças podem ser produzidas [4,6].

O processo de extrusão (**Figura 2c**) é simplesmente a moldagem por injeção de um termoplástico viscoso por meio de uma matriz de extremidade aberta. Um parafuso mecânico ou trado (pua ou broca) propõe através de uma câmara o material peletizado, que é sucessivamente compactado, fundido e conformado numa contínua carga de fluido viscoso. A extrusão ocorre à medida em que esta massa fundida é forçada através do orifício de uma matriz. A solidificação do comprimento extrusado pode ser acelerada por sopradores ou água atomizada. A técnica é especialmente adaptada para produzir comprimentos contínuos tendo geometrias de seção reta constantes, por exemplo hastes, tubos, canais de mangueira, folhas e filamentos [4,6].

Do ponto de vista dos fluoropolímeros semicristalinos, o poli (fluoreto de vinilideno) – PVDF e seus copolímeros, trifluoroetileno – TrFE e tetrafluoroetileno – TeFE [14] representam o estado da arte em polímeros piezoelétricos e são atualmente os únicos polímeros piezoelétricos comercialmente disponíveis. No entanto, o PVDF tem algumas vantagens sobre os seus copolímeros com TrFE como melhores estabilidade térmica e propriedades mecânicas [15].

Os polímeros de PVDF são parcialmente fluorados e processáveis por fusão. Eles têm um menor ponto de fusão e resistência química do que fluoropolímeros perfluorados [6].

Estudado desde 1969, PVDF ou PVF<sub>2</sub> talvez tenha sido o material polimérico que mais gerou empolgação e despertou a atenção da comunidade científica [16]. Provavelmente porque até o seu advento, nenhum material tinha demonstrado uma combinação tão impressionante de propriedades mecânicas e elétricas, nem tampouco em um só material se tinha observado características tais como; força elevada, alta resistência a impacto, baixa constante dielétrica, baixa rigidez elástica e baixa densidade, baixa impedância acústica e mecânica (crucial para aplicações médicas e subaquáticas), uma decomposição dielétrica elevada e alta intensidade de campo operacional, bem como alta maleabilidade, podendo assim ser facilmente produzido na forma de filmes finos [14].

Durante muito tempo, as origens dessas propriedades extraordinárias do PVDF foram debatidas: teorias e resultados experimentais consistentes com um

mecanismo de reorientação dipolar ou com o aprisionamento de cargas reais tinham sido postulados. Contudo, posteriormente ficou claro que o primeiro mecanismo é de longe o predominante, e que, de fato, o PVDF é um material ferroelétrico, isto é, um material contendo cristais polares cuja direção de polarização pode ser invertida por ação de um campo elétrico [16].

A gênese dos polímeros piezoelétricos com propriedades ferroelétricas data de 1969, quando Heiji Kawai descobriu alta piezoeletricidade em filmes estirados e polarizados de PVDF [17]. Um comportamento resultante da transformação de amostras de PVDF em eletretos por meio de polarização macroscópica [18,19].

Este conceito de eletreto era conhecido há muitos anos e foi introduzido por Heaviside em 1892 [20], que previu que a cristalização de materiais orgânicos apropriados sob um campo elétrico iria induzi-los a adotar uma polarização permanente. No entanto esta ideia só pôde ser confirmada muito tempo depois, quando Eguchi em 1925 [21] conseguiu produzir eletretos a partir da mistura de cera de carnaúba com resina. Mas, por causa das pobres propriedades mecânicas e térmicas da cera, estes eletretos não eram adequados para aplicações comerciais [22].

Já em 1981, Furukawa e Johnson [23,24] confirmaram a natureza piezoelétrica do PVDF e identificaram o seu ponto de Curie (103 °C). O ponto de Curie é a temperatura acima da qual o efeito piezoelétrico deixa de existir. Antes de 1969, os únicos materiais que receberam atenção por suas propriedades piezoelétricas foram os cristais naturais, como quartzo, e cerâmicas artificiais, tais como titanato de bário e titanato zirconato de chumbo (PZT). Na década de 1950, Fukada encontrou o efeito piezoelétrico em vários biopolímeros, incluindo madeira, osso seco, tendões, seda e cerâmica [19,22,25,26].

Após mais de 30 anos de estudo e desenvolvimento, as propriedades de piezoeletricidade e eletromecânica do PVDF e seus copolímeros foram melhoradas significativamente. Hoje esta classe de polímero ainda possui as maiores respostas eletromecânicas e a mais ampla faixa de temperaturas dentre os materiais orgânicos sintéticos conhecidos [27].

Esses materiais compartilham muitas vantagens, como facilidade de processamento, leveza e flexibilidade em relação às suas congêneres ferroelétricas inorgânicas. Polímeros piezoelétricos são muito mais sensíveis ao responder a deformações e campos elétricos e, também, são muito mais duráveis do que as

cerâmicas piezoelétricas. O coeficiente de tensão piezoelétrico do PVDF é, em média, 20 vezes maior do que o do PZT e 40 vezes superior ao titanato de bário [28,29]. A economia de custos no consumo de energia e fabricação é suficiente para justificar uma pesquisa mais extensa. Estes benefícios são extremos para os polímeros piezoelétricos no momento, e não são comuns para outros materiais piezoelétricos, por isso a vantagem potencial que os polímeros piezoelétricos têm sobre outros materiais inteligentes é notável. Eles oferecem oportunidades em uma ampla faixa de campos de aplicação, incluindo memórias, capacitores, entre muitos outros, com um futuro promissor na geração de atuadores e energia elétrica, o que despertou um grande interesse global [25,30,31].

Atualmente, 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), enquanto que, em aplicações de altas frequências, cristais e filmes finos são os mais utilizados. De modo geral, um polímero piezoelétrico possui uma frequência de vibração natural menor do que 1000 Hz [32].

Por outro lado, o PVDF não piezoelétrico também tem muitos usos: em revestimentos, isolamento de cabos, juntas, tubos flexíveis e peças para manusear materiais radioativos, para citar apenas alguns exemplos [33]. A principal deficiência de revestimentos baseados em PVDF é que eles são de baixo brilho. Uma desvantagem adicional é que os revestimentos PVDF convencionais não podem ser curados à temperatura ambiente, e assim o objeto a ser revestido fica limitado ao tamanho do forno de cura que houver disponível [34].

## 1.1. Objetivo Geral

O objetivo desta Tese é analisar a aplicação do poli (fluoreto de vinilideno) – PVDF em tubulações para medição de vazão de água. Baseando-se na técnica *Flow Induced Vibration* (FIV) e no comportamento piezoelétrico do PVDF fase  $\beta$ , esta pesquisa apresenta relações de base experimental entre os sinais de vibração medidos por um tubo de PVDF e a vazão que induziu estes sinais.

## 1.2. Objetivos específicos

Com a finalidade de analisar a aplicação do PVDF em tubulações para medição de vazão de água, uma nova metodologia é proposta.

Os sinais de vibração são medidos pelo tubo de PVDF por meio de seu efeito piezoelétrico, e dois acelerômetros são usados como medidores de referência. Os sinais destes acelerômetros são utilizados para obter a resposta de vibração do tubo e compará-las com a resposta do PVDF. Em termos específicos, a tese busca:

- Caracterizar espectroscopicamente diferentes amostras de PVDF;
- Caracterizar eletromecanicamente as amostras em que foram identificados espectros característicos de fase  $\beta$ ;
- Incorporar a amostra (tubo) a um sistema hidráulico de testes para avaliar sua aplicabilidade em tubulações para medição de vazão de água;
- Realizar a aquisição dos sinais de vibração do tubo e relacionar com a vazão que induziu tais sinais;
- Aplicar técnicas de processamento de sinais para análise da FIV;
- Comparar os sinais de saída do tubo com outros medidores de referência, tais como acelerômetros e sensor piezoelétrico de PVDF;
- Avaliar o comportamento mecânico do tubo, em termos da sua deformação, usando sensores de Rede de Bragg; e
- Estimar a incerteza de medição associada à medição de vazão pela técnica FIV usando o tubo de PVDF.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1. Poli (fluoreto de vinilideno) – PVDF

O PVDF é um polímero semicristalino que apresenta as fases amorfa e cristalina se alternando (**Figura 3**). A fase cristalina é formada por regiões ordenadas com as cadeias alinhadas em camadas, resultando em uma rede tridimensional empacotada, enquanto que na fase amorfa, as cadeias apresentam uma configuração emaranhada [35].

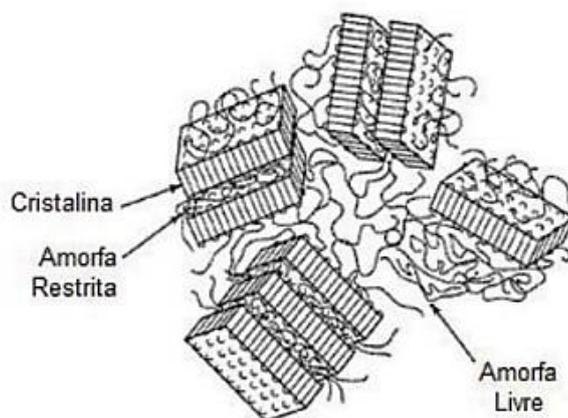


Figura 3 – Estrutura semicristalina do PVDF [14,36].

O grau de cristalinidade é de aproximadamente 50 %, podendo variar entre 35 % e até mais do que 70 %, dependendo do método de polimerização e do histórico termomecânico [6,9,14,25,33,35,36].

O restante refere-se à fase amorfa, essa região é constituída de redes emaranhadas e dobradas subdividida em duas regiões que se distinguem quanto à proximidade com a parte cristalina: amorfa livre e amorfa restrita. A região amorfa restrita encontra-se entre as lamelas cristalinas, o que dificulta sua movimentação. Já a região amorfa livre é constituída por cadeias livres [37].

Por conseguinte, sabe-se que os polímeros semicristalinos apresentam duas temperaturas de transição chave: as regiões amorfas do polímero são congeladas

em um ponto abaixo da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Esta é a temperatura crítica necessária para que as regiões amorfas do polímero possam fluir. A segunda temperatura importante é a temperatura de fusão ( $T_m$ ). Este é o ponto acima do qual as regiões cristalinas de um polímero são capazes de fluir [35,38].

No PVDF, a região amorfa tem uma temperatura de transição vítrea que dita as propriedades mecânicas do polímero, enquanto que a temperatura de fusão dos cristalitos dita o limite superior da temperatura de utilização [14,36].

O PVDF apresenta uma temperatura de fusão de aproximadamente 170 °C e uma viscosidade de fusão adequada para processamento em fusão sem a necessidade de estabilizadores, auxiliares de processamento e outros aditivos [33].

Além da temperatura de fusão, a existência das duas fases amorfas (livre e restrita) é responsável por esse polímero apresentar duas temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) muito diferentes. A transição vítrea inferior, correspondente à fase amorfa livre, está bem abaixo da temperatura ambiente (-40 °C), pelo que o material é bastante flexível e prontamente deformável à temperatura ambiente. A transição vítrea superior, correspondendo à interfase amorfo-cristalina (a-c), ocorre entre 30 °C e 60 °C. Na fase amorfa restrita essa transição está entre 50-60 °C, mas não é bem definida, pois pode ser confundida com alguma mobilidade de defeitos cristalinos e varia com o grau de cristalinidade. Outras transições acima de 60 °C podem corresponder a fenômenos de pré-fusão. A sua presença a altas temperaturas depende do tratamento ou processamento[14,37,39].

Este polímero resiste à maioria dos agentes químicos orgânicos e inorgânicos, incluindo solventes clorados. No entanto, o PVDF tem uma propensão para liberar HF, fazendo com que seja suscetível a ataque por ésteres, cetonas e nucleófilos, tais como bases fortes. O impacto destes solventes varia desde o inchamento até à dissolução completa, dependendo das condições [6,35].

### 2.1.1. Síntese

O PVDF é mais comumente sintetizado por meio da polimerização do monômero fluoreto de vinilideno - VDF ( $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ ) por radicais livres de 1,1-difluoroetileno [16] ou 1,1-difluoroeteno numa emulsão ou suspensão aquosa [26]. Este processo (**Figura 4**) é iniciado por meio de uma reação de adição na

qual a substância formadora de radical livre é acrescida e por meio de ligações químicas formam-se longas cadeias poliméricas, de alto peso molecular médio ( $M_w \sim 10^5$  g/mol), correspondendo a cerca de 2000 unidades de repetição [40]. O meio de síntese é normalmente água com compostos peroxi atuando como catalisadores de polimerização [25,41].

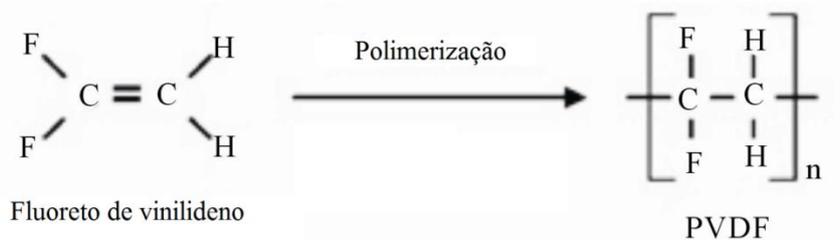


Figura 4 – Processo de polimerização do PVDF [41].

O VDF é um gás incolor, inflamável e quase inodoro, com ponto de ebulição - 82 ° C (seu ponto de congelamento é - 144 ° C). A pressão crítica, a temperatura e a densidade do VDF são 4434 kPa, 30,1 ° C e 417 kg.m<sup>-3</sup>, respectivamente, enquanto seus limites de explosividade são 5,8-20,3 vol.% no ar. O seu calor de formação é de -345,2 kJ.mol<sup>-1</sup> a 25 ° C, o calor de polimerização a 25 ° C é -474,21 kJ.mol<sup>-1</sup>, enquanto que a sua solubilidade em água é de 6,3 cm<sup>3</sup> / 100 g a 25 ° C e 10 kPa. O VDF apresenta várias vantagens, tais como: não é tóxico, é considerado ambientalmente amigável, ao contrário do clorotrifluoroetileno (CTFE) e do bromotrifluoroetileno (BrTFE) e, diferentemente do tetrafluoroetileno (TeFE) ou trifluoroetileno (TrFE) não é explosivo, e pode facilmente homopolimerizar e copolimerizar sob iniciação radicalar [8].

Os homopolímeros derivados de VDF (ou VF<sub>2</sub>) são macromoléculas de cadeia longa semicristalina que contêm 59,4 % em peso de flúor e 3 % de hidrogênio. O elevado nível de cristalinidade intrínseca (cerca de 60 %) confere rigidez e resistência à fluência. Quando o PVDF é produzido assim, ou seja, com 100 % de monômeros CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, a maior parte das cadeias tem uma estrutura regular de alternância dos grupos CH<sub>2</sub> e CF<sub>2</sub> [42].

Por outro lado, os copolímeros de VDF contendo vários comonômeros podem cair em três situações: (i) quando a quantidade de comonômeros no copolímero é pequena em relação à de VDF, os materiais resultantes são termoplásticos com uma cristalinidade inferior à do PVDF; (ii) para um conteúdo

um pouco maior de comonômero, podem ser obtidos elastômeros termoplásticos; (iii) Para percentagens mais elevadas de comonômeros, os copolímeros produzidos são elastômeros amorfos, com baixas forças intermoleculares. Dependendo da aplicação, o PVDF também pode ser copolimerizado para ter as propriedades do homopolímero modificadas, mas ao ser produzido assim a tendência é que ele cristalize-se diretamente em fase polar [8,42].

De um modo geral, a geração de copolímeros fluorados cresceu extensivamente, uma vez que os homopolímeros são frequentemente cristalinos, e isso induz a uma fraca solubilidade em solventes orgânicos comuns e não são facilmente curados ou reticulados. Por conta disso, a mistura de comonômeros é interessante porque eles inserem grupos laterais (volumosos) que por sua vez produzem desordem na macromolécula, reduzindo ou eliminando assim a elevada cristalinidade do homopolímero [8].

Determinadas classes comerciais de PVDF são copolímeros de VDF com pequenas quantidades (tipicamente menos de 6 %) de outros monômeros fluorados, tais como HFP, CTFE e TFE. Em geral são fornecidas sob a forma de *pellets*, pó e dispersões aquosas e apresentam propriedades um pouco diferentes das do homopolímero [9].

No tocante à polimerização, o PVDF já foi polimerizado por vários métodos incluindo emulsão, suspensão, solução e massa [6]. Contudo, os processos mais usados são por suspensão ou emulsão. Na maioria dos casos, a temperatura de reação varia de 10 a 150 °C e a pressão é de 1 MPa ou superior [16].

A polimerização em emulsão de VDF requer um surfactante fluorado e um iniciador tal como peróxido ou persulfato, enquanto a polimerização em suspensão é conduzida em um meio aquoso, por vezes na presença de um dispersante coloidal como hidróxi-celulose. Já a polimerização em solução de VDF em solvente utiliza iniciadores de radicais livres [35].

Além disso, vale ressaltar que a temperatura de polimerização tem um efeito significativo na incidência de defeitos estruturais, que serão tema na seção 2.1.3. A polimerização em emulsão, por exemplo, produz mais defeitos ‘cabeça-a-cabeça’ que não são seguidos por ligações ‘cauda-a-cauda’ do que a polimerização em suspensão [6].

Embora a estrutura química do PVDF seja relativamente simples, a unidade monomérica tem uma direcionalidade de  $\text{CF}_2$  (cabeça) -  $\text{CH}_2$  (cauda). Assim, a irregularidade estrutural da ligação “cabeça-a-cabeça” e “cauda-a-cauda” dos monômeros é introduzida mais ou menos na cadeia principal. Este tipo de irregularidade afeta significativamente a estabilidade das estruturas cristalinas [43].

### 2.1.2. Conformação

O termo conformação é usado em referência ao delineamento físico de uma molécula, ou à forma molecular, que pode ser alterada por rotação dos átomos da cadeia ao redor de ligações simples. As cadeias moleculares nos polímeros podem dobrar, enrolar e retorcer. Estes espirais, embaraços moleculares aleatórios e o emaranhamento molecular são responsáveis por importantes características dos polímeros [4].

O PVDF, enquanto material polimórfico pode existir em várias formas cristalinas. Em cada uma, as cadeias empacotam-se como arranjos ordenados dentro de redes cristalinas em conformações específicas. As estruturas cristalinas são descritas pelas conformações das cadeias, como uma série de ligações *trans* (T) ou *gauche* (G), pela orientação destas sequências de cadeia em torno do eixo da cadeia (paralelo ou antiparalelo) e pelas direções relativas das cadeias adjacentes como *up-up* (mesmo sentido) ou *down-down* (sentido oposto) [36].

No caso do PVDF, diferentes modos de conformações moleculares (**Figura 5**), tais como: TT (planar em zigue-zague) ou **TGT $\bar{G}$**  e **TTTGT $\bar{G}$**  (não planares), são possíveis.

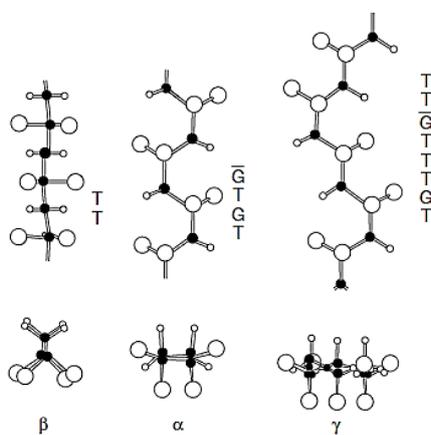


Figura 5 – Conformação de cadeias (T: *trans*; G: *gauche+*;  $\bar{G}$ : *gauche-*) [36,43].

Em geral, a conformação local de uma cadeia nos polímeros é definida pelos arranjos espaciais do posicionamento entre as ligações carbono-carbono sucessivas. A **Figura 6** ilustra uma única ligação carbono-carbono dentro de uma unidade monomérica projetada perpendicularmente ao plano da página, onde um átomo de carbono (de um monômero adjacente) e dois átomos de hidrogênio ou flúor estão ligados ao átomo de carbono frontal por ligações representadas por linhas sólidas. Da mesma forma, três átomos estão ligados aos átomos de carbono de trás por ligações representadas por linhas pontilhadas.

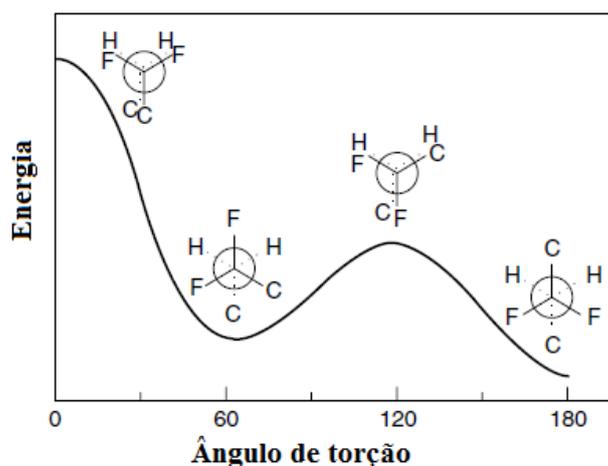


Figura 6 – Alteração da energia potencial nas conformações do PVDF [36].

As interações entre átomos de flúor e hidrogênio nos átomos de carbono adjacentes nas cadeias de PVDF levam a alterações na energia potencial à medida que a ligação entre os carbonos é rotacionada.

Assim, se o carbono frontal e seus três ligantes rotacionam enquanto o carbono de trás se mantém estacionário, a energia estérica da estrutura muda devido a repulsões entre os átomos. O ângulo de rotação é  $\varphi = 0$  quando os quatro átomos de carbono da figura estão todos no mesmo plano. Nesta estrutura, os átomos substituídos são afastados por uma forte repulsão mútua. Quando  $\varphi$  é alterado para  $60^\circ$ , as repulsões diminuem à medida que os átomos na frente e atrás se movimentam uns em relação aos outros. A energia aumenta novamente e depois diminui quando  $\varphi$  atinge  $120^\circ$ . Finalmente, indo para  $180^\circ$ , a energia atinge um valor mínimo. As estruturas em  $\varphi = 60^\circ$  e  $240^\circ$  são referidas como conformação gauche G e  $\bar{G}$ . Em  $\varphi = 180^\circ$ , a estrutura está numa conformação *trans* e neste ponto a energia é a mais baixa de todas as estruturas dado que os

átomos substituintes ficam mais afastados. Por outro lado, as energias das outras duas conformações *gauche* são iguais, porém superiores à estrutura *trans* [36].

Desse modo, verifica-se que as conformações *trans* e *gauche*, cujas energias são governadas pelo número de átomos de flúor substitutos no carbono adjacente da cadeia, resultam nas variações de conformação de cadeia [30], que permitem a existência de um complexo polimorfismo cristalino, que não pode ser encontrado em outros polímeros sintéticos [9].

### 2.1.3. Defeitos

Basicamente, existem dois tipos principais de defeitos cristalinos em PVDF. O primeiro surge da adição de unidades monoméricas invertidas em vez de todas na mesma direção (isoregicamente) sobre a cadeia em crescimento durante a polimerização por radicais livres [44]. O segundo é um defeito de dobra que é introduzido durante a deformação, recozimento ou cristalização a alta temperatura [16].

Quanto ao primeiro tipo, o que ocorre é que quando o PVDF é produzido como homopolímero (isto é, a partir de 100 % de monômero  $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ ), a maioria das cadeias de PVDF tem uma estrutura regular de  $\text{CH}_2$  e  $\text{CF}_2$  alternados (**Figura 7**), em que a adição de ‘cabeça’ ( $\text{CF}_2$ ) é seguida por adição de ‘cauda’ ( $\text{CH}_2$ ), de tal maneira que as unidades em sequência consistem predominantemente em ‘cabeça-a-cauda’ [33].

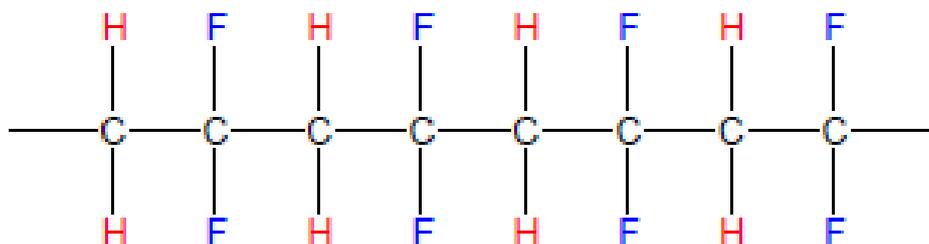


Figura 7 – Estrutura regular de  $\text{CH}_2$  e  $\text{CF}_2$  alternados [33].

Contudo, a polimerização não é completamente regiospecífica e, ocasionalmente, o polímero contém unidades de monômero invertidas. Isto ocorre normalmente numa extensão de cerca de 3,5 - 6,0 mol % (dependendo da

temperatura) e conduz aos defeitos (**Figura 8**) do tipo ‘cabeça-a-cabeça’ (-CF<sub>2</sub> a CF<sub>2</sub>-) e ‘cauda-a-cauda’ (-CH<sub>2</sub> a CH<sub>2</sub>-) [16,45].

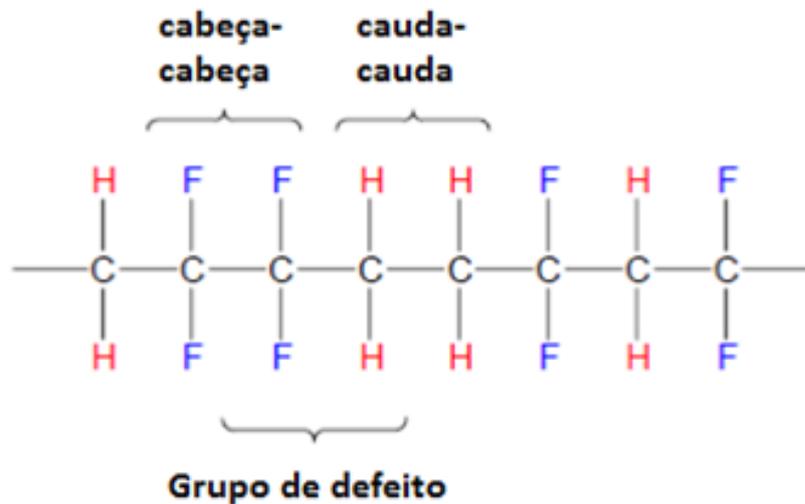


Figura 8 – Grupo de defeitos [33].

A quantidade destes defeitos é determinada por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de flúor (<sup>19</sup>F RMN) e outras técnicas [6].

No que concerne ao segundo tipo de defeito, entende-se por bandas de dobra as regiões em cristais onde a rede é girada relativamente ao material circundante devido à prevalência de processos de deslizamento [46]. Uma vez que as forças entre cadeias podem não ser suficientemente fortes para girar a cadeia inteira ao mesmo tempo, pode formar-se uma região torcida que se propaga ao longo da cadeia. As bandas de dobra difundem a luz e, portanto, aparecem como linhas escuras [47].

Considerado um formato particular de falha de empilhamento, típico de materiais poliméricos, o defeito de bandas de dobra é um resultado frequente da deformação de polímeros orientados. Elas ocorrem independentemente da deformação ser uma compressão uniaxial, tensão ou cisalhamento. Ocorrem provavelmente durante o estiramento e rolamento biaxial. O elemento de tensão comum, no entanto, é uma tensão de cisalhamento [47].

No que concerne a estrutura cristalina, a ser discutida na **seção 2.2**, em PVDF, a evidência de ocorrência de bandas de dobra nas fases  $\alpha$  e  $\beta$  está associada a deformações mecânicas. Entretanto, estes defeitos também estão presentes em monocristais da fase  $\gamma$  produzidos diretamente a partir da fusão [16].

As bandas de dobra são uma unidade monomérica espessa formada principalmente pelo movimento ‘*flip-flop*’ entre as conformações  $TGT\bar{G}$  e  $T\bar{G}TG$ ; isto introduz ligações TT dentro da conformação  $\alpha$  regular, resultando na formação de dobras devido a movimentos cooperativos entre moléculas adjacentes. Além disso, tal incorporação de segmentos TT faz com que a conformação se torne intermediária entre as formas  $\alpha$  e  $\gamma$ , de modo que as dobras podem estar simplesmente refletindo uma transformação de  $\alpha \rightarrow \gamma$  contínua [16].

Quando as bandas de dobra são formadas em um cristalito de fase  $\alpha$ , as mudanças de conformação molecular que ocorrem dependem, em última análise, se o número de unidades monoméricas que constituem a cadeia molecular de dobramento é ímpar ou par (**Figura 9**). Assim, quando a dobra é composta por um número ímpar de unidades monoméricas, a conformação após a dobra deve mudar de  $TGT\bar{G}$  para  $T\bar{G}TG$ . Por outro lado, quando a dobra tem um número par de unidades monoméricas, os segmentos regulares retêm a sua conformação  $TGT\bar{G}$  durante a formação das bandas de dobra. Logo, a dobra é formada apenas pela mudança conformacional de  $\bar{G}$  ou G para T, que forma a dobra propriamente dita [48].

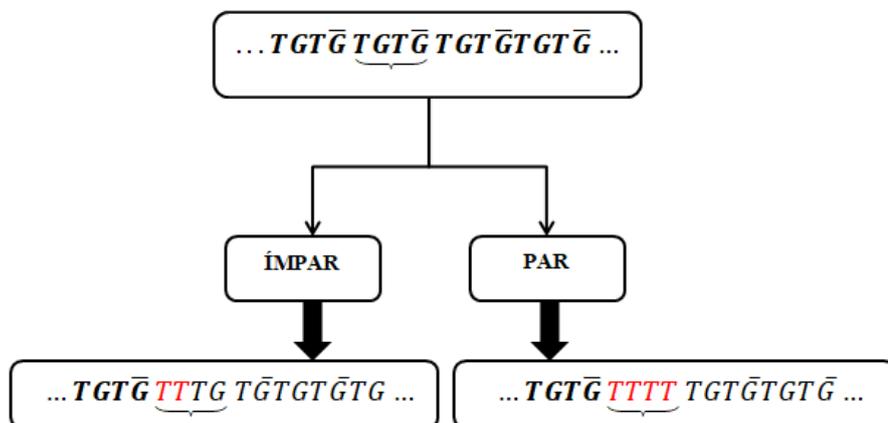


Figura 9 – Exemplo de cadeia molecular de dobramento ímpar e par (Dobra destacada em vermelho).

Defeitos semelhantes também se manifestam durante a deformação que acompanha a transição de fase  $\alpha \rightarrow \beta$ , sendo estes defeitos formados por tensões de cisalhamento [49].

Além do seu papel na determinação do polimorfismo durante a cristalização, os defeitos também desempenham função na transição de Curie e na transformação de fase durante o aquecimento ou resfriamento [50]. Além disso,

sua quantidade é de fundamental importância, uma vez que tem forte influência sobre a estrutura cristalina que se acredita ser responsável pelas propriedades piezoelétricas [33].

De modo geral, a introdução de alguma irregularidade estrutural ou outro tipo de unidade como comonômeros pode oferecer uma boa chance de modificar a estrutura estereoquímica do PVDF e melhorar as suas propriedades físicas [43].

## 2.2. Estrutura cristalina

As regiões cristalinas do PVDF podem apresentar pelo menos cinco diferentes estruturas cristalinas designadas como  $\alpha$ (II),  $\beta$ (I),  $\gamma$ (III),  $\delta$ (IV),  $\epsilon$ (V) – polimorfos [42]. Apesar de todas já terem sido pesquisadas, as fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  (**Figura 10**) estão mais bem estabelecidas na literatura.

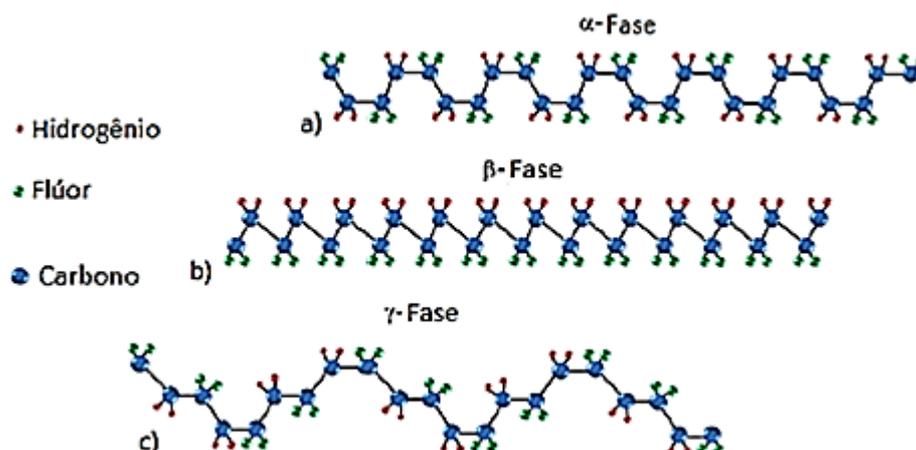


Figura 10 – Polimorfos do PVDF [51].

Estas fases cristalinas possuem propriedades térmicas, elétricas e elásticas diferentes [52], e estão presentes em diferentes proporções no material, dependendo de uma variedade de fatores que afetam o desenvolvimento da estrutura cristalina [9]. As condições sob as quais uma conformação ou outra se forma resultam fortemente do processamento e dos tratamentos elétricos, térmicos ou mecânicos que o polímero sofre [39].

No que se refere à densidade do PVDF, ela altera-se para cada polimorfo [35]. Para a fração amorfa a densidade típica é de 1,68 g /cm<sup>3</sup> sugerindo que uma amostra com uma densidade entre 1,75-1,78 tem uma cristalinidade de 40 % [6].

### 2.2.1. Fase $\alpha$ (Forma II)

A fase  $\alpha$  também conhecida como forma II, é o polimorfo primário do PVDF, sendo a fase mais termodinamicamente estável à temperatura e pressão ambiente [53]. Ocorre em uma conformação do tipo  $TGT\bar{G}$  (T: trans; G: gauche+;  $\bar{G}$ : gauche-), onde as cadeias são empacotadas na célula unitária de modo que os dipolos moleculares são antiparalelos, gerando um auto cancelamento [30].

Nesta fase, o modelo de preenchimento espacial não é helicoidal ou ziguezague planar, mas sim uma combinação dos dois, devido à repulsão e aglomeração de grupos laterais que determinam sua natureza semi-helicoidal.

A forma molecular helicoidal é muito mais baixa em energia do que a formação em ziguezague planar, o que é provavelmente o motivo pelo qual a fase  $\alpha$  se forma a partir da fusão [25].

Os cristais de PVDF- $\alpha$  são não polares (**Figura 11**) em razão do maior distanciamento entre os átomos de flúor. Isto permite que a fase  $\alpha$  seja a mais quimicamente estável. No entanto, as outras fases também podem ser consideradas estáveis, uma vez que as forças de van der Waals atuam entre os átomos ao longo da cadeia principal de carbono e entre as moléculas do polímero. Com isso, a fase  $\beta$  tem, na verdade, mais estabilidade intermolecular enquanto a fase  $\alpha$  é favorecida numa base intramolecular. Estas forças de van der Waals governam a estrutura do PVDF e tornam a conformação  $TGT\bar{G}$  da fase  $\alpha$  mais estável devido à maior quantidade de espaço entre os átomos [25,54,55].

Além disso, do ponto de vista estereoquímico não existem tensões estéricas entre átomos de flúor. Existem apenas tensões mínimas em alguns contatos de hidrogênio-flúor sendo, portanto, primariamente por esta razão, que a conformação  $TGT\bar{G}$  apresenta a energia potencial mais baixa entre todos os conhecidos polimorfos de PVDF [16].

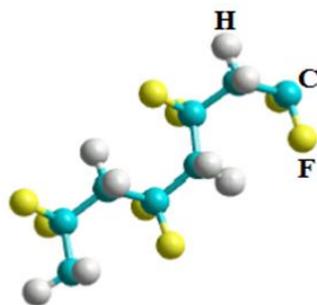


Figura 11 – Conformação trans-gauche ( $TGT\bar{G}$ ) do PVDF - fase  $\alpha$  [56].

A célula unitária (**Figura 12**) da fase  $\alpha$  tem densidade de  $1,92 \text{ g/cm}^3$  [6], é ortorrômbica e classificada no grupo espacial  $P2_1$ , com parâmetros de rede:  $a=0,496 \text{ nm}$ ,  $b=0,964 \text{ nm}$  e  $c = 0,462 \text{ nm}$ ,  $\alpha=\beta = \gamma=90^\circ$  [16,57].

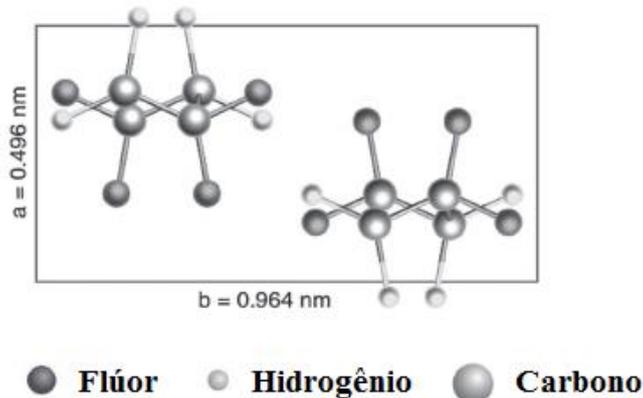


Figura 12 – Esquema da célula unitária da fase cristalina  $\alpha$  [30].

A estrutura cristalina desta fase é formada geralmente por resfriamento do PVDF a partir da fusão [58]. O ponto de fusão do PVDF é de  $167^\circ \text{C}$  e à temperaturas inferiores a  $160^\circ \text{C}$  formam-se cristais  $\alpha$  e  $\gamma$ . Abaixo de  $150^\circ \text{C}$  a fase  $\alpha$  é a estrutura primária e acima dessa temperatura a fração de fase  $\gamma$  aumenta com o aumento do tempo e da temperatura [25,59,60].

Além disso, é importante destacar que as demais conformações podem ser obtidas a partir da fase  $\alpha$  por meio de diferentes tratamentos, mecânicos, térmicos ou até elétricos; tais como a deformação mecânica (fase  $\beta$ ), *poling* sob grandes campos elétricos (fases  $\beta$  e  $\delta$ ), recozimento ou cristalização a temperaturas elevadas (fases  $\gamma$  e  $\epsilon$ ) [61].

### 2.2.2. Fase $\beta$ (Forma I)

Esta fase é cineticamente estável em temperatura e pressão ambientes. Tem um modelo de preenchimento espacial ziguezague planar (**Figura 13**), com uma conformação distorcida do tipo *all-trans* (TTTT) onde os átomos do hidrogênio positivo e do flúor negativo encontram-se inteiramente alinhados em uma direção. Esta conformação leva a um caráter pseudo-hexagonal único da estrutura, o que facilita grandemente a comutação ferroelétrica [30].

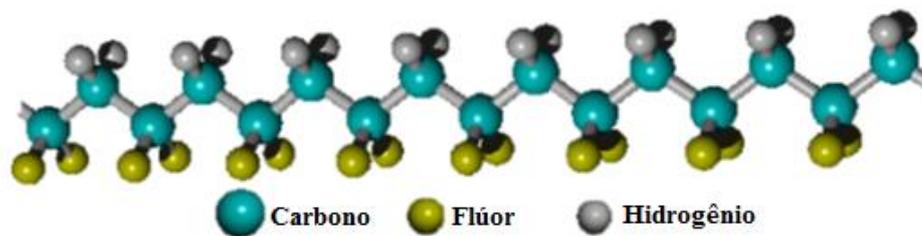


Figura 13 – Conformação all-trans (TTTT) do PVDF-fase  $\beta$  [56].

Nota-se que as cadeias moleculares são perpendiculares à direção dos dipolos, os quais encontram-se paralelamente arranjados ao longo da cadeia [62].

A célula unitária da fase  $\beta$  (**Figura 14**) é bastante polar, tem densidade de  $1,97 \text{ g/cm}^3$  [6,16] e apresenta simetria ortorrômbica com parâmetros de rede:  $a = 0,850 \text{ nm}$ ,  $b = 0,491 \text{ nm}$  e  $c = 0,256 \text{ nm}$ , pertencente ao grupo espacial  $Cm2m$  [57,63].

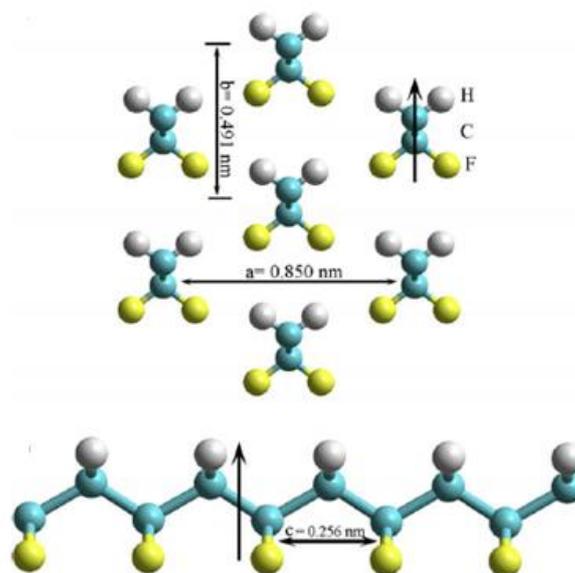


Figura 14 – Esquema da célula unitária da fase cristalina  $\beta$  [62].

Esta estrutura cristalina permite uma densidade de empacotamento mais compacta [25]. Isto possibilita a obtenção de momentos de dipolo que podem ser sobrepostos gerando um momento dipolar resultante em torno de  $7,0 \times 10^{-30} \text{ C.m}$  (2,1 debye) que acarreta em um forte efeito dielétrico [14,30] dando origem a uma grande polarização espontânea [64]. A fase  $\beta$  tem, portanto uma polarização de  $131 \text{ mC.m}^2$  e exibe a atividade elétrica mais forte de todas as modificações cristalinas [65].

Deste modo, após a aplicação de campo elétrico externo, o PVDF –  $\beta$  apresenta boa propriedade piezoelétrica, o que faz com que  $\beta$  seja a fase preferencial do ponto de vista tecnológico [54]. Essa estrutura satisfaz a exigência de simetria de um cristal piezoelétrico, o que significa que o cristal pertence a uma classe não centrossimétrica, sendo esta, portanto, a forma responsável pelas propriedades piezoelétricas do PVDF [36].

Esta fase pode ser obtida por meio de técnicas diferentes. O processamento a temperaturas acima de 110 °C produzirá  $\alpha$ ; abaixo de 70 °C produzirá  $\beta$  e temperaturas intermediárias produzem uma mistura das duas fases [25].

A cristalização do PVDF a partir da solução também forma a fase  $\beta$ , desde que a evaporação do solvente seja lenta, o que depende da temperatura e solvente utilizado [66]. Por exemplo, utilizando ciclohexanona como solvente obtêm-se principalmente fases  $\alpha$  e  $\beta$  [30]. De outro modo, empregando DMF ou DMA, em temperaturas abaixo de 70 °C obtêm-se exclusivamente fase  $\beta$  [67,68].

É relatado [69] que o uso de solventes altamente polares pode induzir a fase polar em PVDF e a taxa de evaporação do solvente também desempenha um papel importante na determinação da fase polar.

Contudo, o polimorfo  $\beta$  é mais normalmente obtido por estiramento mecânico uni ou biaxial da fase  $\alpha$ , sabendo-se que a transformação é muito influenciada pela temperatura [42,63], pois somente abaixo de uma determinada temperatura a deformação da amostra  $\alpha$  resulta em transformação para a forma polar  $\beta$ . Observa-se a partir da literatura [61] que a temperatura crítica para uma transformação de  $\alpha \rightarrow \beta$  está na faixa de 130 °C e 140 °C, dependendo da razão de estiramento e que, acima desta temperatura, não ocorre uma transformação  $\alpha \rightarrow \beta$ . Portanto, é muito importante escolher corretamente a temperatura de deformação mecânica.

Nesse sentido, de acordo com os autores SENCADAS, R. GREGORIO, & LANCEROS-MÉNDEZ [68], adotando-se uma razão de estiramento de cerca de 4, a conversão de  $\alpha \rightarrow \beta$  ocorre em temperaturas inferiores a 100 °C (70-100 °C). Já para razões de estiramento maiores (> 4), VIJAYAKUMAR, DEVANG & ASHOK [70] recomendam temperaturas mais elevadas. Entretanto, outros autores [71] enfatizam que as temperaturas de estiramento mais elevadas reduzem a eficiência de conversão de fase e, nestes casos, a conversão em fase  $\beta$  se dá apenas para relações de estiramento acima de 5.

Para temperaturas inferiores a 80 °C a fase  $\beta$  é a mais estável. Isto pode explicar a formação da fase  $\beta$  no estiramento. Os cristais  $\alpha$  são separados durante a deformação e reformados como cristais  $\beta$  devido à sua maior estabilidade, contudo é extremamente difícil evitar a formação de cristais  $\alpha$  [25].

Durante o estiramento, a deformação mecânica introduz alguma orientação preferencial no cristal, mas isso não afeta consideravelmente a orientação dos dipolos moleculares que por sua vez terá que ser melhorada por uma polarização adicional do material para ter sua alta piezoelectricidade alcançada [61].

Além das técnicas supracitadas, a fase  $\beta$  também pode ser obtida utilizando métodos especiais envolvendo a cristalização de copolímeros na massa fundida e crescimento epitaxial num cristal de KBr [25]. Também é possível obter essa fase por outros meios, tais como: resfriamento brusco, aditivos e blendas poliméricas [72]. Um exemplo é utilizar uma mistura de PVDF e polimetilmetacrilato (PMMA), que favorece a cristalização da fase  $\beta$  diretamente a partir da fusão [26].

A transformação de fase  $\alpha \rightarrow \beta$  via copolimerização representa um método artificial de introdução de defeitos que contribui para formar espontaneamente a fase  $\beta$  independentemente do método de processamento. Neste contexto o monômero mais empregado para copolimerizar o VDF é o trifluoretileno (TrFE), semelhante ao VDF, exceto por um dos hidrogênios que é substituído por um átomo de flúor adicional. Este comonômero atua essencialmente como uma fonte de grupos de defeitos [33].

A introdução de copolímeros tais como TrFE e TeFE durante a polimerização imita o papel das inversões de monômero ('cabeça-a-cabeça' ou 'cauda-a-cauda') só que de uma forma mais controlada. Esse procedimento representa uma alternativa na tentativa de aumentar a produção de  $\beta$  [25,26].

De modo geral, a presença de defeitos ao longo da cadeia principal de carbono permite mais espaço entre os átomos de flúor e torna a fase  $\beta$  mais estável, uma vez que a quantidade de monômeros invertidos 'cabeça-a-cabeça' ou 'cauda-a-cauda' determina a facilidade com que a fase  $\beta$  se forma [25,73].

Os resultados de uma investigação teórica [30] indicam que quando a concentração de defeitos é alta, a conformação *all-trans* (TTTT) é mais estável. Em geral isso ocorre quando a porcentagem de monômeros invertidos ('cabeça-a-cabeça' ou 'cauda-a-cauda') existente está entre 10 e 15 %, pois isso faz com que as fases  $\alpha$  e  $\beta$  sejam iguais em energia potencial e assim  $\beta$  se forma mais

facilmente [25] o que torna a conformação TTTT mais energeticamente favorecida em relação à forma  $TGT\bar{G}$  [33].

### 2.2.3. Fase $\gamma$ (Forma III)

Um dos aspectos mais interessantes do PVDF refere-se à elucidação da estrutura cristalina da fase  $\gamma$  [16]. Os cristais  $\gamma$  são menos usuais e são obtidos a partir de PVDF de peso molecular ultraelevado [6].

Este polimorfo possui uma conformação intermediária entre as fases  $\alpha$  e  $\beta$  [53] que consiste na sequência de uma ligação *gauche* a cada três ligações *trans* –  $TTTGT\bar{T}\bar{T}\bar{G}$  [30].

A dimensão da sua célula unitária (**Figura 15**) é muito semelhante à da fase  $\alpha$ , o que é esperado uma vez que a estrutura desta fase também é semi-helicoidal [25]. Tem simetria monoclínica e está classificada no grupo espacial  $C2cm$ , com parâmetros de rede:  $a = 0,496$  nm,  $b = 0,958$  nm,  $c = 0,923$  nm,  $\beta = 93^\circ$  [36].

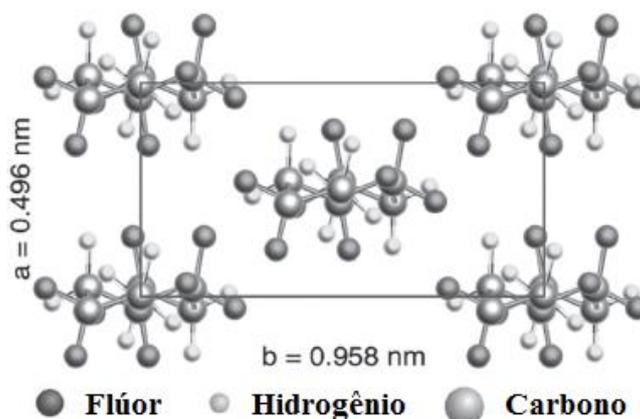


Figura 15 – Esquema da célula unitária da fase cristalina  $\gamma$  [30].

Na estrutura da fase  $\gamma$ , as cadeias são orientadas de maneira que o alinhamento dos dipolos está em uma direção perpendicular ao eixo da cadeia, resultando em uma célula polar [36].

Os autores LI, et al. [53] afirmam que a fase  $\gamma$  é uma versão polar da fase  $\alpha$  e, por isso acreditam, embora comprovações neste sentido nunca tenham sido relatadas, que esta fase também é ferroelétrica, mas no que concerne à ferroeletricidade, dificilmente acessível experimentalmente. Eles acrescentam que a formação de fase  $\gamma$  normalmente requer um controle extremo da temperatura e altas pressões.

Apesar disso, em outros estudos esta fase tem sido obtida a partir da fase  $\alpha$  por cristalização do polímero fundido ou pode resultar do recozimento da fase  $\alpha$  usando uma temperatura próxima à temperatura de fusão ( $T_m$ ) da fase  $\alpha$  [67]. Ou ainda, por cristalização a partir de solução com dimetilsulfóxido [74] ou com dimetilformamida independentemente da temperatura de preparação [63].

### 2.3. Transições polimórficas

A composição relativamente simples do PVDF permite uma mobilidade elevada da cadeia e uma fácil conversão de uma fase cristalina para outra [25,75].

As fases cristalinas do PVDF podem ser transformadas uma na outra reversivelmente ou irreversivelmente sob condições externas adequadas. O mecanismo de transição é complicado, mas pode ser compreendido qualitativamente com base na troca conformacional *trans-gauche* [43].

Várias maneiras têm sido usadas para realizar a transição entre diferentes fases cristalinas, especialmente a transição da fase apolar  $\alpha$  para a fase polar  $\beta$  [42].

As técnicas de transformações de fase cristalinas mais usadas incluem tratamento térmico, estiramento mecânico, aplicação de alta pressão, ou campo elétrico elevado, transições envolvendo fusão e recristalização e alterações na forma cristalina durante o crescimento esferulítico [14,36,76].

Durante a transição de fase, existem grandes diferenças nos momentos dipolares e nos parâmetros da rede entre as diferentes fases, levando a mudanças significativas de constantes dielétricas, coeficientes piezelétricos e interessantes respostas eletromecânicas. A barreira energética da transição de fase está intimamente relacionada com a estrutura da cadeia [77].

O diagrama da **Figura 16** trata das transições entre as fases cristalinas do PVDF, reunindo as principais técnicas e os esquemas de processo para obter as outras três fases metaestáveis a partir de  $\alpha$ .

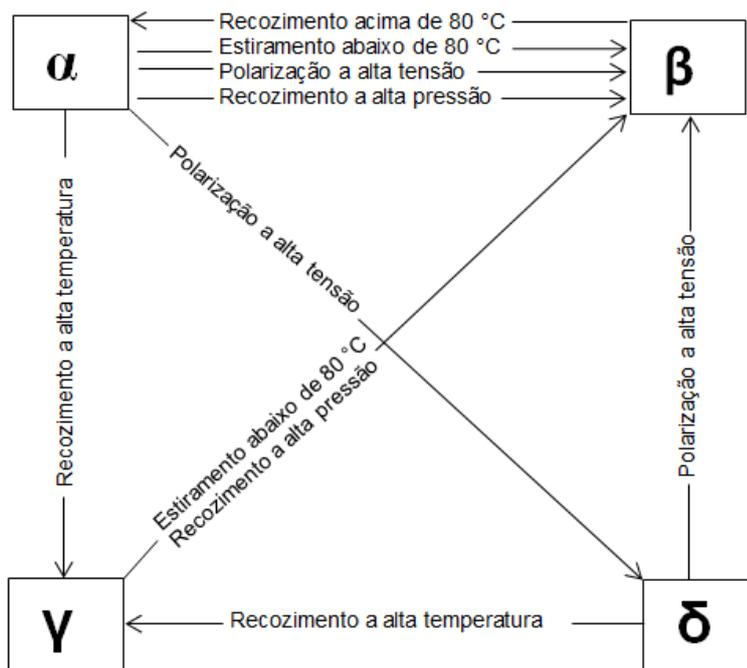


Figura 16 – Diagrama mostrando como cada uma das fases cristalinas do PVDF pode ser alcançada [25,78]

Estas transições polimórficas geralmente ocorrem a partir de uma forma esferulítica facilmente nucleada para uma forma que pode ter uma taxa de nucleação mais baixa, porém uma taxa de crescimento mais elevada.

Assim, por exemplo, a fase  $\gamma$  nucleia em temperaturas moderadamente altas, e a sua taxa de crescimento é aproximadamente 4-6 vezes menor do que a sua contraparte  $\alpha$ . Por isso, na maioria dos casos, o PVDF formado a partir da fusão constitui a fase  $\alpha$  na forma de esferulitas contendo uma fração muito baixa da fase  $\gamma$  [16].

Além disso, a razão para a formação preferencial da fase  $\alpha$  é a sua taxa de cristalização mais elevada a temperaturas mais elevadas (110-150 °C), enquanto a fase  $\beta$  cristaliza abaixo de 80 °C. Sabendo-se que o PVDF é majoritariamente cristalizado a partir da fusão, tanto durante a polimerização como no processamento, ele consiste principalmente na fase  $\alpha$  [26].

Neste sentido, nota-se que para a obtenção de PVDF- $\beta$  faz-se necessário primeiro o preparo da fase eletricamente inativa e posteriormente a aplicação de alguma técnica que viabilize a formação de  $\beta$ . Encontram-se descritas a seguir algumas das principais técnicas empregadas para transformação de fase  $\alpha \rightarrow \beta$ .

### 2.4.1. Transformação termicamente induzida

Uma transformação cristalina da forma  $\alpha$  para uma fase de fusão mais elevada ocorre durante o tratamento térmico (ou recozimento) do PVDF [16].

O recozimento refere-se a um tratamento térmico no qual um material é exposto a uma temperatura elevada durante um período de tempo prolongado e então é resfriado lentamente [4].

O recozimento pode ser realizado para eliminar a história termomecânica do material antes de qualquer tratamento adicional. Uma parte desta história é registrada na fase cristalina, e pode ser suprimida apenas por recozimento a uma temperatura acima da temperatura de fusão [39].

O recozimento térmico a altas temperaturas auxilia a conversão do PVDF das fases  $\alpha$  ou  $\delta$  para a fase  $\gamma$  ou da fase  $\beta$  para a fase  $\alpha$ . Isto ocorre porque a diferença de energia potencial entre os vários modos de empacotamento das cadeias é bastante pequena, e o recozimento térmico pode facilitar movimentos em cadeia para desencadear a interconversão entre as diferentes fases cristalinas [30].

Em sua maioria, as publicações sobre recozimento se concentram mais em evidenciar copolímeros de PVDF, tendo apenas alguns poucos desses estudos sido publicados sobre os efeitos do recozimento na transformação de fase no PVDF.

Apesar disso, estudos como o dos autores SATAPATHY, et al. [63] servem para exemplificar as alterações que ocorrem no teor de fase do PVDF, particularmente quando filmes de fase  $\gamma$  são submetidos ao recozimento em diferentes temperaturas (70, 90, 110, 130 e 160 °C) durante cinco horas. Os resultados desses estudos mostraram que, nos filmes finos recozidos a 90 °C, a fase  $\beta$  aparece na porcentagem máxima. A 110 e 130 °C há um aumento na porcentagem da fase  $\alpha$  no filme de PVDF. Já quando recozidos acima de 160 °C, os filmes de PVDF de fase  $\gamma$  foram completamente convertidos em fase  $\alpha$ . A 70 °C, a energia térmica muda de fato as fases presentes no PVDF, mas a temperatura não é suficiente para destruir completamente a ordem cristalina presente no filme de PVDF.

### 2.4.2. Transformação mecanicamente induzida

O estiramento mecânico corresponde ao processo de alongamento da estrição (**Figura 17**), uma das técnicas mais importantes de enrijecimento e aumento de resistência empregada na produção de fibras e filmes [4]. Esta técnica possibilita a formação predominante de fase  $\beta$  orientada, ainda que com uma pequena porcentagem de fase  $\alpha$ , o que a torna uma das técnicas mais comumente utilizada para indução de fase  $\beta$  [68].

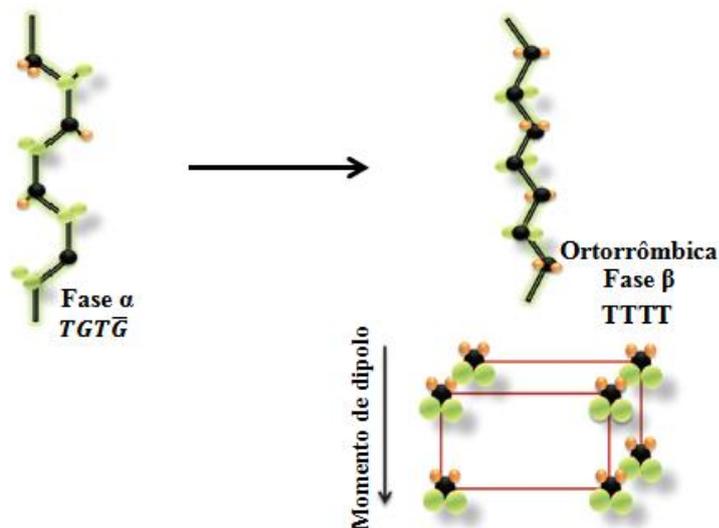


Figura 17 – Transformação de fase em PVDF induzida por estiramento mecânico [76].

Estudos [30,68,79] mostram que o estiramento mecânico de filmes da fase  $\alpha$  a temperaturas apropriadas, geralmente entre 70-90 °C e com razão/grau de estiramento ( $R$ ), que é a relação entre o comprimento final e inicial ( $R=L_{\text{final}}/L_{\text{inicial}}$ ) entre 3-5, força as cadeias moleculares a uma conformação a mais alongada possível e, portanto, elas são propensas a serem convertidas em fase  $\beta$ .

Um exemplo de curva tensão-deformação é apresentado na **Figura 18**, revelando o comportamento de amostras que foram estiradas a diferentes temperaturas (80-140 °C) e graus de estiramento [1-5], de modo a induzir a transformação de fase  $\alpha \rightarrow \beta$ .

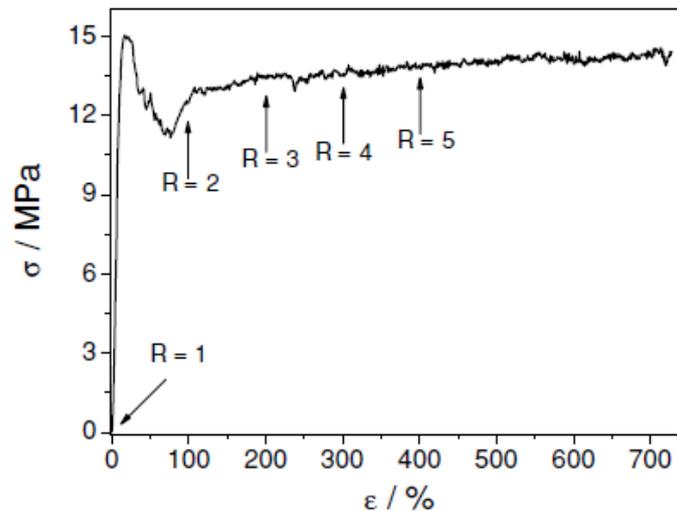


Figura 18 – Curva de tensão ( $\sigma$ ) x deformação ( $\epsilon$ ) para uma amostra originalmente PVDF- $\alpha$  estirada uniaxialmente a 80 °C [68].

A curva ( $\sigma$  x  $\epsilon$ ) mostra que, à medida que a tensão foi aumentada, as amostras passaram por escoamento, empescoamento e encruamento. Observa-se um esforço máximo seguido por um amolecimento pós-escoamento e um platô plástico antes da ruptura do material. Este processo de deformação pode ser qualitativamente relacionado com os mecanismos de deformação microscópicos do material e as suas correspondentes variações microestruturais. Nos primeiros estágios da deformação ocorre o estiramento de cadeias nas regiões amorfas, seguido por deslizamento e inclinação de cadeias nas regiões cristalinas lamelares, e orientação de blocos cristalinos juntamente com a transformação de uma estrutura esferulítica para uma microfibrilar. Esta transição (**Figura 19**) é acompanhada pela destruição da morfologia lamelar, induzindo a conformação planar em zigzague "all-trans" nos cristais [68].

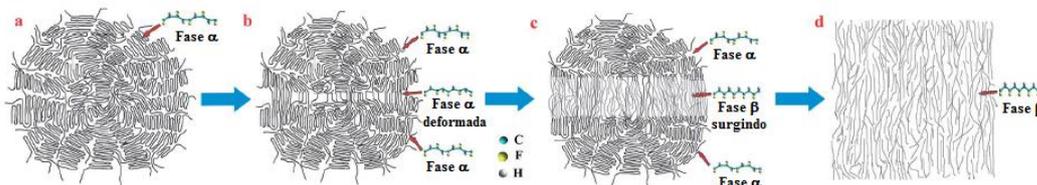


Figura 19 – Esquema do processo de transformação de um cristal  $\alpha$  para um cristal  $\beta$  de PVDF por estiramento mecânico [54].

O estiramento do polímero alinha as cadeias amorfas no plano do filme e facilita a rotação uniforme dos cristalitos por um campo elétrico. Dependendo se o estiramento é uniaxial ou biaxial, as propriedades elétricas e mecânicas ( $\epsilon$ ,

portanto a resposta de transdução) são ou altamente anisotrópicas<sup>1</sup> ou isotrópicas no plano da folha polimérica [14,36].

Na **Figura 20** também é possível acompanhar o processo de deformação e de transformação da estrutura cristalina do PVDF a partir de outro experimento [54] realizado sob diferentes velocidades ( $V_s$ ) e razões de estiramento ( $\lambda$ ). Logo nas primeiras imagens já se observa claramente uma cruz maltesa típica da esferulita de PVDF. Neste caso, nota-se que, à medida que o estiramento ocorre, um pequeno campo preto é gerado lateralmente a partir do meio da esferulita, sugerindo que a deformação da estrutura cristalina de PVDF sob estiramento mecânico se origina a partir do centro da esferulita.

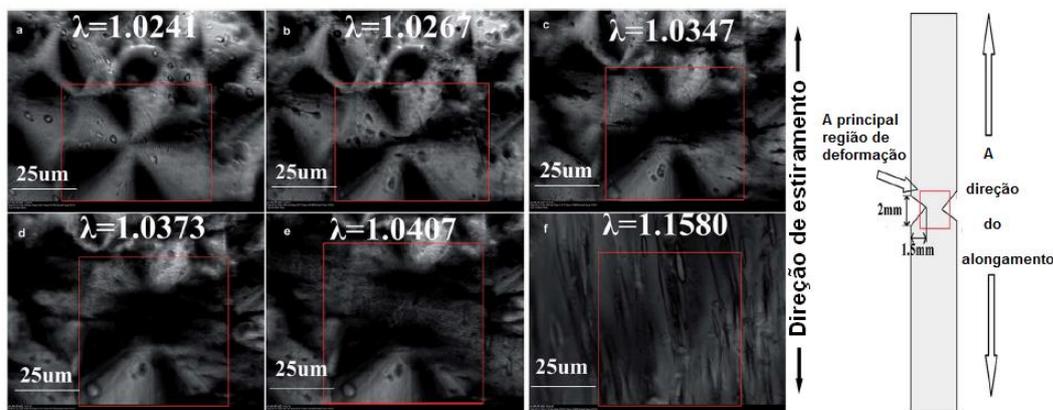


Figura 20 – Observação *in situ* do processo de estiramento e da transformação da estrutura cristalina do PVDF [54].

Para criar um filme piezoelétrico o estiramento é necessário, mas sabe-se que não só o conteúdo da fase polar, mas também a sua orientação obtida por deformação mecânica é importante para a piezoelectricidade medida após *poling* subsequente. Espera-se que a maior piezoelectricidade para condições de *poling* particulares seja atingida quando a deformação mecânica fornece um polímero com o maior conteúdo possível, assim como orientado, da fase polar  $\beta$  [61].

Esta questão da orientação é importante, pois uma vez que o eixo cristalográfico “c” (direção das cadeias poliméricas) esteja orientado preferencialmente paralelo à direção do estiramento, isto favorece a polarização por um campo elétrico perpendicular à superfície do filme [66].

<sup>1</sup> Anisotrópicos: Exibem valores diferentes de uma propriedade em diferentes direções cristalográficas, ao contrário de isotropia [4].

Contudo, o estiramento de filme de PVDF cria irregularidades e defeitos no filme mesmo quando as amostras são criadas livres de defeitos mensuráveis. As propriedades dos filmes diferem de amostra para amostra e sempre há quantidades residuais de PVDF não piezoelétrico na amostra [25].

Além disso, o estudo de micromecanismos de deformação no PVDF pode ser bastante complexo, particularmente devido a dois motivos: a coexistência das duas fases amorfas (livre e restrita), que desencadeiam diferentes processos de deformação; e ao mecanismo de degradação, que envolve um fenômeno de branqueamento que afeta o material quando este é deformado. A formação de regiões esbranquiçadas é definida como efeito *whitening*, sendo associado, por alguns autores [37,80,81], ao processo de cavitação, onde ocorrem nucleação e crescimento de microvazios, preferencialmente nas regiões amorfas.

### **2.2.3. Transformação eletricamente induzida**

Para transformar a fase  $\alpha$  do PVDF em fase  $\beta$ , uma outra técnica de conversão que pode ser utilizada, consiste na polarização (ou *poling*) do material. Campos elétricos externos têm a capacidade de reorganizar as cadeias moleculares do PVDF como resultado da natureza polar da unidade elementar. Por exemplo, polarizar  $\alpha$  com um campo elétrico entre 100-300 MV/m induz a conversão para fase  $\delta$ ; quando a amplitude aplicada é aumentada para  $\approx 500$  MV/m, a conversão para a fase  $\beta$  é observada [30]. Todavia, há relatos [14] de que processos de polarização em PVDF que usam campos elétricos na ordem de 20 MV/m e temperaturas em torno de 100°C podem converter o PVDF apolar em sua forma polar.

Amplamente utilizado para fabricar filmes comerciais de PVDF, este processo reduz o conteúdo de fase  $\alpha$  e ao mesmo tempo aumenta o conteúdo de fase  $\beta$  dentro do PVDF [82].

Enfatiza-se que, à temperatura ambiente, o PVDF geralmente exibe baixa sensibilidade ao campo elétrico em termos de sua constante dielétrica, coeficiente piezoelétrico e eficiência de acoplamento eletromecânico [77].

#### 2.2.4. Transformação induzida pela Eletrofiação

Eletrofiação (ou *Electrospinning*) refere-se a uma técnica alternativa, muito eficiente e versátil que passou a ser mais difundida após o advento da Nanotecnologia, apesar de ter sido patenteada há muitos anos (1934). Amplamente utilizada, esta técnica utiliza forças eletrostáticas para produzir fibras finas a partir de solução com diâmetros variando de 2 nm a vários micrometros usando soluções poliméricas de polímeros naturais e sintéticos [83].

A vantagem desta técnica é muito grande, uma vez que permite controlar espessura, homogeneidade e orientação das fibras. Fazendo apenas o ajuste das variáveis envolvidas no processo (solvente, temperatura de eletrofiação, distância ponta-coletor e taxa de alimentação) é possível tanto selecionar a fase dominante do cristal quanto o diâmetro da fibra de PVDF que se quer produzir. Com isso, é possível a obtenção de mantas constituídas por nanofibras exclusivamente na fase  $\beta$  e com o eixo das cadeias preferencialmente orientado ao longo das fibras, paralelamente à superfície da manta [42].

O *electrospinning* é conduzido à temperatura ambiente em condições atmosféricas. A montagem típica do aparelho de *electrospinning* é mostrada na **Figura 21**. Basicamente, um sistema de *electrospinning* consiste em três componentes principais: uma fonte de alimentação de alta tensão, uma fieira (por exemplo, uma ponta de pipeta) e um cilindro (ou placa) de coleta. O sistema é simples e funciona da seguinte maneira:

- A solução flui através de um capilar e forma-se uma gota na ponta;
- Uma tensão elétrica elevada (5-30 kV) é aplicada à solução;
- Cargas elétricas são acumuladas na gota;
- Um fino jato é formado;
- O jato da solução carregada é acelerado em direção ao coletor;
- Ocorre um violento estiramento do polímero e rápida evaporação do solvente;
- No coletor é formada uma manta constituída por uma rede de fibras ultrafinas aleatoriamente orientadas.

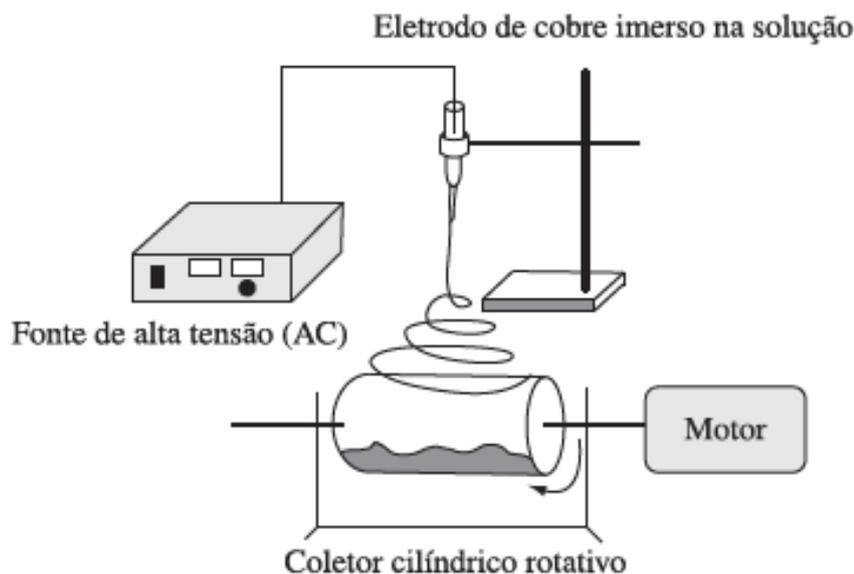


Figura 21 – Diagrama esquemático do sistema de eletrofição [66].

A transição de fase  $\alpha \rightarrow \beta$  é provavelmente causada pela elongação sofrida pela solução eletricamente carregada no trajeto entre a agulha e o anteparo, acelerada pelo campo elétrico [66].

Para WANG, et al. [84], o possível mecanismo que leva à formação de PVDF de fase  $\beta$  produzido por *electrospinning* pode ser atribuído a vários fatores. Primeiro, a transição da fase  $\beta$  é causada pelo alongamento intenso dos jatos de PVDF durante a eletrofição. O efeito do estiramento induzido eletricamente pode, portanto, ser análogo ao do estiramento mecânico. Em segundo lugar, o campo elétrico forte no processo de *electrospinning* desempenha um papel na formação de fase  $\beta$ , de uma forma semelhante ao processo de *poling*. Em terceiro lugar, a rápida evaporação do solvente e a condensação de nanofibras de PVDF podem induzir à transição da fase  $\alpha$  para a fase  $\beta$ .

#### 2.4. Cristalização e morfologia

A cristalização e a morfologia do PVDF vêm sendo estudadas sistematicamente ao longo dos anos, pois elas revelaram não apenas características de importância para as propriedades do PVDF, mas também fenômenos que não tinham sido vistos em qualquer outro polímero. A riqueza no comportamento morfológico surge em parte a partir do grande número de

polimorfos e a variedade de processos pelos quais estes podem se interconverterem [16].

Uma compreensão do mecanismo e cinética da cristalização do polímero é importante porque o grau de cristalinidade influencia as propriedades destes materiais [4] afetando muito a tenacidade e resistência mecânica assim como a resistência ao impacto do polímero [9].

Deste modo, o nível de cristalinidade e as características a ele associadas representam um parâmetro termodinâmico fundamental que afeta as propriedades mecânicas, químicas e térmicas dos polímeros semicristalinos, bem como as propriedades piezoelétricas do PVDF também, uma vez que sem cristalinidade ou morfologia definidas este polímero não exibiria quaisquer propriedades piezoelétricas, pois não poderia sustentar um dipolo resultante [33].

Diante disso, nota-se que é importante compreender completamente a cristalinidade e os aspectos morfológicos do PVDF e dos copolímeros. No entanto, em virtude do seu polimorfismo, muito incomum em materiais poliméricos, o PVDF apresenta uma morfologia muito variada que depende fortemente da temperatura e tempo de cristalização [85].

A cristalização é o processo pelo qual, no resfriamento de um líquido fundido com estrutura molecular altamente aleatória, uma fase sólida ordenada (isto é, cristalina) é produzida. A cristalização de um polímero fundido ocorre por processos de nucleação e crescimento [4].

As estruturas cristalinas de PVDF envolvem formas lamelares e esferulíticas [9]. Por isso, ao cristalizar forma esferulitas (**Figura 22**) em estruturas simétricas e esféricas, que são um agregado de cristalitos (pequenas regiões cristalinas) dobrados em cadeia tipo fita (lamelas) com aproximadamente 10 nm de espessura que crescem em direções predominantemente radiais e se ramificam irregularmente a partir de um único local de nucleação no seu centro [4,86]. As diferenças no tamanho e na distribuição dos domínios, bem como na cinética do crescimento, estão relacionadas com o método de polimerização [9].

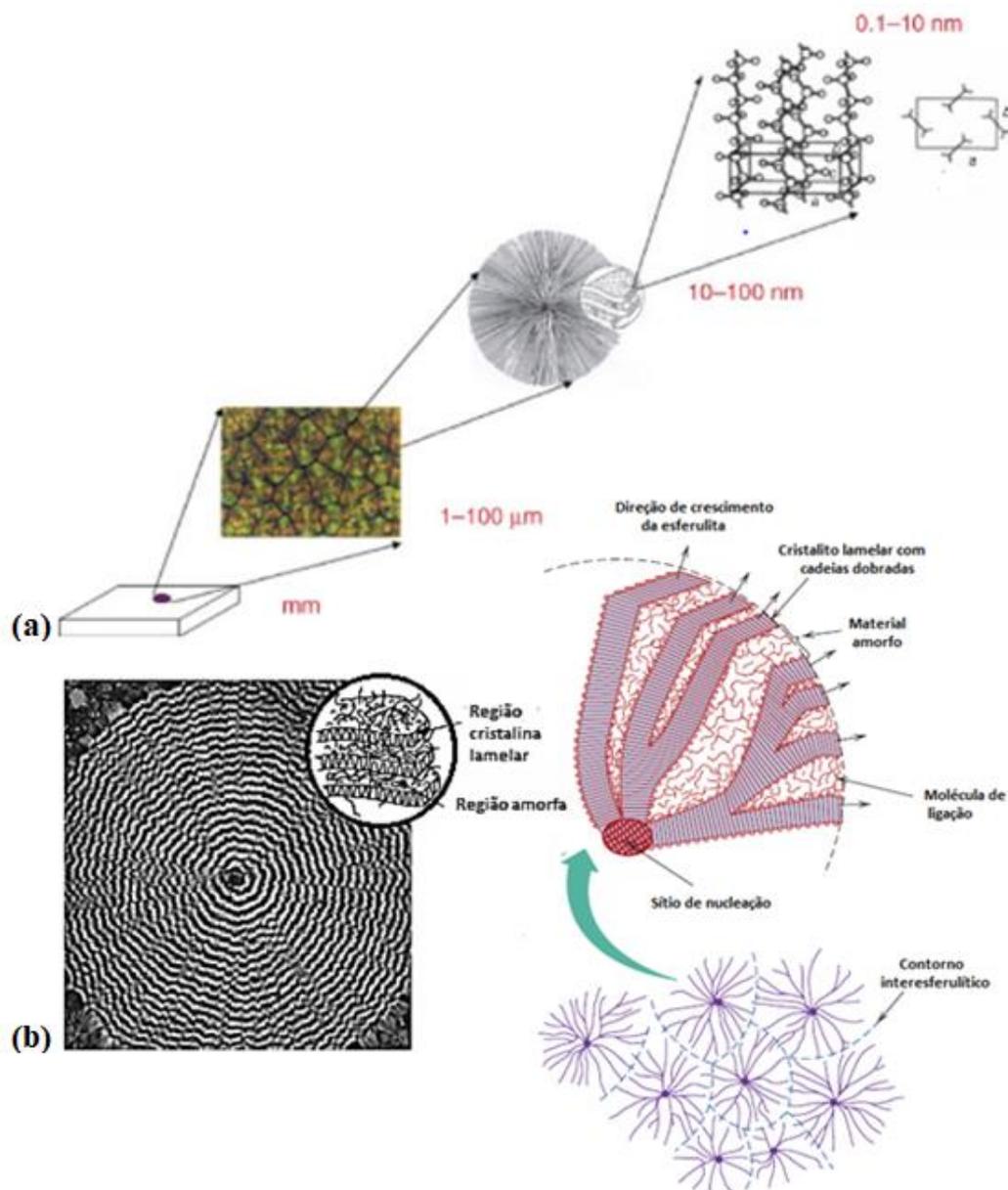


Figura 22 – (a) Esquema da estrutura hierárquica em polímeros cristalizáveis [5]; (b) Estrutura esferulítica do PVDF- $\alpha$  [86] com representação esquemática da estrutura esferulítica detalhada [4].

No PVDF, a temperatura de fusão varia consideravelmente com as condições de polimerização e tratamentos termomecânicos [59]. Portanto, ao fundir, o PVDF pode apresentar vários efeitos ligados à presença de várias formas cristalinas, ou cristalitos de diferentes tamanhos [87].

Nesse sentido, considerando-se que a obtenção de cada fase do PVDF depende das condições de cristalização, este tópico vem abordar abaixo alguns métodos de cristalização do PVDF.

### 2.3.1. Cristalização por solução

O PVDF pode ser processado em solução devido à sua solubilidade em solventes polares comuns, tais como ésteres, acetona e tetra-hidrofurano, N-metil-2-pirrolidiona (NMP) e dimetilacetamida (DMA) [33]. Além destes solventes, também costumam ser empregados: dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), ciclohexanona; monoclorobenzeno (MCB), hexametilfosforamida (HMPA), trimetilfosfato (TMP), trietilfosfato (TEP), entre outros [16,88]. Esta característica permite a moldagem de filmes finos a partir das soluções [6].

A cristalização do PVDF em solução pode ocorrer em qualquer uma das fases ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ), ou em uma mistura delas, sendo a fase predominante determinada pela temperatura e pelo tempo de cristalização [85]. Apesar disso, outras pesquisas (89,90) têm mostrado que tanto a temperatura de cristalização quanto o tipo de solvente utilizado só influenciam na formação da fase predominante de forma indireta, deixando claro que a fase predominante é principalmente uma função da velocidade de cristalização, ou seja, da taxa de evaporação do solvente. Taxas de cristalização lentas favorecem termodinamicamente a formação da fase  $\beta$  e taxas de cristalização rápidas favorecem cineticamente a formação da fase  $\alpha$ . A fase  $\gamma$  só cristaliza a elevadas temperaturas ( $> 155\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e por longos períodos de tempo ( $> 6$  horas).

Com isso, se a evaporação do solvente for realizada em temperaturas inferiores a  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  a estrutura predominante será a fase  $\beta$  [67,68]. De outro modo, se a temperatura for superior a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  a estrutura predominante será a fase  $\alpha$ . Em temperaturas entre  $70$  e  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  produz-se uma mistura das fases  $\alpha$  e  $\beta$ . Na cristalização acima de  $155\text{ }^{\circ}\text{C}$  se iniciará a formação da fase  $\gamma$ , cuja quantidade aumenta com o aumento da temperatura [85].

A critério de exemplificação, uma solução de PVDF (soluto) com um determinado solvente (DMF) é preparada. O PVDF (em grãos) é dissolvido em DMF a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 4 horas com uma determinada concentração em massa (10 %). Esta solução é espalhada em alguma superfície lisa (substrato de vidro), onde é deixada a uma dada temperatura, por certo intervalo de tempo (1 h) formando um filme de aproximadamente  $10\text{ }\mu\text{m}$  após a evaporação do solvente. Os filmes obtidos apresentam exclusivamente a fase  $\beta$  não orientada, o que denota que a

cristalização a partir de solução apesar de ser muito válida para produção de filmes  $\beta$ , apresenta certa desvantagem quando observado que os filmes formados têm cristalitos não orientados e elevada porosidade [66].

### 2.3.2. Cristalização por fusão

Durante a cristalização a partir do fundido o polimorfo mais comumente produzido é a fase  $\alpha$ , pois é essencialmente a única fase cristalina obtida a todas as temperaturas até 150 °C [16].

Abaixo de 150 °C, neste tipo de cristalização, obtém-se predominantemente a fase  $\alpha$  com morfologia esferulítica. Acima disso, por longos períodos (> 6 horas) são produzidas duas formas diferenciadas de esferulitos: alguns maiores, apresentando anéis concêntricos e alta birrefringência, e outros menores, de texturas radiais (não anelados) e menos birrefringentes. Os esferulitos anelados são formados predominantemente pela fase  $\alpha$ , enquanto que os esferulitos radiais são considerados com estrutura predominantemente na fase  $\gamma$ , porém com inclusões da fase  $\alpha$ . Se a amostra permanecer a  $T > 155$  °C, após a total cristalização ocorre uma transformação de fase  $\alpha \rightarrow \gamma$  no interior dos esferulitos anelados. A taxa com que essa transformação (Figura 23) ocorre é proporcional ao incremento da temperatura [85].

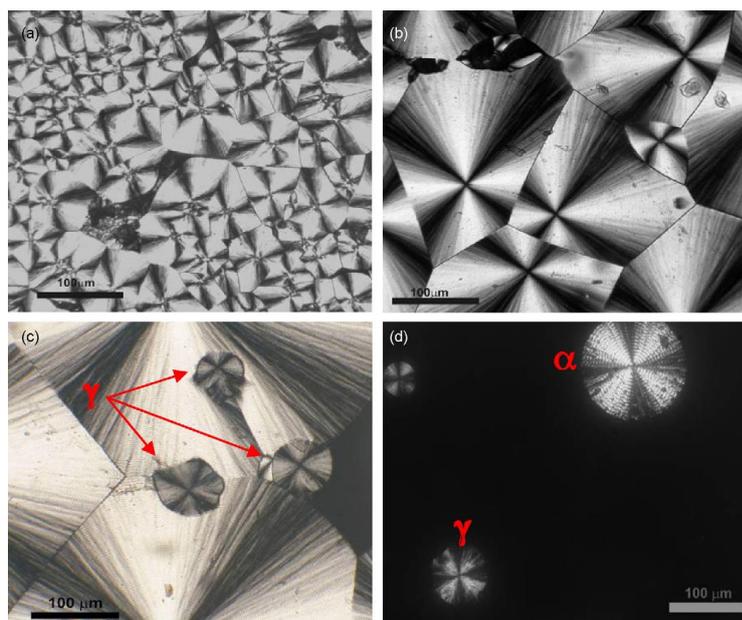


Figura 23 – Aparência das esferulitas de PVDF cristalizadas em diferentes temperaturas: (a) 150 °C, (b) 155 °C, (c) 160 °C e (d) Processo instantâneo de cristalização a 165 °C [91].

Os quatro tipos de fases cristalinas de PVDF produzidos a partir de fusão ou de solução são interconversíveis quando são pós-processados termicamente, mecanicamente ou eletricamente [30].

Uma importante observação feita por GREGORIO & CAPITÃO [85] a este respeito refere-se ao fato de que uma mesma fase cristalina pode apresentar duas temperaturas de fusão ( $T_m$ ) distintas. Um exemplo disso é a fase  $\gamma$ , que quando cristalizada a partir da fusão apresenta uma  $T_m$  cerca de 8 °C abaixo daquela formada a partir da transformação de  $\alpha \rightarrow \gamma$  de estado sólido. Isso provavelmente acontece porque a transformação ocorre em um processo de recozimento e os cristais assim formados são supostamente mais organizados do que aqueles diretamente cristalizados na fase  $\gamma$ .

## 2.5. Comportamento elétrico

Polímeros, em geral, são bons isolantes elétricos, podendo ser capazes de armazenar efetivamente carga elétrica, servindo assim como bons dielétricos. A constante dielétrica de um polímero é melhorada de forma significativa pela existência de dipolos permanentes dentro do material. No entanto, se os dipolos são volumosos, o polímero só pode ser útil como dielétrico em baixas frequências. Isso porque, em frequências mais altas, os dipolos não conseguem acompanhar as mudanças de campo e se tornam incapazes de armazenar carga [92,93].

### 2.5.1. Piezoeletricidade

Pierre e Jacques Curie descobriram o efeito piezoelétrico em 1880 [94], mas infelizmente o acoplamento eletromecânico que foi descoberto pelos irmãos, apesar de interessante, não foi muito útil na época, devido ao fato de não existirem instrumentos precisos para medir o rendimento elétrico ou mecânico do material. Levaria muitos anos até que uma instrumentação de precisão estivesse disponível para medir e aplicar sinais a materiais piezoelétricos [95]. A piezoeletricidade (um termo grego para eletricidade por pressão) é uma propriedade de muitas cerâmicas não centrossimétricas<sup>2</sup>, polímeros e outros sistemas biológicos [14].

---

<sup>2</sup> Não centrossimétricas: Sem centro de simetria

De acordo com SAJKIEWICZ, WASIAK, & GOCLOWSKI [61], existem duas condições que devem ser preenchidas pela estrutura cristalina para que um material possa apresentar o fenômeno da piezoelectricidade: (i) a estrutura cristalina deve possuir rede com um momento dipolar não nulo; (ii) os dipolos cristalinos pertencentes a todos os cristalitos numa amostra devem ter a mesma orientação preferencial.

Uma definição clássica de piezoelectricidade é dada pela capacidade de um material gerar cargas elétricas em resposta a um esforço mecânico capaz de deformá-lo. Em outras palavras, uma entrada de energia mecânica produzirá uma polarização elétrica. Esse fenômeno é conhecido como Efeito Piezoelétrico Direto (**Figura 24**). Além disso, os materiais piezoelétricos também exibem um efeito recíproco – Efeito Piezoelétrico Inverso (**Figura 25**), quando certa tensão elétrica aplicada ocasiona uma deformação mecânica no material [18,25].

A aplicação de campo elétrico implica em rotações semelhantes em todo o material. Isto resulta num somatório da deformação devido ao campo aplicado.

Por outro lado, a deformação induzida numa direção particular produzirá uma soma do fluxo de carga aparente, resultando num aumento na saída de carga do material [95].

Em suma, os piezoelétricos são uma classe de materiais que podem converter energia mecânica em energia elétrica e vice-versa [96]. Portanto, o efeito piezoelétrico existe em dois domínios [97], onde a energia elástica contida num corpo sólido é acoplada com a energia dielétrica presente no mesmo material [98]. Assim, o efeito direto é responsável pela capacidade do material de funcionar como um sensor piezoelétrico, enquanto que o efeito inverso é responsável pela sua capacidade de funcionar como um atuador [18].

Pode-se descrever cada um destes efeitos da seguinte maneira: (i) caso um material piezoelétrico com eletrodos colocados nas duas extremidades seja submetido a uma tensão mecânica  $T$  ( $N/m^2$ ), além de alongar-se como um material elástico, o material piezoelétrico produzirá um fluxo de carga resultante do movimento de dipolos elétricos dentro do material (**Figura 24**). A aplicação de tensão mecânica externa faz com que as partículas carregadas se movam, criando um fluxo de carga aparente que pode ser medido nos dois eletrodos. A carga produzida dividida pela área dos eletrodos é o deslocamento elétrico  $D$  ( $C/m^2$ ). A aplicação de um nível de tensão mecânica crescente irá produzir um incremento

na rotação dos dipolos elétricos e no deslocamento elétrico. Em uma certa faixa de tensão mecânica aplicada, existe uma relação linear entre o esforço aplicado e o deslocamento elétrico medido. A inclinação da curva, chamada de coeficiente de deformação piezoelétrico é indicada pela variável  $d$  (C/N). Em níveis suficientes de tensão aplicada, a relação entre a tensão e o deslocamento elétrico se tornará não linear devido à saturação do movimento do dipolo elétrico. Expressando esta relação em uma proporcionalidade, tem-se [95].

$$D = d.T \quad \text{eq. (1)}$$

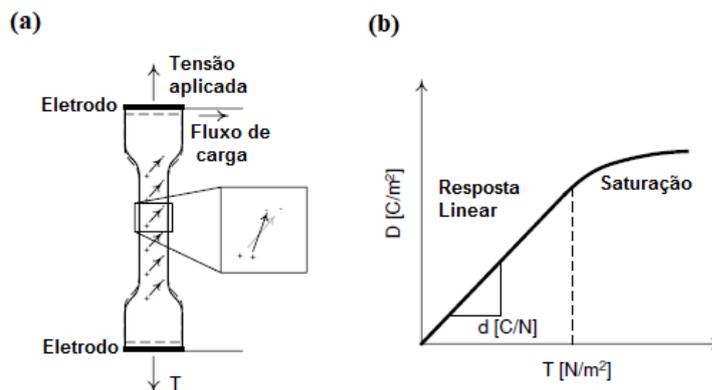


Figura 24 – (a): Efeito piezoelétrico direto; (b): Relação entre tensão ( $T$ ) e deslocamento elétrico ( $D$ ) [95].

(ii) Considera-se agora a aplicação de um potencial constante através dos eletrodos do material piezoelétrico como mostrado na (**Figura 25**). Como no caso de uma tensão mecânica aplicada, a aplicação de um campo elétrico cada vez mais alto resultará eventualmente em saturação do movimento do dipolo e produzirá uma relação não linear entre o campo aplicado ( $E$ ) e o deslocamento elétrico ( $D$ ). O efeito piezoelétrico inverso é quantificado pela relação entre o campo aplicado e a deformação mecânica ( $S$ ). Após a aplicação de um campo elétrico, a rotação do dipolo ocorrerá e produzirá uma deformação no material. Aplicando valores suficientemente baixos de campo elétrico, há uma relação linear entre o campo aplicado e a deformação mecânica. Notavelmente, a inclinação da relação campo-deformação é igual ao coeficiente de deformação piezoelétrico ( $d$ ) com a unidade em m/V. Tem-se, portanto [95].

$$S = d.E \quad \text{eq. (2)}$$

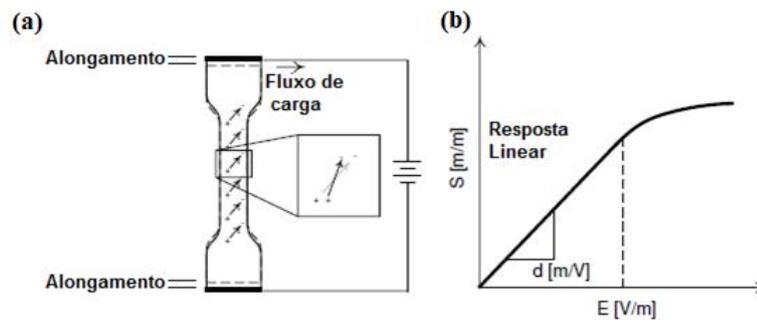


Figura 25 – (a): Efeito piezoelétrico inverso; (b): Relação entre o campo elétrico ( $E$ ) e a deformação ( $S$ ) [95].

Tipicamente, a piezoelectricidade é um efeito linear que está relacionado à estrutura microscópica de um sólido. Portanto, os efeitos piezoelétricos (direto e inverso), tratados como reversíveis, podem também ser modelados por equações constitutivas linearizadas comumente usadas para descrever o acoplamento de propriedades dielétricas, elásticas e piezoelétricas em materiais piezoelétricos e são baseadas no princípio da conservação de energia. Este acoplamento é o eletromecânico, que corresponde ao acoplamento entre um campo elétrico quase estático e o movimento mecânico dinâmico, descrito pela teoria fenomenológica da piezoelectricidade linear [36,99,100].

A lei piezoelétrica constitutiva pode ser apresentada em várias formas alternativas [36]. Uma destas formulações é expressa matematicamente como uma relação entre duas variáveis mecânicas: deformação ( $S$ ) e tensão ( $T$ ); e duas variáveis elétricas: campo elétrico ( $E$ ) e deslocamento elétrico ( $D$ ) [95]. Considerando que o efeito piezoelétrico é uma quantidade tensora, uma matriz fornece uma expressão para descrever o comportamento do material em cada direção [25]. As expressões para o efeito piezoelétrico direto e inverso podem ser escritas por:

$$\textit{Efeito piezoelétrico direto: } \{D\} = [e]^T \{S\} + [\alpha^S] \{E\} \quad \text{eq. (3)}$$

$$\textit{Efeito piezoelétrico inverso: } \{T\} = [c^E] \{S\} - [e] \{E\} \quad \text{eq. (4)}$$

onde  $\{D\}$  é o vetor de deslocamento elétrico,  $\{T\}$  é o vetor de tensão mecânica,  $[e]$  é a matriz de permitividade dielétrica,  $[c^E]$  é a matriz de coeficientes elásticos em força de campo elétrico constante,  $\{S\}$  é o vetor de deformação,  $[\alpha^S]$  é a matriz dielétrica em tensão mecânica constante e  $\{E\}$  é o vetor de campo elétrico [97].

Como mencionado acima, o comportamento do material é descrito para cada direção do elemento, o que implica dizer que os cálculos envolvendo a atividade piezoelétrica devem levar em conta a questão da direcionalidade, devido ao fato de que os materiais piezoelétricos são anisotrópicos [18,101]. Portanto, as propriedades piezoelétricas devem conter uma convenção de sinais para facilitar que o campo elétrico possa ser aplicado ao longo de qualquer superfície do material, cada um resultando numa geração potencialmente diferente de tensão e deformação [97].

Logo, antes de entender vários coeficientes de piezoeletricidade para um material piezoelétrico sólido, a direção do material piezoelétrico devido à sua natureza anisotrópica deve ser definida primeiro.

Assim, para descrever as orientações, são utilizados 3 eixos conforme definido na **Figura 26**.

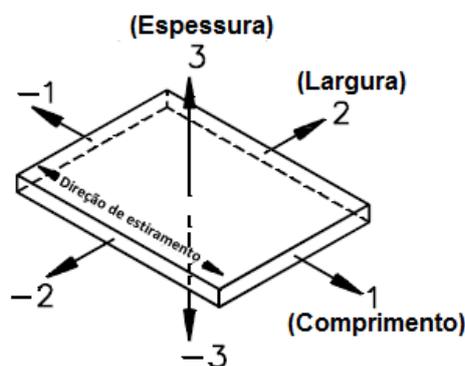


Figura 26 – Definição dos eixos de elementos piezoelétricos [101].

A convenção de sinais pressupõe que a direção do *poling* está sempre na direção "3". Então, por exemplo, no caso de um filme piezoelétrico, que é fino, os eletrodos são aplicados tão somente nas suas superfícies superior e inferior. Em conformidade, o eixo elétrico é sempre "3", uma vez que a carga ou tensão é sempre transferida através da espessura ( $i = 3$ ) do material. O eixo mecânico pode ser 1, 2 ou 3, uma vez que a tensão mecânica pode ser aplicada a qualquer um desses eixos [97,101].

Esta convenção é particularmente importante para definição do coeficiente de acoplamento eletromecânico que ocorre em duas formas. Uma delas é o termo de atuação  $d_{3j}$  (densidade de carga elétrica que aparece na superfície do material quando é aplicada uma tensão mecânica), e a outra é o termo de sensor  $g_{3j}$  (deformação observada quando um campo elétrico é aplicado). Os índices indicam

os modos de operação, em que o primeiro refere-se ao eixo elétrico e o segundo ao eixo mecânico. A propriedade piezoelétrica do PVDF é então caracterizada com coeficientes de proporcionalidade entre valores mecânicos e elétricos (ou causas e efeitos) [18,97]. Com isso, tem-se que:

- $d_{3j} \left( \frac{C/m^2}{N/m^2} \right)$  é a constante de deformação piezoelétrica, ela representa o efeito piezoelétrico no filme. Esta constante indica quanta carga pode ser acumulada em  $1 \text{ m}^2$  quando  $1 \text{ Pa}$  de pressão é aplicada ao longo do eixo "j". Valores típicos de  $d_{33}$  para o PVDF e seu copolímero estão entre 20 e  $30 \left( \frac{C/m^2}{N/m^2} \right)$  [102–104]; e
- $g_{3j} \left( \frac{V/m}{N/m^2} \right)$  é a constante de tensão piezoelétrica, representando o campo elétrico induzido na direção "3" por uma tensão de  $1 \text{ Pa}$  aplicada ao longo do eixo "j". Valores típicos de  $g_{33}$  para o PVDF são de cerca de 200 a  $300 \left( \frac{V/m}{N/m^2} \right)$  [102].

No entanto, na maioria das vezes, apenas os coeficientes  $d_{31}$ ,  $d_{32}$ ,  $d_{33}$  são usados. Sendo que, entre estes, os elementos  $d_{31}$  e  $d_{33}$  são mais usados na maioria dos materiais piezoelétricos (**Figura 27**). O coeficiente  $d_{31}$  é chamado de coeficiente transversal, que descreve a polarização elétrica gerada em uma direção perpendicular à direção da tensão aplicada e o coeficiente  $d_{33}$  é denominado coeficiente longitudinal, que descreve a polarização elétrica gerada na mesma direção da tensão aplicada [105,106].

Dessa forma, o modo 3-1 refere-se à tensão aplicada ao longo do eixo do estiramento (a direção do comprimento). O modo 3-2 corresponde ao esforço transversal à direção de estiramento e o modo 3-3 ao esforço na direção da espessura. Com isso, se o material for utilizado, por exemplo, no modo de espessura (força aplicada à sua superfície),  $d_{33}$  deve ser considerado [18,99,106].

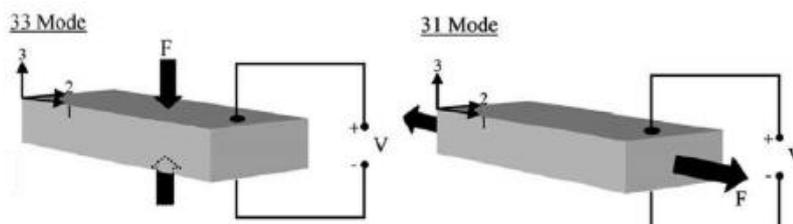


Figura 27 – Eixos piezoelétricos utilizados para descrever a orientação do cristal e ilustração dos modos 3-3 e 3-1 [106].

Convencionalmente, o estiramento mecânico é considerado positivo e a compressão negativa. Além disso, um campo elétrico positivo corresponde à direção ao longo da qual os dipolos são orientados. De acordo com isto,  $d_{33}$  é negativo,  $d_{31}$  e  $d_{32}$  são positivos [18]. As constantes piezoelétricas para efeito de comparação do PVDF com a cerâmica PZT são mostradas na **Tabela 1**.

Tabela 1 – Algumas propriedades comparativas entre PZT e PVDF [28,29,102].

Propriedade	Unidades	PVDF (filme)	PZT
Densidade	g/cm <sup>3</sup>	1,78	7,5
Permissividade relativa	$\epsilon/\epsilon_0$	12	1200
Constante de deformação $d_{31}$	(10 <sup>-12</sup> ) C/N	23	110
Constante de tensão $g_{31}$	(10 <sup>-3</sup> ) V/m/Pa	216	10

Comparativamente, o PVDF pode gerar tensões 10-25 vezes maiores do que a piezocerâmica para a mesma entrada de pressão. Pela constante de tensão piezoelétrica maior do que a do PZT, o PVDF é um material superior para sensores. Ao passo que o PZT exibe uma constante de deformação mais alta e, portanto, é um bom material para atuadores [28,29].

Quando o PVDF gera tensão elétrica sob deformações mecânicas, esta tensão elétrica pode ser medida simplesmente por meio da amplitude e da frequência do sinal que são diretamente proporcionais à deformação mecânica do material piezoelétrico. A deformação resultante provoca uma alteração na densidade de carga superficial do material de modo que uma tensão elétrica (**equação 5**) aparece entre as superfícies dos eletrodos [99].

$$V_0 = d_{3n}x_n t \quad (n = 1, 2, 3) \quad \text{eq. (5)}$$

onde  $d$  é o coeficiente piezoelétrico apropriado,  $x$  é a tensão mecânica aplicada na direção relevante e  $t$  é a espessura do filme.

Sendo assim, uma medição de tensão elétrica é a maneira mais simples e direta para obtenção do sinal emitido por uma amostra piezoelétrica [18], a partir de uma deformação mecânica. Por tratar-se de um material dielétrico (PVDF), eletrodos devem ser instalados na amostra para a medição da tensão elétrica induzida pelo mecanismo de movimentação de cargas elétricas.

## 2.5.2. Ferroeletricidade

Os materiais ferroelétricos são um grupo de materiais dielétricos que não contêm átomos de ferro, mas sim uma característica análoga ao ferromagnetismo. Para exibir ferroeletricidade, um material deve ser polar, cristalino e com uma polarização elétrica espontânea – separação dos centros de cargas elétricas positiva e negativa (**Figura 28**), fazendo com que um lado do cristal seja positivo e o lado oposto negativo – reversível em resposta à aplicação de um campo elétrico externo [14,107]. Além da mobilidade da polarização espontânea, o uso de materiais ferroelétricos baseia-se também na alta constante dielétrica [18].

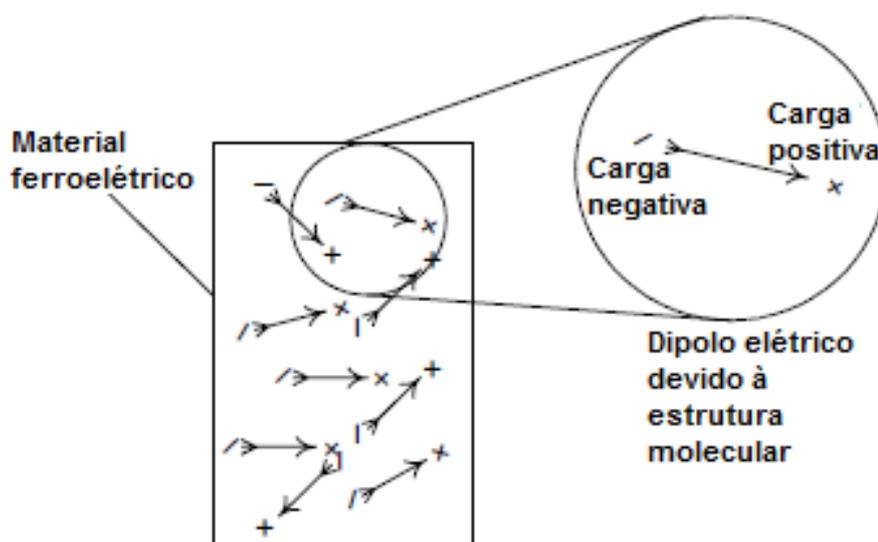


Figura 28 – Dipolos elétricos que conduzem ao acoplamento eletromecânico em materiais piezoelétricos [95].

Estima-se que mais de 1000 materiais sólidos sejam ferroelétricos, provenientes de menos de 10 das 32 classes cristalinas, a maior parte sendo compostos inorgânicos. Alguns exemplos incluem: o sal de Rochelle, o titanato de bário e os ferroelétricos do tipo óxido metálico, etc. [30]. No entanto, as propriedades dos polímeros são tão diferentes em comparação com materiais inorgânicos que eles são qualificados exclusivamente para preencher áreas em que monocristais e cerâmicas são incapazes de desempenhar de maneira tão eficaz [14].

A ferroeletricidade em polímeros foi primeiramente demonstrada em PVDF no início dos anos 1970, cerca de 50 anos após a descoberta do fenômeno ferroelétrico, o que logo chamou a atenção das comunidades de física de estado

sólido e ciência dos polímeros. Desde então, a pesquisa de novos polímeros ferroelétricos foi um tema quente de pesquisa, levando em seguida à descoberta de vários polímeros ferroelétricos, como por exemplo, além do homopolímero de PVDF e seus copolímeros e terpolímeros, as poliamidas, as poliureias e polímeros de cristais líquidos ferroelétricos [30].

De modo geral, a ciência e tecnologia dos polímeros piezoelétricos tem sido dominada pelos polímeros ferroelétricos da família PVDF. Esta classe de polímero apresenta grandes vantagens em comparação com muitos materiais ferroelétricos, desde a estrutura molecular altamente compacta e linear e a cadeia principal flexível e com grande momento de dipolo permanente [56,104].

Concernente a isso, as interessantes propriedades eletrônicas do PVDF originam-se da presença de flúor altamente eletronegativo na cadeia polimérica e do alinhamento espontâneo dos dipolos C-F na fase cristalina [77].

De fato, cada cadeia de PVDF tem átomos de flúor carregados negativamente acoplados com os átomos de hidrogênio carregados positivamente constituindo assim dipolos elétricos. Estes dipolos estão rigidamente ligados à cadeia principal de carbono e a sua orientação depende da estrutura cristalina do polímero [25]. A disposição espacial simétrica dos átomos de hidrogênio e de flúor ao longo da cadeia polimérica dá origem a efeitos de polaridade únicos que influenciam a resposta eletromecânica, a solubilidade, as propriedades dielétricas, e a morfologia cristalina, além de produzir uma constante dielétrica extraordinariamente elevada. A constante dielétrica do PVDF é de cerca de 12, que é quatro vezes maior do que a maioria dos polímeros, e torna o PVDF definitivamente um material muito especial, atraente para integração em dispositivos, uma vez que a relação sinal/ruído é menor para materiais de constantes dielétricas mais altas [14].

O fenômeno ferroelétrico do PVDF se origina na forma cristalina polar  $\beta$ , sendo este comportamento baseado na orientação do dipolo dentro dessa estrutura [26]. A fase  $\beta$  possui um arranjo altamente polar dos átomos de hidrogênio e flúor. A estrutura *all-trans* desta fase orienta os átomos de hidrogênio e flúor carregados e, conseqüentemente, os dipolos ao longo da cadeia principal de carbono, e dentro do cristal, maximizando a polarização espontânea dentro da célula unitária [25]. Esta polarização (espontânea) do material resulta de interações cooperativas que

favorecem o alinhamento paralelo de dipolos elétricos permanentes e é uma propriedade de equilíbrio do sistema [56].

No entanto, o dipolo forte formado pela conformação *all-trans* e a disposição paralela das cadeias na célula unitária cristalina criam uma carga resultante nula na estrutura de fase  $\beta$  do PVDF, porque os dipolos são arranjados aleatoriamente (**Figura 29**). Por isso, para obter as propriedades ferroelétricas, faz-se necessário submeter o PVDF fase  $\beta$  a um tratamento de polarização adicional que possa alinhar os dipolos e produzir uma carga resultante positiva. Em geral, para esta finalidade, costuma-se submeter o PVDF- $\beta$  a efeitos externos, tais como temperatura, campo elétrico elevado e tensão mecânica. Considerando-se um caso em que um grande potencial elétrico é aplicado ao longo do material, a polarização é dita metaestável e não representa um estado fundamental de equilíbrio. O alinhamento dos dipolos é principalmente uma consequência do campo elétrico externo, acompanhado de pouca ou nenhuma interação cooperativa entre os dipolos [25,26,56].

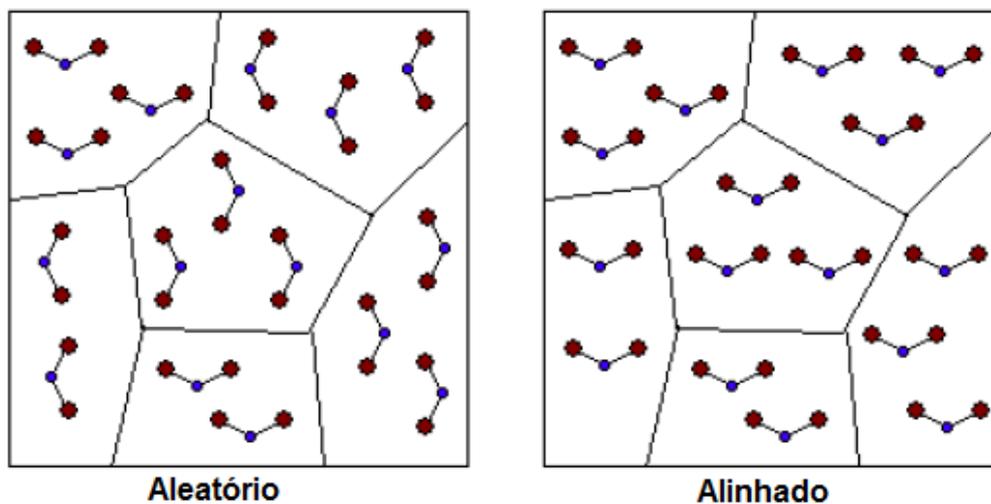


Figura 29 – Alinhamento de dipolos dentro de PVDF de fase  $\beta$  [25].

Assim, quando submetido a campos elétricos elevados, a direção da polarização é inclinada na direção do campo elétrico aplicado [65]. Com isso a polarização que ocorre com o campo elétrico aplicado não é linear. Esta não linearidade na polarização é definida como histerese (**Figura 30**). Este comportamento da polarização em função do campo elétrico pode ser descrito por uma curva que tem a forma de um *loop* [18].

Sucintamente, a existência de uma polarização espontânea associada com a inversão da polarização é geralmente aceita como prova de ferroeletricidade. Logo, para um dado sistema polimérico, a ferroeletricidade é definida pela biestabilidade da polarização. E, em princípio, ocorre apenas para materiais cristalinos, ou pelo menos na região cristalina de materiais semicristalinos. Contudo, nos últimos anos, a possibilidade de ferroeletricidade em polímeros amorfos, isto é, sem a estrutura de rede cristalina vem se tornando, aos poucos, objeto de pesquisas [14,56].

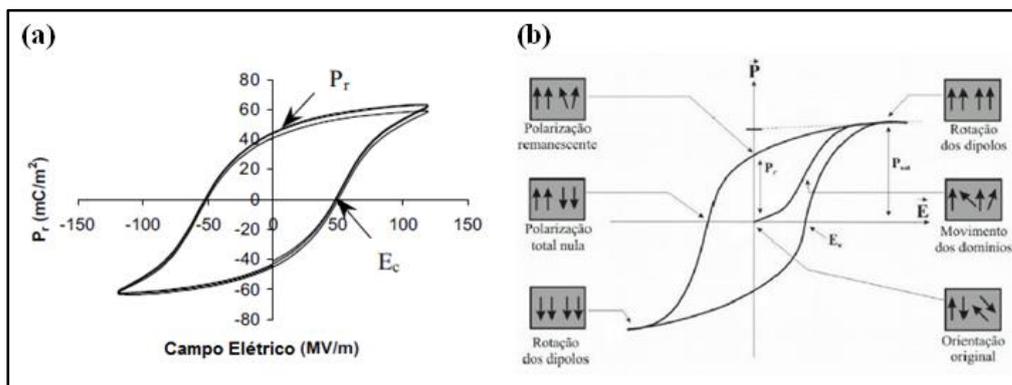


Figura 30 – (a) Típico ciclo de histerese ferroelétrica para PVDF [14]; (b) Orientação dos domínios num ciclo de histerese ferroelétrica [108].

Nesse contexto, salienta-se que, embora o PVDF seja ferroelétrico [109,110], e tenha a maior constante dielétrica entre os polímeros, quando comparado com outros ferroelétricos sua constante dielétrica é considerada relativamente pequena, cerca de 10 a 15 (111).

Além disso, vale reforçar que em temperaturas acima da temperatura de Curie,  $T_c$ , os ferroelétricos perdem sua polarização espontânea levando-os a experimentarem uma transição de fase de ferroelétrica para paraelétrica [30].

Outro aspecto relevante, diz respeito ao fato de que materiais ferroelétricos também podem exibir o comportamento piezoelétrico. Todos os materiais piezoelétricos são ferroelétricos na medida em que são naturalmente polarizados ou polarizáveis quando expostos a condições específicas. No entanto, nem todos os materiais ferroelétricos exibem a mesma capacidade de produzir um potencial elétrico quando deformados como os materiais piezoelétricos [25,112].

### 2.5.3. O processo de *poling*

O processo de *poling* desempenha um papel importante na concepção e preparação de muitos materiais ferroelétricos para uso prático no campo de sensores e atuadores [113].

Particularmente, nos cristalitos da fase  $\beta$  que predominam após o PVDF ser estirado, existem domínios ferroelétricos que são polares mas, como já fora mencionado, a carga resultante é nula em virtude dos dipolos formados pela conformação *all-trans* da cadeia principal de carbono e da disposição paralela das cadeias na estrutura cristalina encontrarem-se orientados em todas as direções cristalograficamente permitidas de forma completamente aleatória e, portanto, sem atividade piezoelétrica.

Com isso, a fim de se obter uma resposta piezoelétrica eficaz a partir de um polímero semicristalino, faz-se necessário o uso de algum método para reorientar esses domínios e mantê-los na orientação preferencial [18,25,105].

Tradicionalmente, o alinhamento é conseguido por intermédio de uma operação chamada de polarização ou *poling*.

O *poling* é o processo de reorientação dos cristalitos (ou, de um modo geral, dos dipolos moleculares) dentro do material polimérico, o que requer que o material seja aquecido acima de sua temperatura de Curie e então submetido a um campo elétrico forte (tipicamente na faixa de 5-100 MV/m). A combinação de aquecimento e campo elétrico produz o movimento dos dipolos eletrônicos (**Figura 31**). Aquecer o material permite que os dipolos girem livremente, ao passo que o campo elétrico induz o alinhamento dos dipolos na mesma direção do campo aplicado e efetua a orientação cristalina, promovendo a organização espacial dos segmentos da cadeia macromolecular. Uma redução rápida da temperatura juntamente com a remoção do campo elétrico faz com que os cristais dentro do polímero ao serem alinhados produzam uma carga resultante positiva que permite que o polímero passe a se comportar piezoeletricamente [18,25,36,95,105].

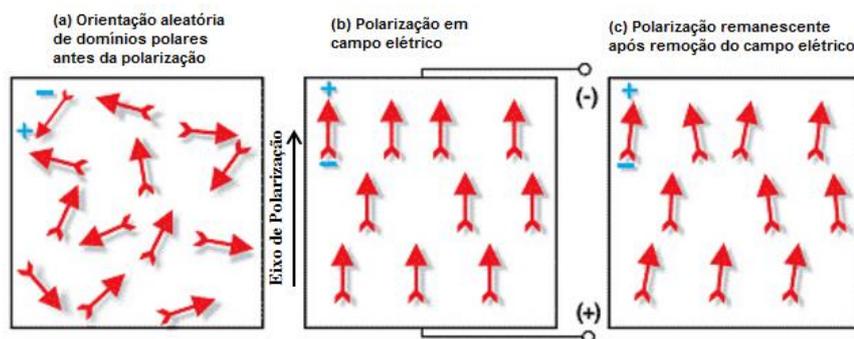


Figura 31 – Orientação dos domínios polares [114].

O *poling* elétrico de polímeros pode ser realizado a partir de um método de contato direto (*poling* de eletrodo) ou por um método de descarga de corona (*poling* de corona). Este último é utilizado para fabricar filmes comerciais de PVDF, pois mostra-se mais vantajoso, uma vez que os eletrodos de contato não são necessários e as amostras de grande área podem ser polarizadas continuamente. Apesar disso, o *poling* de eletrodo é muito mais simples. Os eletrodos condutores devem ser depositados ou pressionados nas superfícies poliméricas, seguido pela aplicação de alta tensão [36].

A qualidade final do alinhamento dos cristalitos depende de alguns fatores: a intensidade e o tempo de aplicação do campo elétrico, o valor e o grau de uniformidade da temperatura aplicada sobre o polímero e o grau de contaminação ou vazios entre os eletrodos e a superfície do polímero. Para materiais como o PVDF, o estiramento mecânico do filme polimérico que antecede o *poling* aumenta a qualidade do alinhamento do cristalito [105].

O grau de polarização é linear com a tensão aplicada até que ocorra um nível de saturação. A mesma resposta de polarização pode ser conseguida a qualquer temperatura, mas a duração que o campo deve ser aplicado aumenta a temperaturas mais baixas. *Poling* a temperaturas mais baixas (geralmente abaixo de 70 °C) pode produzir uma distribuição não uniforme dentro do material. A uniformidade é melhor alcançada pela aplicação de campos elétricos por um longo período de tempo a temperaturas acima de 90 °C. A fase  $\beta$  polarizada é estável e a decomposição da polarização é apenas significativa a temperaturas acima de 140 °C [25].

Posteriormente ao *poling*, a estabilidade de polarização do PVDF à temperatura ambiente é excelente. No entanto, com o aumento da temperatura a

polarização e a piezoelectricidade se degradam e são apagadas à sua temperatura de Curie ( $T_c$ ) [36].

## 2.6. Comportamento mecânico

As propriedades mecânicas dos materiais são avaliadas a partir de uma solicitação, na forma de uma deformação ou da aplicação de uma tensão, com o monitoramento da resposta do material, expressa como tensão ou como deformação, respectivamente [115].

O ensaio de tração é amplamente utilizado como um método de teste mecânico padrão para determinar algumas propriedades mecânicas importantes, como módulo de Young ou de elasticidade ( $E$ ), limite de escoamento ( $\sigma_y$ ) e limite de resistência à tração (LRT) e a tenacidade [4].

Para um ensaio de tração as amostras do polímero são usinadas no formato apropriado seguindo alguma das normas que existem para confecção de corpos de prova, como no caso deste estudo em que foi empregada a ASTM D638. Na máquina de ensaio, o corpo de prova (**Figura 32**) é preso pelas extremidades e submetido a uma força aplicada axialmente. A deformação do corpo de prova sujeito a essa força pode ser medida por um extensômetro fixado na região do comprimento útil (parte mais fina).

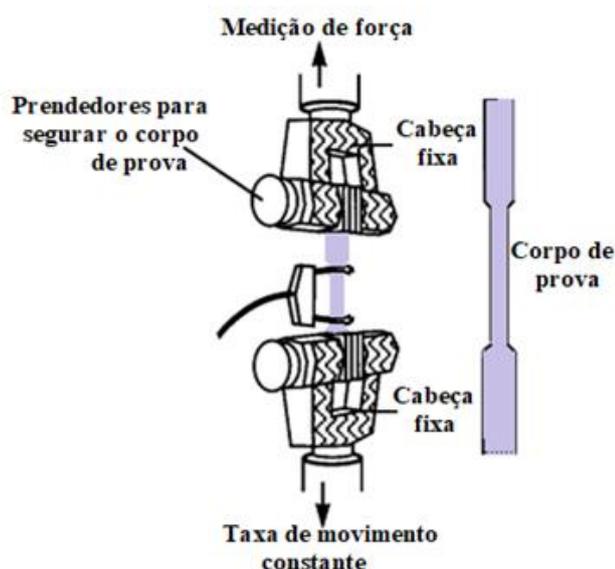


Figura 32 – Representação das garras de uma máquina de ensaio de tração e do corpo de prova adaptado de [116].

O ensaio de tração é realizado monitorando a força que se desenvolve à medida que a amostra é alongada a uma velocidade constante. Tipicamente, o ensaio é destrutivo, isto é, a amostra testada é deformada permanentemente e, com frequência, ocorre a ruptura do material [4,98].

O resultado desse tipo de ensaio é registrado como carga ou força ( $F$ ) em função do alongamento ( $\Delta L$ ). No entanto, para minimizar fatores relacionados à geometria (dependência do tamanho do corpo de prova), normaliza-se  $F$  (**equação 6**) e  $\Delta L$  (**equação 7**) respectivamente aos parâmetros de tensão ( $\sigma$ ) e deformação de engenharia ( $\epsilon$ ).

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad \text{eq. (6)}$$

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad \text{eq. (7),}$$

onde  $A$  é a área da seção reta original do corpo de prova e  $L_0$  é o comprimento original da amostra.

O comportamento tensão-deformação para um material plástico (**Figura 33**) é caracterizado por uma deformação inicial elástica, seguida por um escoamento e uma região de deformação plástica. Para polímeros o limite de escoamento ( $\sigma_y$ ) é tomado como o valor máximo na curva, que ocorre imediatamente após o término da região elástica não ura e este valor pode ser maior ou menor do que o valor de  $\sigma_y$ .

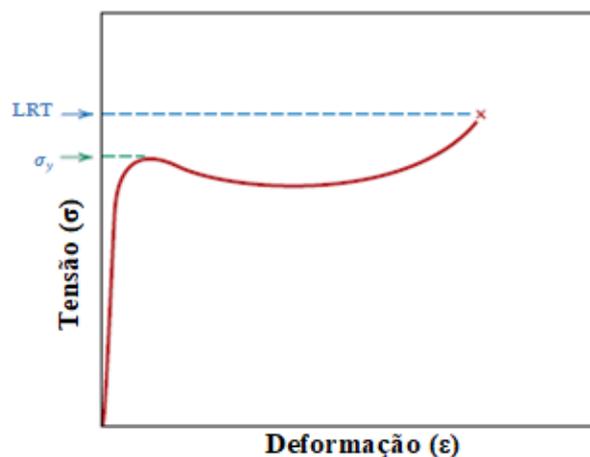


Figura 33 – Curva de tensão-deformação típica para plásticos de engenharia [4].

O processo de deformação em que a tensão e a deformação são proporcionais é chamado de deformação elástica. A inclinação do segmento linear corresponde ao módulo de elasticidade  $E$ .

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad \text{eq. (8)}$$

Vale ressaltar que estas características são muito sensíveis a mudanças de temperatura, e neste contexto os autores MOHAJIR & HEYMANS [39] em um estudo onde avaliam as mudanças no comportamento mecânico de duas amostras processadas por diferentes meios ( **Figura 34**) – moldagem por injeção (MI) e moldagem por compressão (MC) – observaram que além da dependência da temperatura, os fenômenos que aparecem durante o ensaio de tração também dependem fortemente da natureza da amostra.

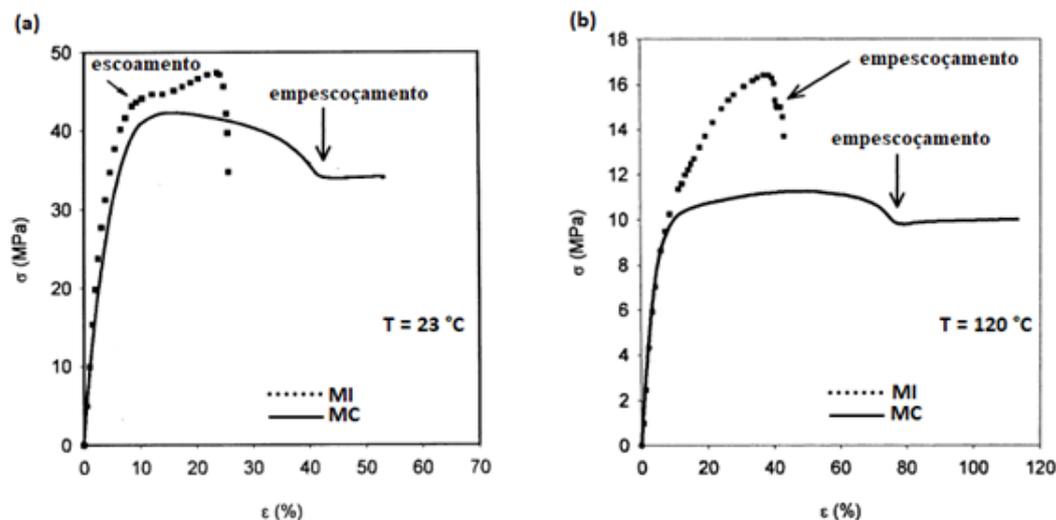


Figura 34 – Exemplos de resultados de ensaio de tração com duas amostras distintas de PVDF [39].

Na **Figura 34 (a)** observa-se que a deformação para a amostra MI é homogênea, o que não é o caso para a amostra MC, pois nela ocorre uma deformação localizada e o surgimento de empescoamento que se propaga ao longo da amostra é seguido por um branqueamento do material. A maior diferença entre as duas amostras do exemplo (a) ocorre depois do escoamento onde, como pode-se observar, a amostra MI atinge ruptura logo após a tensão máxima enquanto a amostra MC atinge uma maior deformação até a fratura após o empescoamento.

Pode-se notar que diferentemente do exemplo na **Figura 34 (a)**, no exemplo na **Figura 34 (b)** um empescoamento também aparece na amostra MI. Já na amostra MC, a tensão máxima é atingida antes do empescoamento e não no escoamento como observado no exemplo (a).

### 2.6.1. Relaxação

Materiais poliméricos apresentam comportamento mecânico intermediário ao elástico e ao viscoso, denominado viscoelástico. A parcela de contribuição de cada um deles depende do tempo e da temperatura [4,117].

A equivalência tempo-temperatura implica que o comportamento viscoelástico a uma dada temperatura pode ser relacionado a outra temperatura apenas por um deslocamento na escala de tempo. O retorno ao equilíbrio depende do tempo que um sistema, ou propriedade de um sistema, foi deslocado do equilíbrio por uma energia aplicada. Os processos através dos quais o equilíbrio é estabelecido chamam-se relaxação [118].

De modo geral, as energias podem ser um campo elétrico (relaxação dielétrica), um campo magnético (relaxação magnética nuclear), radiação visível ou ultravioleta (despolarização luminescente ou fadiga dinâmica) ou, mais importante ainda, deformação ou tensão mecânica (relaxação mecânica).

A estrutura semicristalina do PVDF provoca um espectro de relaxação diferente quando comparado com os outros polímeros termoplásticos [119]. Normalmente, esta relaxação é chamada de transição/relaxação. Embora o mecanismo de transição/relaxação amorfo-cristalino no PVDF ainda não seja bem compreendido, existem algumas hipóteses desse fenômeno. A característica comum destas hipóteses é que esta transição é uma reorganização de regiões mais desordenadas em cristalitos [120].

De fato, os vários processos de relaxação localizados nas faixas de temperatura baixa e alta tornam o PVDF um material difícil de estudar. Inclusive, propriedades tais como módulo de elasticidade, coeficiente de expansão térmica, constante e perda dielétricas, capacidade calorífica, índice de refração e dureza mudam drasticamente abaixo e acima da temperatura de transição vítrea [121].

Com isso, nota-se ao examinar os resultados de diferentes trabalhos e revisar alguns estudos publicados na literatura que, às vezes, eles divergem um pouco de um documento para outro. A propósito deste assunto, vale ressaltar que as mesmas letras gregas usadas na literatura para fases cristalinas também são usadas para processos de relaxação. Logo, para efeito desta abordagem, manteve-se a nomenclatura usual, mas acompanhada antes de uma breve descrição.

Em geral, a relaxação  $\alpha$  refere-se ao pico mais intenso que ocorre em temperaturas mais altas, estando ligada à transição vítrea ( $T_g$ ) superior da fase amorfa. Envolve o movimento coletivo de segmentos de cadeias principais. Para NALWA [43] estas mobilidades estão associadas a defeitos nos cristais.

Em temperaturas menores, acontecem as relaxações  $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $\gamma$ , (...) que são devidas a pequenos movimentos mais localizados, sendo que, a relaxação  $\beta$  está relacionada à transição vítrea ( $T_g$ ) inferior da fase amorfa, a relaxação  $\beta'$  a movimentos de dobra na fase amorfa e a relaxação  $\gamma$ , a rotações de cadeia na fase amorfa em temperaturas muito mais baixas [43].

Em particular, o comportamento de relaxação mecânico e dielétrico do PVDF costuma ser investigado por diferentes métodos.

Para a relaxação mecânica, por exemplo, utilizam-se análise mecânica dinâmica (DMA), medições de relaxação de tensão, medições calorimétricas (DSC) e medições de expansão térmica; já para a relaxação dielétrica, podem ser usadas medições de corrente de despolarização termostática (TSD), espectroscopia de corrente estimulada termicamente (TSC), medições de capacitância (ponte de capacitância de três terminais) e medições dielétricas (DEA) [119].

Várias destas técnicas podem ser aplicadas em função da temperatura ou do tempo. Mesmo nos casos em que os registros em função do tempo não são possíveis, os equipamentos, em geral, operam em frequências variadas, o que, indiretamente, fornece o comportamento em função do tempo, uma vez que a frequência é igual ao inverso do tempo [122].

São apresentados a seguir, alguns resultados de avaliações de relaxações para o PVDF utilizando diferentes métodos.

LOVINGER A. J. [16], em estudos de relaxações dielétricas da fase  $\alpha$  nas frequências usuais (1 Hz – 1 MHz) identificou as seguintes relaxações:  $\alpha$  ( $\approx 100$  °C),  $\beta$  ( $\approx -40$  °C),  $\gamma$  ( $\approx -70$  °C),  $\beta'$  (centrado em torno de 50 °C). Para a fase  $\beta$ ,

existem indicações de que a relaxação- $\alpha$  ocorre em aproximadamente 110 °C ou acima.

Baseando-se em medições calorimétricas DSC (**Figura 35**) realizadas em uma frequência constante (1 Hz) em função da temperatura com a taxa de aquecimento 1 °C/min, os autores GASMI, GOUASMIA, & ETIENNE (87) observaram dois picos de relaxações. A relaxação  $\beta$ , situada em torno -40 °C e a relaxação  $\alpha$  (em 64 °C), que para eles correspondente à interfase amorfo-cristalina, mas que em geral é uma atribuição dada ao modo de relaxação  $\beta$ . Foram ainda observados, dois picos de fusão a 168 e 174 °C.

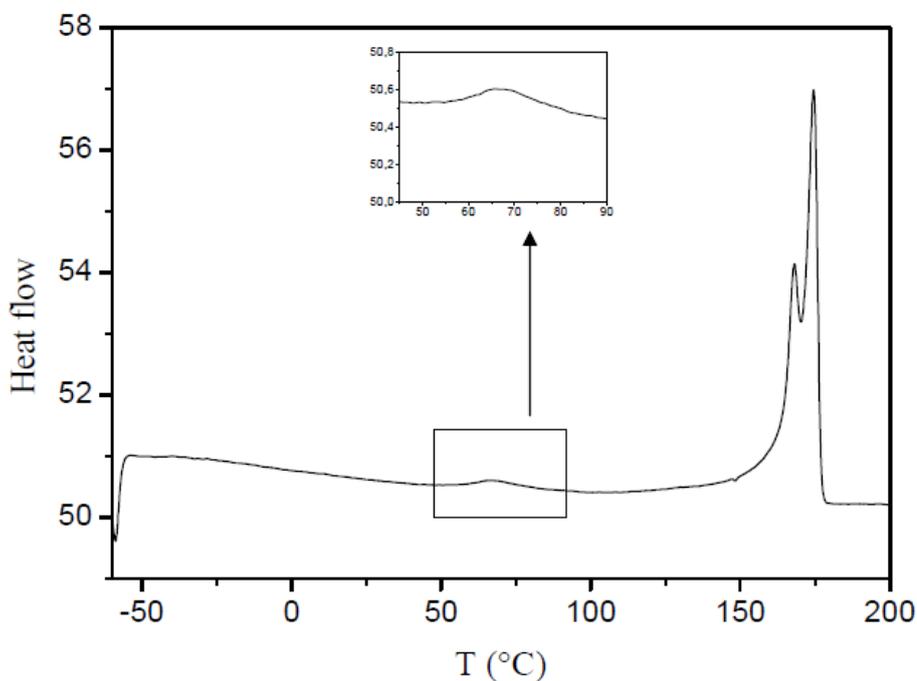


Figura 35 – Termograma DSC do PVDF (87).

Em um estudo com DMA (**Figura 36**) realizado por SENCADAS, LANCEROS-MÉNDEZ [123] , os principais processos de relaxação observados para o PVDF foram: (i) a relaxação  $\beta$ , atribuída a movimentos segmentares cooperativos nas principais cadeias das regiões amorfas do material; e (ii) a relaxação  $\alpha$ , que aparece a temperaturas acima de 80 °C e foi associada a movimentos moleculares dentro da fração cristalina do material. Neste estudo o autor analisa o processo de relaxação do PVDF- $\alpha$  e de algumas amostras estiradas ( $R = 5$ ) em direções e temperaturas diferentes a uma frequência de 1 Hz.

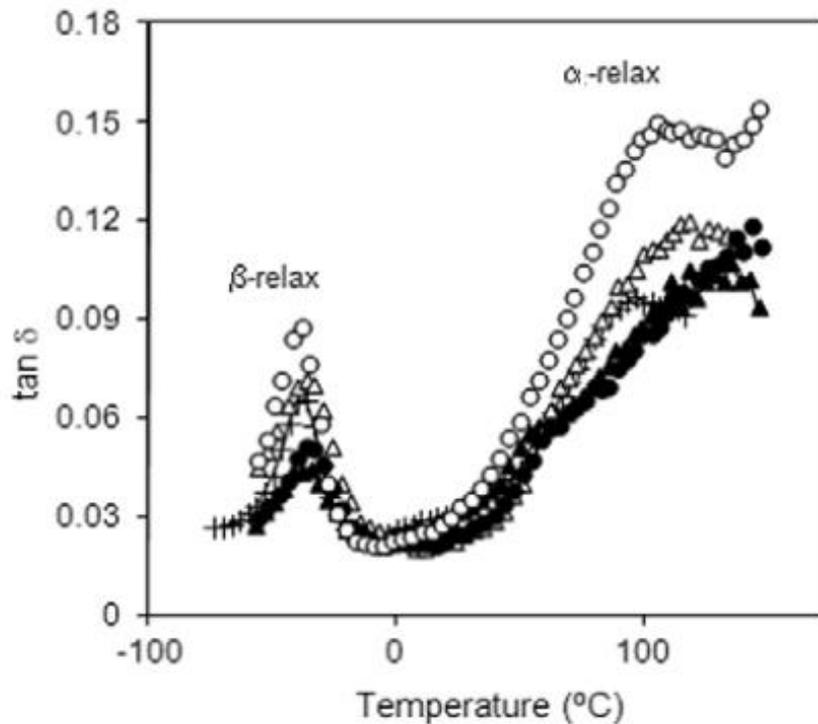


Figura 36 – Análise dinâmico- mecânica (DMA) para as seguintes amostras: (+)PVDF- $\alpha$ ; ( $\Delta$ ) R = 5, T = 80 °C na direção  $\parallel$ ; ( $\blacktriangle$ ) R = 5, T = 80 °C na direção  $\perp$ ; ( $\circ$ ) R = 5, T = 140 °C na direção  $\parallel$ ; ( $\bullet$ ) R = 5, T = 80 °C na direção  $\perp$  [123].

SALAMONE [34] relata que o PVDF exibe relaxações distintas. A relaxação  $\alpha$  (em torno de 80 °C) é atribuída à liberação de cadeias na fase cristalina. A relaxação  $\beta$  (em torno de -30 °C), é atribuída à interfase amorfo-cristalina. Às vezes, uma terceira relaxação muito menor ( $\gamma$ ) pode ser detectada em temperatura ainda mais baixa (-60 °C) que, no entanto, na maioria dos casos, se funde na relaxação  $\beta$ . Há ainda uma quarta relaxação fraca ( $\beta'$ ) localizada em 40 °C.

Os autores MOHAJIR; HEYMANS [39] indicaram três relaxações principais: (i) relaxação  $\gamma$  (em torno de -80 °C) atribuída ao movimento da cadeia local; (ii) relaxação  $\beta$  (em torno -32 °C), atribuída a um movimento de grande amplitude da cadeia principal; e, finalmente, (iii) relaxação  $\alpha$  (cerca de 40 °C) atribuída ao movimento de cadeias moleculares em dobras na superfície das lamelas.

Por outro lado, EBNESAJJAD S. [6] e KUTZ [35], apontaram outros processos de relaxações para o PVDF, porém sem atribuir a que se refere cada relaxação e tampouco especificar o método de avaliação: relaxação  $\alpha'$  (não

definida anteriormente, mas acredita-se que seja a mesma que está designada como relaxação  $\alpha$  a 100 °C, relaxação  $\alpha'$  (também não foi previamente definida) a 50 °C, relaxação  $\beta$  (-38 °C) e relaxação  $\gamma$  (-70 °C).

De outro modo, partindo do pressuposto de que a maioria das investigações de relaxação mecânica para o PVDF costuma ser realizada na região de baixa frequência (0,1–1 kHz), GUNEY [119] investigou a influência da temperatura e da frequência no comportamento de relaxação do PVDF usando um método pouco convencional (**Figura 37**), baseado na velocidade de propagação e na absorção de ondas ultrassônicas longitudinais e transversais a uma frequência constante de 2 MHz e temperaturas entre -20 e 100 °C.

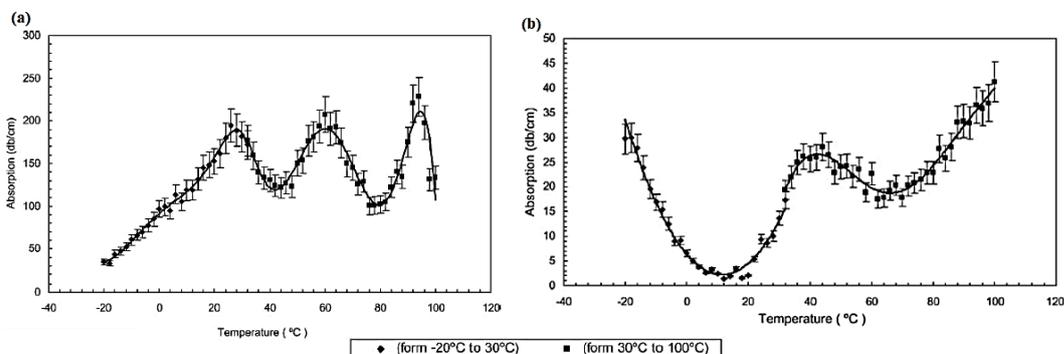


Figura 37 – (a) Coeficiente de absorção para onda transversal; (b) Coeficiente de absorção para onda longitudinal [119].

Sabe-se que a velocidade da onda ultrassônica no polímero sólido diminui linearmente na faixa de temperatura que não possui transição de fase e relaxação. Foram observados três picos de relaxação a 28 °C, 60 °C e 94 °C para o modo transversal e apenas um pico de relaxação a 42 °C para o modo longitudinal. Assim, as temperaturas e o número de picos do modo longitudinal são diferentes dos do modo transversal. Segundo o autor, esta propriedade mostra que o comportamento de relaxação do PVDF também depende da forma de perturbação, pois cada forma causa um movimento diferente das unidades morfológicas na estrutura.

Por tudo isso, salienta-se que a comparação direta de um estudo com outro mostra-se desafiadora, apesar de existirem importantes semelhanças entre alguns resultados. É possível concluir, entretanto, que nem todas as relaxações podem ser obtidas por todos os métodos. Por exemplo, os picos de relaxação que podem ser ativados por métodos térmicos e comprovados por outros experimentos que

pertencem ao movimento molecular na região cristalina não podem ser observados em experiências de relaxação de tensão [119].

## **2.7. Comportamento térmico**

O efeito da temperatura nas propriedades físicas dos polímeros é muito importante para os seus usos práticos.

O PVDF demonstra um comportamento térmico diferente em comparação com outros polímeros termoplásticos devido à sua estrutura semicristalina [52]. Várias propriedades térmicas do PVDF estão ligadas à cristalização e às alterações morfológicas induzidas termicamente [34].

Este polímero tem uma larga janela de processamento em que há uma grande diferença entre a temperatura de fusão e a temperatura de decomposição. A estabilidade térmica pode, no entanto, ser drasticamente afetada por contaminantes, e uma limpeza minuciosa é importante durante o processamento [124].

Várias técnicas experimentais podem ser usadas para medir e quantificar o comportamento térmico do PVDF, incluindo análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise dinâmico- mecânica (DMA) e análise termomecânica (TMA).

### **2.7.1. Degradação**

Em geral, materiais poliméricos estão sujeitos a interações ambientais que muitas vezes são prejudiciais devido à deterioração das suas propriedades que levam a materiais com características diferentes daquelas do material de origem. De acordo com a sua estrutura química, os polímeros são vulneráveis a efeitos nocivos do ambiente. Isso inclui o ataque por deteriogênicos químicos - oxigênio, suas formas ativas, umidade, emissões antrópicas<sup>3</sup> danosas e poluentes atmosféricos como óxidos de nitrogênio, dióxido de enxofre e ozônio – bem como calor, forças mecânicas, radiação e ablação [125].

---

<sup>3</sup> Antrópicas: termo usado em Ecologia que se refere a tudo aquilo que resulta da atuação humana (emissão de CO<sub>2</sub>, por exemplo).

A degradação inclui todas as mudanças na estrutura química e propriedades físicas dos polímeros devido a fatores externos causados por reações químicas envolvendo rompimento de ligações da cadeia principal das macromoléculas, levando a materiais com características diferentes (geralmente piores) daquelas dos materiais de origem.

Os polímeros podem deteriorar por inchamento e por dissolução. Eles dissolvem quando expostos a um solvente líquido e incham ao absorver o solvente [4]. Em termos mais amplos, a degradação em polímeros inclui biodegradação, pirólise, oxidação, degradação mecânica e degradação fotocatalítica [125].

No que tange à degradação térmica, faz-se necessário estabelecer primeiramente uma distinção entre os conceitos de degradação térmica e decomposição térmica. Para a Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM E 176) a decomposição térmica é “um processo de alteração extensiva de espécies química causada pelo calor”. Enquanto que a degradação térmica é “um processo pelo qual a ação do calor ou temperatura elevada em um material, produto ou conjunto provoca uma perda de propriedades físicas, mecânicas ou elétricas”. No caso de um incêndio, por exemplo, a alteração importante é a decomposição térmica, pelo que a decomposição química de um material sólido gera vapores de combustível gasoso, que pode queimar o material sólido [3,126].

Partindo desta definição, salienta-se que alguns polímeros produzem gases oriundos das reações químicas que sofrem em consequência da cisão de cadeias moleculares decorrente do efeito térmico. Essas reações são evidenciadas por uma perda de peso de material de modo que a estabilidade térmica de um polímero é uma medida de sua resistência a essa decomposição e está relacionada principalmente com a magnitude das energias de ligação entre os vários constituintes atômicos do polímero. Assim, quanto maiores as energias de ligação mais termicamente estáveis são estes materiais [4].

Nos últimos anos, o consumo de materiais plásticos sofreu um crescimento significativo à medida que a sociedade, em geral, e a indústria, em particular, incorporou extensivamente plásticos para substituir outros materiais. Neste contexto, os fluoropolímeros tornaram-se importantes materiais comerciais para a indústria devido às suas propriedades físico-químicas, o que lhes permite atender a uma variedade de requisitos severos apresentados pela engenharia moderna [127].

O PVDF, por exemplo, apresenta uma estabilidade inerente aos polímeros que contém flúor e, portanto, é menos suscetível à degradação [128]. Seu mecanismo de degradação varia dependendo do polimorfo e, notoriamente, as formas polares  $\beta$  e  $\gamma$  degradam-se muito mais facilmente do que a fase apolar  $\alpha$ . Este mecanismo costuma envolver principalmente a desidrofluoração<sup>4</sup>. A degradação manifesta-se pela descoloração e escurecimento das áreas afetadas [16].

A relação entre as condições de processamento e a degradação térmica dos polímeros é de grande importância no âmbito do comportamento térmico, devido a algumas mudanças promovidas pela temperatura na estrutura do polímero. Para os polímeros eletroativos, em particular, a deterioração da eletroatividade a temperaturas acima da temperatura ambiente é um fator chave para determinar as suas potenciais aplicações e o relacionamento processamento-propriedades é crucial para definir o desempenho durante as aplicações [127].

Geralmente, as diferenças de estabilidade decorrem de uma variedade de estruturas químicas, processos de fabricação e morfologia do polímero. Por isso a elucidação das mudanças promovida pela temperatura na estrutura do polímero, torna-se tão importante.

Durante a degradação térmica do PVDF (**Figura 38**) ocorre principalmente o rompimento de ligação carbono-hidrogênio, devido à energia da ligação C-H em comparação com a ligação C-F (410 e 460 kJ/mol, respectivamente). A configuração ‘cabeça-cauda’, uma vez ativada pela remoção de uma molécula de HF para formar uma ligação dupla carbono-carbono irá liberar moléculas de HF da cadeia polimérica.

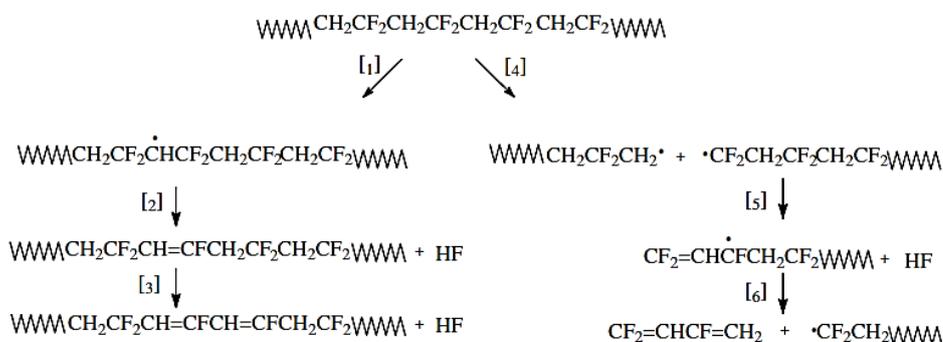


Figura 38 – Mecanismo de degradação térmica do PVDF –1ª etapa [129,131].

<sup>4</sup> Desidrofluoração: eliminação do ácido fluorídrico do polímero fluorado permitindo a criação de uma dupla ligação na unidade monomérica.

Na primeira etapa de degradação ocorre o rompimento da ligação carbono-hidrogênio e a presença de hidrogênio e flúor leva à formação de fluoreto de hidrogênio (HF). A perda adicional de HF ao longo da cadeia do polímero resulta numa sequência poliênica (reações 1-3). Como a sequência poliênica é instável, a macromolécula formada sofre outras reações (reações 4-6) que conduzem à ruptura seguida pela formação de moléculas aromáticas (2ª etapa). Assim, nesta segunda etapa (não esquematizada na figura acima), ocorrendo em temperaturas mais altas, acontece um complexo processo de degradação resultando em uma reação de poli (aromatização).

Utilizando duas amostras de PVDF- $\beta$  obtidas por dois diferentes métodos de processamento (estiramento mecânico e diretamente a partir da solução) a partir do PVDF- $\alpha$ , os autores BOTELHO, LANCEROS-MENDEZ [127] averiguaram como as condições de processamento do PVDF na fase eletroativa  $\beta$  afetam a degradação térmica do polímero. Os resultados obtidos foram comparados com a amostra de PVDF- $\alpha$  (de origem) e uma amostra comercial de PVDF- $\beta$ . As curvas da análise termogravimétrica (TGA) das diferentes amostras de PVDF obtidas a  $5 \text{ K min}^{-1}$  são mostradas na **Figura 39**.

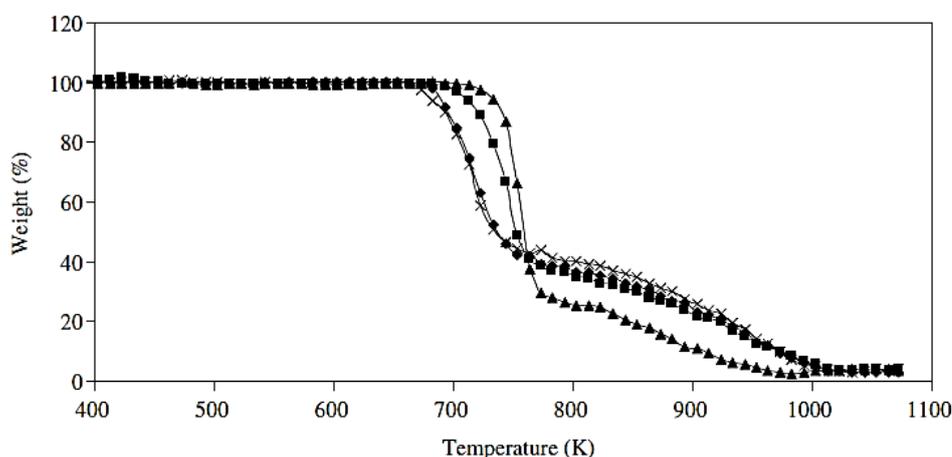


Figura 39 – Curvas TGA para amostras de PVDF: (♦) fase  $\alpha$ , (■) fase  $\beta$  obtida a partir da solução, (x) fase  $\beta$  obtida a partir do estiramento, (▲) fase  $\beta$  comercial [127].

A amostra comercial é aquela que mostra a maior estabilidade térmica entre as diferentes amostras para todas as taxas de aquecimento. As amostras de fase  $\beta$  obtidas a partir do estiramento da amostra de PVDF- $\alpha$  mostram, em geral, uma menor estabilidade térmica e a amostra de fase  $\beta$  obtida a partir da solução apresenta maior estabilidade do que a amostras PVDF- $\alpha$ .

Estes resultados revelaram que todas as amostras de PVDF são muito estáveis até temperaturas tão elevadas quanto 673 K ( $\approx 400$  °C). Após essa temperatura, a degradação térmica das amostras ocorre em duas etapas de perda de peso, independentemente da fase da amostra, do grau de cristalinidade e do método de processamento, uma vez que a degradação ocorre à temperaturas tão elevadas que a amostra é fundida e a memória destes parâmetros é apagada. Apesar disso, algumas diferenças foram observadas na estabilidade térmica das amostras, que foram atribuídas a reações químicas com os diferentes plastificantes utilizados na amostra comercial.

## 2.8. Propriedades

A estrutura da cadeia de PVDF, ou seja, os grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CF}_2$  alternados da sua fórmula química ( $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ ) têm efeitos sobre as suas propriedades que combinam algumas das melhores características de desempenho tanto do Polietileno-PE ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ )<sub>n</sub> como do Politetrafluoretileno-PTFE ( $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ )<sub>n</sub>. Esta simplicidade de estrutura química proporciona tanto uma elevada flexibilidade (tanto quanto o PE) como uma certa restrição estereoquímica (como se vê no PTFE) à estrutura da cadeia principal do PVDF [26,43].

Tal como a maioria dos polímeros, as propriedades mecânicas, reológicas e elétricas do PVDF têm sido extensivamente estudadas. A maioria das investigações se concentra em duas características de particular importância. A primeira é o polimorfismo do polímero e a segunda são as propriedades piezoelétricas do PVDF [25,60].

Soma-se a isso, uma estabilidade térmica e à luz, definida como muito boa, fazendo com que não sejam necessários estabilizadores de calor ou estabilizadores de UV, o que significa que o material é atóxico [10].

É facilmente processável, formável e soldável, características de processamento de fusão superiores. A sua capacidade de processamento de fusão, juntamente com outras propriedades excepcionais, permite que o PVDF se afaste de suas contrapartes [130].

Resumidamente, encontram-se listadas na **Tabela 2** algumas das propriedades mais importantes do PVDF.

Tabela 2 – Propriedades gerais de engenharia do PVDF [16,131,132].

Propriedade	Método ASTM	Valor
<b>Física</b>		
Densidade	D792	1,75-1,80 g/cm <sup>3</sup>
Índice de refração	D542	1,41-1,42
Índice de fluxo à fusão (265 °C)	D1238	5-180 g/10 min
Absorção de água	D570	0,01-0,04 %
<b>Mecânica</b>		
Limite de escoamento	D638	30-60 MPa (25 °C)
		20-40 MPa (100 °C)
Resistência à tração/ tensão de ruptura	D638	30-60 MPa (25 °C)
		20-30 MPa (100 °C)
Deformação de ruptura	D638	25-500 % (25 °C)
		300-600 % (100°C)
Módulo de elasticidade	D882	1030-2410 MPa
Resistência à flexão	D790	55-75 MPa
Módulo de flexão	D790	1130-2280 MPa
Resistência à compressão	D695	55-100
Módulo de compressão	D695	1000-1400 MPa
Resistência ao impacto Izod (25 °C)	D256	110-300 J/m
<b>Térmica</b>		
Temperatura de fusão	D34518	160-180 °C
Temperatura de distorção térmica	D648	150 °C (66 psi)
		100 °C (264 psi)
Coeficiente de expansão linear	D696	0,7-1,5.10 <sup>-4</sup> (RT), K <sup>-1</sup>
Condutividade térmica	D433	0,17-0,19 W.K <sup>-1</sup> .m <sup>-1</sup>
Calor específico		0,26-0,33 cal/g °C
Perda de peso termogravimétrica		0,5 % (300 °C, 1 h)
<b>Dielétrica</b>		
Resistividade volumétrica	D257	10 <sup>14</sup> - 10 <sup>15</sup> Ω.cm
Resistência ao arco de superfície	D495	50-60 s
Rigidez dielétrica	D149	100 kV.mm <sup>-1</sup> (0,1 mm)
		65 kV.mm <sup>-1</sup> (0,25 mm)
		20 kV.mm <sup>-1</sup> (1,0 mm)
Constante dielétrica	D150	8,4-13,5 (60 Hz)
		7,4-13,2 (10 <sup>3</sup> Hz)
		6,0-7,6 (10 <sup>6</sup> Hz)
Fator de dissipação	D150	0,012-0,019 (60 Hz)
		0,013-0,019 (10 <sup>3</sup> Hz)
		0,15-0,22 (10 <sup>6</sup> Hz)

De modo geral, os principais fatores que influenciam as propriedades do PVDF são o peso molecular, a distribuição do peso molecular, a quantidade de irregularidades da cadeia, cadeias laterais e sua estrutura cristalina [7,9].

Mantendo o peso molecular relativamente baixo, pode ser produzido um material que desenvolve elevada cristalinidade ao resfriar (até 65 %). Na sua temperatura de fusão, tal material teria uma viscosidade comparativamente baixa (devido ao baixo peso molecular). *Grades* de peso molecular mais elevado requerem temperaturas de fusão mais elevadas de modo a obterem facilidade de fluxo [10].

Notadamente, PVDF comerciais (Kynar, Solef, Neofon, Forafon, KF, Soltex) oferecidos pelos principais fabricantes são, em geral, homo e copolímeros especificados pela Norma ASTM D3222, que também proporciona procedimentos ou referências a outros métodos ASTM para a medição de propriedades [6,132].

Na **Tabela 3** são mostrados os pesos moleculares médios de algumas versões comerciais, calculados a partir de viscosidades intrínsecas medidas para solução em DMF a 125 °C.

Tabela 3 – Características moleculares de alguns PVDF comerciais [16].

PVDF	Viscosidade ( $\eta$ )	Peso molecular $\bar{M}$ [ $10^{-6}$ ]	Unidade manométrica invertida [%]
KF-1000	0,98	2,60	3,7
KF-1100	1,11	3,16	3,8
Kynar 200	1,63	5,37	5,6
Kynar 821	1,21	3,51	5,0
Kynar 881	1,22	3,55	5,0
Kynar 901	1,21	3,51	5,1
Kynar 961	0,86	2,16	5,1

## 2.9 Aplicações

As diversas aplicações dos polímeros estendem-se desde a medicina até a engenharia. O fator chave que define a faixa de aplicação de polímeros piezoelétricos é a sua utilização na concepção de transdutores, sensores e atuadores [36].

Os polímeros piezoelétricos são extremamente úteis na monitoração de vibrações e no controle de estruturas flexíveis. Não só podem ser usados para medir a extensão de deflexão e as frequências de vibração, como também podem controlar a estrutura. Os piezoelétricos em geral podem ser ligados a superfícies ou podem ser incorporados dentro das estruturas [133].

As principais vantagens da utilização de materiais piezoelétricos em estruturas são que eles detectam deslocamentos de nível micrométrico em altas frequências e usam pouca energia para atuação. Entretanto o material piezoelétrico deve ser integrado em estruturas que também incluem um substrato e uma camada protetora [100].

Os piezoelétricos têm sido usados para detectar forças, deformações e mudanças de temperatura. Esses dispositivos têm sido incorporados em sistemas onde os dados coletados são usados para controlar como eles respondem ao seu ambiente.

Numa escala maior e em um ambiente mais prático, as propriedades viscoelásticas dos polímeros piezoelétricos também podem ser bastante proveitosas. Os polímeros podem resistir à deformação ou amortecer vibrações mediante uma alteração nas propriedades viscoelásticas, tais como módulo de armazenamento, módulo de perda e rigidez. O PVDF destaca-se como um sensor no amortecimento de vibração e controle de movimento de estruturas dinâmicas dado que as propriedades mecânicas são dependentes do tempo, pressão e temperatura, enquanto a resposta piezoelétrica não é. Isto permite ao PVDF que a sua capacidade inerente de amortecimento se mantenha sem sacrificar a sua resposta piezoelétrica devido a alterações na vizinhança [134].

Em face de suas propriedades extraordinárias, particularmente funcionais, o PVDF é aplicado em mecanismos de atuação que podem ser estimulados térmica, óptica ou eletricamente [135].

Além disso, o PVDF ganhou grande popularidade devido principalmente à sua versatilidade e uso difundido na acústica, colheita de energia [103,106,136–138], biomedicina, sistemas microeletromecânicos – MEMS e bioMEMS e detecção (de deslizamento de terra, vibração, tensão, pressão). Também identificam-se aplicações como robótica, elementos de segurança, dispositivos ópticos, acessórios mecânicos, dispositivos automotivos e de trânsito, artigos esportivos e de lazer. Os transdutores baseados em PVDF são particularmente eficazes em aplicações de alta frequência, como acústica, ultrassom e avaliação não destrutiva de materiais [32,36,70].

De modo geral, sensores baseados em filme PVDF (**Figura 40**) podem ser aplicados mesmo em meios erosivos para detectar pressão, na medição de ondas de choque (ou onda de impacto) e, por serem considerados biocompatíveis, podem se usados em aplicações biológicas para auxiliar cirurgias minimamente invasivas,

testar e caracterizar tecidos e monitorar a saúde humana. Também para montagem de microdispositivos como MEMS de superfície, por apresentarem vantagens como flexibilidade mecânica, menor custo de fabricação e processamento, sendo excepcionalmente sensíveis e mais rápidos do que aqueles baseados em silício [84,105,139–144].

A maioria destas aplicações baseia-se nas magnitudes relativas quer da tensão ou taxa de variação da tensão gerada pelo sensor, quer do espectro de frequência do sinal gerado pelo sensor [145]. E cada uma tem seus próprios requisitos de microestrutura [146].

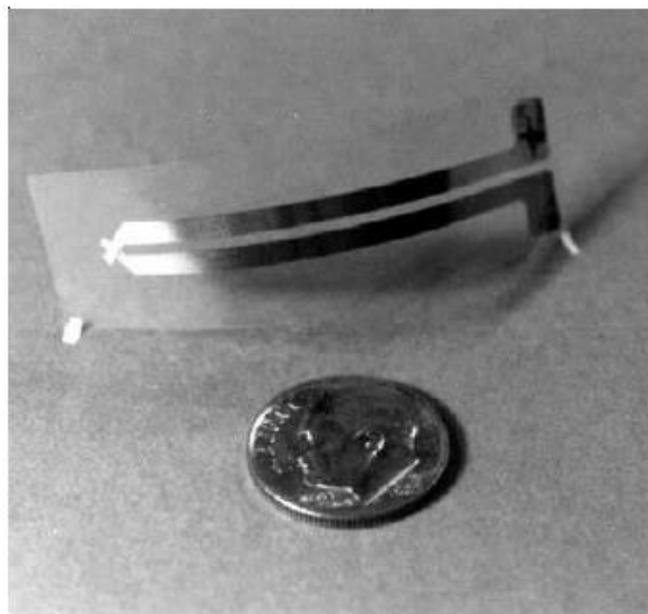


Figura 40 – Um sensor de impacto de PVDF [18].

Por tudo isso, pesquisas também têm sido realizadas com compósitos de materiais piezoelétricos, particularmente PVDF e cerâmica, para combinar as melhores propriedades de ambos os materiais [147].

## **2.10. Caracterizações**

### **2.10.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

Espectros de absorção no infravermelho fornecem informações valiosas sobre a estrutura do PVDF, permitindo, a partir das bandas de absorção

infravermelha características, distinguir entre as diferentes formas cristalinas, bem como a conformação e os modos de vibração associados [148].

Os espectros FTIR de PVDF têm sido extensivamente investigados e estão amplamente documentados na literatura (**Tabela 4**). Em geral são feitas as seguintes atribuições de fases às bandas observadas no espectro de absorção do PVDF.

Tabela 4 – Bandas de absorção no infravermelho características para cada fase do PVDF.

$\alpha$		$\beta$		$\gamma$	
Bandas (cm <sup>-1</sup> )	Referência	Bandas (cm <sup>-1</sup> )	Referência	Bandas (cm <sup>-1</sup> )	Referência
408	[51,66,67]	442	[149]	431	[51,67,150]
410	[150]	444	[66]	482	[150]
418	[67]	445	[74,150]	483	[148]
480	[151]	468	[152]	512	[51,67]
489	[90,148,150,152]	470	[88]	778	[148]
490	[153]	472	[66]	811	[76,90,150]
530	[71,74,151]	473	[150]	812	[148]
531	[88,152]	509	[74]	833	[76,90]
532	[51,66,67,150]	510	[66,67,71,153–155]	1230	[149]
533	[90]	511	[88,90,148]	1234	[51,76,90,148,150]
612	[76,88,151,152]	745	[154]	1235	[149]
614	[51,150]	840	[51,66,71,74,76,88,90,152–154]		
615	[66,67,71,74,148,154,156]	841	[90]		
762	[88,152,157]	879	[130]		
763	[74,76,150,154]	881	[90]		
764	[90,151]	1073	[130]		
765	[71]	1074			
766	[51,148]	1172	[90](90)		
795	[51,71,74,76,90,148,150]	1180	[149]		
796	[66,67,88,157]	1226	[151]		
797	[151]	1273	[149]		
854	[150]	1274	[130]		
855	[51,66,67,74,148,151,153]	1275	[76,150]		
872	[90]	1279	[51,90,148]		
873	[157]	1401	[130]		
973	[152]	1406	[90]		
974	[90]	1429	[130]		
975	[76,88,150]	1431	[149]		
976	[51,66,67,74,148,149,151]				
1070	[90]				
1149	[150]				
1150	[149]				
1152	[90]				
1182	[157]				
1183	[90]				
1209	[150]				
1211	[152,157]				
1214					
1382	[90]				
1383	[150]				
1405	[90]				
1410	[151]				
1420	[149]				
1423	[150]				
1456	[149]				

Além das bandas indicadas na **Tabela 4**, há ainda aquelas que são simultaneamente comuns às fases  $\beta$  e  $\gamma$ , tais como 811, 839  $\text{cm}^{-1}$  [90]; 840  $\text{cm}^{-1}$  [51,67,148] e 1234  $\text{cm}^{-1}$  [67], e outras (678, 1330 e 1450  $\text{cm}^{-1}$ ) que são atribuídas a defeitos de cadeia do polímero [90] e ainda aquelas que estão associadas à fase amorfa do polímero 488, 600, 880  $\text{cm}^{-1}$  [66], 890  $\text{cm}^{-1}$  [157], 497, 517, 904, 1194 e 1247  $\text{cm}^{-1}$  [152].

No entanto, quando se tenta analisar o espectro de uma determinada amostra de PVDF com base nos resultados de espectros vibratórios anteriores vários problemas podem ser encontrados, uma vez que cada um deles geralmente foi obtido de diferentes materiais (massa molecular, distribuição defeitos ‘cabeça-cabeça’ e ‘cauda-cauda’, natureza cristalina, orientação) ou por diferentes condições experimentais (tipo de amostra, instrumento, etc.) [90].

Com isso, nota-se que mesmo diante dos esforços significativos direcionados à interpretação do espectro FTIR do PVDF, um grande número de publicações mostra resultados discordantes.

Para CAI, LEI, SUND, & LINDE [150] duas razões principais resultaram nestas divergências: (i) muitos autores atribuem diretamente as bandas em cerca de 840 e 510  $\text{cm}^{-1}$  para as fases  $\beta$  e/ou  $\gamma$  sem fornecer evidências suficientes; (ii) várias bandas exclusivas das fases  $\beta$  e  $\gamma$  na faixa de números de onda de 400-1500  $\text{cm}^{-1}$  (ou faixa menor) raramente são levadas em consideração. Além disso, em muitos trabalhos, as fases  $\beta$  e  $\gamma$  costumam ser atribuídas a amostras contendo apenas duas fases  $\alpha$  e  $\beta$  ou  $\alpha$  e  $\gamma$  sem considerar os casos para três fases ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), ou os sistemas  $\beta$  e  $\gamma$  de duas fases.

Nesse mesmo trabalho, os autores descrevem um método simplificado (**Figura 41**) para a determinação das fases em espectros FTIR, baseado em uma classificação prévia das bandas de absorção: (1) picos que aparecem em todas as três fases; (2) picos exclusivos que aparecem apenas em uma das três fases; (3) picos que podem vir de duas fases diferentes [150].

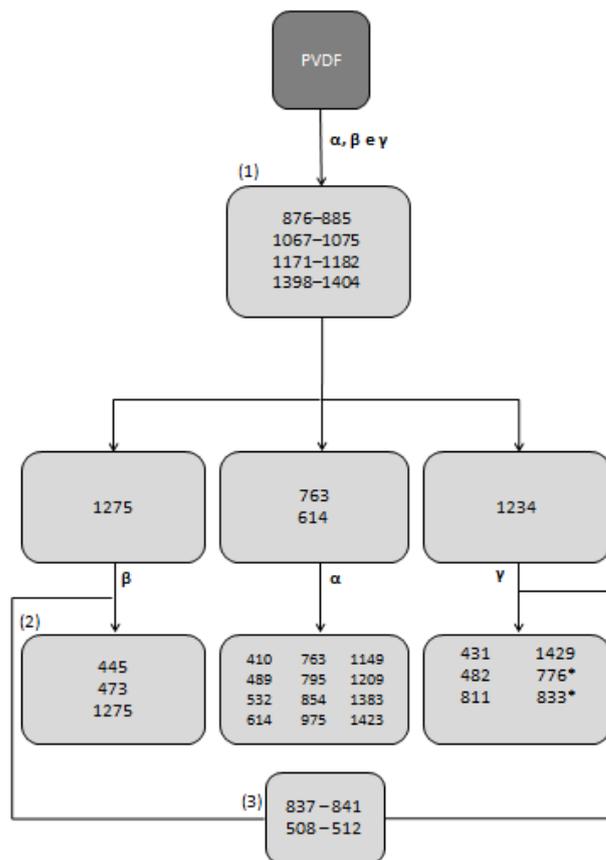


Figura 41 – Diagrama de fluxo para a identificação de fases. [\*] Bandas exclusivas de fase  $\gamma$  que surgem em amostras cristalizadas a alta temperatura.

De fato, os picos característicos das fases  $\beta$  e  $\gamma$  nas faixas de  $837\text{-}841\text{ cm}^{-1}$  [76] e  $508\text{-}512\text{ cm}^{-1}$  [51] são muito próximos nos espectros e muitas vezes são difíceis de distinguir. Mas as bandas em torno de  $763$  e/ou  $614$ ,  $1275$  e  $1234\text{ cm}^{-1}$  podem ser usadas para diferenciar e identificar as fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , respectivamente [150].

Além disso, a respeito da banda de  $840\text{ cm}^{-1}$  que alguns autores [51,66,71,74,76,88,90,152–154] classificam como característica de fase  $\beta$ , enquanto outros [51,67,148] consideram comum a ambas as fases ( $\beta$  e  $\gamma$ ), MARTINS, LOPES, & LANCEROS-MENDEZ [51] descrevem uma forma de distinguir isso ao considerarem que um pico de forte intensidade caracteriza apenas a fase  $\beta$ , enquanto a presença de um ombro da banda de  $833\text{ cm}^{-1}$  neste pico caracteriza também fase  $\gamma$ .

## 2.10.2. Difração de Raios-X (DRX)

O padrão de difração criado quando os raios X colidem com uma amostra polimérica pode ser usado para determinar as fases cristalinas e também o índice de cristalinidade absoluto. Os espectros DRX geralmente contêm picos afilados devido aos cristalitos, enquanto as regiões amorfas dão origem a uma dispersão de fundo muito mais ampla [33,151].

Pela lei de Bragg (**equação 9**) é possível estabelecer uma relação entre o ângulo do feixe difratado e a distância interplanar ( $d$ )

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad \text{eq. (9),}$$

onde  $n$  é a ordem de reflexão (qualquer número inteiro) e  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente [158].

O grau de cristalinidade ( $X_c$ ) para as amostras de PVDF caracterizadas por esta técnica pode ser determinado a partir de seus difratogramas, pela relação (**equação 10**) entre as áreas dos picos de difração cristalina e a área total do espectro (região cristalina mais região do halo amorfo) isoladas por meio de uma função Gaussiana [59,159–161].

$$X_c = \frac{\sum A_{cr}}{\sum A_{cr} + \sum A_{am}} \times 100 \%, \quad \text{eq. (10)}$$

onde  $\sum A_{cr}$  e  $\sum A_{am}$  são os somatórios da integral da área da região cristalina e da região amorfa, respectivamente.

As fases cristalinas presentes na amostra podem ser identificadas nos espectros por picos característicos nos ângulos de difração para cada um dos planos cristalográficos ( $hkl$ ) que surgem nos difratogramas. Embora as diferentes estruturas cristalinas do PVDF apresentem picos semelhantes, cada fase tem, no entanto, um ou dois picos que as tornam fáceis de identificar [25,155]. Apesar disso, não é incomum encontrar na literatura algumas discrepâncias neste sentido como, por exemplo, o pico a  $20,1^\circ$ , que SHARMA, MADRAS, & BOSE [76] atribuem à fase  $\alpha$ , enquanto ESTERLY [25] à fase  $\gamma$ .

Além da discrepância referente à atribuição de fases, observa-se que ocorrem atribuições dos mesmos planos cristalográficos para diferentes picos e, em outros casos, há atribuições distintas para um mesmo pico. No entanto, há

casos como, por exemplo, do pico 20,26° em que sua intensidade é relativa à soma da difração dos planos (110) e (200) [43].

Na **Tabela 5**, encontram-se listados os picos mais proeminentes observados em difratogramas de PVDF.

Tabela 5 – Ângulos de difração ( $2\theta$ ) característicos do PVDF.

$\alpha$			$\beta$			$\gamma$			$\alpha+\gamma$		
$2\theta$ (°)	Planos	Referência	$2\theta$ (°)	Planos	Referência	$2\theta$ (°)	Planos	Referência	$2\theta$ (°)	Planos	Referência
17,4	(100)	[162]	20,14	(200)	[151]	18,5	(020)	[25,51]	18,1	(020)	[162]
17,66		[51,67,74]	20,20	(110)		19,2	(002)	[51]	17,66	(100)	[67]
17,7		[25]	20,26	(200)		20,04	(110)		18,3	(020)	
17,8		[76]	20,3	(110)		20,1	(110)	[25]	20,04	NI	
18,1	[162]	20,3	(200)	20,3	(101)	26,56	(021)				
18,3	(020)	[51,67,74]	20,3	(110)	[151]	26,8	(022)	[162]			
18,4	[25,60,76,150]	(200)		36,2		(200)					
19,6	(021)	[162]	20,57	NI	[74]	38,6	(211)	[25]			
19,9	(110)	[67]	20,6	(110)	(150)	38,7		[25]			
19,9	(021)	[25,60]	20,7	(200)	[76]						
20,0	(110)	[150]	20,7	(020)	[25]						
20,1		[76]	20,8	(1100)	[25]						
26,3	(201)	[162]	36,29	(001)	[163]						
26,3	(310)		36,3	NI	[74]						
26,5	NI	[74]	36,6	(020)	[25]						
26,52		[151]	36,6	(101)							
26,56		[51,67,151]	36,7	(101)	[162]						
26,6	(021)	[150]	56,1	(221)	[25]						
26,64		[151]									
26,7		[76]									
27,8		(111)									
35,7		(200)									
39,0	(002)	[25]									
57,4	(02)]										

[\*] NI: Não informado

## 2.11. Vibração Induzida pelo Fluxo – FIV

A medição de vazão baseada na *Flow Induced Vibration* (FIV), ou ‘Vibração Induzida pelo Escoamento’, é uma tecnologia não regulamentada pelos códigos e normas industriais. De modo geral, a FIV é um fenômeno de instabilidade das tubulações que transportam fluidos, considerada um problema operacional que ocorre em muitas plantas industriais, como por exemplo em trocadores de calor nas usinas de energia e em reatores na indústria nuclear [164]. Em certos casos, o escoamento do fluido dentro de um tubo pode iniciar vibrações

e se a intensidade da vibração for grande o suficiente, os tubos podem friccionar uns contra os outros ou contra os suportes acarretando em fadiga estrutural ou falha completa. Na prática, em virtude destas falhas serem muito caras em termos de reparos e perda de produção, as vibrações induzidas em tubulações são indesejáveis [165,166]. No entanto, este fenômeno passou a ser investigado por muitos pesquisadores [167–170] como uma técnica de medição de vazão, no sentido de possibilitar o desenvolvimento de um sensor que apresente características de grande interesse da indústria, como não intrusividade, não invasividade e custo reduzido.

EVANS [171], EVANS, BLOTTER, & STEPHENS [172], PITTARD, et al. [173] fizeram uma combinação de métodos analíticos, numéricos e experimentais, onde puderam demonstrar que o desvio padrão do sinal de um acelerômetro que media a vibração aumentava com a vazão (Figura 42), sendo mais bem ajustado por um polinômio de segundo grau.

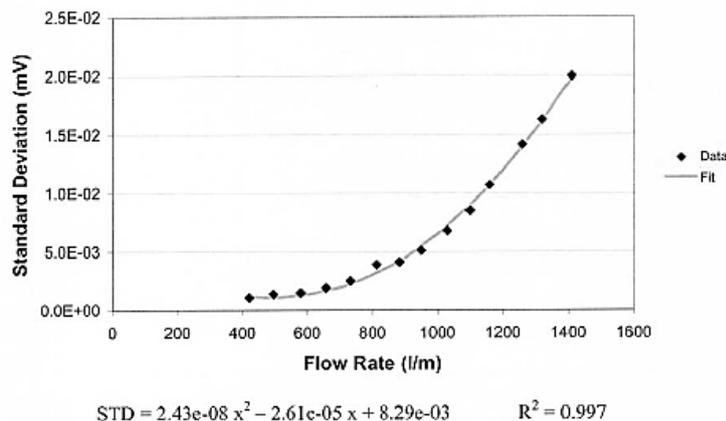


Figura 42 – Curva de correlação entre o desvio-padrão do sinal do acelerômetro e a vazão [171,172].

As vibrações são causadas por forças dinâmicas geradas pelo escoamento do fluido no tubo. Baseando-se nas leis de movimento de Newton (1ª e na 2ª), EVANS R. P. [171] considerou que, de acordo com tais leis, a massa de um fluido pode ser indiretamente medida, medindo-se a aceleração que ela transmite para outro corpo. Esta técnica de medição foi patenteada (US 6412 352B1 de 02 de julho de 2002) por Evans sob o título de “METHOD AND APPARATUS FOR MEASURING THE MASS FLOW RATE OF A FLUID”[174].

Neste contexto, ressalta-se que uma metodologia para obtenção desta correlação direta entre a vazão e a vibração do duto já foi desenvolvida em um

trabalho de dissertação de mestrado [175], no qual por meio de um estudo experimental para aquisição de dados em um laboratório acreditado de calibração de medidores de vazão, foi possível estimar uma vazão para cada vibração medida, acompanhada por uma análise de incertezas. Com isso, pôde-se verificar que os resultados alcançados encontravam-se próximos à faixa exigida para calibração de medidores de água (hidrômetros).

A técnica FIV é muito eficiente para estimar a vazão no tubo, uma vez que a resposta de vibração varia devido à flutuação da pressão e da velocidade do fluido. A mudança da velocidade do fluido e da pressão dentro do tubo decorrente do incremento da vazão aumenta a vibração [176] e com isso os sinais de vibração medidos durante o experimento, após serem processados, podem ser relacionados com os respectivos valores de vazão que geraram aquele sinal, visto que o desvio padrão da vibração do tubo é proporcional às flutuações de pressão na parede induzida pela turbulência do escoamento [173].

Na literatura não há registro de estudos que tenham utilizado tubo sensor de PVDF com a aplicação em medição de água e com o princípio de funcionamento baseado em FIV, havendo apenas alguns trabalhos relacionados [177,178], tais como o dos autores ROCHA, MINAS, SENCADAS, & LANCEROS-MENDEZ [177], o qual demonstra a aplicação de PVDF- $\beta$  como sensor em formato de tubo, porém aplicado à medicina, com a finalidade de medir a urina de pacientes acamados, tendo como princípio de funcionamento o Efeito Doppler. Bem como, outro trabalho tão relevante quanto aquele, onde o autor GEORGE [178] descreve uma pesquisa na qual se investiga a capacidade do PVDF de detectar de forma confiável o escoamento de fluido por meio de um tubo compatível. Para isto, amostras de PVDF são fixadas do lado de fora do tubo, e o princípio de funcionamento baseia-se nas mudanças de pressão que o PVDF é capaz de captar e traduzir num sinal elétrico mediante estímulo mecânico.

### **2.11.1. Medição de vazão e medição de vibração**

Alguns conceitos básicos a respeito de medição de vazão e medição de vibração são revistos a seguir.

No que se refere à medição de vazão, é fundamental conhecer o número de Reynolds ( $R_e$ ), grandeza adimensional utilizada para determinar a existência de um escoamento laminar ou turbulento.

Para um fluido escoando no interior de uma tubulação de seção transversal circular,  $R_e$  pode ser expresso por:

$$R_e = \frac{\rho \cdot \bar{v} \cdot D}{\mu}, \quad \text{eq. (11)}$$

onde  $\rho$  é a massa específica do fluido,  $\bar{v}$  é a velocidade média do escoamento,  $D$  é o diâmetro interno do tubo por onde escoar o fluido e  $\mu$  é a viscosidade do fluido.

Na prática, o número de Reynolds que corresponde ao surgimento da turbulência é  $R_e \approx 2300$ , embora número de Reynolds muito maiores ( $R_e \approx 10000$ ) sejam necessários para obtenção de condições de escoamento plenamente desenvolvido [179].

Quando a vazão é turbulenta ocorre a formação dos vórtices ou redemoinhos e há uma transferência contínua de energia conforme as moléculas do fluido vão de locais de maior energia cinética a regiões de energia cinética inferior, gerando flutuações de pressão que excitam oscilações vibratórias no tubo onde o fluido está escoando, fazendo com que este vibre. O movimento vibratório do tubo também provoca flutuações de pressão adicionais. Essa interação de dois sentidos (fluido-tubo e tubo-fluido) resulta em FIV [171,173].

Essa interação mútua entre o fluido e a estrutura é denominada *Fluid-Structure Interaction* (FSI). Ao se investigar eventos FSI, há uma série de fatores que devem ser considerados. A atenção pode se concentrar nas fontes de excitação ou em possíveis respostas a uma excitação. Os tipos de excitação são classificados como um único evento grande ou como excitação repetitiva [180].

Em hidrodinâmica, existem diferentes mecanismos de acoplamento entre fluido e estrutura [170]. Dentre eles, o mecanismo que se refere à interação mútua entre a parede do tubo e o fluido é o acoplamento de atrito que caracteriza-se como uma força distribuída que atua ao longo do tubo inteiro. Em avaliações de FSI, na maioria das vezes, este tipo de acoplamento costuma até ser negligenciado, porque exerce o menor efeito sobre a resposta geral da estrutura. No entanto, para o caso das vibrações induzidas pelo escoamento turbulento, onde a flutuação de pressão é a principal fonte de excitação, este tipo de interação deve

ser considerado, uma vez que o fluido e o tubo estão acoplados um no outro e o efeito do movimento do sistema fluido-tubo será incluído no sinal de vibração medido [181].

Apesar disso, para efeito deste estudo, o tubo utilizado foi apoiado em ambas as extremidades, o que, segundo alguns autores (182) minimiza que problemas de instabilidade fluido-estrutura possam surgir.

Ainda assim, é importante frisar dois casos diferentes no que diz respeito ao mecanismo de instabilidade dos tubos que transportam fluido: (i) vibração instável causada pelo escoamento do fluido quando a velocidade do escoamento ultrapassa um valor crítico e (ii) vibração devido ao escoamento de fluido oscilante [164].

Nesse contexto, valendo-se do segundo caso, ressalta-se que embora existam vários mecanismos de excitação para a FIV, apenas as vibrações induzidas pelo escoamento turbulento são consideradas para fins de correlação vibração-vazão. Estas vibrações não são só transmitidas ao longo da parede do tubo, como também através do fluido. Conforme o fluido escoar pelo tubo, ele exerce uma força na parede do tubo e provoca uma aceleração na parede proporcional à vazão [171].

Estas vibrações podem ser medidas por um transdutor que, em contato com a vibração, gera um sinal de saída (tensão elétrica) proporcional ao movimento mecânico de entrada (aceleração), com um fator de proporcionalidade dado pela sensibilidade ( $S$ ) deste, sendo em seguida os sinais condicionados para permitir uma leitura adequada pelo equipamento de medição, registro ou análise [183].

Muitos fatores podem afetar a qualidade dos dados gravados, pois um transdutor que detecta uma condição de escoamento terá, além do seu sinal usual, várias componentes de ruído e interferência eletromagnética (EMI) sobrepostas ao sinal primário, que podem estar relacionadas ao escoamento, como por exemplo, a bomba. Bombas e outras fontes de flutuação de pressão periódica iniciam ondas acústicas no líquido em que atuam. Essa energia acústica é transmitida através do fluido ou da estrutura para o sistema. De qualquer forma, esses componentes de ruído podem ser incluídos no desvio padrão do sinal medido (172). Mas, na prática, é preciso lidar com o problema de como extrair dos sinais medidos as frequências dos componentes que não sejam aquelas devido ao escoamento [184].

Em suma, a técnica FIV baseia-se em medições de vibração induzidas pelo escoamento, considerando que as flutuações do escoamento são proporcionais às flutuações de pressão, que estas flutuações de pressão são proporcionais à aceleração e que o desvio padrão da aceleração é proporcional à vazão média.

## 2.12. Efeito da água sobre as propriedades do PVDF

Devido à sua natureza hidrofóbica [185], o PVDF encontra aplicações que envolvem contato direto com a água em alguns setores que não necessariamente têm relação com a propriedade piezoelétrica do material. Em particular, é encontrado nas membranas [186], comumente usadas em diversas aplicações gerais de filtração e preparação de amostras dentro da biomedicina [185,187,188] e, ainda, em osmose reversa<sup>5</sup> na produção de água de alta pureza para as indústrias de energia [189,190], farmacêutica [191], bebidas e semicondutores [192].

As usinas de energia são o maior usuário de água de alta pureza. Os processos de membrana também estão sendo usados cada vez mais na redução de águas residuais, recuperação de água, reciclagem e conservação e controle de poluição ambiental. Estes processos continuarão a desempenhar um papel crítico no crescimento deste setor para atender às crescentes demandas de pureza da água [192].

Além dos setores supracitados, o PVDF também encontra aplicação envolvendo contato com a água nas camadas plásticas que compõem os *risers* utilizados na indústria do petróleo, atuando como barreira de pressão de dutos flexíveis contra fluidos internos e externos transportados tanto em linhas de exploração e produção de petróleo e gás natural quanto em linhas de injeção de água ou gás [193,194]. Isto devido a sua comprovada barreira de propriedades térmicas e químicas [195].

Em vista disso, o fato de que os materiais hidrofóbicos devem ser amplamente insolúveis na água não significa que haja uma completa ausência de interação. Desse modo, estudos de absorção de água em polímeros hidrofóbicos, tal como o PVDF, são necessários devido as suas aplicações biomédicas e em

---

<sup>5</sup> Osmose reversa: é uma técnica de desmineralização à base de membrana utilizada para separar os sólidos dissolvidos (i.e., íons) da solução (a maioria das aplicações envolve soluções à base de água).

dispositivos eletrônicos [196], bem como, em outras aplicações onde o conhecimento das propriedades e dos modos de falhas mostra-se fundamental para a determinação dos limites de uso desse material.

Neste sentido, estudos de avaliação do comportamento do PVDF sob as mais variadas condições são constantemente realizados. Em um destes [197], realizado para investigar a integridade mecânica de amostras de PVDF ante a imersão em diferentes fluidos sob diferentes temperaturas (23 °C, 50 °C e 80 °C), ficou demonstrado que o PVDF é bastante resistente à ação da água, com boa estabilidade química e mecânica nas condições experimentais utilizadas.

No que se refere ao efeito da água sobre as propriedades elétricas do PVDF, apenas alguns poucos estudos relacionados foram identificados, mas nenhum que aborde especificamente o efeito da água sobre a piezoelectricidade do material.

No entanto, pode-se ter uma ideia deste efeito tomando-se como ponto de partida publicações mais próximas do tema, tais como estudos sobre as mudanças no comportamento dielétrico devido à absorção de água em filmes de homopolímeros e/ou copolímeros de PVDF [196]. Bem como, sob o ponto de vista de outros materiais, por exemplo, o efeito da água sobre a propriedade piezoelétrica da queratina [198], do nylon [199], do osso [200,201] e do colágeno [202,203].

Para investigar o efeito da água na queratina, as constantes piezoelétricas foram medidas a temperaturas entre -160 e 150 °C, em vários níveis de hidratação. No nível mais alto de hidratação, foi observado que as constantes piezoelétricas para a queratina diminuem acentuadamente com o aumento da temperatura [198].

As investigações dos efeitos do teor de água nas respostas mecânica, piezoelétrica, dielétrica e dinâmica do nylon [199] mostraram que: (i) a resposta piezoelétrica de um polímero pode ser sensível ao conteúdo de água; (ii) a água tem um efeito plastificante sobre a relaxação do nylon, deslocando relaxações para temperaturas mais baixas com o aumento do teor de água. Esta mudança na temperatura de relaxação resulta em um módulo decrescente e aumenta a constante dielétrica; (iii) as mudanças no comportamento dielétrico e mecânico causadas pela mudança na temperatura de relaxação originam uma maior resposta piezoelétrica com o aumento do teor de água.

As constantes piezoelétricas, dielétricas e elásticas do osso foram determinadas a temperaturas entre -150 a 150 °C [200,201]. A constante piezoelétrica do osso seco dificilmente depende da temperatura. A constante piezoelétrica do osso hidratado é maior do que a do osso seco a temperaturas inferiores a 0 °C e menor a temperaturas acima disso.

Os efeitos piezoelétricos diretos e inversos foram observados no tendão do boi e do cavalo, que consiste em fibras de colágeno [202,203]. As medições de constantes piezoelétricas mostraram que esses valores diminuem com a hidratação.

Quanto aos filmes de homopolímeros e/ou copolímeros de PVDF, o que pode ser dito é que a absorção de água em PVDF hidrofóbico puro é muito pequena (alguns por cento por massa), mas normalmente esta água fica localizada em poros e regiões amorfas do polímero [196,204,205]. Por outro lado, à medida que o filme puro é enxertado com material mais hidrofílico, a absorção de água começa a aumentar [206].

Quando se trata de absorção, talvez os efeitos mais importantes sejam relacionados à absorção de água do meio ambiente, uma vez que a umidade demonstrou modificar significativamente as propriedades elétricas de um grande número de materiais poliméricos [207].

Nesse contexto, há relatos de aumentos de carga e descarga como consequência da água absorvida em amostras de PVDF [208]. Medições de corrente de cargas realizadas com amostras de PVDF sob vácuo detectaram um excesso de carga devido à umidade. Ao passo que, em medições subsequentes realizadas sob as mesmas condições experimentais este efeito tende a desaparecer, demonstrando que ele está conectado a transportadores extrínsecos que são varridos da amostra pelo campo elétrico externo. Com isso ficou evidenciado que o campo elétrico desempenha um papel crucial neste efeito, uma vez que, por um lado, causa o excesso de carga ao dissociar as moléculas de água dentro da amostra, mas, por outro, é responsável pelo desaparecimento do efeito porque remove as cargas da amostra [207].

Em suma, como a água é acompanhada por seu próprio momento dipolar, se houver absorção de água isso pode, de fato, aumentar a capacitância do PVDF e algumas anomalias dielétricas podem surgir, devido a contribuições ferroelétricas da própria água [185,186], mas isso depende da temperatura [207].

### 3 Materiais e Métodos

#### 3.1. Caracterização do PVDF processado por diferentes técnicas

Para ilustrar melhor quais amostras de PVDF foram caracterizadas, de que maneira estas amostras foram preparadas (pó, lasca, fragmento) para caracterização e ainda quais tipos de caracterizações foram realizadas. Apresenta-se na **Figura 43** um fluxograma com a descrição de todas as amostras analisadas e as respectivas caracterizações às quais foram submetidas.

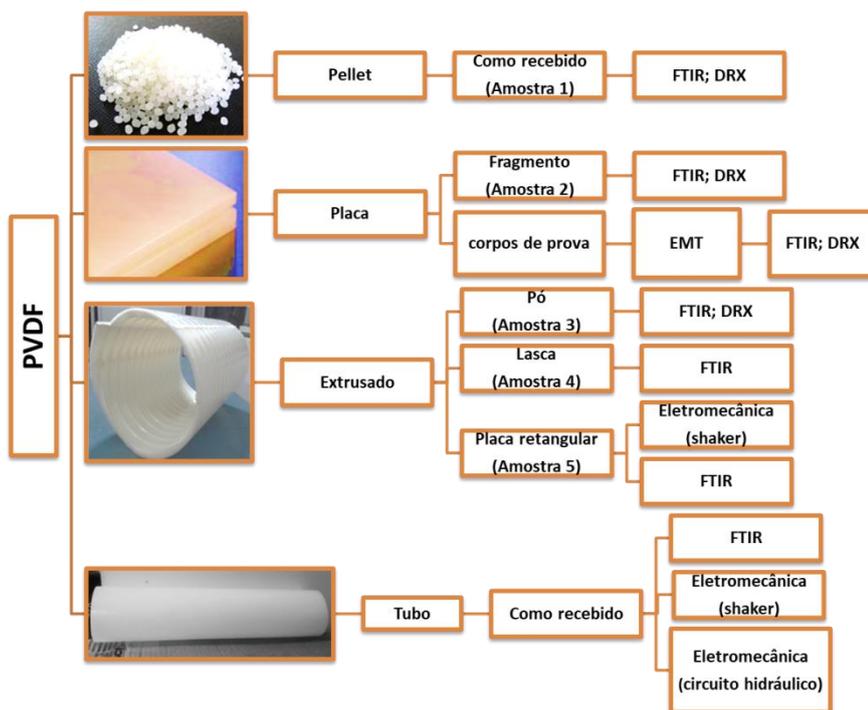


Figura 43 – Esquema com todas as amostras analisadas e as respectivas caracterizações.

As caracterizações espectroscópicas (FTIR, DRX) correspondem a etapa inicial do trabalho, são importantes para identificação das fases presentes no material. As caracterizações eletromecânicas (no shaker e em circuito hidráulico de testes), por sua vez, sucedem as caracterizações espectroscópicas e são

aplicáveis para as amostras em que forem identificados espectros característicos de fase  $\beta$ .

Sendo assim, as técnicas de FTIR e DRX foram utilizadas para caracterizar espectroscopicamente amostras de PVDF oriundas de métodos de processamento diferentes.

Inicialmente, três amostras foram removidas de alguns exemplares de PVDF (pellet, placa e extrusado). A amostra 1 foi removida do pellet (**Figura 44a**), que é matéria prima para os demais. A amostra 2 foi removida da placa (**Figura 44b**) de 12 cm x 12 cm que é resultante de processamento por compressão e, a amostra 3, a partir do exemplar extrusado (**Figura 44c**), que é um *grade* usado na indústria de petróleo como barreira de pressão em linhas flexíveis multicamadas (*risers*).

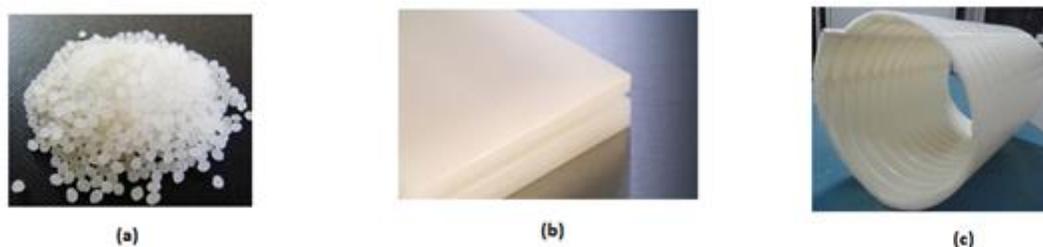


Figura 44 – Exemplares de PVDF: pellet (a), placa (b) e extrusado (c).

Assim, a amostra 1 seguiu para as caracterizações sob sua forma original (como recebida), da amostra 2 foi retirado um fragmento (1,5 cm x 1,0 cm), enquanto que da amostra 3, devido a sua geometria, extraiu-se por polimento com uma lima uma amostra em pó.

As amostras foram caracterizadas quanto à fase cristalina por um espectrofotômetro (FTIR, transmissão) da Perkin Elmer, modelo Spectrum 400, com cristal de diamante, operando na região de 4500 a 650  $\text{cm}^{-1}$  (campo médio) via técnica de Refletância Total Atenuada (ATR) com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 16 scans, disponível no Laboratório de Análise e Caracterização Química (LACQ) da PUC-Rio.

Além disso, para identificação das fases presentes, as amostras também foram caracterizadas por DRX em temperatura ambiente. A análise foi realizada no equipamento Discover D8 da Bruker com uma fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ ), tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, disponível no Laboratório de Difração de Raios-X do Departamento de Engenharia Química e de Materiais

(DEQM) da PUC-Rio. Os difratogramas foram obtidos no intervalo de ângulo de Bragg de  $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  com um passo de  $0,02^\circ$  e tempo de contagem fixo de 1 segundo por passo.

Posteriormente, durante a análise dos resultados, observou-se na amostra 3 uma diminuição considerável das bandas de absorção correspondente a fase  $\alpha$  em comparação com as demais amostras analisadas. Por conta disso, uma quarta amostra foi extraída do mesmo exemplar extrusado de onde foi removida a amostra 3, a critério de reavaliação com o mesmo tipo de caracterização (FTIR), sendo que desta vez foi usado um fino pedaço (uma lasca) como amostra (denominada amostra 4).

### 3.2. Ensaio Mecânico de Tração (EMT)

Para este ensaio foram usinados treze corpos de prova (CP) de acordo com norma ASTM D-638, a partir da placa, exemplar resultante de moldagem por compressão (**Figura 44b**). Inicialmente, com auxílio de um paquímetro digital (resolução = 0,01 mm), as dimensões (espessura e largura) de todas as amostras foram medidas dez vezes. Observando-se que os CPs apresentavam diferentes espessuras, um tratamento estatístico dos dados foi realizado a fim de atribuir confiabilidade à seleção de apenas três desses CPs, que fossem estatisticamente iguais, para utilização no EMT. Para isto, calcularam-se as áreas, extraindo-se, em seguida, média, desvio-padrão (DP) e as incertezas padrão ( $u$ ), combinadas ( $u_c$ ) e expandida ( $U$ ), conforme descrito no **Apêndice A**.

Dentre os grupos identificados como estatisticamente iguais no estudo metrológico, concluiu-se que aquele constituído pelos CPs 1, 5 e 7 (**Figura 45**) apresentava comportamento mais homogêneo no que se refere a distribuição dos dados e por isso foi selecionado para o EMT.

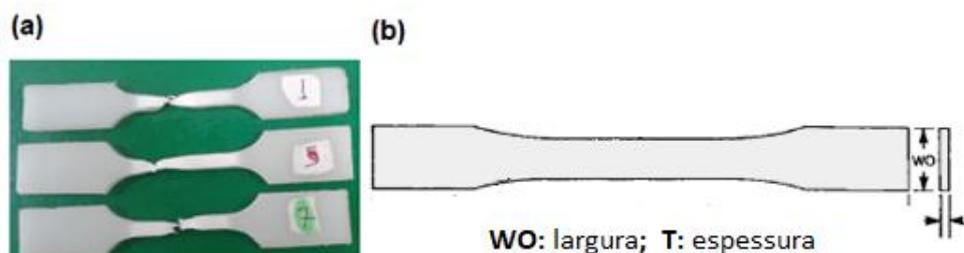


Figura 45 – (a) Corpos de prova ensaiados (CP1, CP5 e CP7); (b) Geometria do corpo de prova (ASTM-D638).

Os ensaios de tração foram realizados à temperatura ambiente com todos os CPs apresentando o mesmo comprimento inicial (24 mm) e submetidos à mesma velocidade de ensaio (5 mm/min).

O equipamento utilizado nesses ensaios foi uma Máquina Universal de Ensaio (AME) do fabricante Oswaldo Filizola com capacidade máxima de carga de 2 kN (200 kgf), disponível no Laboratório de Microcaracterização de Materiais do Departamento de Engenharia Química e de Materiais (DEQM) da PUC-Rio.

Por meio do ensaio de tração foi possível determinar diversos parâmetros de resistência mecânica do polímero, dentre estes os valores do módulo de elasticidade e limite de escoamento, possibilitando a sua comparação com aqueles disponíveis na literatura.

Estas informações quantitativas são extraídas de um gráfico de tensão-deformação, obtido a partir da normalização da curva de carga-deslocamento oriunda da relação entre a força aplicada no corpo de prova até a ruptura e o alongamento medido a cada instante.

Ao final dos ensaios, duas amostras foram extraídas (**Figura 46**) de um dos corpos de prova (CP5) ensaiados para serem submetidas às caracterizações FTIR e DRX. Uma das amostras foi extraída da região não deformada do CP5, apresentando-se com uma tonalidade translúcida (Amostra A), enquanto a outra (Amostra B) corresponde à região deformada, possui uma aparência mais esbranquiçada.

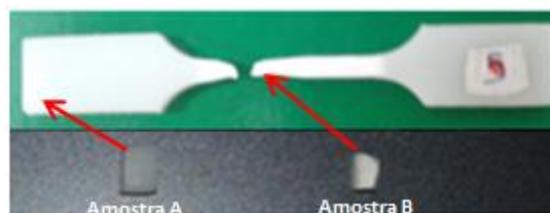


Figura 46 – Amostras extraídas do CP5 para caracterizações FTIR e DRX após o EMT.

### 3.3.

#### Caracterização elétrica de amostra extrusada de PVDF

Ensaio para caracterização elétrica foram realizados com uma placa retangular extraída do *grade* extrusado mostrado na **Figura 44 c**, após os resultados de FTIR das amostras 3 (pó) e 4 (lasca) evidenciarem, por meio das bandas de absorção, que estas amostras apresentavam a fase piezoelétrica  $\beta$ . Esta placa retangular será referenciada como amostra 5.

Para realização dos ensaios de caracterização elétrica foi desenvolvido uma bancada experimental no Laboratório de Sensores a Fibra Óptica (LSFO) do Departamento de Engenharia Mecânica (DEM) da PUC-Rio, visando identificar se tal amostra era capaz de responder eletricamente à aplicação de excitação mecânica externa.

Ensaio foram realizados de forma a identificar os níveis de tensões elétricas gerados mediante o emprego de estímulos mecânicos controlados.

A configuração experimental (**Figura 47**) usada para testar a amostra consiste em um amplificador de carga da Brüel & Kjær (Type 2719), placa digitalizadora da National Instruments (NI USB-6229), entre outros elementos:

- 1) Amostra de PVDF (20,0 cm x 2,5 cm);
- 2) Permanent Magnet Vibration Exciter (Type 4808) – *shaker*;
- 3) Dois acelerômetros da Brüel & Kjær (Type 4513);
- 4) Eletrodos – fita de cobre com adesivo condutivo.

O experimento foi configurado tendo como atuador mecânico um *shaker* (excitador de vibração) equipado com um suporte especialmente projetado para fixação da amostra de forma estável e reprodutiva. Para controle dos equipamentos de medição, processamento dos sinais e registro dos dados experimentais, foram desenvolvidas rotinas em LabVIEW™.

No entanto, antes de se chegar a este modelo de montagem descrito na **Figura 47**, as condições experimentais, incluindo automatização da instrumentação, foram sendo melhoradas gradativamente ao longo de outros ensaios que foram realizados (**Apêndice B**) antes que se chegasse a esta versão.

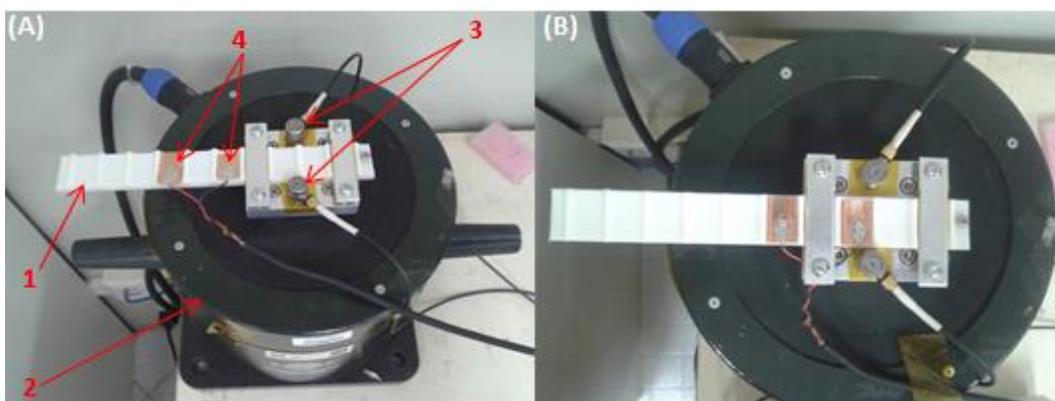


Figura 47 – Eletrodos instalados na amostra de PVDF. À esquerda: Configuração (A); À direita: Configuração (B).

Inicialmente, os eletrodos foram posicionados dos dois lados (liso e corrugado) da amostra, mas, fazendo isso, identificou-se que apenas em um dos lados havia manifestação de sinal elétrico. Por conta disso, os eletrodos foram colocados apenas do lado no qual era possível medir alguma resposta elétrica mediante o emprego de excitação mecânica. A fim de discernir o que existia de diferente entre cada um dos lados da amostra 5 (**Figura 48**) em nível molecular, a mesma foi novamente submetida à caracterização FTIR (**seção 4.4.1**). Para efeito de discriminação, o lado em que não apresentava sinal elétrico, de aparência mais lisa, foi definido como lado A e o lado oposto, que apresentava resposta elétrica (lado corrugado), foi definido como lado B.



Figura 48 – Amostra extrusada: (a) Lado A: liso; (b) Lado B: corrugado.

Medições espectrais foram realizadas para identificar as principais frequências de ressonância e a função de resposta de frequência da montagem. Foram utilizados como padrão de referência para esta medição dois acelerômetros comerciais da marca DeltaTron, de sensibilidade nominal 10 mV/g.

As frequências de ressonância da estrutura foram identificadas por análise de domínio de frequência (análise espectral) com excitação de ruído branco. Esta análise foi realizada em duas etapas, com a primeira etapa abrangendo uma faixa de frequência de 10 a 810 Hz e a segunda etapa na faixa de 810 a 8400 Hz. Esta divisão em etapas permite uma melhor resolução em frequência, principalmente na faixa mais baixa.

As medições de sinais elétricos, obtidas pelo comportamento eletromecânico da amostra, foram realizadas usando um sistema de digitalização de 16 bits (NI-USB6229) com uma frequência de amostragem fixa de 25,6 kHz.

O procedimento para a caracterização da resposta em frequência da amostra 5 consiste na medição do sinal de saída da amostra, de modo que o nível de vibração (em múltiplos da aceleração da gravidade G) foi mantido constante,

tomando como referência a média entre os dois sinais dos acelerômetros de referência. O sinal de excitação é senoidal, com as frequências varridas discretamente da seguinte maneira:

- Passos de 1 Hz para frequências entre 10 Hz e 100 Hz;
- Passos de 10 Hz para frequências entre 100 Hz e 1000 Hz; e
- Passos de 50 Hz para frequências entre 1000 Hz e 8000 Hz.

Este procedimento foi realizado para níveis de vibração 1 G, 2 G e 3 G e foi realizado para as configurações de posicionamento de dois eletrodos mostradas na **Figura 47**.

### 3.4. Caracterização elétrica do tubo de PVDF no Shaker

Uma nova amostra comercial de PVDF foi adquirida, extrusada em formato de tubo, fornecida pela AGRU Tecnologia em Plástico Brasil. Assim como ocorreria com as amostras extraídas do *grade* mostrado na **Figura 44 (c)**, esta nova amostra também apresentou na caracterização FTIR a fase piezoelétrica  $\beta$  (**seção 4.5.1**).

Diante disso, uma nova estrutura (**Figura 49**) com um suporte adequado para fixação do tubo foi montada no Laboratório de Sensores a Fibra Óptica (LSFO) do Departamento de Engenharia Mecânica (DEM) da PUC-Rio, com o objetivo de verificar se, mediante a aplicação de excitação externa e subsequente deformação mecânica, o material seria capaz de responder eletricamente e qual a intensidade deste sinal.

Neste intuito, foi utilizada uma configuração experimental composta por:

- 1) Tubo de PVDF (Comprimento: 32,5 cm; diâmetro: 55,08 mm; espessura: 3,41 mm);
- 2) Permanent Magnet Vibration Exciter (Type 4808) – *shaker*;
- 3) Eletrodos – fita de cobre com adesivo condutivo;
- 4) Analisador Dinâmico de Sinal (Agilent 35670);
- 5) Amplificador de carga da Brüel & Kjær (Type 2719).



Figura 49 – Configuração experimental e os diferentes modos de posicionamento dos eletrodos.

Todos os posicionamentos foram testados por meio da análise dos sinais no domínio da frequência (análise espectral), com excitação por ruído branco. O nível de vibração adotado para todos os posicionamentos foi o mesmo: 1 *G*. Estes resultados foram analisados apenas visualmente por meio do analisador dinâmico de sinais e os resultados encontram-se na **seção 4.5.2**.

Uma vez caracterizado espectroscopicamente via FTIR e eletromecanicamente no *shaker*, este tubo foi incorporado a um sistema hidráulico de testes para avaliar sua aplicabilidade na medição de vazão em tubulações de água, conforme descrito a seguir.

### 3.5. Medição de vazão por meio da vibração do tubo de PVDF

Uma bancada de testes foi desenvolvida utilizando uma linha/circuito hidráulico do Laboratório de Engenharia de Fluidos do Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio, onde o tubo comercial extrusado de PVDF previamente caracterizado eletromecanicamente no *shaker* foi acoplado por meio de conectores à mangueira que transporta água para a linha. O *loop* inteiro de mangueira do circuito, incluindo o trecho de bancada tem cerca de 15 m e o sistema todo é constituído pelos seguintes itens, mostrados na **Figura 50**.

- 1) Tubo de PVDF (comprimento: 32,5 cm; diâmetro: 55,08 mm; espessura: 3,41 mm);
- 2) Dois acelerômetros da Brüel & Kjær (Type 4513);
- 3) Eletrodos – fita de cobre com adesivo condutivo;
- 4) Amplificador de carga da Brüel & Kjær (Type 2635);
- 5) Placa digitalizadora (A/D) da National Instruments (NI USB-9234)
- 6) Medidor de vazão eletromagnético da marca Ciasey;

- 7) Inversor de frequência da WEG-CFW08;
- 8) Conversor eletrônico de vazão (medidor) da Incontrol (modelo CEV-1000);
- 9) Bomba de água da DANCOR (MOD 3OPB56): 0,55 kW; 0,75 cv ; 3480 rpm (60 Hz);
- 10) Multímetro AVAC com Medição de Temperatura e Corrente em microamperes (FLUKE 116).



Figura 50 – Componentes da montagem experimental, conforme a lista anterior.

Os ensaios foram realizados de forma a identificar os níveis de tensões elétricas geradas pela vibração oriunda da passagem da água no tubo.

O experimento foi configurado tendo como medidores de referência dois acelerômetros de mesma sensibilidade (10,21 mV/g) fixados no tubo (**Figura 51**), um na direção horizontal (Acel – H) e outro na direção vertical (Acel – V).

Para a medição da tensão elétrica do tubo, eletrodos foram instalados de diferentes formas até que se chegasse a uma configuração em que o sinal resultante apresentasse um comportamento mais próximo ao dos acelerômetros.

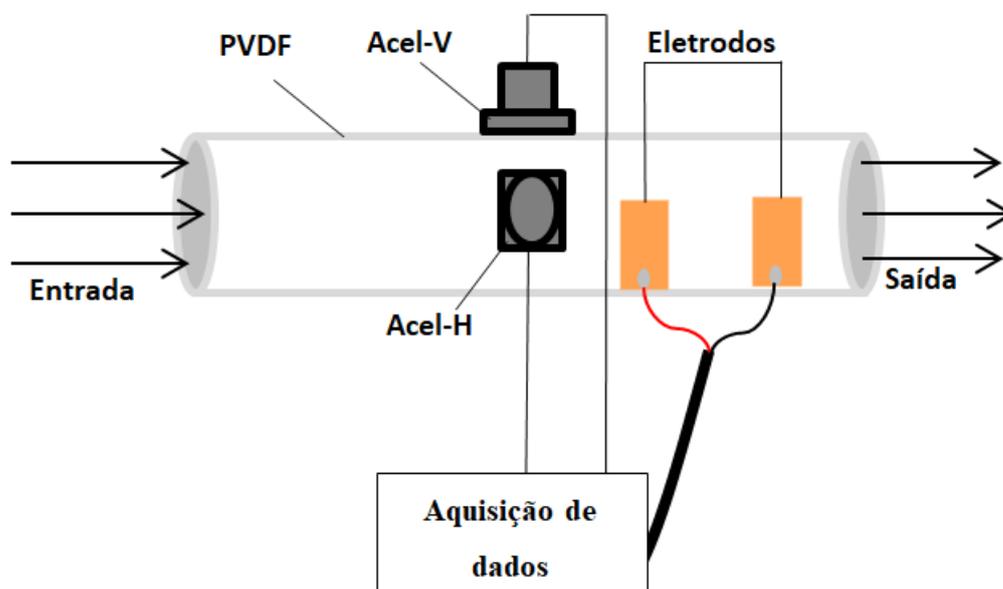


Figura 51 – Representação esquemática do tubo com o posicionamento dos acelerômetros e eletrodos e com indicação de sentido da passagem de água.

A água sai de um tanque, com 1500 L de capacidade, e segue por uma mangueira de 1,0” (na entrada) para a seção de testes (**Figura 52**) por injeção da bomba. Inicialmente passa pelo medidor de vazão eletromagnético (item 6 da **Figura 50**) e depois pelo tubo de PVDF; posteriormente dirige-se para um retorno conduzida por uma mangueira de 2,0” (na saída) e retorna ao tanque. O princípio de funcionamento do medidor de vazão baseia-se na passagem do fluido através de um campo magnético que gera uma tensão proporcional à vazão do fluido. Caracteriza-se por ser não invasivo (não entra em contato com o processo em que se efetua a medida), mas intrusivo uma vez que necessita de modificações na tubulação para sua instalação [171].

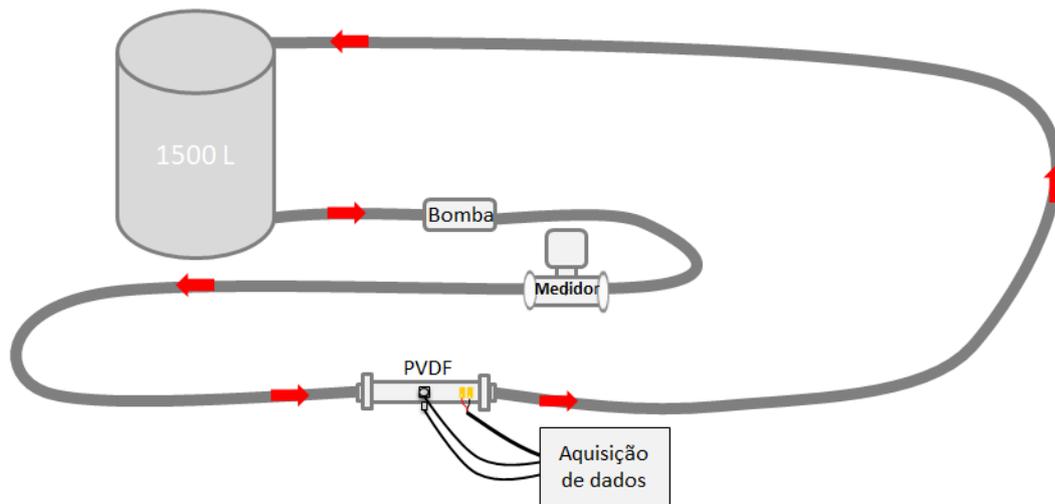


Figura 52 – Representação esquemática do circuito hidráulico de testes.

As medições de vibração foram feitas na seção de teste e os dados foram registrados por um tempo de coleta de 60 s para vários níveis de vazão, controlada pelo inversor de frequência, o qual podia ser ajustado de 10 a 60 Hz, o que, em média, representa uma vazão entre 24,0 e 105,0 L/min.

Inicialmente foi feito o registro de uma medida de referência com os equipamentos (bomba, medidor de vazão) desligados. Em seguida as vazões correspondentes às frequências ajustadas no inversor de frequência da bomba foram sendo liberadas com passo de 5 Hz, o que representa um incremento de aproximadamente 10 L a mais por minuto para cada novo ajuste. No entanto, em virtude de uma pequena variação que ocorre nos valores de vazões fornecidos para cada frequência ajustada no inversor, um conjunto de médias extraídas de algumas medições é apresentado na **Tabela 6**, de modo que para efeito de indicação gráfica das vazões, serão usadas as médias destas médias.

Tabela 6 –Vazões correspondentes às frequências ajustadas no inversor de frequência (Bomba DANCOR).

Frequência (Hz) \ Vazões (L/min)	Frequência (Hz)									
	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
1	24,76	34,27	43,83	52,75	61,87	70,84	79,98	88,72	98,22	106,13
2	24,14	33,21	42,59	51,65	60,68	69,71	78,76	87,52	96,35	104,31
3	24,07	33,06	42,49	51,53	60,52	69,87	78,56	87,30	95,71	103,89
4	24,45	33,36	42,40	51,55	60,62	69,58	78,67	87,32	96,08	104,24
<b>Média das médias</b>	<b>24,35</b>	<b>33,48</b>	<b>42,83</b>	<b>51,87</b>	<b>60,92</b>	<b>70,00</b>	<b>78,99</b>	<b>87,71</b>	<b>96,59</b>	<b>104,64</b>

Para um fluido incompressível, como é o caso do fluido deste trabalho (água), a vazão ( $Q$ ) é dada pelo produto da área ( $A$ ) pela velocidade ( $v$ ) [209]. Com os valores de vazão de água conhecidos e com a área da seção transversal do tubo calculada pela **equação 12**, pode-se, realizando-se as devidas conversões de unidades, estimar as velocidades, e, a partir delas os seus  $R_e$  correspondentes, para avaliar o regime de escoamento.

$$A = \frac{\pi D^2}{4} \quad \text{eq. (12)}$$

A **Tabela 7** mostra dois valores (mínimo e máximo) de número de Reynolds calculados para determinar o tipo de escoamento deste estudo, obtidos conforme a **equação 11** apresentada na **seção 2.11**. Inicia-se a estimativa considerando uma vazão inferior à que foi medida nos ensaios, para analisar se há mudança no regime de escoamento.

Tabela 7 – Parâmetros para cálculo do número de Reynolds.

$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\mu$ (Pa.s)	D (m)	Q (L/min)	v (m/s)	$R_e$
998,2	0,001003	0,05508	17,00 – 105,00	0,119 – 0,734	6520 – 40260

Dessa forma, verifica-se que mesmo para o valor mínimo da vazão (17,00 L/min) de trabalho, o número de Reynolds ( $Re = 6520$ ) indica que se trata de um regime de escoamento turbulento, ainda que não plenamente desenvolvido. Daí em diante, à medida que a vazão aumenta, a turbulência também aumenta. Nestas condições de escoamento, a FIV não pode ser evitada, são formados vórtices ou redemoinhos, produzindo vibrações nas tubulações, induzidas pelo escoamento turbulento [171].

Para o propósito desta medição, dois parâmetros tiveram que ser previamente avaliados devido à influência que exercem sobre o sinal medido pelos eletrodos. O primeiro deles é posicionamento dos eletrodos no tubo. Por conta disso algumas configurações foram testadas na caracterização elétrica do tubo de PVDF no *shaker* (**seção 3.4**) e aqueles resultados foram assumidos como premissa inicial.

O outro parâmetro é a área superficial dos eletrodos, a qual foi avaliada assumindo que os eletrodos formam um capacitor, tal qual foi discutido no estudo de GEORGE [178] onde, por meio de equações que relacionam tensão, carga, área

e distância em um capacitor, pôde-se inferir que o aumento na área superficial do eletrodo provoca um aumento na amplitude da resposta de tensão.

Além disso, um aspecto adicional considerado foi o efeito da água sobre as propriedades elétricas do tubo de PVDF. Assim, no intuito de minimizar quaisquer possíveis perdas de carga relacionadas ao contato do material com o líquido, optou-se por revesti-lo internamente com uma fita de polietileno transparente reforçada com filamentos, coberta com adesivo acrílico da Scotch 3M.

Do mesmo modo, visando alcançar melhores condições para a medição, alguns procedimentos relacionados à blindagem e aterramento dos sistemas elétricos envolvidos no experimento foram adotados. No que se refere à interferência eletromagnética (EMI), foram utilizados uma gaiola metálica (aço) circundando o tubo e cabos com filtro de interferência (evitam que os cabos se comportem como antenas), bem como o desligamento de todos os equipamentos a bateria (PC, amplificador) das tomadas.

Para verificação da temperatura da água no tanque, um termopar foi utilizado, mas a influência deste parâmetro na medição foi avaliada, na verdade, com o auxílio de outro recurso a ser esclarecido posteriormente.

Diante dos primeiros resultados obtidos com a configuração experimental inicial, bem como um melhor entendimento da resposta elétrica do tubo e ainda do comportamento mecânico do material, algumas melhorias foram promovidas. A principal delas refere-se à substituição da bomba de injeção de água da Dancor de 0,75 cv por uma de maior potência (1,5 cv) da Darka (**Figura 53**) e ainda uma redução no tempo de aquisição de dados de 60 s para 10 s.



Figura 53 – Bomba de água da Voges/Darka (MOD 3ORPD56).

A substituição da bomba foi positiva em diversos aspectos, primeiro por que a nova bomba apresentou um comportamento mais estável, tanto do ponto de vista do escoamento em si, sem tantas variação nos valores de vazões (**Tabela 8**), fornecidos para cada frequência ajustada no inversor da bomba quanto na questão do ruído, bem mais silenciosa.

Tabela 8 – Vazões correspondentes às frequências ajustadas no inversor de frequência (Bomba Voges/Darka).

Frequência (Hz)	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Vazões (L/min)	19	29	38	48	59	68	78	88	98	106	115

### 3.5.1.

#### Aquisição e processamento do sinal de vibração do tubo

Para a aquisição dos dados de vibração utilizou-se um sistema de digitalização de 24 bits (NI USB-9234) e uma frequência de amostragem de 12800 Hz, que de acordo com o teorema de amostragem de Nyquist<sup>6</sup>, permite observar fenômenos com frequências até 6400 Hz.

Os sinais de vibração são medidos pela placa A/D, que converte os dados de vibração da forma analógica para a digital, tanto dos acelerômetros quanto do tubo, que em seguida são armazenados por meio de um programa em LabVIEW<sup>TM</sup>. A saída do PVDF é medida pelos eletrodos em unidades de tensão (mV) e a dos acelerômetros em função da aceleração (*g*).

Em virtude da relação sinal-ruído do tubo ser muito baixa, a eletrônica de leitura para os sinais recebidos precisou ser amplificada. Para esta amplificação, foi empregado inicialmente um amplificador de carga, apresentado na **Figura 50**, tendo sido substituído por um pré-amplificador de tensão (**Figura 54**) de baixo ruído, modelo SR560 da Stanford Research Systems nas medições finais.

<sup>6</sup> **Teorema de amostragem de Nyquist** ( $f_s = 2 * f_N$ ): explica a relação entre a taxa de amostragem e a frequência do sinal medido. Esse teorema diz que a taxa de amostragem ( $f_s$ ) deve ser maior que o dobro da componente de maior frequência que se deseja analisar no sinal medido. Essa frequência muitas vezes é chamada de frequência de Nyquist ( $f_N$ ).



Figura 54 – Pré-Amplificador de tensão.

O padrão de sinal e os parâmetros encontrados durante os ensaios foram pós processados em software MATLAB®.

Para a análise de vibração, foram utilizados filtros digitais, do tipo ‘*iirnotch*’ de segunda ordem para remover pontualmente as frequências de 120 Hz nos sinais dos acelerômetros e 5 kHz nos sinais do tubo, bem como as versões corta-faixa e passa-alta da família de filtros digitais “*cheby2*” nas frequências correspondentes à interferência eletromagnética da rede elétrica a 60 Hz, harmônicos e demais frequências de componentes de ruído não relacionadas ao escoamento.

Com os ensaios pós-processados, obtêm-se os valores de desvios-padrão amostral (s) das vibrações medidas para cada uma das vazões (Q).

### 3.6. Medição da deformação do tubo usando sensor de Bragg

A fim de conhecer a deformação no tubo de PVDF e relacioná-la ao sinal elétrico medido, tendo em vista o comportamento eletromecânico do material, sensores de deformação a redes de Bragg em fibra óptica (FBG) foram utilizados.

Para esta medição só havia disponível uma fibra de 15 cm com seis sensores gravados ao longo do seu comprimento, os quais foram posicionados longitudinalmente no tubo (**Figura 55**). Em uma primeira análise o desejável seria circundar a fibra no tubo, mas em virtude da preocupação com a integridade da fibra, para que ela não viesse a se romper, optou-se por apoiá-la no tubo e assim minimizar o risco de se perder algum sensor, ou mesmo todos, antes de se ter podido obter alguma informação relevante em termos de deformação no tubo.

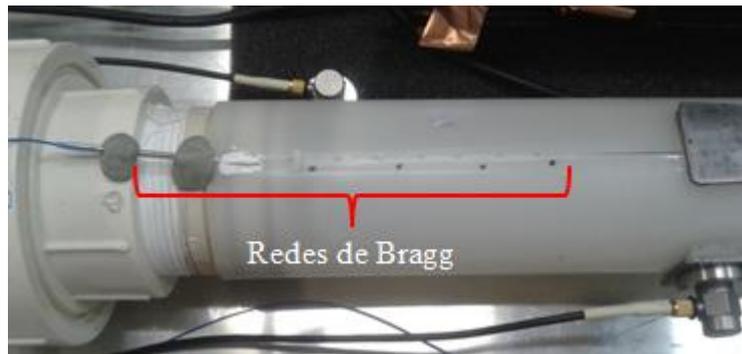


Figura 55 – Redes de Bragg fixadas longitudinalmente no tubo de PVDF.

Ressalta-se que, dos 6 sensores presentes, um estava dentro do invólucro da fibra (localizado entre os pontos de epóxi na imagem da **Figura 55**, um segundo (FBG#2) foi escolhido para servir como sensor de temperatura, que aparece com uma marcação branca (pasta térmica), os demais na sequência podem ser contados seguindo visualmente os pontos indicativos, de modo que o sensor número 3 (FBG#3) é o que está mais próximo do engaste e da pasta térmica, enquanto que o último (FBG#6) está na proximidade das bases dos acelerômetros.

A aquisição dos sinais destes sensores foi feita com auxílio de um interrogador óptico da MICRON OPTICS modelo SM130 (Figura 56).



Figura 56 – Interrogador óptico para aquisição dos dados de deformação.

As FBGs têm como principal vantagem serem imunes à interferência eletromagnética. Além disso, estes sensores também apresentam uma dependência com a temperatura, o que possibilita sua aplicação como sensor de temperatura, desde que seja usada alguma técnica (como deixar a rede solta, usar pasta térmica) que possa dissociá-la da informação de deformação. Para o caso deste trabalho o

uso da pasta térmica (para não medir a T ambiente) foi a técnica escolhida, o que permitiu que a influência da temperatura fosse avaliada durante as medições.

As medições iniciais foram feitas para todas as vazões, com um tempo de coleta 60 segundos para cada uma delas, com uma resolução de 0,1 ms.

De outro modo, para uma avaliação, em particular, um procedimento importante adotado foi deixar os equipamentos ligados em uma vazão intermediária qualquer (87 L/min) por cerca de 10 min, a fim de colocar o fluido para circular, visando atingir um equilíbrio térmico entre a água e o tubo, bem como estabilizar o tubo, em termos de acomodação mecânica, antes de iniciar os ensaios.

Entretanto, após a análise dos resultados dos primeiros ensaios, observou-se que o tempo de 10 minutos não foi suficiente para uma completa estabilização da seção e, ainda, que a FBG#2 (destinada a medir temperatura) não estava medindo apenas temperatura, mas também deformação, o que pareceu plausível, visto que ao fixá-la no tubo esta rede pode ter ficado mais presa do que deveria, o que pode ter ocasionado esse comportamento.

Com isso, foi necessário ignorar a FBG#2 e instalar um novo sensor de temperatura a Rede de Bragg, referenciado como FBG#7 (**Figura 57**) que pudesse fornecer unicamente a informação de temperatura. Ainda, no que diz respeito à estabilização da seção, deixou-se o escoamento liberado passando pela linha de testes por um período maior do que 10 minutos, para assim verificar quanto tempo levava para que uma estabilização completa da seção pudesse ocorrer.

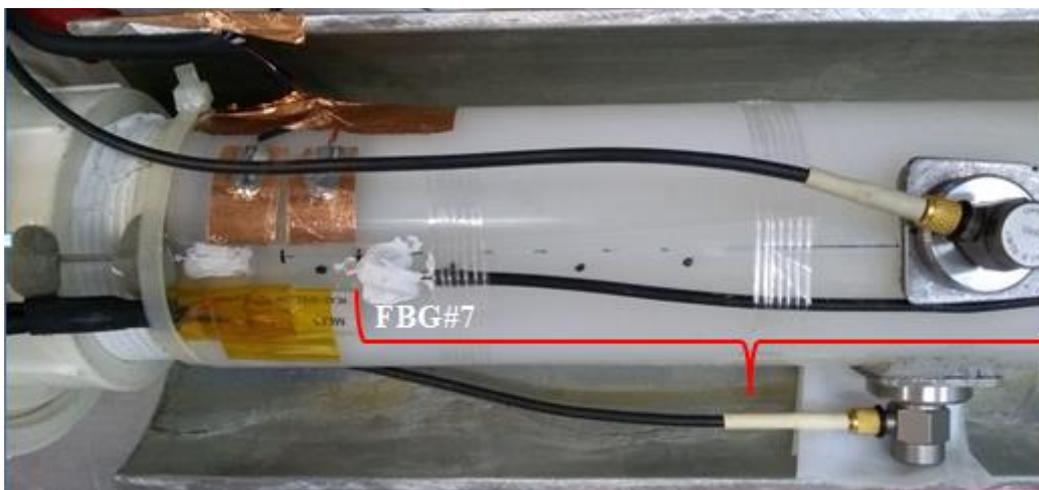


Figura 57 – Fixação do Sensor de temperatura à Rede de Bragg (FBG#7) no tubo de PVDF.

Com a nova rede de Bragg instalada, novas medições foram realizadas, no intuito de avaliar como a temperatura varia ao longo do tempo.

Além disso, a partir dos resultados iniciais, preocupou-se em fazer um “Estudo dos Zeros”, realizando algumas medições em condições distintas, visto que os resultados indicaram que havia uma diferença entre a medição da vazão nula com os equipamentos desligados antes da liberação do escoamento (vazão nula inicial) e a medição da vazão nula com os equipamentos desligados pós liberação do escoamento (vazão nula final).

As condições supracitadas foram: (i) medir com todo o equipamento desligado (parte elétrica); (ii) medir com a bomba ligada (na tomada), mas sem escoamento; (iii) medir com a bomba desligada logo após o término das medições; (iv) medir com todo o equipamento desligado (após a liberação do escoamento).

### 3.7.

#### **Aquisição e comparação do sinal do tubo com o sinal do filme de PVDF**

Um filme de PVDF piezoelétrico da *Measurement Specialties* de 28  $\mu\text{m}$  de espessura com eletrodos de tinta de prata (Ag) impressos, laminados em um substrato de poliéster de 0,125 mm e equipados com dois contatos crimpados (**Figura 58**) também foi utilizado para fins de comparação com o sinal de vibração do tubo, tendo em vista que ambos são feitos do mesmo material, mas, diferentemente do tubo, o filme foi processado especificamente para operar como um sensor, um medidor piezoelétrico, que é frequentemente usado para medidas de flexão, torque, vibração e choque.

Basicamente, à medida que o filme piezoelétrico é deslocado do eixo neutro mecânico, a flexão cria uma deformação muito alta dentro do piezopolímero e, portanto, são geradas altas tensões. Tanto a sensibilidade quanto a frequência de ressonância deste sensor pode variar dependendo da adição de massa ou mudança no comprimento livre do elemento. Sem adicionar massa, este modelo mostra uma sensibilidade inicial em cerca de 50 mV/g e frequência de ressonância em torno de 180 Hz. A adição de massa à ponta reduz a frequência de ressonância e aumenta a sensibilidade inicial, como pode ser melhor observado no seu *Datasheet* no **Anexo C**.



Figura 58 – Sensor piezoelétrico de PVDF.

Este sensor foi soldado em um cabo coaxial e conectado em um dos canais da placa A/D para processamento dos sinais. Em seguida foi colado (com cianoacrilato) no tubo de PVDF próximo ao engaste e ao lado das FBGs (**Figura 59**), que foram mantidas para medições comparativas simultâneas. A posição para fixação do filme foi escolhida com base no resultado obtido na medição com as FBGs, que permitiu identificar dentre as redes de Bragg fixadas ao longo da região longitudinal, qual a região de maior deformação.

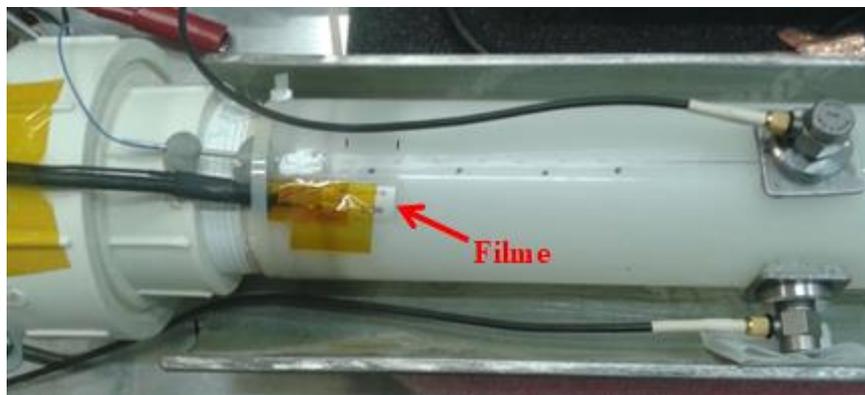


Figura 59 – Sensor piezoelétrico de PVDF colado no tubo de PVDF.

## 4 Resultados

### 4.1. Resultado das caracterizações do PVDF processado por diferentes técnicas iniciais: pellet (amostra 1), Placa (amostra 2) e pó (amostra 3).

Os espectros no infravermelho (FTIR) das amostras processadas por diferentes técnicas são apresentados na **Figura 60**.

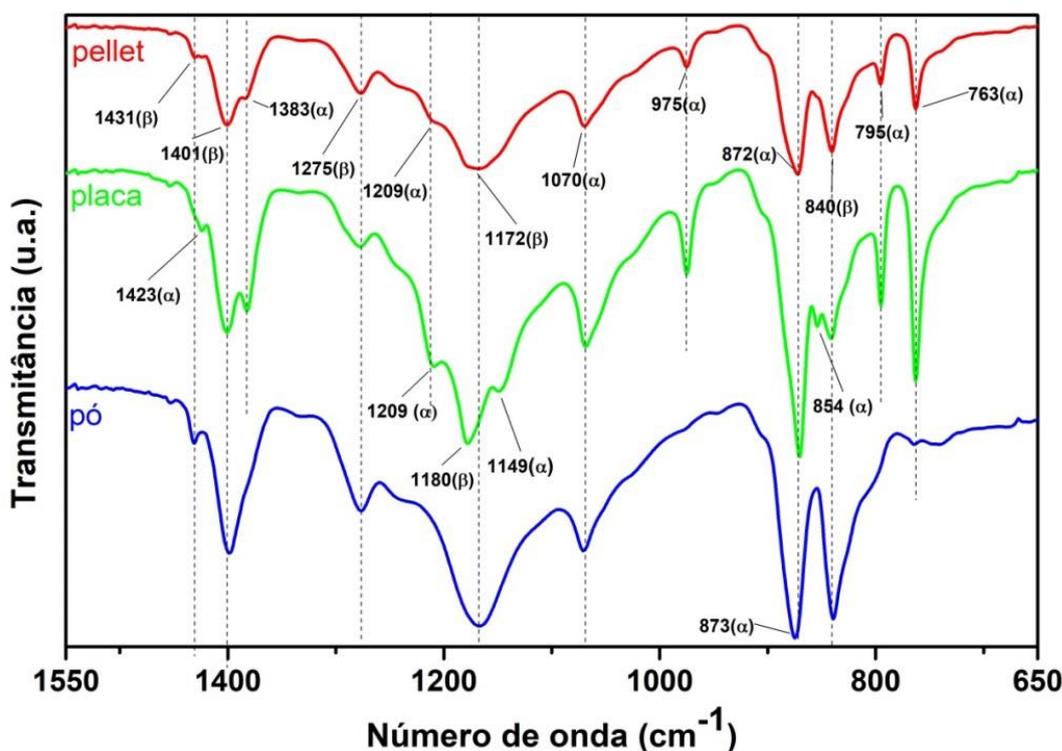


Figura 60 – Espectro FTIR das amostras de PVDF processado por diferentes técnicas: pellet (vermelho), placa (verde) e pó (azul).

Analisando comparativamente as curvas para cada uma das amostras, na ordem em que são apresentadas, pode-se identificar a presença de bandas que são comuns a todas as amostras: 1401 cm<sup>-1</sup> (β), 1275 cm<sup>-1</sup> (β), 1070 cm<sup>-1</sup> (α), 840 cm<sup>-1</sup> (α) e 763 cm<sup>-1</sup> (α). Há também aquelas que ocorrem em uma amostra, mas não em outra, como a banda 1431 cm<sup>-1</sup> (β), que não aparece na amostra 2, mas

sim a banda  $1423\text{ cm}^{-1}$  ( $\alpha$ ). As bandas  $1383\text{ cm}^{-1}$  ( $\alpha$ ),  $1209\text{ cm}^{-1}$  ( $\alpha$ ) e  $795\text{ cm}^{-1}$  ( $\alpha$ ) estão presentes nas amostras 1 e 2, mas não ocorrem na amostra 3.

No caso do pellet, uma amostra caracterizada conforme recebida, tem-se um espectro predominantemente de fase  $\alpha$ . No espectro referente à placa moldada por compressão, tem-se praticamente as mesmas bandas identificadas no pellet, porém mais proeminentes e, diferentemente das outras amostras, tem-se também em todos os picos de fase  $\beta$  ombros das bandas  $1423\text{ cm}^{-1}$ ,  $1149\text{ cm}^{-1}$  e  $854\text{ cm}^{-1}$  correspondente à fase ( $\alpha$ ). Já a amostra 3, oriunda de extrusão, apresentou um espectro predominantemente de fase  $\beta$ , com a presença apenas de algumas poucas bandas ( $1070\text{ cm}^{-1}$ ,  $873\text{ cm}^{-1}$  e  $763\text{ cm}^{-1}$ ) referentes a fase  $\alpha$ .

Esta predominância de fase  $\beta$  na amostra 3 (pó) é esperada, uma vez que se trata de uma amostra extrusada em que ocorre estiramento mecânico, uma das principais causas de transformação de fase ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) [68].

Quanto à amostra 2 (placa), oriunda de moldagem por compressão, em que o processamento resulta da combinação de temperatura, pressão e taxa de resfriamento, o que normalmente leva à formação da estrutura cristalina da fase  $\alpha$  [58].

Assim como os espectros FTIR, difratogramas (**Figura 61**) também são frequentemente usados para determinar as fases de PVDF.

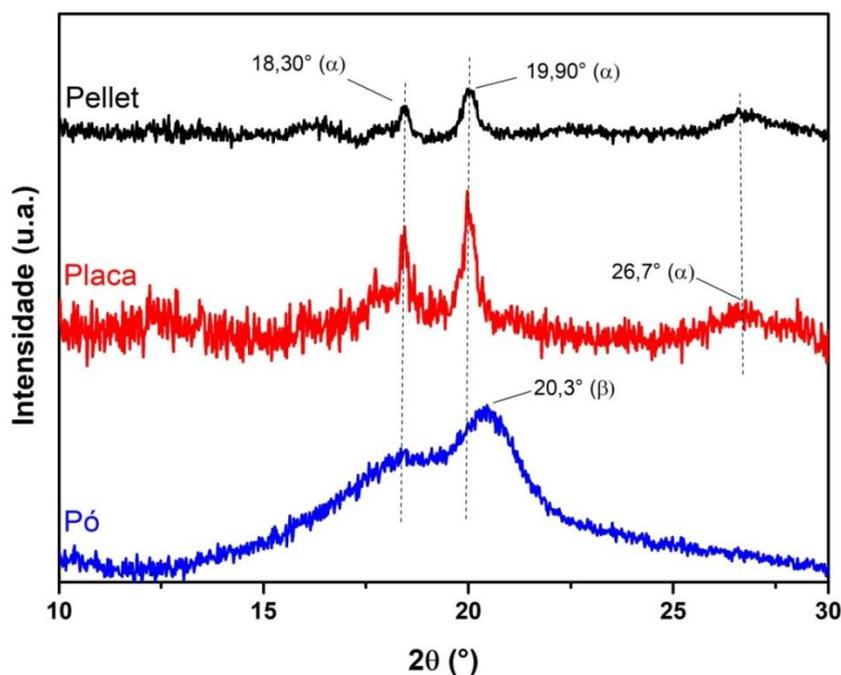


Figura 61 – Difratograma das amostras de PVDF processado por diferentes técnicas: pellet (preto), placa (vermelho) e pó (azul).

As análises de DRX revelaram picos idênticos ( $18,30^\circ$ ,  $19,90^\circ$  e  $26,7^\circ$ ) tanto para a amostra 1 (pellet) quanto para a amostra 2 (placa), porém de maior intensidade para o caso da amostra 2 (placa). Para a amostra extrusada (pó), observa-se, além do pico ( $18,30^\circ$ ) comum às outras duas amostras, um pico em  $20,3^\circ$  que indica a presença de fase  $\beta$ . Os planos correspondentes aos picos observados nos difratogramas da **Figura 61** estão listados na **Tabela 5** apresentada na **seção 2.10.2**.

A porcentagem de cristalinidade das amostras foi calculada a partir da **Equação 10 (seção 2.10.2)**, e as regiões cristalinas (picos) e amorfa-cristalinas (total) foram determinadas integrando-se as áreas correspondentes por um dos métodos de detecção de linha de base automática fornecido pelo software gráfico Origin (versão 9.0). O método adotado implementa uma deconvolução nos picos cristalinos, permitindo distinguir as contribuições amorfas e cristalinas por meio de uma função Gaussiana e comando de ajuste de curva. Nas **Figuras de 62 a 64** são apresentados os resultados das deconvoluções referentes às amostras Pellet (amostra 1), Placa (amostra 2) e Pó (amostra 3), respectivamente.

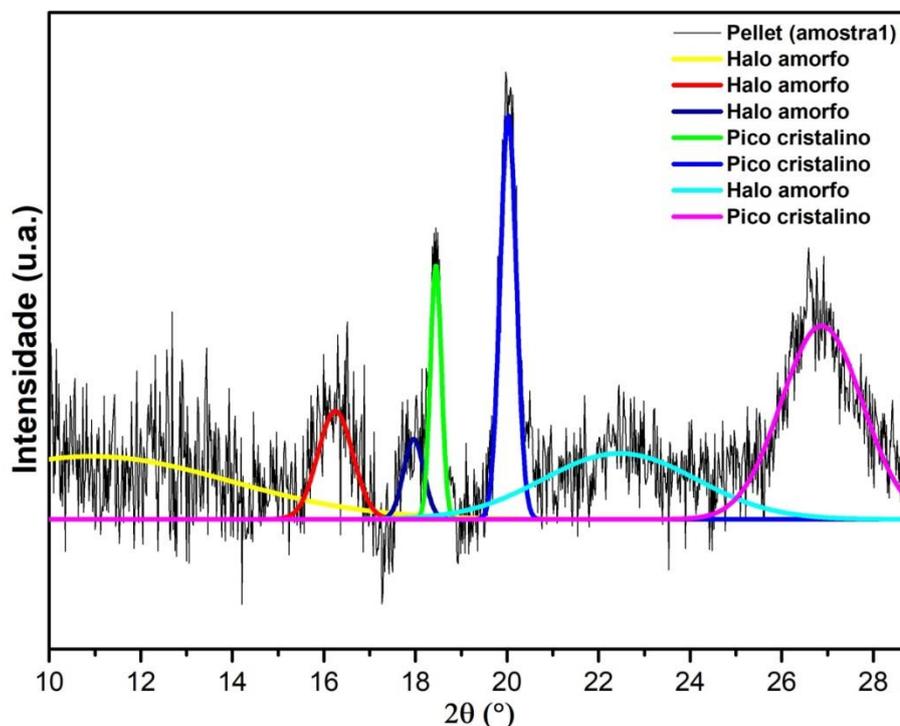


Figura 62 – Deconvolução dos picos de DRX da amostra 1 (Pellet).

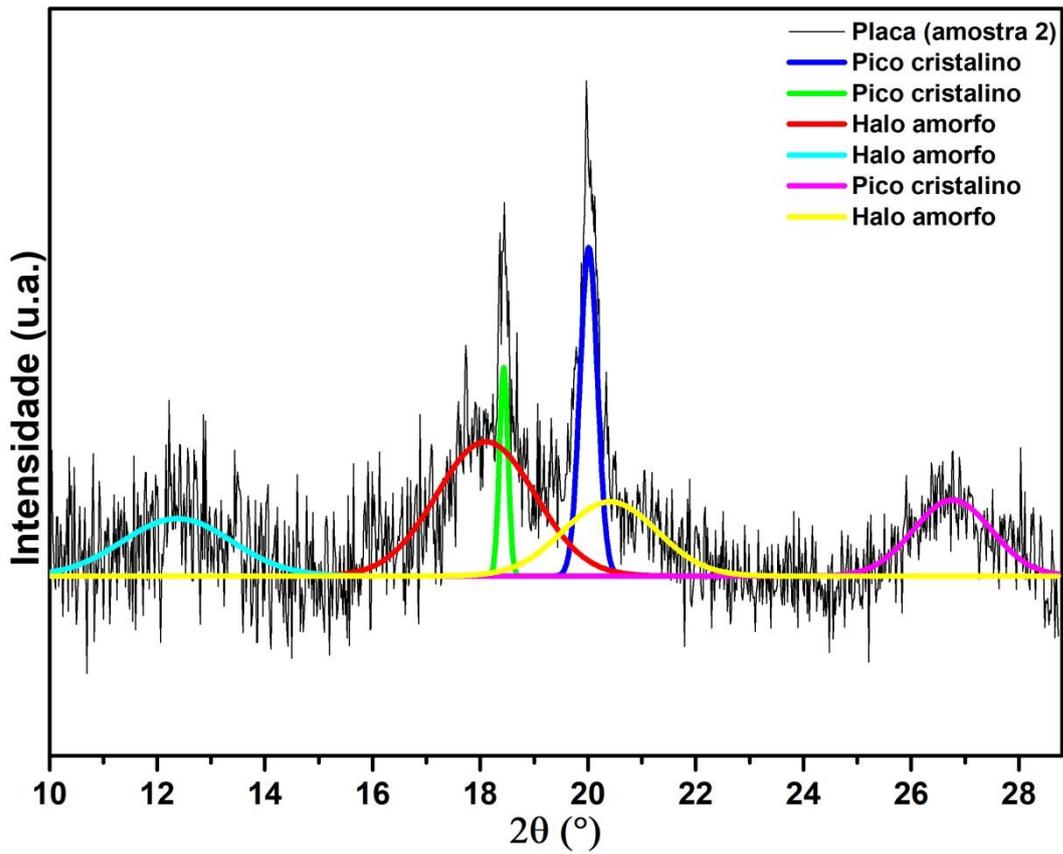


Figura 63 – Deconvolução dos picos de DRX da amostra 2 (Placa).

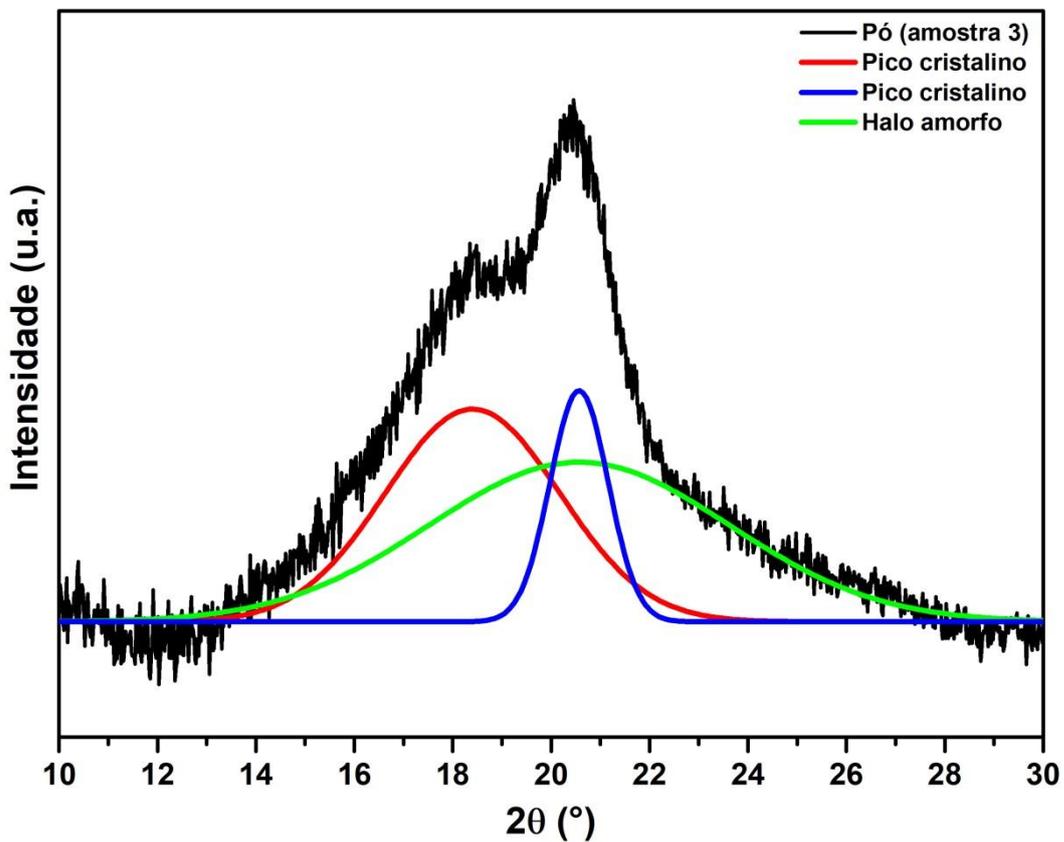


Figura 64 – Deconvolução dos picos de DRX da amostra 3 (Pó).

A **Tabela 9** mostra os valores percentuais de cristalinidade ( $X_c$ ) calculados com base no somatório das áreas que se encontram computacionalmente discriminadas e estimadas no **Apêndice C**.

Tabela 9 – Grau de cristalinidade das amostras de PVDF processado por diferentes técnicas.

Amostras	Área total	Área Cristalina	Cristalinidade
1- Pellet	0,8718	0,3759	43,12 %
2 - Placa	1,3667	0,4592	33,59 %
3- Pó	3,7913	1,9459	51,32 %

As análises de DRX revelaram um índice de cristalinidade maior para a amostra extrusada (pó), o que se justifica em face aos efeitos do seu processamento. Na extrusão o material é forçado em uma direção longitudinal (ao eixo do tubo) e pode haver uma orientação direcionada das cadeias, o que provoca o alinhamento das cadeias poliméricas e um aumento do grau de cristalinidade.

Contrariamente, o exame dos resultados de difração da amostra 2 (placa) revelou uma cristalinidade inferior ao da amostra 1 (pellet), o que não era esperado e que portanto, necessita de um pouco mais de estudo para um melhor entendimento do porquê deste resultado. Dado que, nos casos em que os padrões de difração das amostras são os mesmos não deveriam ser observadas alterações na cristalinidade. Inclusive, na maioria dos estudos, uma redução da cristalinidade ou alteração na estrutura cristalina durante a moldagem por compressão não tem sido observada [25].

#### 4.1.2. Nova caracterização FTIR

O material extrusado da **Figura 44 (c)** foi novamente submetido à caracterização (FTIR) na versão lasca (amostra 4). A **Figura 65** mostra de forma comparativa o resultado desta nova caracterização com o da amostra em pó já apresentado na **Figura 60**.

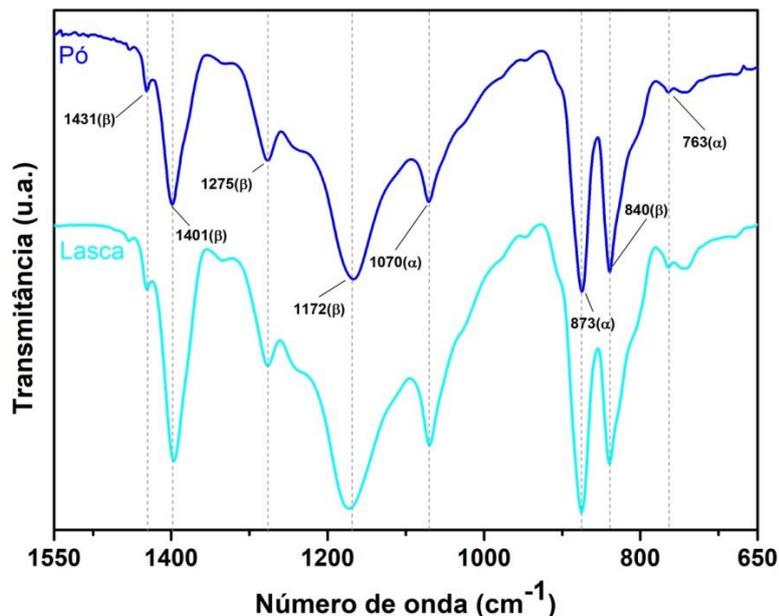


Figura 65 – Espectro FTIR da amostra extrusada (figura 44c) para reavaliação. Pó (azul); Lasca (azul claro).

A amostra 4 (lasca) apresenta um espectro idêntico ao da amostra 3 (pó), confirmando assim que este é mesmo o espectro FTIR característico do material extrusado de onde foram removidas as amostras e que o resultado não foi influenciado pela preparação das amostras (moagem do material do tubo).

#### 4.2. Resultado do EMT

A **Figura 69** mostra as curvas de tensão-deformação obtidas nos ensaios de tração para os três corpos de prova ensaiados (CP1, CP5, CP7).

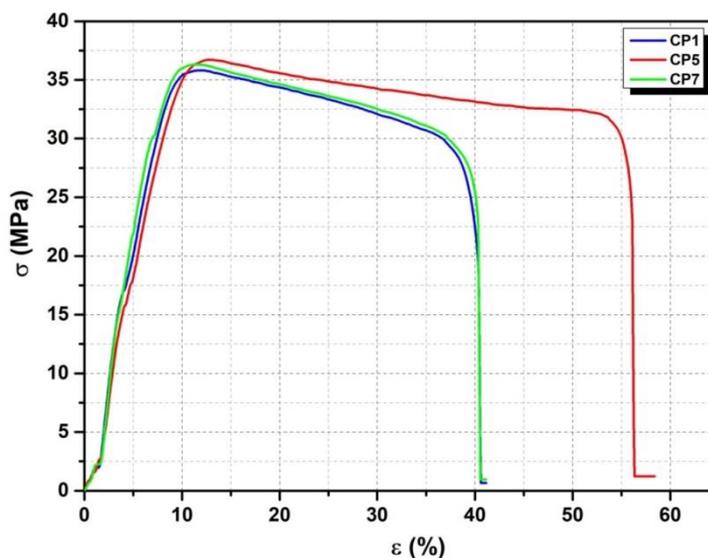


Figura 66 – Curvas de tensão-deformação dos corpos de prova de PVDF.

A **Tabela 10** apresenta valores de algumas propriedades mecânicas importantes obtidas a partir das curvas de tensão-deformação dos CPs submetidos ao EMT.

Tabela 10 – Resultados do ensaio mecânico de tração.

Corpo de prova	Tensão no escoamento $\sigma_y$ (MPa)	Deformação no escoamento $\epsilon_y$ (%)	Tensão na ruptura $\sigma_r$ (MPa)	Deformação na ruptura $\epsilon_r$ (%)	Tenacidade ( $J/m^3$ )
CP1	35,81	12,15	24,96	39,56	1174,92
CP5	36,71	13,05	30,07	55,01	1713,64
CP7	36,30	11,73	25,08	40,07	1190,13
Média	36,27	12,31	26,70	44,88	1359,56
Desvio-padrão	0,45	0,67	2,92	8,78	306,73

Os valores obtidos de tensões de escoamento e tensões na ruptura estão dentro da faixa relatada na literatura (30-60 MPa), bem como a deformação de ruptura, documentada como estando na faixa entre 25 e 500 % [131,132].

A tenacidade, que é uma medida da capacidade de um material absorver energia até a fratura é sempre usada para delinear a fragilidade ou ductilidade de um material. Foi determinada integrando a área sob a curva  $\sigma$ - $\epsilon$  e seu resultado confirma o que já era esperado sobre o material, que destaca-se, entre outras propriedades, pela alta quantidade de energia necessária para fraturá-lo.

### 4.3. Resultado das caracterizações após EMT

Esta seção apresenta os resultados das caracterizações FTIR (**Figura 67** e **Figura 68**) e DRX (**Figura 69**) às quais foram submetidas as duas amostras extraídas de um dos corpos de prova (CP5) ensaiados. A amostra A foi extraída da região não deformada do CP5 (retirada da cabeça do corpo de prova) e a amostra B é correspondente à região deformada (retirada da região do comprimento útil, próxima à fratura).

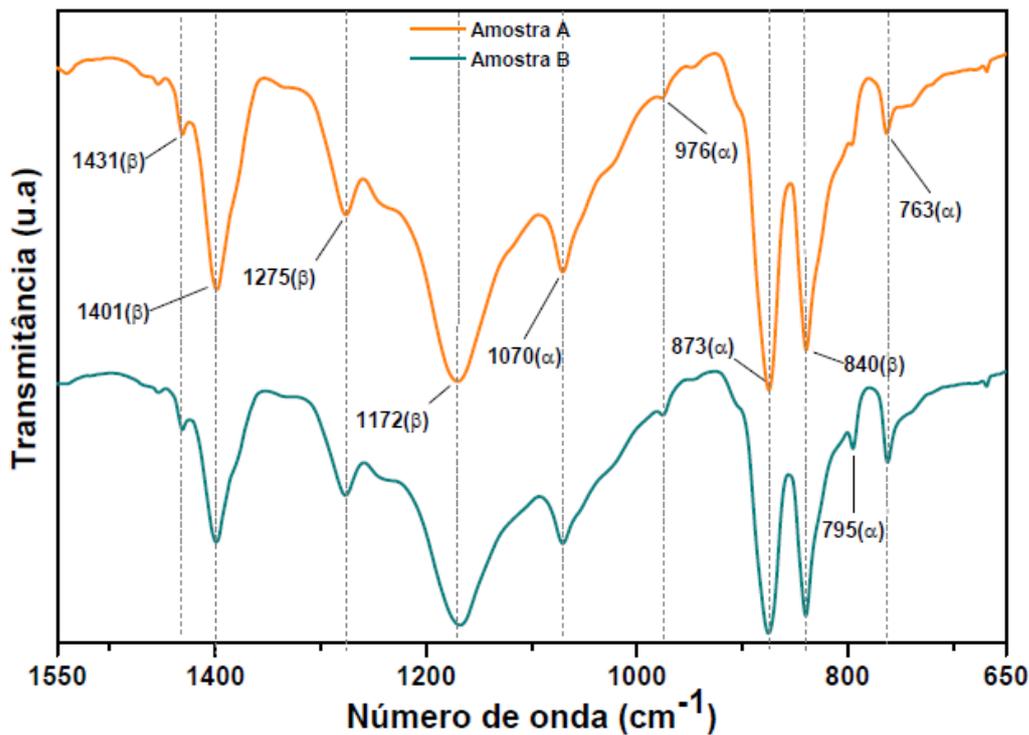


Figura 67 – Espectro FTIR das amostras extraídas do CP5 submetido ao EMT.

Quando o PVDF é deformado ocorre o alinhamento das cadeias do polímero levando a um fenômeno de branqueamento (efeito *whitening*) que inicialmente abrange toda a área útil de forma homogênea e, com a formação de pescoço, esse efeito se torna mais intenso e se concentra ao redor da região de estrição. Apesar do efeito da deformação sobre a amostra, o resultado da caracterização por FTIR não apresentou nenhuma alteração quando comparado com a amostra não deformada.

Por outro lado, correlacionando estes espectros com àquele referente à placa usada para confeccionar os corpos de prova (**Figura 68**), pode-se notar uma alteração considerável na quantidade de picos ( $1383\text{ cm}^{-1}$ ,  $1209\text{ cm}^{-1}$ ,  $1149\text{ cm}^{-1}$ ,  $975\text{ cm}^{-1}$  e  $854\text{ cm}^{-1}$ ) que aparecem na amostra placa em comparação com as amostras extraídas do CP submetido ao EMT, demonstrando assim uma redução de fase  $\alpha$  nas amostras A e B.

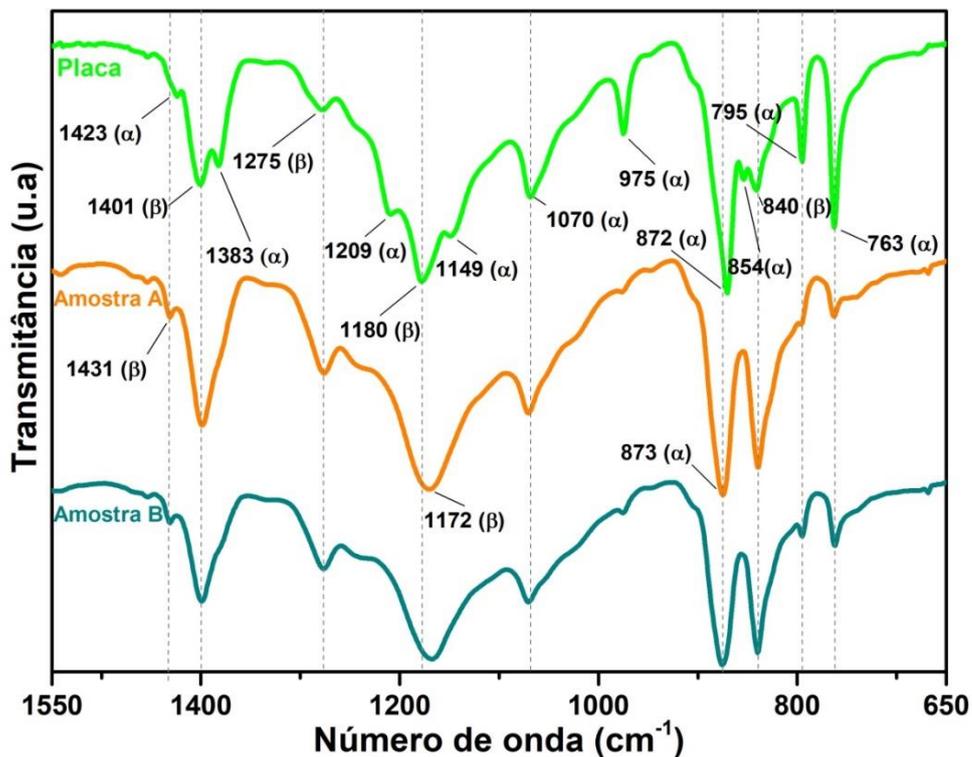


Figura 68 – Espectro FTIR correlacionando a placa usada para confeccionar os CPs com as amostras extraídas do CP5 submetido ao EMT.

De outro modo, os resultados relativos à DRX permitiram diferenciar mais claramente as amostras, como pode ser observado na **Figura 69**.

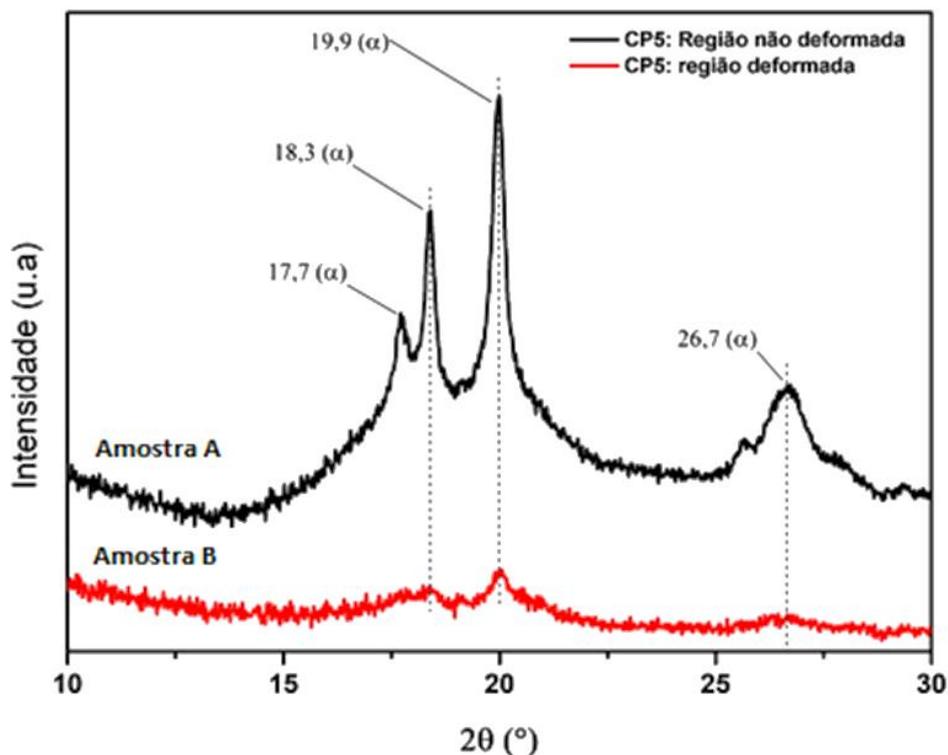


Figura 69 – Análise de DRX das amostras pós EMT.

A porcentagem de cristalinidade foi calculada conforme **equação 10**. As áreas das regiões cristalinas e amorfas foram determinadas por deconvolução dos difratogramas, conforme o procedimento anteriormente descrito. As **Figuras 70 e 71** mostram os resultados destas deconvoluções. Os parâmetros de ajuste juntamente com a identificação e determinação da contribuição cristalina e amorfa encontram-se no **Apêndice C**.

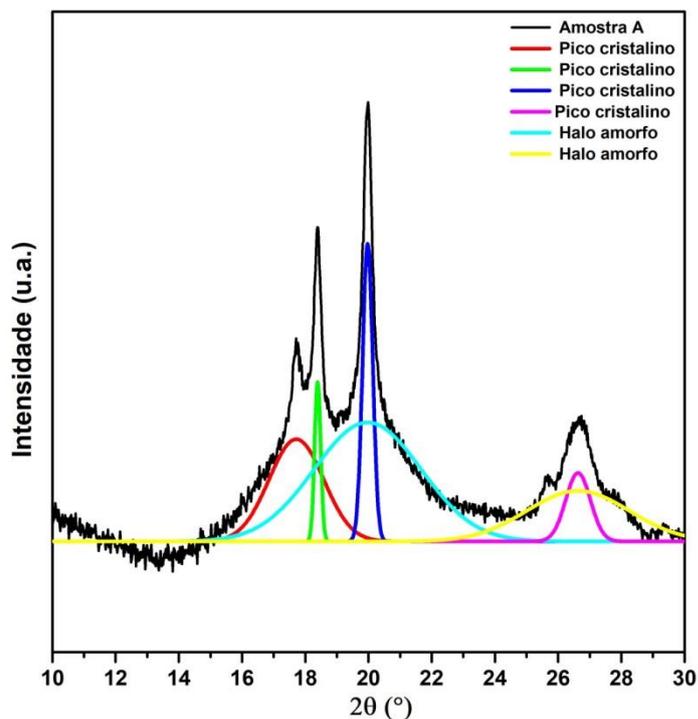


Figura 70 – Deconvolução dos picos de DRX pós EMT da amostra A (região não deformada).

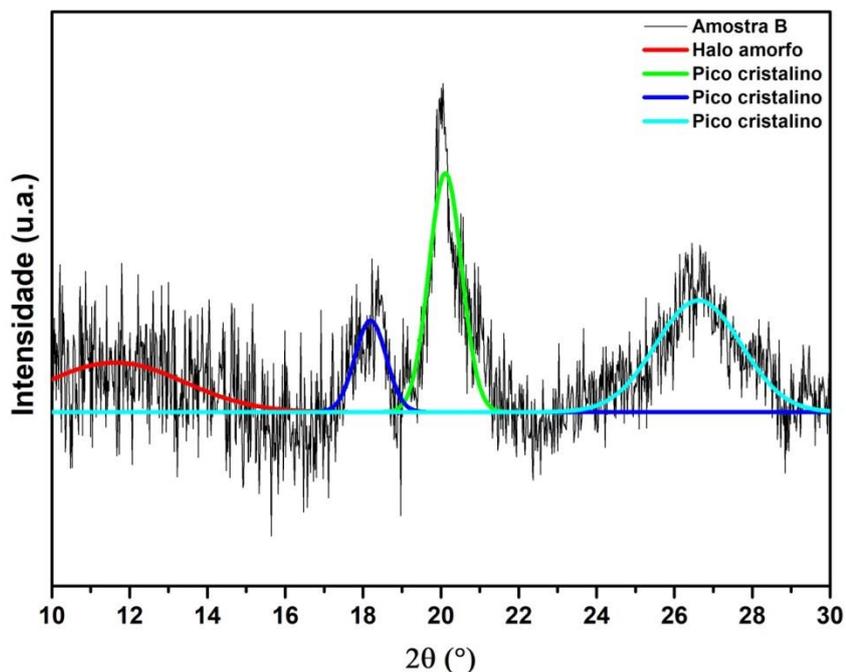


Figura 71 – Deconvolução dos picos de DRX pós EMT da amostra B (região deformada).

Na **Tabela 11** encontram-se os percentuais de cristalinidade calculados com base na **equação 10 (seção 2.10.2)** usando os valores de áreas determinados pela deconvolução.

Tabela 11 – Graus de cristalinidade das amostras caracterizadas pós EMT.

Amostra	Área total	Área Cristalina	Cristalinidade
A- Não deformada	21678,0	8372,0	38,62 %
B - Deformada	2124,63	1586,87	74,68 %

Com os valores percentuais calculados, nota-se que o processo de alongamento do corpo de prova influenciou o grau de cristalinidade do polímero, podendo-se observar um considerável aumento da cristalinidade causado pelo estiramento.

Além disso, ao se comparar este resultado com o da **Tabela 9** – amostra 2 (placa) – verifica-se que este resultado é bem consistente, visto que foi a partir dela que foram confeccionados os corpos de prova.

#### 4.4.

#### Resultados dos ensaios de caracterização da amostra extrusada

##### 4.4.1.

#### Resultados da caracterização FTIR dos dois lados da amostra retangular

A **Figura 72** mostra o resultado da caracterização por FTIR realizada com a amostra (placa retangular) utilizada no ensaio eletromecânico com o *shaker*. Deve-se lembrar que apenas do lado corrugado da amostra era possível medir sinal elétrico.

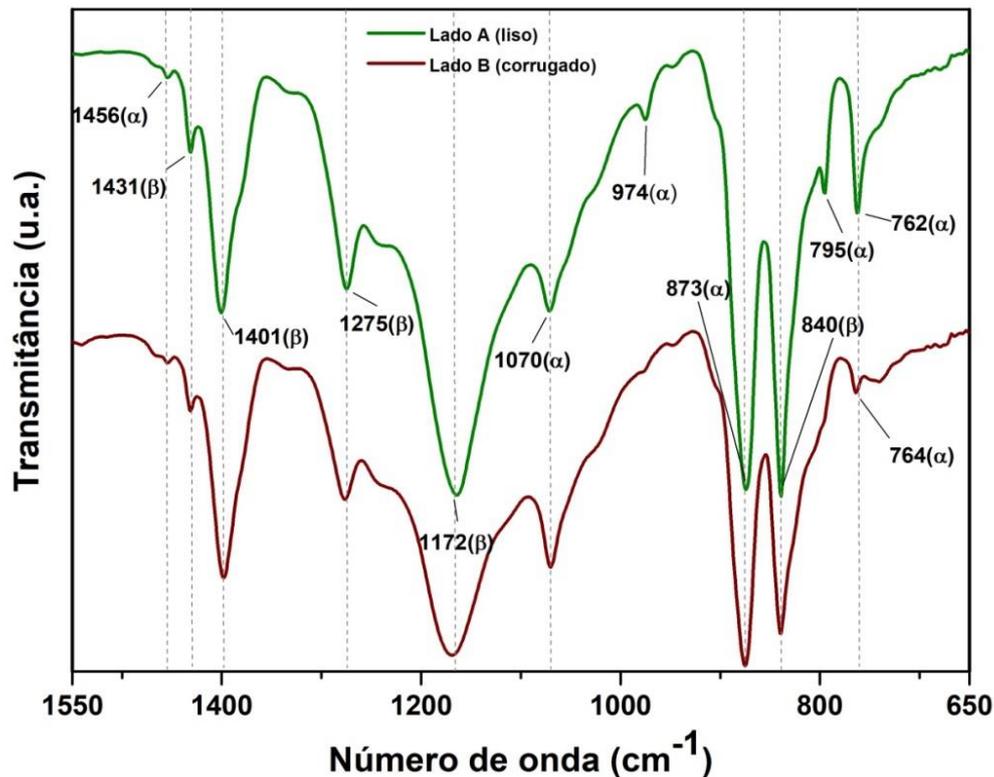


Figura 72 – Espectro FTIR de ambos os lados da amostra extrusada.

Observa-se no espectro do lado B (corrugado) que as bandas  $974\text{ cm}^{-1}$  e  $795\text{ cm}^{-1}$  correspondentes à fase  $\alpha$  não estão presentes, fazendo com que, diferentemente do lado A (liso), esta amostra tenha predominância do espectro característico de fase  $\beta$ , o que possivelmente justifica o fato de que apenas este lado apresentava resposta elétrica.

#### 4.4.2. Caracterização elétrica da amostra extrusada no Shaker

A metodologia referente a este tópico foi descrita na **seção 3.3**. Na **Figura 73** mostram-se os resultados da análise de ruído branco. A partir desta medida, foram identificados alguns pontos de interesse, com a ressonância mais significativa em torno de 55 Hz. Também foi identificada interferência eletromagnética da rede elétrica em 60 Hz e harmônicos.

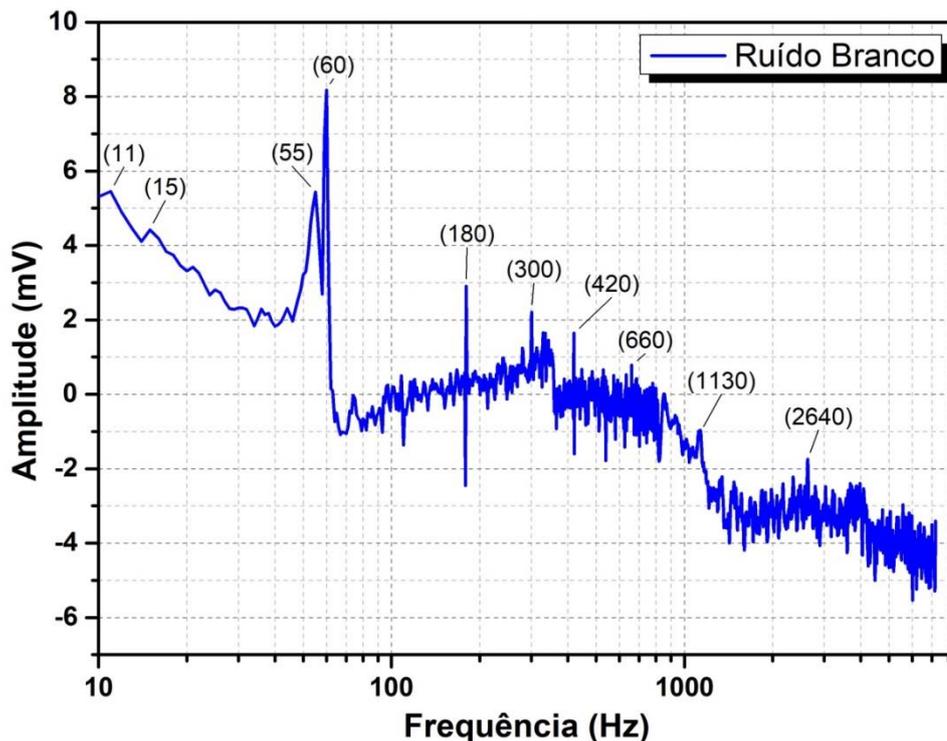


Figura 73 – Frequências de ressonância da montagem experimental por excitação de ruído branco.

A **Figura 74** refere-se às configurações de posicionamento de dois eletrodos adotadas para testar a amostra, conforme **Figura 47** (seção 3.3). Os resultados da amplitude do sinal de saída de PVDF relativo à configuração A são mostrados na **Figura 74 (a)**, enquanto os resultados obtidos de acordo com a configuração B podem ser vistos na **Figura 74 (b)**.

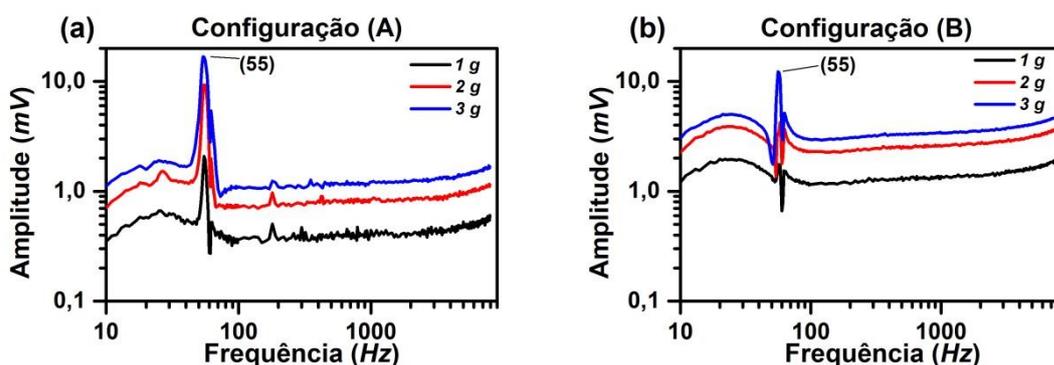


Figura 74 – Sinal de saída do PVDF: (a) Configuração A; (b) Configuração B.

Pode-se notar que a frequência de ressonância da montagem está claramente localizada em 55 Hz e também verifica-se que para as duas configurações de posicionamento dos eletrodos, a amplitude do sinal medido na amostra aumenta com o aumento da aceleração. No entanto, para o posicionamento descrito na

**Figura 74 (b)** as amplitudes são maiores. Ao observar o intervalo correspondente à região linear da **Figura 74 (a)** os valores de amplitude estão entre 0 mV e 1,5 mV, enquanto na **Figura 74 (b)** esses valores estão entre 1,0 mV e 3,5 mV.

Ficou demonstrado que o sinal de saída do PVDF é maior para o posicionamento descrito na **Figura 74 (b)**, ou seja, para a configuração B. Do mesmo modo, nota-se que na configuração B, um dos eletrodos está mais próximo da base (engaste) e o outro está na base, o que significa uma deformação maior em comparação com a configuração A, em que os eletrodos estão de igual maneira separados um do outro, porém com um eletrodo próximo e outro mais afastado da base (engaste).

Além disso, nestes resultados verificou-se que a relação sinal-ruído melhora com o aumento da aceleração, como esperado.

#### 4.5. Resultados das caracterizações com o tubo de PVDF

##### 4.5.1. Caracterização FTIR do tubo de PVDF

A **Figura 75** apresenta o resultado da caracterização por FTIR da amostra do tubo.

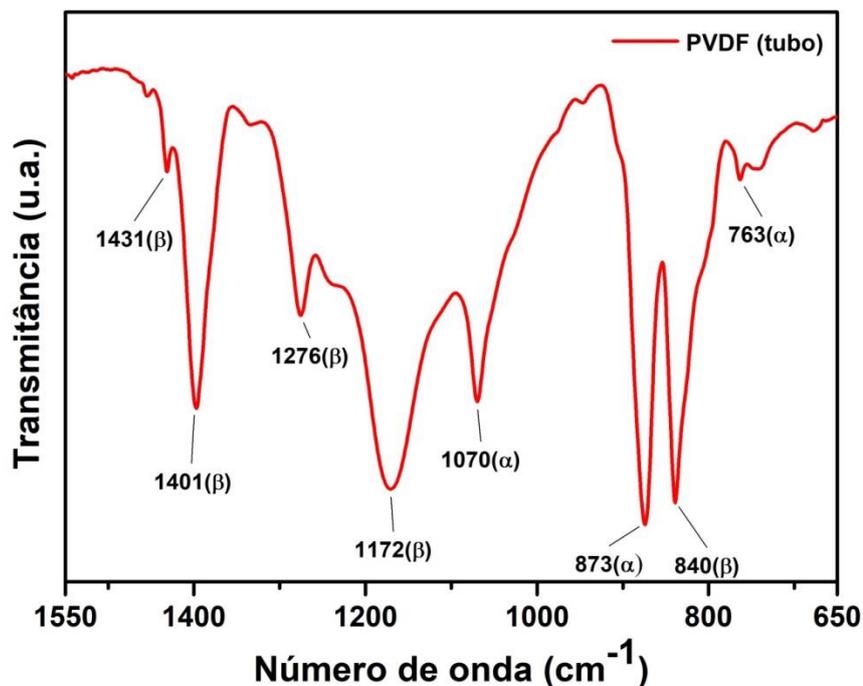


Figura 75 – Espectro FTIR da amostra do tubo de PVDF.

Como pode ser observado, as bandas presentes no espectro FTIR da amostra do tubo são predominantemente da fase piezoelétrica  $\beta$ . Este resultado foi primordial para que o tubo fosse incorporada em uma linha de testes para análise de sua aplicabilidade como medidor de vazão de água.

Esta amostra, assim como a amostra 3 (pó), analisada anteriormente, são oriundas de materiais extrusados, em que ocorre estiramento mecânico, uma das técnicas mais comumente utilizada para indução de fase  $\beta$  [68].

Diante disso, o tubo foi levado para ser testado em um sistema hidráulico, com fins de verificar se apenas por intermédio do processamento, que provavelmente induziu a formação da fase eletroativa  $\beta$ , daria para medir alguma resposta elétrica mediante excitação mecânica, ou seja, testá-lo eletromecanicamente.

#### 4.5.2. Caracterização elétrica do tubo no *Shaker*

A **Figura 76** mostra o resultado dos testes preliminares realizados com o tubo de PVDF no *shaker*, conforme descrito na **seção 3.4**.



Figura 76 – Sinais observados no Analisador Dinâmico de Sinal para os posicionamentos (a), (b) e (c) respectivamente.

De acordo com o que pode ser observado na **Figura 76**, o posicionamento que possibilitou a geração de um sinal de maior intensidade refere-se ao posicionamento (a), conforme descrito na **Tabela 12**.

Tabela 12 – Resultado da caracterização elétrica do tubo no *shaker*.

Posicionamento dos Eletrodos	Nível de vibração (G)	Intensidade do Sinal ( $\mu\text{V}$ )
(a)	1,0	277,81
(b)	1,0	240,44
(c)	1,0	134,66

Esta caracterização permitiu que se pudesse ter uma estimativa da intensidade do sinal gerado a partir apenas de um nível mínimo de vibração, fixado em 1 G para todas as versões de posicionamento dos eletrodos. Com isso, foi possível antever onde, e como, melhor posicionar os eletrodos ao longo do tubo, visando à montagem do experimento principal.

#### 4.6. Resultados das medições de FIV com o tubo de PVDF

Para a análise das medições de FIV, os dados foram transformados durante o processamento dos sinais, do domínio do tempo para o domínio da frequência (**Figura 77**) e implementou-se filtros digitais para remover frequências de componentes de ruído não relacionadas ao escoamento, como descrito na **seção 3.5.1**, e em seguida foram calculados os desvios-padrão das vibrações correspondente a cada valor de vazão que as induziu.

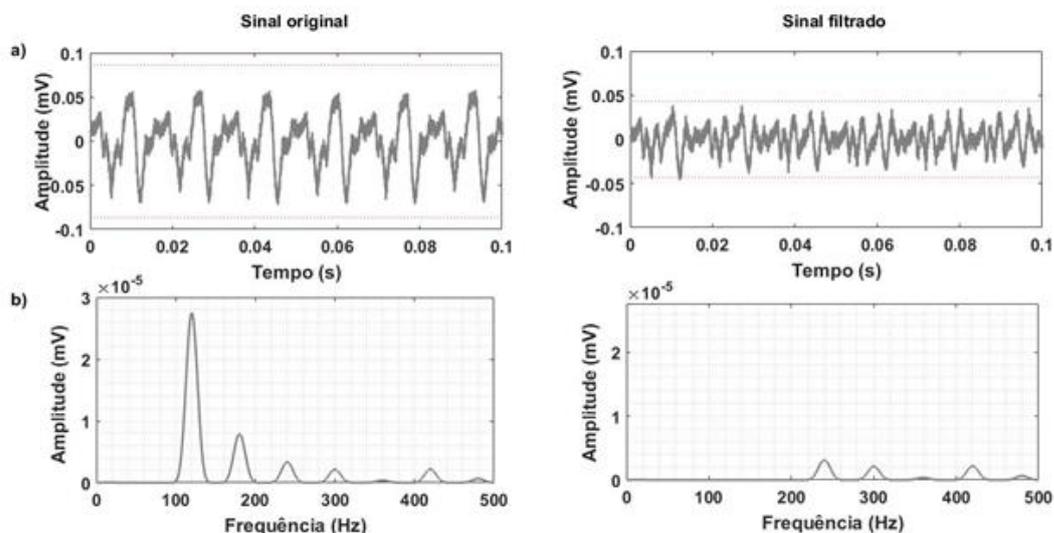


Figura 77 – Exemplo de sinais processados. (a) no domínio do tempo; (b) no domínio da frequência.

Os resultados desta seção são apresentados em duas etapas, de acordo com as configurações experimentais. Esta primeira etapa de resultados (**Figura 78**) refere-se à configuração de posicionamento de eletrodos apresentada na **Figura 50** (**seção 3.5**), adotada como premissa inicial por ter apresentado a maior amplitude no ensaio eletromecânico com o tubo no *shaker*. Utilizou-se o

amplificador de carga da Brüel & Kjær com ganho de 3,6 mV por unidade de saída, bomba da Dancor e tempo de aquisição de 60 s.

Comparativamente, a **Figura 78** apresenta o comportamento das curvas do tubo de PVDF, em unidades de tensão (mV), e dos acelerômetros, em função da aceleração da gravidade (g), usados como medidores de vibração de referência.

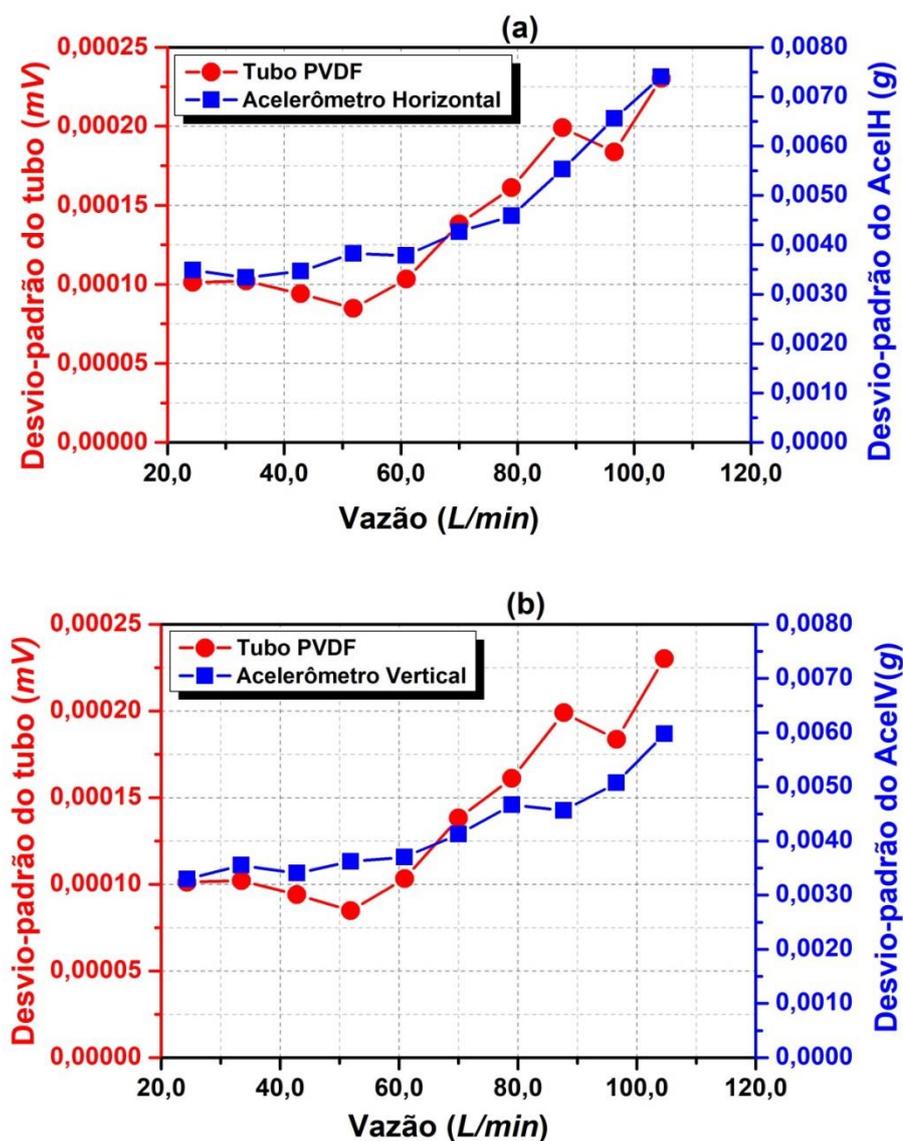


Figura 78 – Comparação entre o desvio-padrão das vibrações medidas pelo tubo e pelos acelerômetros. (a) tubo e acelerômetro horizontal; (b) tubo e acelerômetro vertical.

Vale ressaltar que estes resultados (**Figura 78**) fazem parte de uma etapa inicial deste estudo, na qual, pela falta de trabalhos anteriores semelhantes, houve muita tentativa e erro, especialmente no posicionamento e área superficial dos eletrodos, até se conseguir que o tubo funcionasse bem nos ensaios seguintes.

Inclusive, por isso, foram feitas medições usando FBGs, uma vez que a medida da deformação no tubo de PVDF, considerando o efeito piezoelétrico do material, traz em si informações relevantes para um maior entendimento da medida de tensão.

Neste sentido, a etapa seguinte contou com alterações significativas no âmbito da configuração em geral. Nesta nova etapa, apresentam-se os resultados referentes à configuração de posicionamento de eletrodos apresentada na **Figura 57 (seção 3.6)**, em que foram utilizados o pré-amplificador de tensão com ganho 20, bomba da Voges/Darka e tempo de aquisição de 10 s.

A **Figura 79** mostra os resultados de uma série de medições efetuadas nas condições supracitadas, onde se pode observar o comportamento das curvas do tubo de PVDF obtido a partir da correlação do desvio-padrão amostral ( $s$ ) das vibrações no tubo e a vazão ( $Q$ ) que induziu a excitação.

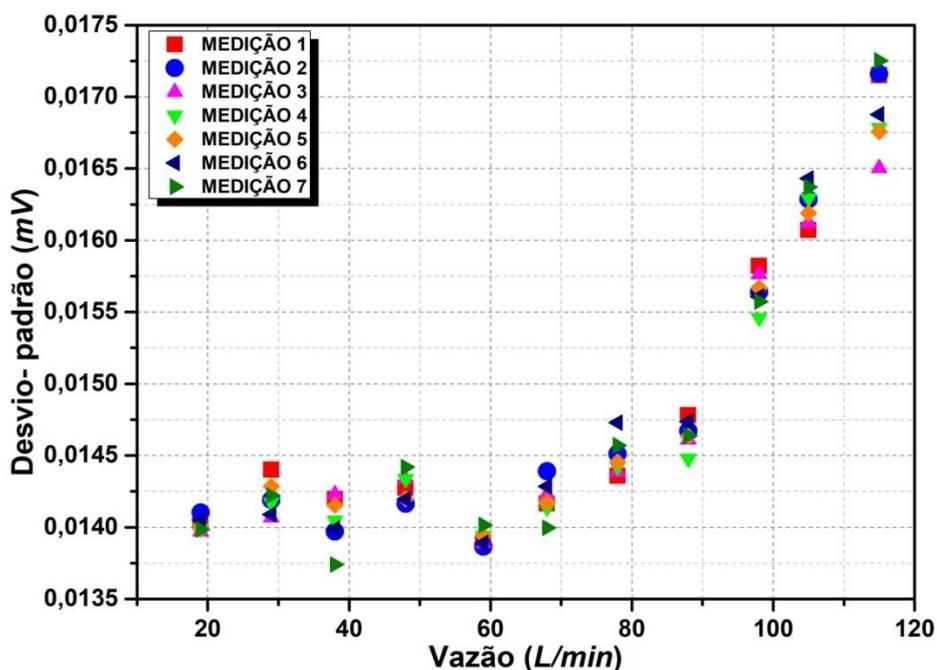


Figura 79 – Desvio-padrão das vibrações em relação à vazão de uma série de 7 medições.

Examinando o comportamento das curvas no gráfico acima, pode-se observar uma relação aproximadamente quadrática entre o desvio padrão amostral do sinal de vibração ( $s$ ) e a vazão ( $Q$ ).

Diante disso, um novo gráfico foi gerado a partir da média de todas as medições, desconsiderando as vazões mais baixas (19,0 – 48,0 L/min), onde se observa um comportamento mais dissonante (de sobe e desce), possivelmente

resultante de um movimento de acomodação mecânica do tubo neste estágio inicial – e uma equação de ajuste foi estimada, conforme pode-se visualizar na **Figura 80**.

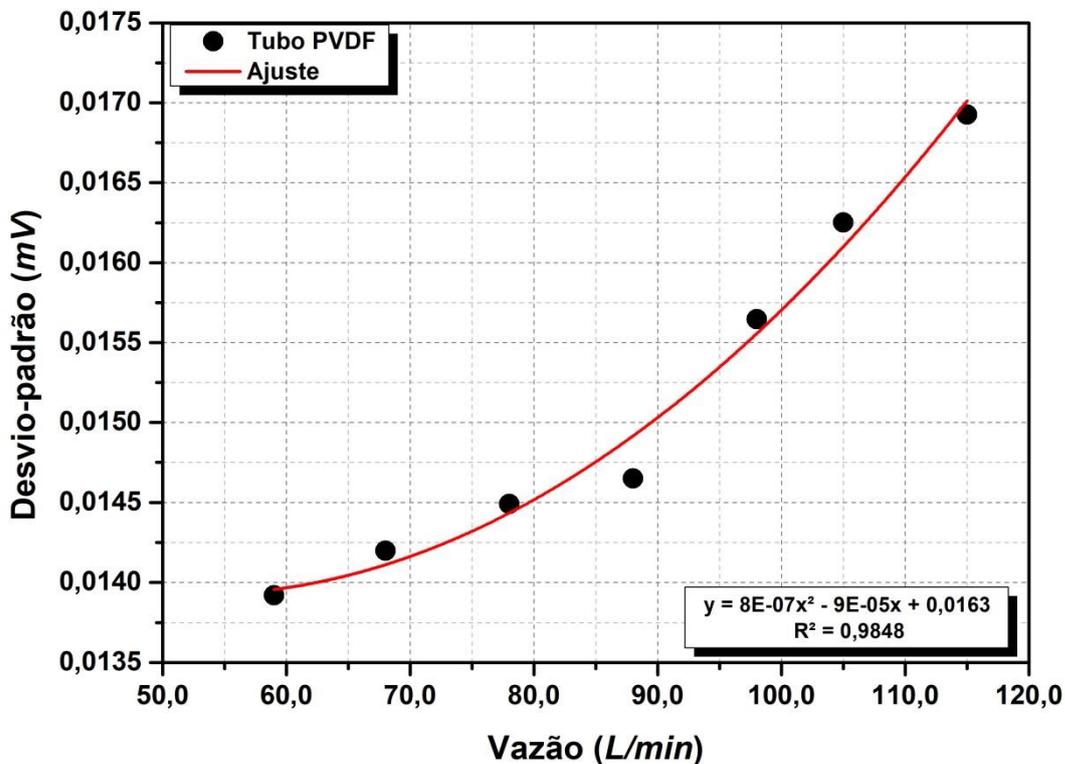


Figura 80 – Obtenção da equação de ajuste para o tubo de PVDF.

Apesar da instabilidade observada nos níveis de vazões mais baixos, na **Figura 79**, pode-se notar na **Figura 80** que nos níveis de vibração mais altos à medida que a vazão aumenta, a vibração induzida pelo escoamento turbulento também aumenta, demonstrando assim que a técnica FIV mostra-se eficiente para estimar a vazão por meio do tubo de PVDF.

Da mesma forma que foi apresentado na etapa inicial, na **Figura 81** apresenta-se comparativamente o comportamento das curvas do tubo de PVDF e dos acelerômetros referentes às medições desta etapa.

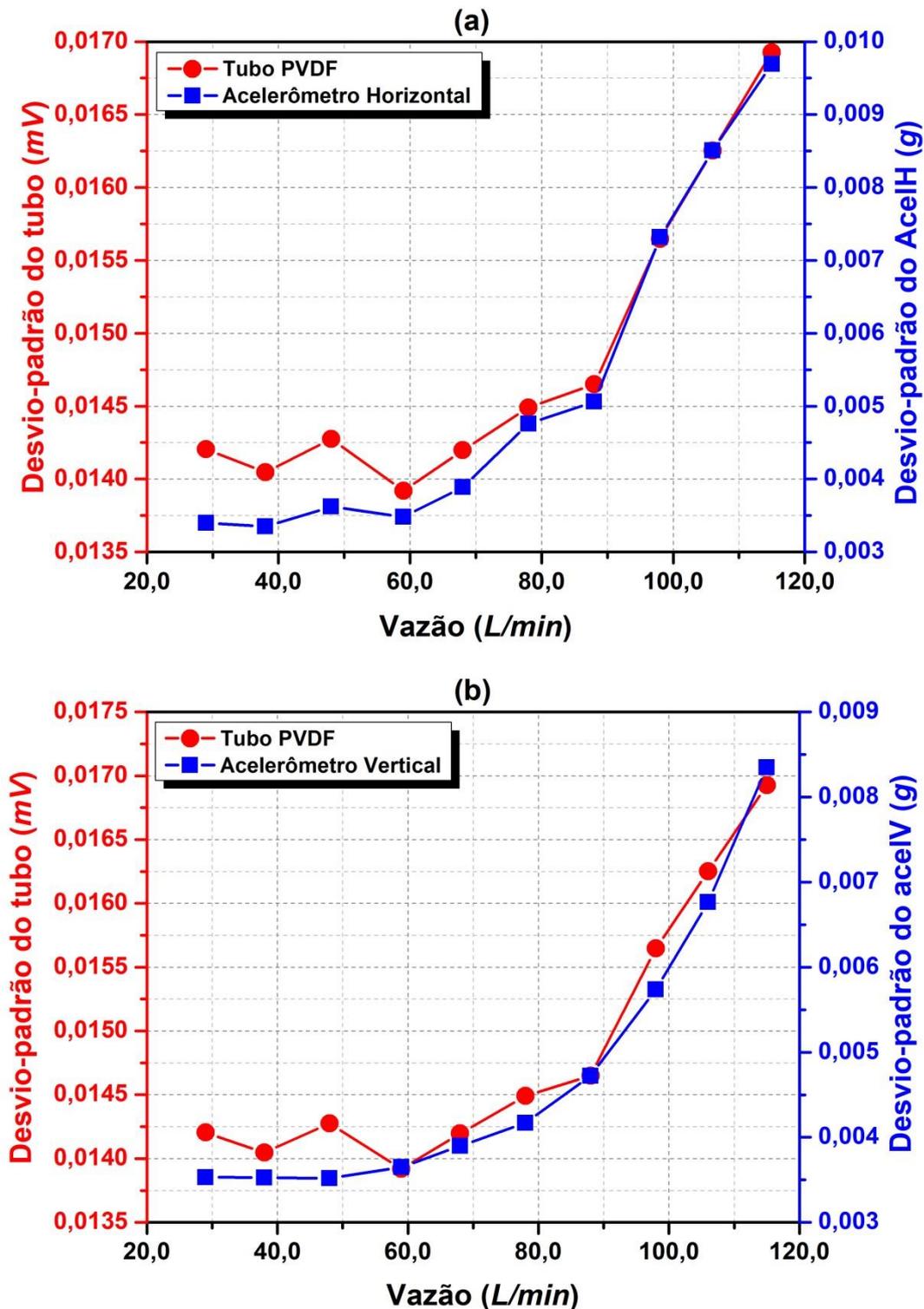


Figura 81 – Comparação entre o desvio-padrão das vibrações medidas pelo o tubo e pelos acelerômetros. (a) tubo e acelerômetro horizontal; (b) tubo e acelerômetro vertical.

Os dois acelerômetros de mesma sensibilidade diferem um do outro quanto ao posicionamento. Enquanto o vertical foi posicionado sobre o tubo, o horizontal foi fixado na lateral do tubo, conforme **Figura 51** na **seção 3.5**. O comportamento das curvas dos acelerômetros já era esperado [175] e a diferença entre elas é

mínima. No entanto, diferentemente da primeira etapa, em que se observa um comportamento ligeiramente melhor da curva do acelerômetro horizontal quando comparada à do acelerômetro vertical, nesta etapa tem-se o inverso, um comportamento melhor para acelerômetro vertical.

De fato, o acelerômetro vertical está apoiado sobre o tubo e, portanto, em uma condição mais favorável do ponto de vista do sistema de forças ao qual está sujeito. Seu posicionamento permite que a ação da gravidade que atua sobre ele seja equilibrada pela ação contrária do seu peso sobre o tubo (equilíbrio de forças), o que o torna fisicamente mais estável.

No que diz respeito ao resultado da medição de vazão utilizando o tubo de PVDF, foi realizada uma análise metrológica baseando-se na equação de ajuste (**Figura 80**).

Para a obtenção da relação direta entre a vazão e a vibração, os valores de vibração medidos pelo tubo foram ajustados visando identificar a vazão correspondente (**Figura 82**) – pelo método de ajuste por mínimos quadrados ordinários [210] – em que  $Q_{est}$  é a vazão estimada (aquela obtida a partir da regressão) e  $Q_{ref}$  é a vazão de referência (aquela indicada pelo medidor padrão do laboratório, o medidor de vazão eletromagnético).

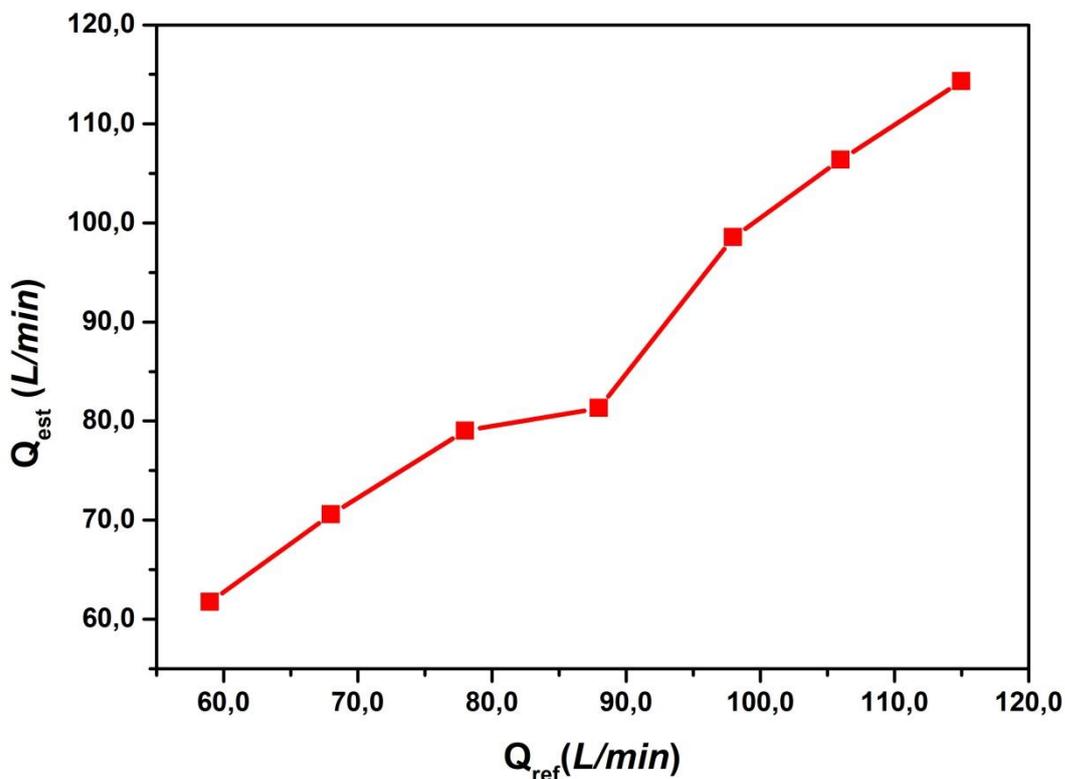


Figura 82 – Comparação entre a vazão estimada e a vazão de referência para o tubo de PVDF.

A partir da observação da Figura 82, pode-se notar que a leitura do tubo de PVDF (vazão estimada) acompanha bem a do medidor padrão (vazão de referência), apenas ficando um pouco mais afastada no ponto 88,0 L/min (45 Hz) para o qual o valor estimado foi de 81,31 L/min.

A **Tabela 13** mostra os erros percentuais calculados por meio da **equação 13** (211).

$$Erro = \left[ \frac{(Q_{est} - Q_{ref})}{Q_{ref}} \right] * 100 \% \quad \text{eq. (13)}$$

Tabela 13 – Erros relativos percentuais.

Vazão de referência ( $Q_{ref}$ )	Vazão estimada ( $Q_{est}$ )	ERRO
(L/min)	(L/min)	(%)
59,0	61,76	4,678
68,0	70,57	3,779
78,0	79,01	1,295
88,0	81,31	-7,602
98,0	98,55	0,561
106,0	106,38	0,358
115,0	114,31	-0,600

Sob o ponto de vista do regime de escoamento no tubo, o gráfico da **Figura 83** mostra a relação entre a vazão estimada ( $Q_{est}$ ) e seu número de Reynolds ( $Re$ ) correspondente.

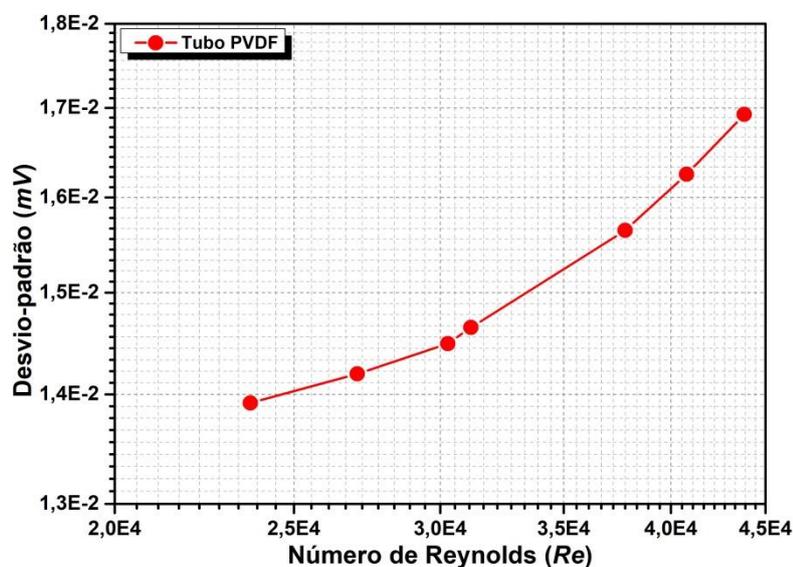


Figura 83 – Relação entre o desvio padrão das vibrações e o número de Reynolds.

Este resultado evidencia condições de escoamento plenamente desenvolvido ( $Re \approx 10000$ ), dado que o número de Reynolds que corresponde ao menor valor de vazão estimado (61,76 L/min) já é de 23680. Daí em diante, à medida que a vazão aumenta, a quantidade de turbulência também aumenta, chegando a 43830 no último valor de vazão estimado (114,31 L/min).

Para a análise de incertezas, foram consideradas as seguintes componentes de incerteza:

- (i) Tipo A: incerteza de medição do ajuste ( $u_{ajus}$ );
- (ii) Tipo B: incerteza de medição do instrumento – tubo ( $u_{inst}$ ), que já faz parte dos coeficientes da regressão;
- (iii) Tipo B: incerteza de medição do medidor de vazão padrão – eletromagnético ( $u_{pad}$ ), para a qual, pela inexistência de um certificado de calibração, adotou-se o valor que foi identificado na curva de desempenho no manual de operação de  $\pm 0,38\%$ .

Uma vez definidas as componentes de incerteza, a incerteza combinada ( $u_c$ ) já pode ser calculada, baseando-se na **equação 14** [211] fornecida a seguir:

$$u_c^2 = u_{ajus}^2 + u_{pad}^2 \quad \text{eq. (14)}$$

Com base na **equação 14**, a incerteza combinada foi estimada, conforme pode-se observar na **Tabela 14**.

Tabela 14 – Resultado do cálculo da Incerteza-padrão combinada ( $u_c$ ).

$Q_{ref}$	$Q_{est}$	Incertezas		
		$u_{ajus}$	$u_{pad}$	$u_c$
(L/min)	(L/min)			
59,0	61,76	10,86	0,0038	10,8555
68,0	70,57	5,56	0,0038	5,5636
78,0	79,01	3,96	0,0038	3,9626
88,0	81,31	3,69	0,0038	3,6852
98,0	98,55	2,30	0,0038	2,3014
106,0	106,38	2,00	0,0038	2,0015
115,0	114,31	2,01	0,0038	2,0072

No entanto, para obtenção da faixa de valores onde se encontra o erro aleatório do processo de medição, é necessário calcular a incerteza expandida ( $U$ ), pois é a partir dela que se pode determinar uma quantidade equivalente à repetitividade da ação combinada de todas as fontes de incerteza [211].

Para o cálculo da incerteza expandida (**equação 15**) considerou-se o fato de que a componente de incerteza do “Tipo A” apresenta um número reduzido de observações ( $n < 30$ ) e, portanto, a distribuição dos dados foi atribuída a uma distribuição de probabilidade t-Student ( $t_s$ ), com número de graus de liberdade efetivos ( $v_{eff}$ ) equivalente da combinação das incertezas previamente calculado pela equação de Welch-Satterthwaite, descrita na **equação 16** [211].

$$U = t_s \cdot u_c \quad \text{eq. (15)}$$

$$v_{eff} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^n \frac{u_i^4(y)}{v_i}}, \quad \text{eq. (16)}$$

onde,  $u_c(y)$  é a incerteza combinada;  $u_i(y)$  é a incerteza padrão da componente  $i$  e  $v_i$  é o número de graus de liberdade da componente  $i$ .

Assim, a **Figura 84** apresenta o resultado estimado da incerteza com  $n-1$  graus de liberdade ao nível de confiança de 95 %.

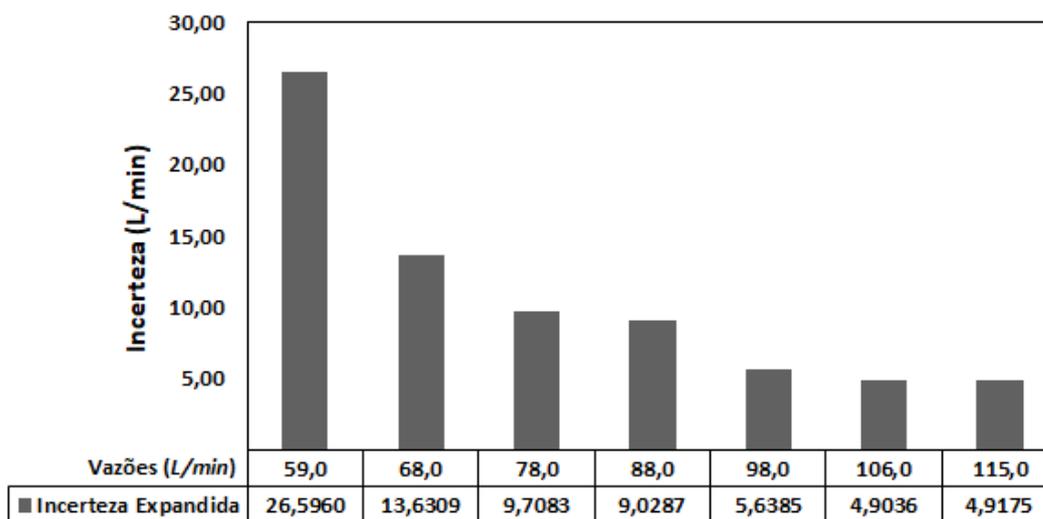


Figura 84 – Estimativa da incerteza expandida para o tubo de PVDF.

Sob o ponto de vista das incertezas (**Figura 84**), observa-se que à medida que há o incremento da vazão, o que significa aumento de vibração, as incertezas associadas a essas vazões começam a apresentar uma considerável redução nos

valores, demonstrando uma coerência com o resultado da **Figura 82**, dada pelas incertezas menores exatamente na faixa onde a leitura do tubo se aproxima mais da leitura do medidor padrão (nos três últimos pontos).

#### 4.7.

#### Resultado das medições de deformação do tubo com as FBGs

A **Figura 85** mostra o resultado da medição do comprimento de onda em função do tempo, especificamente para a FBG 3. O gráfico a seguir, exemplifica o comportamento do comprimento de onda para cada vazão ao longo do tempo.

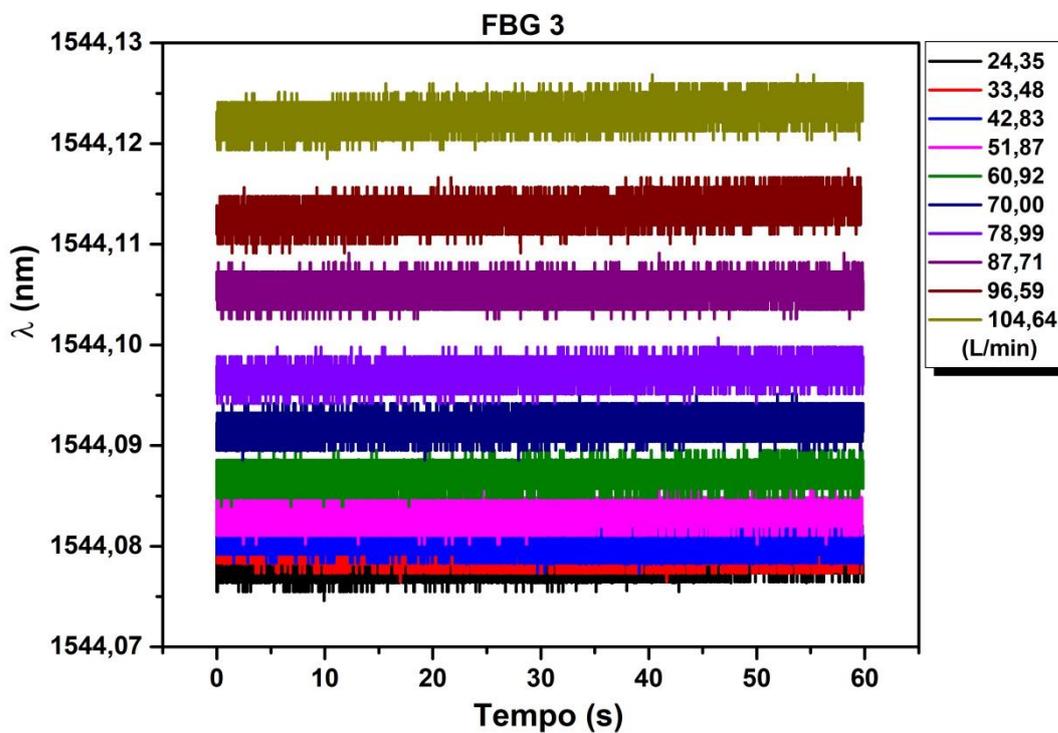


Figura 85 – Medição do comprimento de onda em função do tempo para a FBG 3.

A partir das medições de comprimento de onda em função do tempo foram calculadas as médias dos comprimentos de onda para cada vazão medida pelas FBGs, conforme apresentado na **Figura 86**.

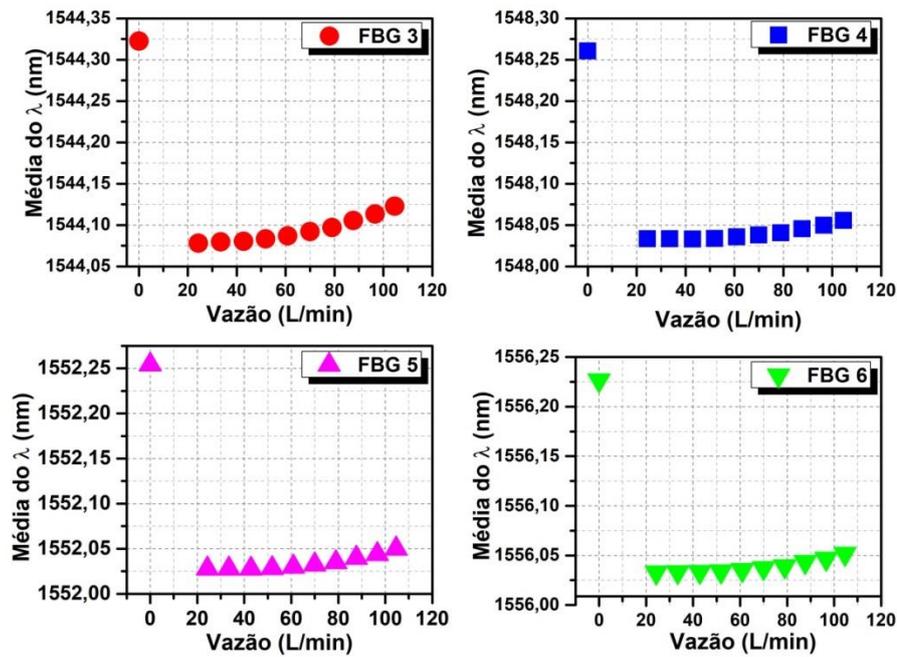


Figura 86 – Médias dos comprimentos de onda ( $\lambda$ ) em função da vazão para as FBGs 3,4,5 e 6.

O comportamento discrepante das medidas relativas à vazão nula será explicado adiante. Inicialmente, considerando somente os casos em que há vazão de água no interior do tubo, a **Figura 87** mostra a variação de comprimento de onda ( $\Delta\lambda$ ) em função da vazão (L/min), podendo-se perceber claramente que esta variação do comprimento de onda depende da deformação.

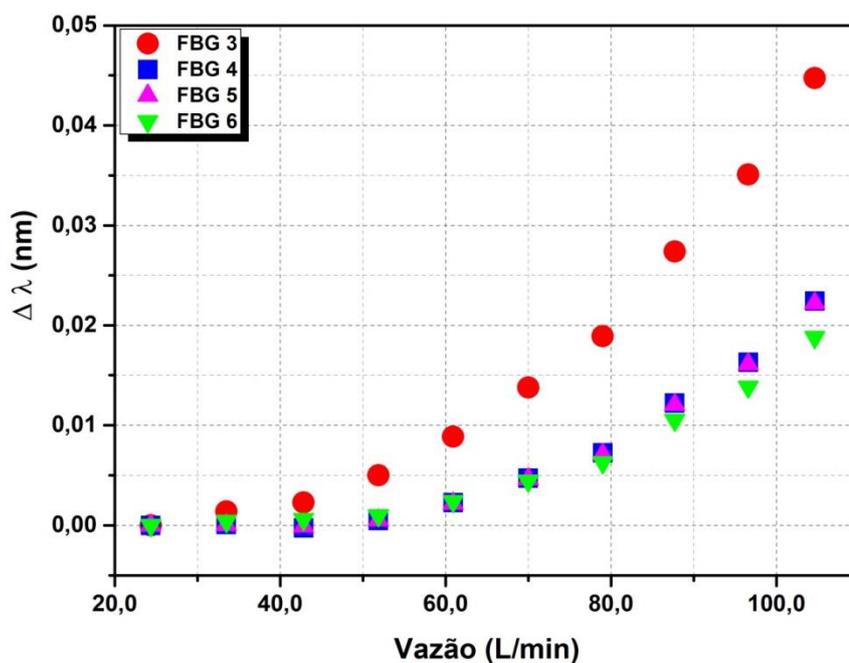


Figura 87 – Medidas com sensores a FBG correlacionando a deformação com a vazão.

Os resultados da **Figura 87** mostram que a FBG#3 apresenta uma maior variação de comprimento de onda com a vazão dentre as redes fixadas ao longo da região longitudinal do tubo. Assim, pode-se inferir que a região onde se encontra posicionada a FBG 3 apresenta maior deformação devido à vazão de água. Em virtude desta observação, o foco das análises dos resultados foi direcionado para o comportamento desta rede.

Desse modo, apresenta-se na **Figura 88** o desvio-padrão do comprimento de onda da FBG#3 em função da vazão, demonstrando que a deformação aumenta com a vazão sendo mais bem ajustado por um polinômio de segundo grau.

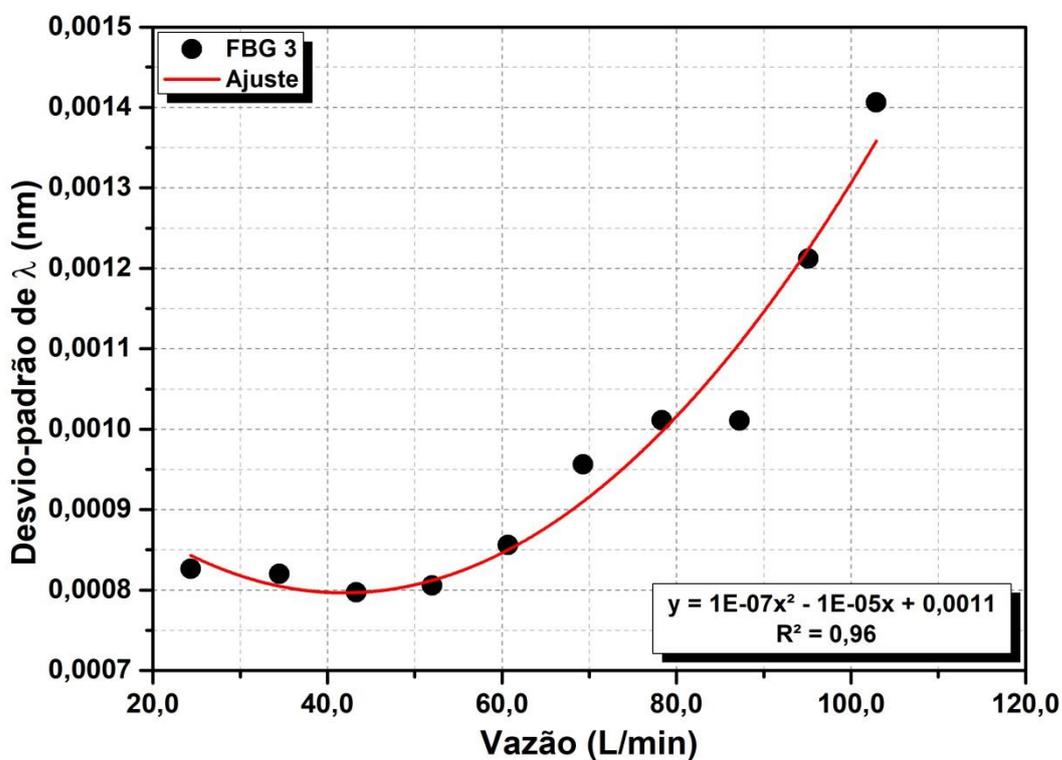


Figura 88 – Curva de correlação entre o desvio-padrão da deformação e a vazão para a FBG#3.

Observando os resultados das **Figuras 86 e 87**, alguns aspectos merecem ser averiguados. O primeiro deles refere-se ao fato de que a sensibilidade à temperatura é intrínseca nas FBGs. Logo, seria importante avaliar o quanto da informação de deformação está sendo afetada por este parâmetro.

Outro aspecto a ser avaliado, diz respeito à medição da vazão nula, uma medida de referência realizada antes de ligar a bomba e liberar o escoamento, que revelou um comportamento discrepante, como pode ser melhor observado nos gráficos da **Figura 86**.

Para investigar o primeiro aspecto foi realizada uma avaliação (**Figura 89**) que consistiu em acompanhar o comportamento das FBGs para uma vazão constante de 87,71 L/min (50 Hz) durante um tempo prolongado (10 minutos).

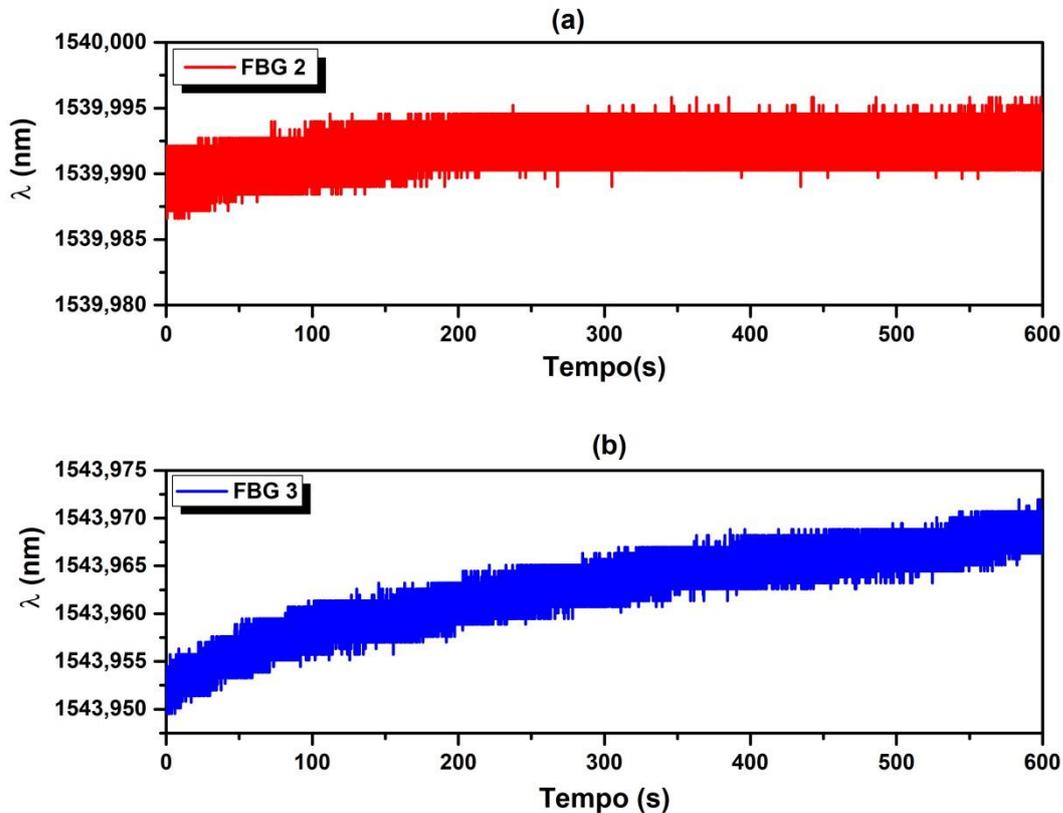


Figura 89 – Medições com sensores a FBG para uma vazão constante. (a) temperatura; (b) deformação.

Este resultado revela que o tempo de 10 minutos não foi suficiente para uma completa estabilização do tubo em termos de deformação (FBG#3). Por outro lado, observando a FBG#2, que em princípio deveria estar funcionando como um sensor de temperatura, nota-se que seu comportamento mostra-se mais estável quando comparado ao da FBG#3. Porém, ainda existe alguma variação, provavelmente devido a uma acomodação mecânica do tubo, que é mais perceptível para a FBG#3 do que para a FBG#2. Mas, essa variação pode também significar que a FBG#2 pode não estar medindo apenas temperatura, mas que possivelmente a informação de temperatura estaria associada à de deformação. Esta hipótese é plausível visto que ao ser presa ao tubo, esta rede pode ter sido fixada mais do que deveria, ao invés de ficar apenas encostada no tubo, o que pode estar ocasionando esse comportamento.

Diante disso, entendeu-se que para as medições posteriores seria necessário fixar no tubo um sensor de temperatura, a Rede de Bragg adicional (FBG#7) para averiguação desta grandeza. Além disso, passou-se a manter a seção de testes ligada, com o escoamento liberado por um tempo maior do que 10 minutos para que esta acomodação mecânica do tubo ocorresse antes de se dar início às medições.

Estas novas medições contribuíram para o entendimento sobre o que podia estar ocorrendo com a medição da vazão nula. A partir daí, foi feito um “Estudo dos Zeros” (**Figura 90**), realizando medições em condições distintas, como descrito na seção 3.6.

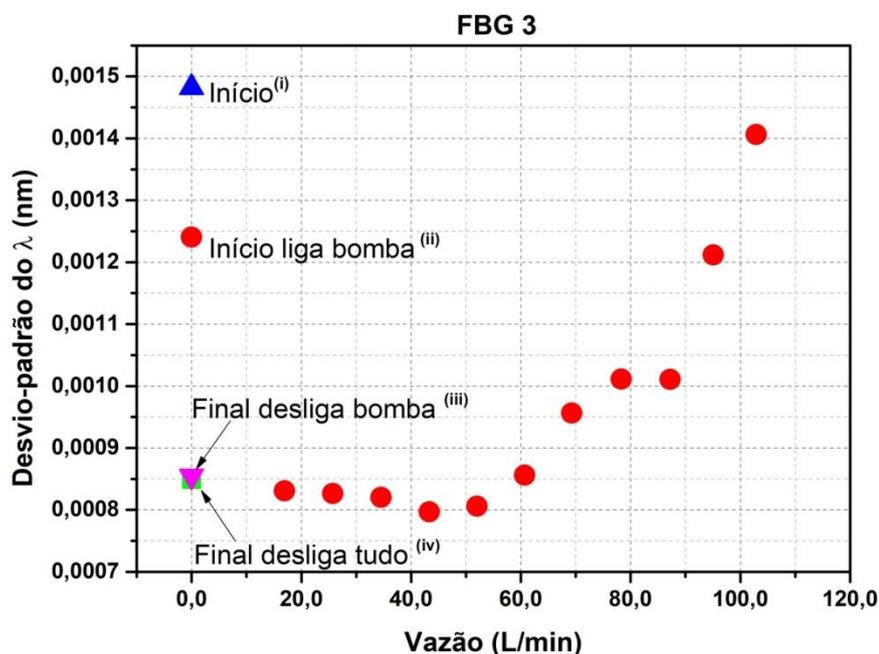


Figura 90 – Estudo das medições nulas sob diferentes condições: (i) com todo o equipamento desligado (parte elétrica); (ii) bomba ligada na tomada, mas sem escoamento; (iii) bomba desligada logo após o término das medições; (iv) com todo o equipamento desligado (após a liberação do escoamento).

Este estudo se fez necessário em virtude da informação relativa à acomodação mecânica do tubo. Portanto, seria conveniente conhecer qual medição zero seria a mais correta.

De acordo com o resultado do estudo dos zeros, acredita-se que o zero mais correto seria o medido ao final das medições, ou seja, o zero com a bomba desligada pós-liberação do escoamento.

Sendo assim, o zero que aparece nas medições apresentadas na **Figura 86** é o zero do início, nas condições em que a bomba não foi ligada, nenhuma vazão

foi medida ainda e todo o sistema encontra-se parado, sem escoamento, o que conseqüentemente reforça a ideia de que o tubo está numa posição de “relaxamento”, enquanto que ao final ele já deformou e se acomodou mecanicamente. Isto também pode ser observado, no gráfico da **Figura 91**, onde pode-se notar que, a partir da liberação do escoamento até aproximadamente os primeiros 3 minutos em que a bomba está ligada ocorre uma deformação acentuada, proveniente da acomodação do tubo. Depois desse período, o tubo segue se estabilizando mecanicamente até que a bomba é desligada e o comportamento relativo a acomodação é novamente observado por meio da variação do comprimento de onda, ou seja da deformação.

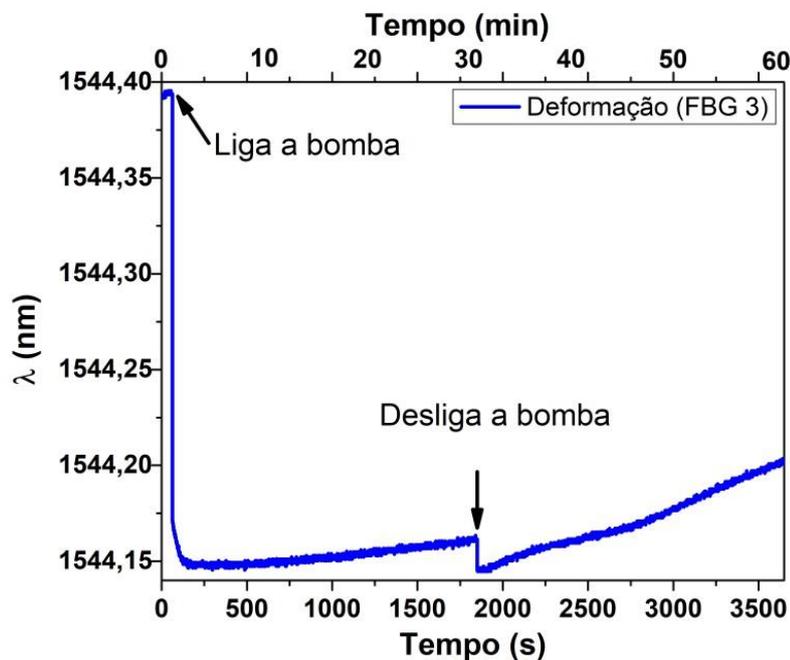


Figura 91 – Medição de deformação em função do tempo com a FBG#3.

No que se refere ao sensor de temperatura adicional (FBG#7), a **Figura 92** mostra o comportamento da temperatura avaliada de diferentes formas. Primeiramente (**Figura 92a**) a temperatura é avaliada ao longo de 1 h, mantendo-se uma vazão constante de aproximadamente 87,71 L/min (50 Hz). Este gráfico mostra que, assim que o escoamento é liberado (“liga a bomba”) há uma redução da temperatura. Após 30 min medindo, a bomba é desligada e verifica-se uma pequena elevação da temperatura. Ocorre, porém, que estas variações não são significativas para efeito das medições usando o tubo de PVDF, como pode-se inferir a seguir.

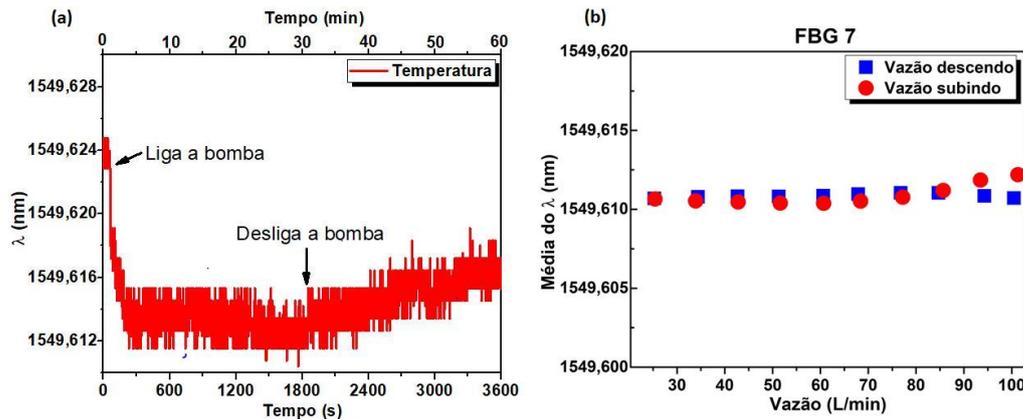


Figura 92 – Medição de temperatura com a FBG#7. (a) Comprimento de onda em função do tempo; (b) Média do comprimento de onda em função da vazão.

De outro modo (**Figura 90b**), avaliando a temperatura variando as vazões para duas séries de medições sucessivas (aumentando e diminuindo a vazão) é possível notar comparativamente, por meio da média do comprimento de onda, que não há uma variação de temperatura significativa ao longo de ambas as séries de medições.

No primeiro caso (**Figura 92a**), a variação de comprimento de onda corresponde a 12 picômetros (pm) que, para a rede de Bragg, que tem sensibilidade em torno de  $12 \text{ pm}/^\circ\text{C}$ , indica que, do estado inicial do tubo aos primeiros 3 minutos em que o escoamento foi liberado, a temperatura se reduziu em  $1,0 \text{ }^\circ\text{C}$ . Por outro lado, na segunda avaliação (**Figura 92b**) tem-se uma variação de 2 pm no ciclo de medição com a vazão subindo e menos de 1 pm para a vazão descendo, o que significa uma variação de aproximadamente  $0,2 \text{ }^\circ\text{C}$  na temperatura para o ciclo de subida e praticamente nula ( $\approx 0,08 \text{ }^\circ\text{C}$ ) para o ciclo de descida.

Neste sentido, vale destacar que as medições com as FBGs trouxeram as seguintes contribuições para a metodologia de medição do sinal do tubo de PVDF: (i) identificou-se a região de maior deformação no trecho do tubo onde foram posicionadas as FBGs; (ii) deve-se liberar o escoamento e deixar a seção estabilizar, em termos de equilíbrio térmico e acomodação mecânica, antes de dar início as medições; (iii) o zero mais correto a ser adotado como referência deve ser aquele medido no final (pós liberação do escoamento); (iv) a temperatura não varia significativamente ao longo do tempo.

#### 4.8.

#### Resultados das medições de FIV com o filme de PVDF

Primeiramente o filme de PVDF foi posicionado na região de maior deformação (perto do engaste), ao lado FBG#3, como explicado na **seção 3.7**.

Uma série de medições sucessivas foi realizada nas mesmas condições para diferentes valores de vazão, utilizando o pré-amplificador de tensão com amplificação de 20 vezes e tempo de aquisição de 10 s.

Com os sinais pós-processados extraíram-se os desvios-padrão destas medições e em seguida calculou-se o desvio-padrão médio das medições. O resultado encontra-se na **Figura 93**, em que o gráfico mostra a correlação entre os desvios-padrão médios das medições das vibrações em função da vazão que as induziu.

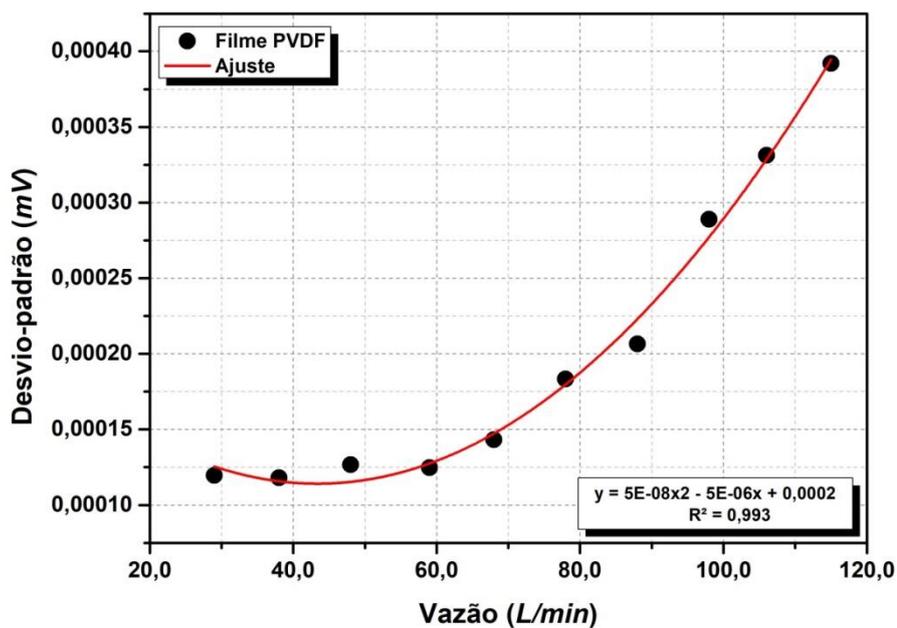


Figura 93 - Curva de correlação entre o desvio-padrão do sinal do filme e a vazão.

Este resultado indica que, empregando-se a técnica FIV, a vazão também pode ser medida por meio de filme de PVDF.

Comparativamente, a **Figura 94** apresenta o comportamento das curvas do filme de PVDF e do tubo de PVDF durante esta mesma série de medições.

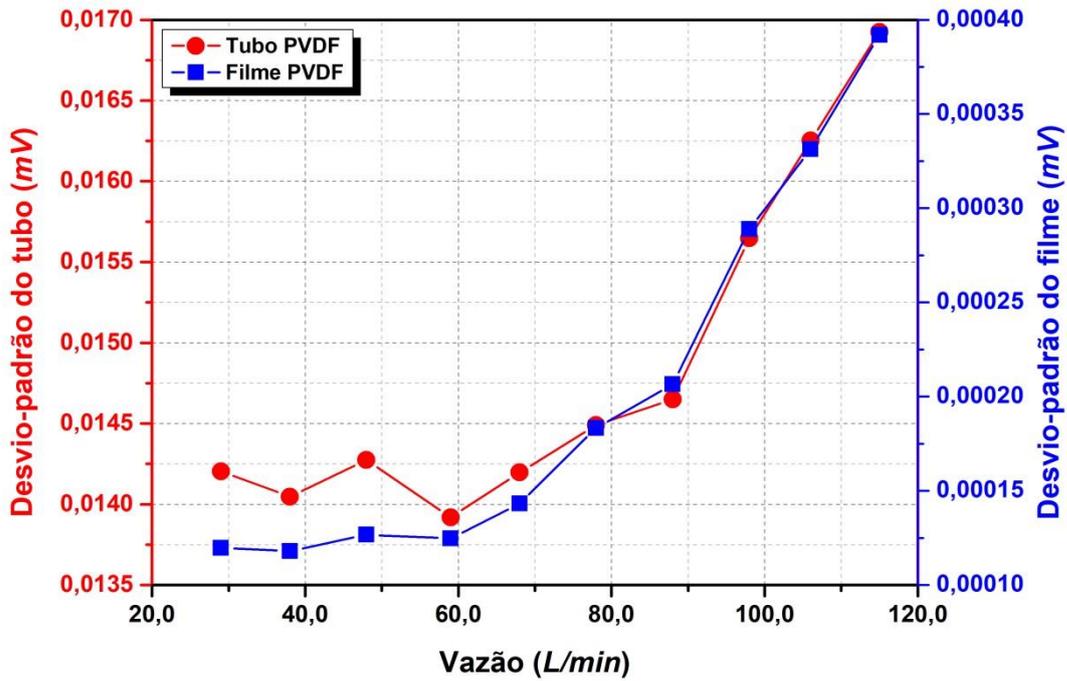


Figura 94 – Comparação entre o desvio-padrão das vibrações medido pelo tubo e pelo filme de PVDF.

Este resultado mostra a semelhança entre as curvas que descrevem o comportamento do sinal de saída de um PVDF processado para ser um sensor (filme) e um PVDF comum extrusado (tubo) para compor sistemas de tubulações.

## 5 Conclusões e trabalhos futuros

A presente pesquisa de doutorado contribuiu para o desenvolvimento de uma metodologia de emprego de um tubo de PVDF, material que apresenta comportamento piezoelétrico, como medidor de vazão em tubulações, baseada na técnica de medição de vazão *Flow Induced Vibration* (FIV), ou ‘Vibração Induzida pelo Escoamento’, a qual permitiu o avanço do conhecimento a partir de um estudo experimental que consistiu na incorporação de um tubo de PVDF a um sistema hidráulico de testes para avaliar sua aplicabilidade na medição de vazão em tubulações de água.

Os dados de vibração foram obtidos no domínio do tempo e, utilizando-se técnicas de processamento de sinais, foi possível transformá-los para o domínio da frequência, observando-se também a existência de componentes espectrais espúrias, devidas a interferência da rede elétrica e do inversor de frequência utilizado para controle da vazão do circuito hidráulico. Havia também fontes externas de vibração, como a própria bomba hidráulica e ocorrências externas ao laboratório. Em seguida, foram implementados filtros digitais para remover tais frequências espúrias. Finalmente, calculou-se o desvio padrão dos sinais filtrados, correlacionando-o às vazões. Os resultados experimentais obtidos permitiram que o objetivo geral da tese fosse alcançado.

Com relação ao primeiro objetivo específico, a caracterização espectroscópica de diferentes amostras de PVDF permitiu identificar as fases presentes no material. Foi possível ainda avaliar a porcentagem de cristalinidade dessas amostras e com isso correlacionar o efeito dos processamentos entre si: pellet (como recebido), placa (compressão) e pó (extrusão). Além disso, a caracterização espectroscópica contribuiu para diferenciar amostras analisadas em versões diferentes, como ocorreu com a amostra 3 (pó) e a amostra 4 (lasca) que apresentaram espectros idênticos, possibilitando confirmar que o resultado não foi influenciado pela preparação das amostras (moagem do material do tubo).

Além disso, a caracterização espectroscópica contribuiu ainda para comparar uma amostra não deformada com outra deformada, submetida à EMT, em termos das fases presentes na amostra. Por FTIR não se observou nenhuma alteração entre um espectro e outro, porém, quando comparadas à placa de onde estas amostras foram extraídas, ficou evidenciada uma diminuição na quantidade de picos de fase  $\alpha$ . Na caracterização por DRX foi possível observar melhor os efeitos da deformação sobre a amostra e observar que o processo de alongamento do corpo de prova influenciou o grau de cristalinidade do polímero, o que foi verificado pelo considerável aumento da cristalinidade causado pelo estiramento.

Adicionalmente, no que se refere à amostra retangular retirada do tubo extrusado, a caracterização espectroscópica mostrou que o fato de que apenas o lado corrugado apresentava resposta elétrica, poderia ser em virtude da predominância do espectro característico da fase eletroativa  $\beta$ .

Por meio da caracterização espectroscópica também foi possível identificar que as bandas presentes no espectro FTIR da amostra do tubo eram predominantemente da fase piezoelétrica  $\beta$  e, a partir daí, pôde-se considerar o objetivo de incorporá-lo em um sistema hidráulico e testá-lo eletromecanicamente.

Quanto ao segundo objetivo específico, ao caracterizar eletromecanicamente as amostras em que foram identificados espectros característicos de fase  $\beta$ , pôde-se verificar, tanto para a amostra retangular quanto para o tubo, uma resposta elétrica mediante excitação mecânica, ainda que com intensidades muito baixas.

Como terceiro objetivo, o tubo de PVDF foi incorporado a um sistema hidráulico de testes para averiguação da sua aplicabilidade como medidor de vazão de água. Os dados encontrados durante o experimento indicaram que existe uma forte relação entre o sinal gerado do tubo de PVDF e a vazão que induziu esta vibração. Com base nisso, pôde-se correlacionar os sinais de vibração medidos no circuito de testes com o tubo de PVDF com a vazão que induziu estes sinais e, adotando-se técnicas de processamento de sinais para análise da FIV, calcularam-se os desvios-padrão dos dados filtrados, podendo-se assim estimar a vazão medida pelo tubo PVDF. Desse modo, o quarto e o quinto objetivos específicos da pesquisa foram alcançados.

Consistindo em um sexto objetivo, acelerômetros e filme de PVDF foram usados como sensores complementares e de referência para comparação dos seus

sinais de saída com os do tubo de PVDF. Na primeira etapa de avaliação, com a bomba Dancor, usando o amplificador de carga e tempo de aquisição de 60 s, o comportamento da curva do tubo não acompanhou bem a curva dos acelerômetros, apresentando muitas oscilações, subidas e descidas. Isto possivelmente ocorreu pelo fato de que a metodologia para obtenção de um sinal de saída compatível com a técnica FIV ainda estava em desenvolvimento, faltando controlar alguns parâmetros.

Por outro lado, na segunda parte, com a bomba Voges/Darka, o pré-amplificador de tensão e tempo de aquisição de 10 s, o comportamento da curva do tubo ficou mais parecido com o dos acelerômetros. Do mesmo modo, ficou demonstrada uma forte semelhança entre o comportamento das curvas do filme de PVDF com a do tubo de PVDF. Um detalhe importante é que o filme foi processado especificamente para ser um sensor, ao passo que o tubo não, é apenas um PVDF comum, extrusado para compor sistemas de tubulações.

Com a finalidade de avaliar o comportamento mecânico do tubo, em termos da sua deformação, um sétimo objetivo foi proposto: Medir a deformação do tubo usando como sensores Redes de Bragg. Estas medições trouxeram diversas contribuições para a metodologia de medição do sinal do tubo de PVDF, entre as quais a informação quanto à região de maior deformação no trecho do tubo onde foram posicionados os sensores e a informação de que a temperatura não varia significativamente ao longo do tempo.

Completando os objetivos específicos deste trabalho, foi realizada uma estimativa da incerteza de medição associada à medição de vazão e da propagação de incerteza de medição de vazão por técnica FIV usando o tubo de PVDF nos níveis de vibração mais altos. Foi possível concluir que, à medida que há o incremento da vazão, o que significa aumento de vibração, as incertezas associadas a essas vazões começam a apresentar um considerável declínio nos valores, demonstrando uma coerência dada pelas incertezas menores exatamente na faixa onde a leitura do tubo se aproxima mais da leitura do medidor padrão. Porém, também foi observado que nas baixas vazões existe uma instabilidade muito grande, possivelmente por causa do processo de acomodação mecânica inicial do tubo ou simplesmente pelo nível de vazão que, apesar de configurar um escoamento turbulento, mostra que para o tubo, em termos da sua sensibilidade, é insuficiente para que possa responder satisfatoriamente.

Em suma, concluiu-se que é possível medir vazão utilizando a técnica FIV tanto pelo tubo de PVDF como também pelo filme de PVDF e por Rede de Bragg, além dos acelerômetros, o que já era conhecido.

No caso do tubo, no entanto, é possível medir a vazão desde que alguns procedimentos sejam adotados, tais como o revestimento interno para atenuar perda de carga elétrica, a blindagem/aterramento quanto à interferência eletromagnética, a estabilização termomecânica, o posicionamento dos eletrodos e o tempo de aquisição do sinal. Todos estes procedimentos são considerados parâmetros importantes para obtenção de uma resposta elétrica do tubo de PVDF que esteja de acordo com a técnica FIV.

Como sugestões de trabalhos futuros de desdobramento da pesquisa, propõem-se:

- Para estudos adicionais, a metodologia desenvolvida neste trabalho pode ser melhorada, realizando-se os ensaios em uma seção de testes com um tubo de comprimento e diâmetros maiores, fixado com um apoio de engaste que impeça qualquer movimento estrutural, e usando uma bomba e uma montagem experimental que possibilitem vazões maiores (a partir de 60 L/min para o diâmetro de tubo utilizado);
- Como há muitas maneiras de processar dados de FIV para fins de medir vazão, os detalhes nas etapas de pré-processamento devem ser padronizados para melhor propósito de análise;
- A aplicação de técnicas inteligentes, tais como Redes Neurais Artificiais, de diferentes modelos e estrutura podem ser averiguadas para converter a entrada (sinal de vibração) em saída (vazão);
- Esses resultados poderão ser aplicados no desenvolvimento de um protótipo de sensor comercial de PVDF em formato de tubo.

## 6 Referências Bibliográficas

- 1 TEEGARDEN, D.M. **Polymer Chemistry: Introduction to an Indispensable Science**. Arlington, Virginia: National Science Teachers Association, 2004.
- 2 ROUSH, M.L.; WEBB, W.M. **Applied reliability engineering**. Center for Reliability Engineering, University of Maryland, 1999.
- 3 BEYLER, C.L.; HIRSCHLER, M.M. **Chapter 7 - Thermal Decomposition of Polymers**. SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, 3rd Edition, p. 110–131, 2005.
- 4 CALLISTER, William D; RETHWISCH, D.G. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. John Wiley & Sons, 2009.
- 5 GUO, Q. **Polymer morphology: Principles, characterization, and processing**. Wiley, 2016.
- 6 EBNESAJJAD, S. **Fluoroplastics, 2. Melt processible fluoropolymers: the definitive user's guide and data book**. Elsevier, 2015.
- 7 EBNESAJJAD, S. **Fluoroplastics, 1: Non-Melt Processible Fluoroplastics**. Elsevier, 2000.
- 8 AMEDURI, B. **From Vinylidene Fluoride ( VDF ) to the Applications of VDF-containing Copolymers: Recent Developments and Future Trends**. Chemical Reviews, v. 109, p. 6632–6686, 2009.
- 9 DROBNY, J. G. **Fluoroplastics**. Rapra Technology Ltd, 2006.
- 10 WHELAN, T. **Polymer Technology Dictionary**. London: Chapman & Hall, 1994.
- 11 CANTWELL, W. **Compression moulding**. CORE-Materials, 2011. Abiplast. Disponível em <http://core.materials.ac.uk/search/detail.php?id=3653>. Acesso em: 8 maio, 2015.

- 12 STÀBIL PARTNER TECH. **Injeção vs. Extrusão** Disponível em: <http://stabil.ind.br/qual-a-diferenca-de-injecao-e-extrusao>. Acesso em: 8 maio, 2015.
- 13 SOUZA, J.C.. **Moldagem por injeção plástica**, 2015. Disponível em: <https://blogdainjecaooplastica.blogspot.com.br/2015/04/moldagem-por-injecao-plastica.html>. Acesso em: 8 maio 2015
- 14 HARRISON, J.S; OUNAIES, Z. **Piezoelectric Polymers**. NASA Technical Reports Server (NTRS). Hampton, Virginia, EUA, p.1-26, 2001.
- 15 NAKAMURA, K.O.H.; SAWAI, D. **Effect of Annealing on the Structure and Properties of Poly(vinylidene fluoride)  $\beta$ -Form Films**. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, v. 41, n. B, p. 1701–1712, 2003.
- 16 LOVINGER, A.J. **Poly(Vinylidene Fluoride)**. In: **Developments in Crystalline Polymers - 1**. London and New Jersey: Applied Science Publishers, 1982, p. 195–273.
- 17 KAWAI, H. **The Piezoelectricity of Poly(vinylidene Fluoride)**. Japanese Journal of Applied Physics, 8(7) , 975–976, 1969.
- 18 UEBERSCHLAG, P. **PVDF piezoelectric polymer**. Sensor Review, v. 21, n. 2, p. 118–126, 2001.
- 19 MARUTAKE, M. **The days when piezoelectric PVDF was discovered**. Ferroelectrics, v. 171, n. 1, p. 5–6, 1995.
- 20 HEAVISIDE, O. **Electrical papers**. AMS Chelsea Publishing, 2008.
- 21 EGUCHI, M. **XX. On the permanent electret** Philosophical Magazine Series 6, v. 49, n. 289, p. 178–192, 1925.
- 22 FUKADA, E. **History and recent progress in piezoelectric polymers**. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, v. 47, n. 6, p. 1277–1290, 2000.
- 23 FURUKAWA, T. **Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers**. Phase Transitions, v. 18, n. 3–4, p. 143–211, 1989.
- 24 JOHNSON, G.E., LOVINGER, A.J. **The ferroelectric nature of a phase transition in a copolymer of vinylidene fluoride and tetrafluoroethylene**. In: Conference on Electrical Insulation &

- Dielectric Phenomena - Annual Report 1984. IEEE, p. 405–410,1984.
- 25 ESTERLY, D. **Manufacturing of Poly (vinylidene fluoride) and Evaluation of its Mechanical Properties.** p. 1–66, 2002.
- 26 OMAR, A. **Processing, morphology and product parameters of PVDF filaments for biomedical applications.** AUTEX, 2008.
- 27 ZHANG, Q.M., BHARTI, V. **Poly(Vinylidene Fluoride) (PVDF) and its Copolymers.** In: Encyclopedia of Smart Materials. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2002,
- 28 Xu, J. **Microphone based on Polyvinylidene Fluoride (PVDF) micro-pillars and patterned electrodes.** Doctoral Dissertation, School of The Ohio State University, p.162, 2010.
- 29 XU, J; DAPINO, M.J. **Microphone based on Polyvinylidene Fluoride (PVDF) micro-pillars and patterned electrodes.** Sensors and Actuators, A: Physical, v. 153, n. 1, p. 24–32, 2009.
- 30 LI, Q; WANG, Q. **Ferroelectric Polymers and Their Energy-Related Applications.** Macromolecular Chemistry and Physics, v. 217, n. 11, p. 1228–1244, 2016.
- 31 ABDALLA, S.; OBAID, A. **Preparation and characterization of poly(vinylidene fluoride): A high dielectric performance nano-composite for electrical storage.** Results in Physics, v. 6, p. 617–626, 2016.
- 32 SAMBANDAN, R.M; PRAKASH, K; ASWATHI, R.N; PRASAD, M.V.N; SANJIV. **Vibration spectrum analyzer using stretched membranes of polymer piezoelectrics for sensor networks.** Measurement Science and Technology, v. 24, n. 5, p. 55108, 2013.
- 33 DARGAVILLE,T.R.T;CELINA,M.C. **Characterization, performance and optimization of PVDF as a piezoelectric film for advanced space mirror concepts.** Optimization, November, 2005.
- 34 SALAMONE, J.C. **Concise polymeric materials encyclopedia.** CRC Press, 1999.
- 35 KUTZ, M. **Applied Plastics Engineering Handbook: Processing, Materials, and Applications** (2nd Edition), Willam Andrew, ELSEVIER, 2017.

- 36 SCHWARTZ, M.; WILEY, J. **Encyclopedia of Smart Materials**. Polymer International, v.1 and v.2,n.3, p.1083, 2002.
- 37 CASTAGNET, S.; GIRAULT, S. **Cavitation in strained polyvinylidene fluoride: Mechanical and X-ray experimental studies**. Polymer, v. 41, n. 20, p. 7523–7530, 2000.
- 38 KOCHERVINSKII, I.A; MALYSHKINA, D. V. **Investigation of the Mobility in Poly(vinylidene fluoride) Ferroelectric Films with Different Structures**. ISSN Physics of the Solid State, v. 52, n. 9, p. 1841–1848, 2010.
- 39 MOHAJIR, B.-E. EL; HEYMANS, N. **Changes in structural and mechanical behaviour of PVDF with processing or thermal treatment.: 2. Evolution of mechanical behaviour**. Polymer, v. 42, n. 16, p. 7017–7023, 2001.
- 40 FRADEN, J. **Handbook of Modern Sensors: Physic, Design and Applications**.Fourth edition, Springer, 2010.
- 41 HARTONO,R.A; SATIRA,S; M; DJAMAL, M. **Effect of Mechanical Treatment Temperature and Layer Thickness on Piezoelctic Properties PVDF Film**. Proceedings of APS, v. 3, March, p. 71–76, 2012.
- 42 ZHENG, J; HE, A; LI, J; HAN,C.C. **Polymorphism control of poly(vinylidene fluoride) through electrospinning**. Macromolecular Rapid Communications, v. 28, n. 22, p. 2159–2162, 2007.
- 43 NALWA, H.S. **Ferroelectric Polymers: Chemistry: Physics, and Applications**. M. Dekker, Inc, 1995.
- 44 ROSEN, C.Z.; HIREMATH, B. V; NEWNHAM, R.E. **Piezoelectricity**. American Institute of Physics, 1992.
- 45 CAIS, R.E.; KOMETANI, J.M. **New isomers of poly(vinyl fluoride) with controlled regiosequence microstructure**. Polymer, v. 29, n. 1, p. 168–172, 1988.
- 46 URUSOVSKAYA, A.A; CHERNYSHEVA, M.A. **Kink-band Formation**. Crystal Research and Technology, v. 17, n. 7, p. 1–3, 1982.

- 47 ROBERTSON, R.E. **Formation of kink bands in oriented polymers.** Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics, v. 7, n. 8, p. 1315–1328, 1969.
- 48 TAKAHASHI, Y.; TADOKORO, H. **Formation Mechanism of Kink Bands in Modification II of Poly(vinylidene fluoride). Evidence for Flip-Flop Motion between TGTG<sup>-</sup> and TG<sup>-</sup>TG Conformations.** Macromolecules, v. 13, n. 5, p. 1316–1317, 1980.
- 49 TAKAHASHI, Y.; TADOKORO, H. **Kink Bands in Form I of Poly(vinylidene fluoride).** Macromolecules, v. 13, n. 5, p. 1318–1320, 1980.
- 50 LOVINGER, J.; DAVIS, D.D. **The role of molecular defects on the structure and phase transitions of poly ( vinylidene fluoride ).** Polymer, v. 28, p. 617–626, 1987.
- 51 MARTINS, P; LOPES, A.C. **Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications.** Progress in Polymer Science, v. 39, n. 4, p. 683–706, 2014.
- 52 PEI, Y; ZENG, X.C. **Elastic properties of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) crystals: A density functional theory study.** Journal of Applied Physics, v. 109, n. 9, 2011.
- 53 LI, M.; WONDERGEM, H.J. **Revisiting the  $\delta$ -phase of poly(vinylidene fluoride) for solution-processed ferroelectric thin films.** Nature Materials, v. 12, n. 5, p. 433–438, 2013.
- 54 LI, L.; ZHANG, M. **Studies on the transformation process of PVDF from  $\alpha$  to  $\beta$  phase by stretching.** RSC Adv., v. 4, n. 8, p. 3938–3943, 2014.
- 55 COZZA, E.S; MONTICELLI, O. **On the electrospinning of PVDF: Influence of the experimental conditions on the nanofiber properties.** Polymer International, v. 62, n. 1, p. 41–48, 2013.
- 56 POULSEN, M.; DUCHARME, S. **Why Ferroelectric Polyvinylidene Fluoride is Special.** IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, v. 17, n. 4, p. 1028–1035, 2010.

- 57 SHAHINPOOR, M.; SCHNEIDER, HANS-JÖRG. **Intelligent materials**. *Materials Today*, v.10, n. 6, p. 532, 2008.
- 58 SMITH, D.W.; IACONO, S.T. **Handbook of fluoropolymer science and technology**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2014.
- 59 GREGORIO, R.J.; CESTARI, M. **Effect of Crystallization Temperature on the Crystalline Phase Content and Morphology of Poly ( vinylidene Fluoride )**. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. Vol. 32, p. 859–870, 1994.
- 60 GREGORIO, R.; UENO, E.M. **Effect of crystalline phase, orientation and temperature on the dielectric properties of poly (vinylidene fluoride) (PVDF)**. *Journal of Materials Science*, v. 4, n. 18, p. 4489–4500, 1999.
- 61 SAJKIEWICZ, P.; WASIAK, A. **Phase transitions during stretching of poly(vinylidene fluoride)**. *European Polymer Journal*, v. 35, n. 3, p. 423–429, 1999.
- 62 ZHU, G.D; ZENG, Z.G. **Piezoelectricity in  $\beta$ -phase PVDF crystals: A molecular simulation study**. *Computational Materials Science*, v. 44, n. 2, p. 224–229, 2008.
- 63 SATAPATHY, S; PAWAR, S. **Effect of annealing on phase transition in poly ( vinylidene fluoride ) films prepared using polar solvent**. v. 34, n. 4, p. 727–733, 2011.
- 64 RAJU, G. **Dielectrics in Electric Fields**. *Power Engineering*, p. 578 2003.
- 65 SENCADAS, V; LANCEROS-MÉNDEZ, S. **Characterization of poled and non-poled  $\beta$ -PVDF films using thermal analysis techniques**. *Thermochimica Acta*, v. 424, n. 1–2, p. 201–207, 2004.
- 66 COSTA, L.M.M.; BRETAS, R.E.S. **Caracterização de filmes de PVDF- $\beta$  obtidos por diferentes técnicas**. *Polímeros*, v. 19, n. 3, p. 183–189, 2009.
- 67 GREGORIO, R. **Determination of the  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) films prepared at different conditions**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 100, n. 4, p. 3272–3279, 2006.

- 68 SENCADAS, V.; GREGORIO, R.  **$\alpha$  to  $\beta$  Phase Transformation and Microstructural Changes of PVDF Films Induced by Uniaxial Stretch.** Journal of Macromolecular Science, Part B, v. 48, n. 3, p. 514–525, 2009.
- 69 CHINAGLIA, D.L; GREGORIO, R. **Influence of the solvent evaporation rate on the crystalline phases of solution-cast poly(vinylidene fluoride) films.** Journal of Applied Polymer Science, v. 116, n. 2, 2009.
- 70 VIJAYAKUMAR, R.P; KHAKHAR, D. V. **Studies on  $\alpha$  to  $\beta$  phase transformations in mechanically deformed PVDF films.** Journal of Applied Polymer Science, v. 117, n. 6, 2010.
- 71 SALIMI, A; YOUSEFI, A.A. **FTIR studies of  $\beta$ -phase crystal formation in stretched PVDF films.** Polymer Testing, v. 22, n. 6, p. 699–704, 2003.
- 72 WANG, J.L; MENG, X.J. **New Properties and Applications of Polyvinylidene-Based Ferroelectric Polymer.** Ferroelectric Materials - Synthesis and Characterization. InTech, 2015,
- 73 HOPFINGER, A.J. **Conformational properties of macromolecules.** Academic Press, INC. New York, p. 339, 1973.
- 74 MOHAMMADI, B; YOUSEFI, A.A. **Effect of tensile strain rate and elongation on crystalline structure and piezoelectric properties of PVDF thin films.** Polymer Testing, v. 26, n. 1, p. 42–50, 2007.
- 75 LOVINGER, A.J; KEITH, H.D. **Chain Tilt in  $\alpha$ -Poly(vinylidene fluoride).** Macromolecules, v. 29, n. 26, p. 8541–8542, 1996.
- 76 SHARMA, M; MADRAS, G; BOSE, S. **Process induced electroactive  $\beta$ -polymorph in PVDF: effect on dielectric and ferroelectric properties.** Physical chemistry chemical physics: PCCP, v. 16, n. 28, P. 14792–9, 2014.
- 77 LI, H.; TAN, K. **Thermal characterization of a series of poly(vinylidene fluoride–chlorotrifluoroethylene–trifluoroethylene) terpolymer films.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 105, n. 1, p. 357–364, 2011.
- 78 FUKADA, E. **Ferroelectric Polymers.** CRC Press, v. 18, n.3-4, p.135, 1989.

- 79 SENCADAS, V; MOREIRA, M.V.  **$\alpha$ - to  $\beta$  Transformation on PVDF Films Obtained by Uniaxial Stretch**. Materials Science Forum, v. 514–516, p. 872–876, 2006.
- 80 CASTAGNET, S; GACOUGNOLLE, J.L. **Correlation between macroscopical viscoelastic behaviour and micromechanisms in strained  $\alpha$  polyvinylidene fluoride (PVDF)**. Materials Science and Engineering A, v. 276, n. 1–2, p. 152–159, 2000.
- 81 ZINGONI, A. **Insights and innovations in structural engineering, mechanics and computation**. London-UK: Taylor & Francis group, 2016.
- 82 DASARI, A; NJUGUNA, J. **Functional and physical properties of polymer nanocomposites**. Jonh Wiley&Sons, Ltd, 2016.
- 83 BHARDWAJ, N.; KUNDU, S.C. **Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique**. Biotechnology Advances, v. 28, n. 3, p. 325–347, 2010.
- 84 WANG, Y.R.; ZHENG, J.M. **A flexible piezoelectric force sensor based on PVDF fabrics**. Smart Materials and Structures, v. 20, n. 4, p. 45009, 2011.
- 85 GREGORIO JR, R; CAPITÃO, R. **Morphology and phase transition of high melt temperature crystallized poly ( vinylidene fluoride )**. Journal of Materials Science, v. 5, n. November 2015, p. 299–306, 2000.
- 86 CRIST, B; SCHULTZ, J.M. **Progress in Polymer Science Polymer spherulites: A critical review**. Progress in Polymer Science, v. 56, p. 1–63, 2016.
- 87 GASMI, A; GOUASMIA, M; ETIENNE, S. **Mechanical Relaxations and Transitions in Poly ( Vinylidene Fluoride ) PVDF**. Solid State Phenomena, v. 115, p. 151–156, 2006.
- 88 TAO, M. MI; LIU, F. **Effect of solvent power on PVDF membrane polymorphism during phase inversion**. Desalination, v. 316, November, p. 137–145, 2013.
- 89 GREGORIO, R; BORGES, D.S. **Effect of crystallization rate on the formation of the polymorphs of solution cast**

- poly(vinylidene fluoride)**. *Polymer*, v. 49, n. 18, p. 4009–4016, 2008.
- 90 BOCCACCIO, T; BOTTINO, A. **Characterization of PVDF membranes by vibrational spectroscopy**. *Journal of Membrane Science*, v. 210, n. 2, p. 315–329, 2002.
- 91 SILVA, M.P.; SENCADAS, V.  **$\alpha$  and  $\gamma$ -PVDF: Crystallization kinetics, microstructural variations and thermal behaviour**. *Materials Chemistry and Physics*, v. 122, n. 1, p. 87–92, 2010.
- 92 INTERNATIONAL, A; LAMPMAN, S. **Characterization and Failure Analysis of Plastics**. ASM International, 2003.
- 93 AHMAD, Z. **Polymer Dielectric Materials**. In: *Dielectric Material*. InTech, p. 3–26, 2012.
- 94 AKDOGAN, E.K; ARNOLD, S. **Piezoelectricity - Evolution and Future of a Technology**. Springer, v.114, p.571, 2008.
- 95 DONALD J, L. **Engineering Analysis of Smart Material Systems**. *Mechanical Engineering*, John Wiley & Sons, p.574, 2007.
- 96 KATSOURAS, I; ASADI, K. **The negative piezoelectric effect of the ferroelectric polymer poly(vinylidene fluoride)**. *Nature Materials*, v. 15, n. 1, p. 78–84, 2015.
- 97 SODANO, H.A; INMAN, D.J. **A Review of Power Harvesting from Vibration Using Piezoelectric Materials**. *The Shock and Vibration Digest*, v. 36, n. 3, p. 197–205, 2004.
- 98 MARK, H. **Encyclopedia of polymer science and technology**. New Jersey: Wiley-Interscience Publication, 2007.
- 99 GU, H.; ZHAO, Y. **A wireless smart PVDF sensor for structural health monitoring**. *Structural Control and Health Monitoring*, v. 12, n. 3–4, p. 329–343, 2005.
- 100 SEMINARA, L; PINNA, L. **A Tactile Sensing System Based on Arrays of Piezoelectric Polymer Transducers**. *Smart Actuation and Sensing Systems – Recent Advances and Future Challenges*, p. 611–638, 2012.
- 101 Measurement Specialties, In. **Piezo Film Sensors Technical Manual**. Measurement, April , p. 57, 1999.

- 102 KIM, T.H. **Characterization and applications of piezoelectric polymers**. Technical Report, University of California, Berkeley, p.29, 2015.
- 103 WANG, Y; REN, K. **Direct piezoelectric response of piezopolymer polyvinylidene fluoride under high mechanical strain and stress**. Applied Physics Letters, v. 91, n. 22, p. 1–4, 2007.
- 104 BAUER, S; BAUER, F. **Piezoelectric Polymers and Their Applications**. In: **Piezoelectric Polymers and Their Applications**. Berlin, Heidelberg: Springer Series in Materials Science, 2008, p. 157–177.
- 105 RAMADAN, K.S; SAMEOTO, D. **A review of piezoelectric polymers as functional materials for electromechanical transducers**. Smart Materials and Structures, v. 23, n. 3, p. 33001, 2014.
- 106 GUSAROV, B. **PVDF piezoelectric polymers: characterization and application to thermal energy harvesting**. Thèse Docteur de L'Université Grenoble Alpes, Saint-Martin-d'Hères, França, 2015.
- 107 STRUKOV, B.A; LEVANYUK, A.P. **Ferroelectric Phenomena in Crystals: Physical Foundations**. Springer-Verlag, Berlim,p.308, 1998.
- 108 MESQUITA, A. **Síntese e caracterização estrutural e dielétrica de compósitos ferroelétricos  $Pb_{1-x}R_xZr_{0,40}Ti_{0,60}O_3$  (R= La, Ba)**.Tese de doutorado, Universidade de São Carlos-SP, 2011.
- 109 BLINC, R. **Advanced Ferroelectricity**. Oxford University Press, 2012.
- 110 RIANDE, E; DÍAZ-CALLEJA, R. **Electrical properties of polymers**. Marcel Dekker, 2004.
- 111 Kao, K.-C. **Dielectric phenomena in solids: with emphasis on physical concepts of electronic processes**. Academic Press,p. 41-112, 2004.
- 112 BEEBY, S; ENSELL, G; KRAFT,M; WHITE, N. **MEMS Mechanical Sensors**. Artech House, v. 53, n.9, p. 1689-1699, 2013.

- 113 RAMOS, M.M.D., CORREIA, H.M.G. **Atomistic modelling of processes involved in poling of PVDF**. In: Computational Materials Science. Elsevier, v.33.2005, p. 230–236.
- 114 APC INTERNATIONAL, L. **Piezoelectric ceramics : principles and applications**. APC International, 2011.
- 115 Cassu, S.N; Felisberti, M.I. **Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas**. Quimica Nova, 28(2) , 255–263,2005.
- 116 MatWeb. Tensile Property Testing of Plastics Typical Tensile Strength , Elongation , and Tensile Modulus of Polymers. 1–2, 2015. Disponível em:  
<http://www.matweb.com/reference/tensilestrength.aspx>. Acesso em: set, 2017.
- 117 FINDLEY, W.N.N; LAI, J.S.S. **Creep and relaxation of nonlinear viscoelastic materials: with an introduction to linear viscoelasticity**. Dover Publications, INC, New York, p.371, 1989.
- 118 ALGER, M. **Polymer Science Dictionary**. Towcester, Northands: Springer Science+Business Media Dordrecht, 2017.
- 119 GUNNEY, H.Y. **Elastic properties and mechanical relaxation behaviors of PVDF (poly (vinylidene fluoride) at temperatures between -20 and 100°C and at 2 MHz ultrasonic frequency**. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, v. 43, n. 20, p. 2862–2873, 2005.
- 120 SAJKIEWICZ, P. **Crystallization behaviour of poly ( vinylidene fluoride )**. European Polymer Journal, v. 35, p. 1581–1590, 1999.
- 121 HOUGHAM, G. **Fluoropolymers. 2, Properties**. Kluwer Academic, New York, p.408, 2002.
- 122 LUCAS,E; ELIZABETE F; SOARES, BLUMA G; MONTEIRO, E.E.C. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. E-papers serviços editoriais Ltda, Rio de Janeiro, p.366, 2001.
- 123 SENCADAS, V; LANCEROS-MÉNDEZ, S. **Relaxation dynamics of poly(vinylidene fluoride) studied by dynamical mechanical**

- measurements and dielectric spectroscopy.** European Physical Journal E, v. 35, n. 5, 2012.
- 124 BRYDSON, J.A. **Plastics Materials.** Oxford-Reino Unido: Butterworth-Heinemann Ltd, p.696,1995.
- 125 PIELICHOWSKI, K.; NJUGUNA, J. **Thermal Degradation of Polymeric Materials.** Additives for Polymers. Rapra Technology, v 1994, n. 3,p. 320, 2005.
- 126 ASTM E 176 “Standard Terminology of Fire Standards”. West Conshohocken, PA. 2.: Annual Book of ASTM Standards, .
- 127 BOTELHO, G.; LANCEROS-MENDEZ, S. **Relationship between processing conditions, defects and thermal degradation of poly(vinylidene fluoride) in the  $\beta$ -phase.** Journal of Non-Crystalline Solids, v. 354, n. 1, p. 72–78, 2008.
- 128 MALIK, P; CASTRO, M. **Thermal degradation during melt processing of poly(ethylene oxide), poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) and their blends in the presence of additives, for conducting applications.** Polymer Degradation and Stability, v. 91, n. 4, p. 634–640, 2006.
- 129 O’SHEA, M.L.; MORTERRA, C. **Spectroscopic studies of carbons. XVII. Pyrolysis of polyvinylidene fluoride.** Materials Chemistry and Physics, v. 26, n. 2, p. 193–209, 1990.
- 130 JAIN, A; PRASHANTH, K.J. **Typical Properties and Specific Applications of Piezoelectric Polymer.** International Journal of Materials Science and Engineering, v. 3, n. 4, p. 327–345, 2016.
- 131 JOHN WILEY & SONS. **Ullmann’s polymers and plastics : products and processes.** p. 1588-1611, 2016.
- 132 SCHEINBEIM, J.I. **Polymer Data Handbook.** Oxford University Press, Inc. USA, 1999.
- 133 RAO, S.S; SUNAR, M. **Piezoelectricity and Its Use in Disturbance Sensing and Control of Flexible Structures: A Survey.** Applied Mechanics Reviews, v. 47, n. 4, p. 113, 1994.
- 134 VINOGRADOV, A; HOLLOWAY, F. **Dynamic mechanical testing of the creep and relaxation properties of polyvinylidene fluoride.** Polymer Testing, v. 19, n. 2, p. 131–142, 2000.

- 135 PATIL, V; JAIN, A. **Design of Stretching Unit for Continuous  $\beta$ -Phase PVDF Film and Analysis of Piezoelectric Film Sensor for Transducer Applications.** International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT), v. 2, n. 12, p. 3008–3011, 2013.
- 136 GUIGON, R; CHAILLOUT, JAGER, J. **Harvesting raindrop energy: experimental study.** Smart Materials and Structures, v. 17, n. 1, p. 15039, 2008.
- 137 FEENSTRA, J; GRANSTROM, J. **Energy harvesting through a backpack employing a mechanically amplified piezoelectric stack.** Mechanical Systems and Signal Processing, v. 22, n. 3, p. 721–734, 2008.
- 138 LI, W.G.; SIYUAN HE. **Improving Power Density of a Cantilever Piezoelectric Power Harvester Through a Curved L-Shaped Proof Mass.** IEEE Transactions on Industrial Electronics, v. 57, n. 3, p. 868–876, 2010.
- 139 SHEN, Y.; XI, N. **A novel PVDF microforce/force rate sensor for practical applications in micromanipulation.** Sensor Review, v. 24, n. 3, p. 274–283, 2004.
- 140 CHOI, S.; JIANG, Z. **A novel wearable sensor device with conductive fabric and PVDF film for monitoring cardiorespiratory signals.** Sensors and Actuators, A: Physical, v. 128, n. 2, p. 317–326, 2006.
- 141 SHIRINOV, A. V; SCHOMBURG, W.K. **Pressure sensor from a PVDF film.** Sensors and Actuators, A: Physical, v. 142, n. 1, p. 48–55, 2008.
- 142 QASAIMEH, M.A; SOKHANVAR, S. **PVDF-based microfabricated tactile sensor for minimally invasive surgery.** Journal of Microelectromechanical Systems, v. 18, n. 1, p. 195–207, 2009.
- 143 CAI, J.; FU, X. **Design of PVDF stress sensor and its application in the stress test of foam plastic.** Proceedings of 2012 International Conference on Measurement, Information and Control, MIC 2012, v. 2, p. 821–824, 2012.

- 144 LANG, S.B; MUENSIT, S. **A Review of some lesser-known applications of piezoelectric and pyroelectric polymers.** Applied Physics, v. 85, p. 125–134, 2006.
- 145 SIROHI, J; CHOPRA, I. **Fundamental Understanding of Piezoelectric Strain Sensors.** Journal of Intelligent Materials Systems and Structures, v. 11, n. 4, p. 246–257, 2000.
- 146 LI, M; KATSOURAS, I. **Controlling the microstructure of poly(vinylidene-fluoride) (PVDF) thin films for microelectronics.** Journal of Materials Chemistry C, v. 1, n. 46, p. 7695, 2013.
- 147 CRAWLEY, E.F. **Intelligent structures for aerospace - A technology overview and assessment.** AIAA Journal, v. 32, n. August, p. 1689–1699, 1994.
- 148 BORMASHENKO, Y; POGREB, R. **Vibrational spectrum of PVDF and its interpretation.** Polymer Testing, v. 23, n. 7, p. 791–796, 2004.
- 149 NALLASAMY, P; MOHAN, S. **Vibrational spectroscopic characterization of form II poly(vinylidene fluoride).** Indian Journal of Pure & Applied Physics (IJPAP), v. 43, November, p. 821–827, 2005.
- 150 CAI, X; LEI, T. **A critical analysis of the  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR.** RSC Adv., v. 7, n. 25, p. 15382–15389, 2017.
- 151 OSTAŠEVIČIUS, V.; MILAŠAUSKAITE. **Experimental characterization of material structure of piezoelectric PVDF polymer.** Mechanika, v. 86, n. 6, p. 78–82, 2010.
- 152 PENG, Y; WU, P. **A two dimensional infrared correlation spectroscopic study on the structure changes of PVDF during the melting process.** Polymer, v. 45, n. 15, p. 5295–5299, 2004.
- 153 GOMES, J; SERRADO NUNES, J. **Influence of the  $\beta$ -phase content and degree of crystallinity on the piezo- and ferroelectric properties of poly(vinylidene fluoride).** Smart Materials and Structures, v. 19, n. 6, p. 65010, 2010.

- 154 LANCEROS-MÉNDEZ, S; MANO, J.F. **FTIR and DSC Studies of Mechanically Deformed B-PVDF Films.** Journal of Macromolecular Science, Part B, v. 40, n. 3, p. 517–527, 2001.
- 155 MARTINS, P; LOPES, A.C; LANCEROS-MENDEZ, S. **Progress in Polymer Science Electroactive phases of poly ( vinylidene fluoride ): Determination , processing and applications.** Progress in Polymer Science, v. 39, n. 4, p. 683–706, 2014.
- 156 FADAEI, A.; SALIMI, A. **Structural elucidation of morphology and performance of the PVDF/PEG membrane.** Journal of Polymer Research, v. 21, n. 9, 2014.
- 157 PENG, Y; SUN, B. **Two-dimensional correlation infrared spectroscopic study on the crystallization and gelation of poly(vinylidene fluoride) in cyclohexanone.** Applied Spectroscopy, v. 62, n. 3, p. 295–301, 2008.
- 158 OLIVEIRA, L.M.; ARAÚJO, E.S. **Gamma irradiation effects on poly(hydroxybutyrate).** Polymer Degradation and Stability, v. 91, n. 9, p. 2157–2162, 2006.
- 159 GHOSH, S.K.; ALAM, M.M. **The in situ formation of platinum nanoparticles and their catalytic role in electroactive phase formation in poly(vinylidene fluoride): a simple preparation of multifunctional poly(vinylidene fluoride) films doped with platinum nanoparticles.** RSC Adv., v. 4, n. 79, p. 41886–41894, 2014.
- 160 KARAN, S.K.; MANDAL, D. **Self-powered flexible Fe-doped RGO/PVDF nanocomposite: an excellent material for a piezoelectric energy harvester.** Nanoscale, v. 7, n. 24, p. 10655–10666, 2015.
- 161 ADHIKARY, P.; GARAIN, S. **The co-operative performance of a hydrated salt assisted sponge like P(VDF-HFP) piezoelectric generator: an effective piezoelectric based energy harvester.** Phys. Chem. Chem. Phys., v. 17, n. 11, p. 7275–7281, 2015.
- 162 THAKUR, P.; KOOL, A. **Enhancement of  $\beta$  phase crystallization and dielectric behavior of kaolinite/halloysite modified**

- poly(vinylidene fluoride) thin films.** Applied Clay Science, v. 99, p. 149–159, 2014.
- 163 Silva, A.B. Da; Wisniewski, C. **Effect of drawing on the dielectric properties and polarization of pressed solution cast/ $\beta$ -PVDF films.** Journal of Materials Science, v. 45, n. 15, p. 4206–4215, 2010.
- 164 KANEKO, S; MUREITHI, N. W; NAKAMURA,T; INADA, F; KATO, M. **Flow-induced vibrations : classifications and lessons from practical experiences.** Elsevier, p.1-27, 2008.
- 165 PETTIGREW, M.J.; TAYLOR, C.E. **Flow-induced vibration: recent findings and open questions.** Nuclear Engineering and Design, v. 185, p. 249–276, 1998.
- 166 SURADKAR, A.E; SURYAWANSHI, S.R. **Numerical Analysis of Fluid Flow Induced Vibration of Pipes – A Review.** International Journal of Modern Trends in Engineering and Research, n. 2349, p. 28–30, 2016.
- 167 GAMA, A.L; FERREIRA, L.R.S. **Experimental Study on the Measurement of Two-Phase Flow Rate Using Pipe Vibration.** 20th International Congress of Mechanical Engineering - COBEM2009, 2009.
- 168 LIU YANG. **Flow induced vibration and noise control with flow.** Doctoral Dissertation. The Hong Kong Polytechnic University, november, 2010.
- 169 GAMA, A.L; MERINI, R.A. **Method for Measurement of Two-phase flow rate.** 2o Congresso Internacional de Metrologia Mecânica (II CIMMEC), p. 2–3, 2011.
- 170 GENG, Y.; REN, F. **An auxiliary measuring technology of wet gas flow based on the vibration signals of the pipe.** Flow Measurement and Instrumentation, v. 27, p. 113–119, 2012.
- 171 EVANS, R.P. **Mass Flow Measurement Through Flow-Induced Pipe Vibration.** Doctoral Dissertation, Idaho State University, 2004.
- 172 EVANS, R.P; BLOTTER, J.D. **Flow Rate Measurements Using Flow-Induced Pipe Vibration.** Journal of Fluids Engineering, v. 126, n. 2, p. 280–285, 2004.

- 173 PITTARD, M.T; EVANS, R.P. **Experimental and numerical investigation of turbulent flow induced pipe vibration in fully developed flow**. Review of Scientific Instruments, v. 75, n. 7, p. 2393–2401, 2004.
- 174 Bechtel BWXT Idaho, LLC, Idaho Falls, ID (US). Evans, R.P; Wilkins, S.C; Goodrich, L.D; Blotter, J.D. **Method and apparatus for measuring the mass flow rate of a fluid**. US 6,412,352 B1, Jul, 2, 2002.
- 175 MEDEIROS, K.A.R. **Análise metrológica da aplicação de acelerômetros piezoelétricos à medição de vazão na indústria petrolífera**. Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, RJ, 2014.
- 176 DATTA, S; SARKAR, S. **Review on Pipe Line Hazard Detection Using Vibration**. International Journal of Mechanical and Production Engineering, v. 3, n. 1, p. 14–16, 2015.
- 177 ROCHA, J.G; MINAS, G; SENCADAS,V; LANCEROS-MENDEZ, S.**Liquid flow sensor based on PVDF in its beta phase**. IEEE International Symposium on Industrial Electronics, p. 2752–2757, 2007.
- 178 GEORGE, J.E. **Piezoelectric Sensing Capabilities of Polyvinylidene Fluoride : Application to a Fluid Flow through a Compliant Tube**. Aerospace Engineering Texas A & M University., p. 1–6, 2007.
- 179 INCROPERA, F.P. **Fundamentos de Transferencia de Calor e de Massa**. 6ª edição, LTC, p.1-657, Rio de Janeiro, 2008.
- 180 LESLIE, D; VARDY, A. **Practical Guidelines for fluid-structure interaction in pipelines: A review**. 10th international meeting of the work group on the behavior of hydraulic machinery under steady oscillatory conditions, p. 1–8, 2001.
- 181 KIM, Y.; KIM, Y. **A three accelerometer method for the measurement of flow rate in pipe**. Acoustical Society of America, v. 100, n. 2, p. 8–10, 1996.

- 182 MISRA, A.K.; PAÏDOUSSIS, M.P. **On the dynamics of curved pipes transporting fluid. Part I: Inextensible theory.** Journal of Fluids and Structures, v. 2, n. 3, p. 221–244, 1988.
- 183 RIPPER, G.P. **Padronização Primária em Metrologia de Vibrações.** Tese de Doutorado, Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 2005
- 184 MIAU, J.J; HU, C.C. **Response of a vortex flowmeter to impulsive vibrations.** Flow Measurement and Instrumentation, v. 11, n. 1, p. 41–49, 2000.
- 185 LIANG, S; KANG, Y. **Highly hydrophilic polyvinylidene fluoride (PVDF) ultrafiltration membranes via postfabrication grafting of surface-tailored silica nanoparticles.** ACS Applied Materials and Interfaces, v. 5, n. 14, p. 6694–6703, 2013.
- 186 SUN, C. **Poly ( vinylidene fluoride ) membranes : Preparation , modification , characterization and applications.** Doctoral Dissertation, Waterloo, Ontario, Canada, 2009.
- 187 SAITO, Y; KATAOKA, H; QUARTARONE, E. **Carrier Migration Mechanism of Physically Cross-Linked Polymer Gel Electrolytes Based on PVDF Membranes.** The Journal of Physical Chemistry B, 106 (29), pp 7200–7204,2002.
- 188 LI, T.; YU, P. **Preparation and properties of hydrophobic poly(vinylidene fluoride)-SiO<sub>2</sub> mixed matrix membranes for dissolved oxygen removal from water.** Journal of Applied Polymer Science, v. 131, n. 13, 2014.
- 189 WOOD, J. **Power generation: Continuous electrodeionisation for power plants.** Filtration & Separation, v. 45, n. 5, p. 17–19, 2008.
- 190 BASILE, A. **Handbook of membrane reactors.** Woodhead Publishing Series in Energy, Philadelphia,USA, n.56, p.968, 2013.
- 191 COLLENTRO, W. V. **Pharmaceutical Water: System Design, Operation, and Validation.** Second Edition. Informa Healthcare, p.478, 2010.

- 192 SINGH, R. **Production of high-purity water by membrane processes.** *Desalination and Water Treatment*, v. 3, n. 1–3, p. 99–110, 2009.
- 193 Marion, A.; Rigaud, J.  **$\gamma$ -Flex: A New Material for High Temperature Flexible Pipes.** *Proceedings of Offshore Technology Conference (OTC)*, n. 14327–MS, 2002.
- 194 BAI, Q; BAI, Y; Ruan, W. **Flexible pipes:Advances in Pipes and Pipelines.** Scrivener Publishing, Waley,p. 640, 2017.
- 195 The 4th MERL International conference. **Oilfield engineering with polymers. Conference Proceedings.** Institute of Electrical Engineers, London, UK, Rapra Technology, p. 324, 2003.
- 196 JACOBSON, P.A; ROSA, L.G. **Water absorption and dielectric changes in crystalline poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer films.** *Applied Physics Letters*, v. 84, n. 1, p. 88–90, 2004.
- 197 SANTOS, M. S. DOS. **Avaliação do PVDF como material para aplicação na indústria do petróleo.** Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE), Rio de Janeiro-RJ, 2008
- 198 HIDEATSU, M; MAEDA, H. **Water in keratin.Piezoelectric, dielectric, and elastic experiments.** *Journal of Biophysics*, v. 56, n. November, p. 861–868, 1989.
- 199 NEWMAN, B.A; KIM, K.G. **Effect of water content on the piezoelectric properties of nylon 11 and nylon 7.** Technical Report, Office of Naval Research, Rutgers University, n.17, p.22, 1991.
- 200 FUKADA, E. **Effect of Water on Piezoelectricity, Dielectric, and Elastic Properties of Bone.** *Biopolymers*, v. 21, p. 2055–2068, 1982.
- 201 MAEDA, H.; TSUDA, K. **The dependence on temperature and hydration of piezoelectric, dielectric and elastic constants of bone.** *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 15, n. 12, p. 2333–2336, 1976.

- 202 NETTO, T.G.; ZIMMERMAN, R.L. **Effect of Water on Piezoelectricity in Bone and Collagen.** Biophysical Journal, v. 15, n. 4, p. 573–576, 1975.
- 203 FUKADA, E.; YASUDA, I. **Piezoelectric Effects in Collagen.** Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers, v. 3, n. 8, p. 502B, 1964.
- 204 CASTELA, A.S.; SIMOES, A.M. **An impedance model for the estimation of water absorption in organic coatings. Part II: A complex equation of mixture.** Corrosion Science, v. 45, n. 8, p. 1647–1660, 2003.
- 205 CASTELA, A.S.; SIMOES, A.M. **An impedance model for the estimation of water absorption in organic coatings. Part I: A linear dielectric mixture equation.** Corrosion Science, v. 45, n. 8, p. 1631–1646, 2003.
- 206 LEHTINEN, T; SUNDHOLM, G. **Electrochemical characterization of PVDF-based proton conducting membranes for fuel cells.** Electrochimica Acta, v. 43, n. 12–13, p. 1881–1890, 1998.
- 207 FARIA, R.M.; NOGUEIRA, J.S. **Influence of moisture in step-voltage measurements of PVDF.** Journal of Physics D: Applied Physics, v. 25, n. 10, p. 1518–1521, 1992.
- 208 FARIA, R.M.; GROSS, B. **Dc conduction and dielectric absorption in PVF2.** Journal of Applied Physics, v. 55, n. 11, p. 4130–4131, 1984.
- 209 BAKER, R.C. **Flow Measurement Handbook: Industrial Design, Operating Principles, Performance and Applications.** Cambridge University Press, 2nd edition, p.564, 2016.
- 210 OLIVEIRA, E.C. DE; AGUIAR, P.F. DE. **Validação da metodologia da avaliação de incerteza em curvas de calibração melhor ajustadas por polinômios de segundo grau.** Química Nova, v. 32, n. 6, p. 1571–1575, 2009.
- 211 GONÇALVES JUNIOR, A.A.; SOUSA, A.R. DE. **Fundamentos de metrologia científica e industrial.** Manole, 2008.

# Anexo A – Datasheet dos Acelerômetros

PUC-Rio - Certificação Digital N° 1412664/CA

## PRODUCT DATA

DeltaTron® Accelerometers

— Types 4513, 4513-001, 4513-002, 4513-B, 4513-B-001 and 4513-B-002

The wide frequency range, low noise-to-signal ratio and choice of sensitivity from 1 to 50 mV/ms<sup>2</sup> (10 to 500 mV/g) means the Type 4513 range of accelerometers covers a wide range of measurement applications and can be used in a variety of environmental conditions.

### FEATURES

- Insulated base
- Hermetically sealed
- High resolution
- Low noise
- Low-impedance output
- TEDS – 'B' types only

### Description

The Type 4513 accelerometer family are piezoelectric Shear accelerometers with integral electronics. The transducers feature a 10–32 UNF side connector, an insulated base and are hermetically sealed. The transducers have a high resolution, giving an excellent signal-to-noise ratio. They can be mounted by means of a 10–32 UNF threaded stud, or adhesively mounted.

### Characteristics

The piezoelectric accelerometers feature built-in preamplifiers. The sensitivity is expressed in terms of voltage per unit acceleration (mV/g).

In the Shear design, the piezoelectric element undergoes shear deformation as in the DeltaShear® design. Two rectangular slices of piezoelectric material are arranged on opposite sides of a rectangular centre post. This design gives a high degree of linearity, and excellent immunity to base bending and temperature fluctuations. The signal is collected and amplified in the built-in amplifier. The housing material is titanium.

### TEDS Versions ('B' Types)

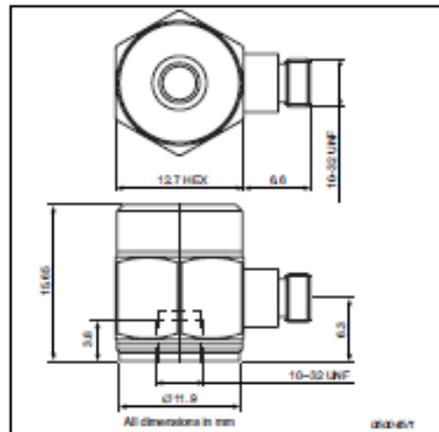
The 'B' version of each Type 4513 includes Transducer Electronic Datasheet (TEDS), containing sensor specific and application specific information, including frequency and phase response compensation. The 'B' versions are in all other aspects identical to the 'non-B' versions. The



TEDS device will survive the temperature range of the accelerometer and operate in the temperature range from -40°C to +85°C.

### Calibration

The transducers are individually calibrated using state-of-the-art random FFT technology, providing an 800-point high-resolution calibration (magnitude and phase), ultimately giving a unique characterisation and securing the integrity of the vibration measurement. The sensitivity given on the calibration chart has been measured at 159.2 Hz with a 95% confidence level, using a coverage factor  $k = 2$ .

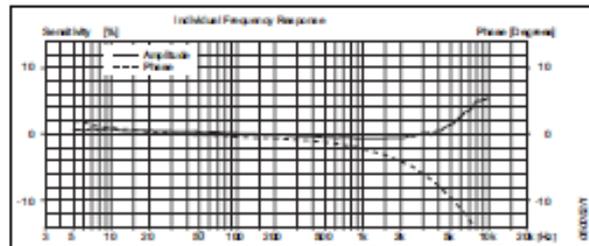


Brüel & Kjær 

**Specifications – General Purpose DeltaTron Accelerometers  
Types 4513(-B), 4513(-B)-001 and 4513(-B)-002**

	Units	4513/ 4513-B	4513-001/ 4513-B-001	4513-002/ 4513-B-002
<b>Dynamic Characteristics</b>				
Voltage Sensitivity (@ 100Hz)	mV/ms <sup>2</sup> (m/g)	1 ±12-0% (10±10%)	10 ±12-0% (100±10%)	50 ±12-0% (500±10%)
Measuring Range (gpk)	ms <sup>-2</sup> (g)	4900 (500)	490 (50)	96 (10)
Frequency Response		See typical amplitude response		
Mounted Resonance Frequency	kHz	32		
Amplitude Response ±10% (typical)*	Hz	1 to 10000		
Residual Noise	mg	0.8	0.2	0.1
Transverse Sensitivity	%	±5		
<b>Electrical Characteristics</b>				
Output Impedance (typical)	Ω	20	100	200
DC Output At room temperature	V	12 ± 1		
Rise Voltage In specified temperature range	V	8 to 16		
Power Supply	mA	2 to 20		
Start-up Time	s	1	1	3
Grounding		Insulated base		
<b>Environmental Characteristics</b>				
Temperature Range	°C (°F)	-51 to +121 (-60 to +250)	-51 to +100 (-60 to +212)	-51 to +100 (-60 to +212)
Humidity		Hermetically sealed		
Max. Operational Shock (peak)	g pk	5000		
Base Strain Sensitivity	Eqiv. g/μ strain	0.003		
Thermal Transient Sensitivity	Eqiv. %/°C (%/°F)	0.24 (0.13)		
Thermal Shock Sensitivity	g/°C	0.04		
<b>Physical Characteristics</b>				
Dimensions		See outline drawing		
Weight	gmm (oz.)	8.6 (0.3)		
Casing Material		Titanium		
Connector		10-32 UNF		
Mounting		10-32 UNF threaded hole		
Mounting Torque	Nm (lb.in.)	1.7 (15)		

\* Individual frequency response calibration up to 10kHz  
All values are typical at 25°C (77°F) unless measurement uncertainty is specified.



**TRADEMARKS**  
Teflon is a registered trademark of E.I. du Pont de Nemours and Company.

Brüel & Kjær reserves the right to change specifications and accessories without notice.

**HEADQUARTERS:** DK-2650 Naerum - Denmark - Telephone: +45 4588 6900  
Fax: +45 4588 1465 - www.bk.com - info@bk.com

Australia (+61) 2 9639 4999 - Austria (+43) 1 885 74 30 - Brazil (+55) 11 5186 0101  
Canada (+1) 514 895 6125 - China (+86) 10 885 26608 - Czech Republic (+420) 2 5730 1130  
Denmark (+45) 45 88 1465 - France (+33) 1 69 60 71 00 - Germany (+49) 421 71 31 7  
Hong Kong (+852) 2549 1488 - Hungary (+36) 1 210 8205 - Ireland (+353) 1 852 4083  
Italy (+39) 02 57 68 801 - Japan (+81) 3 57 51 5 910 - Republic of Korea (+82) 2 347 0385  
Netherlands (+31) 15 15 32 6296 - Norway (+47) 66 77 71 55 - Poland (+48) 22 819 75 59  
Portugal (+351) 21 4708 040 - Singapore (+65) 377 4512 - Slovak Republic (+421) 25 443 0701  
Spain (+34) 91 654 00 00 - Sweden (+46) 22 22 55 00 - Switzerland (+41) 44 88 31 00  
Taiwan (+886) 2 2552 7255 - United Kingdom (+44) 1436 739 000 - USA (+1) 800 332 2549

Local representatives and service organisations worldwide

**COMPLIANCE WITH STANDARDS**  
Compliance with EMC Directive and Low Voltage Directive of the EU

Compliance with the EMC requirements of Australia and New Zealand

**Ordering Information**

Types 4513(-B), 4513(-B)-001 and 4513(-B)-002 include the following accessories:

- Carrying box
- Calibration chart
- 10-32 UNF Beryllium mounting stud, length 6.7 mm (0.26")
- \*B' versions include TEDS

**OPTIONAL ACCESSORIES\***

- AD-0038-D-012: Teflon® super low-noise cable, 10-32 UNF to 10-32 UNF connector 250°C (482°F), length 1.2 m (4ft)
- AD-0531-D-050: PVC insulated flexible cable, 10-32 UNF to BNC connector 70°C (158°F), 5 m (17ft)
- JP-0145: Plug adaptor, BNC/10-32 UNF
- UA-0186: Extension connector for 10-32 UNF cables, set of 25
- QS-0007: Tube of cyanoacrylate adhesive
- YJ-0218: Beeswax for mounting
- DB-0544: 10-32 UNF Round tip
- QA-0029: Tap for 10-32 UNF thread
- UA-0888: Cement stud 10-32 UNF 0.14 mm (0.005") (set of 25)
- UA-2064: 10-32 UNF threaded steel stud with flange, length 5.3 mm (0.2"), set of 10
- UA-2063: 10-32 UNF threaded steel studs, length 7.5 mm (0.3"), set of 10

**SERVICE**

- 4513-CAF: IEPE Accelerometer, Accredited Calibration
- 4513-CAI: IEPE Accelerometer, Accredited Calibration Performed as Initial
- 4513-CTF: IEPE Accelerometer, Traceable Calibration
- 4513-CTI: IEPE Accelerometer, Traceable Calibration Performed as Initial
- 4513-EWI: IEPE Accelerometer, Extended Warranty, one year extension

\* Additional accessories and cables are available (see www.bk.com)

**Brüel & Kjær**

## Anexo B – Datasheet do Amplificador de carga

# Product Data

## Charge Amplifier — Type 2635

### USES:

- Field and laboratory measurement of vibration in terms of acceleration, velocity and displacement together with piezoelectric accelerometer and voltmeter or measuring amplifier
- Field recording of vibration and other signals together with portable tape recorders and level recorders
- Underwater sound measurements with hydrophone
- Mechanical impedance measurements

### FEATURES:

- Charge Input
- 3 digit conditioning to transducer sensitivity
- Unified output ratings for simplified system calibration
- High sensitivity up to 10V/pC
- Built-in integrators for displacement and velocity
- Switchable low and high frequency limits
- Built-in test oscillator

The Charge Amplifier Type 2635 is a comprehensively equipped charge conditioning amplifier intended for the following applications:

- general vibration measurements with a piezoelectric accelerometer
- sound measurements with piezoelectric hydrophones (underwater probes).

The 2635's output can be routed to portable tape recorders and level recorders, electronic voltmeters, measuring amplifiers and frequency analyzers. It can be powered from internal batteries or an external DC power supply, making it useful both in the field and in the laboratory.

### Description

The 2635 is a four stage amplifier consisting of an input amplifier, low-pass filter-amplifier, integrator amplifier, and output amplifier (see Fig. 1). An overload detector, test oscillator and power supply unit are also included.

#### Input

The input signal is fed to the amplifier via either a miniature coaxial socket on the front panel or a BNC socket on the rear panel. The charge amplifier input eliminates the reduction in transducer sensitivity due to



**Brüel & Kjær** 

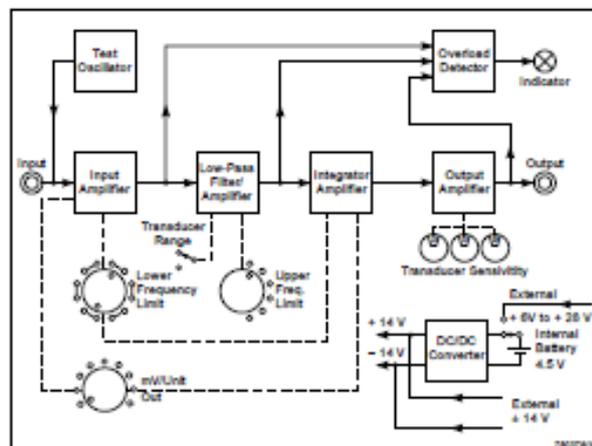


Fig. 1 Block diagram of Type 2635

the use of long connecting cables and makes recalibration of the system unnecessary when changing to cables of different length.

Where transducers with a high temperature transient sensitivity are

used, the high-pass filter in the input of the 2635 can be switched from 0.1 Hz to 1 Hz (-3 dB) in order to reduce interference from signals originating from low frequency temperature fluctuations.

The overall gain of the 2635 is adjusted in the input and integrator amplifiers in order to provide a rated output level switchable between 0.1 mV/unit and 1 V/unit in 10 dB steps. With these nine positions, the output signal level can be adjusted to best utilize the limited dynamic range of tape recorders and to match the various input requirements of recorders, voltmeters, analyzers, etc.

#### Low-pass Filter

Six switchable upper cut-off frequencies are provided by the low-pass filter, which is placed immediately after the input amplifier in order to filter out unwanted signal components before further amplification. The filter is a two-pole active circuit with a 12 dB/octave cut-off, which is particularly valuable when measuring vibration on rotating geared machinery. In this case, frequency components above the band of interest can have significantly higher levels than the measured signals. If these high frequency components are not filtered out at this stage, they can be clipped by amplifier overload and create difference frequencies which lie in the band of interest.

The special low-pass filter to limit the frequency range to 100 Hz (-10%)

is used when recording vibration signals on tape for subsequent analysis in accordance with ISO 2631 (Guide for the evaluation of human exposure to whole-body vibration). These measurements are performed on passenger vehicles, tractors, and other machines where the human body as a whole is subjected to vibration.

The upper frequency limit of 200 kHz (-3 dB) is provided for underwater sound measurements with hydrophones.

#### Integrator-Amplifier

This amplifier has three switchable modes of operation, linear (acceleration), single integration (velocity), and double integration (displacement). To suppress low frequency noise, the amplifier also provides low frequency cut-off, switchable to either 1 or 10 Hz (-10%) in the velocity and displacement modes.

The low frequency limit is extended down to 0.1 Hz (-3 dB) in the linear mode to take advantage of the very low temperature transient sensitivity of Brüel & Kjær's Delta Shear accelerometers and force transducers at these low frequencies.

The frequency response of the integrators is shown in Fig. 3.

#### Output Amplifier

The short-circuit protected output amplifier provides a low impedance signal to a BNC socket on the rear panel.

The output amplifier features a three-digit sensitivity adjustment network which enables the 2635 to be conditioned to suit transducer sensitivities between 0.1 and 11 pC/unit. This feature greatly simplifies the calibration and reading of a measuring system, especially when using transducers which have "odd" sensitivity values (non Uni-Gain types).

It should be noted that the transducer conditioning and sensitivity adjustment is optimised for metric units throughout. However, an accelerometer sensitivity expressed in pC/g can be dialled into the 2635 to give calibrated output in terms of g instead of  $\text{ms}^{-2}$ .

The overlay SC 0418 can be stuck onto the front of the 2635 to simplify the subsequent calibration of the measurement chain.

#### Overload Detector

Overload is indicated by an LED on the front panel. The overload detector monitors an overload condition at the input amplifier, low-pass filter, and at



Fig. 2 Rear panel of Type 2635

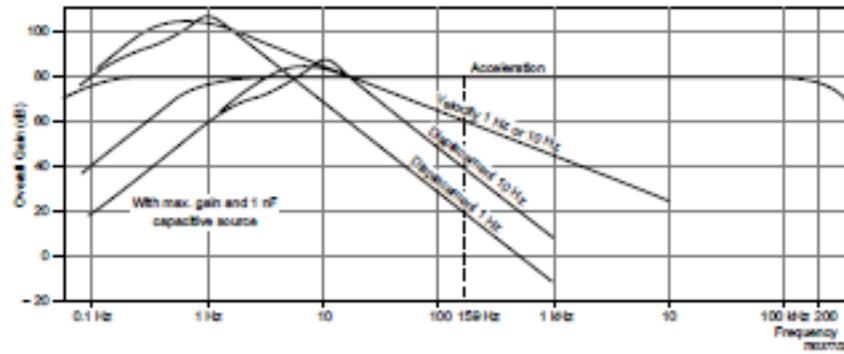


Fig. 3 Frequency response curves in linear position (acceleration), and with integrators for velocity and displacement. Low pass filters at 100 Hz, 1 kHz, 3 kHz, 10 kHz and 30 kHz are not shown

the output amplifier. In this way overloads in various parts of the circuit are not masked by filtering.

#### Test Oscillator

The 2635 is equipped with a push-button activated test oscillator which applies a 159 Hz sinusoidal signal to the input. The test frequency of 159 Hz is chosen to simplify checking in the velocity and displacement modes. At this frequency the output in velocity and displacement modes should be respectively 20 and 40 dB lower than the output in acceleration mode. See the frequency response in Fig. 3. The oscillator level is factory-adjusted to give an output level of 1 V RMS (for the prescribed sensitivity

settings), which is used in the calibration and setting up of recording levels on the Brüel & Kjær portable tape recorders.

#### Power Supply

The 2635 can be powered in three ways:

- Three standard 1.5 V batteries (IEC Type R 20) are housed inside the cabinet. With standard batteries, the normal lifetime with intermittent use is approximately 100 hours. These can be replaced by rechargeable NiCd batteries. A built-in voltage limiter allows the use of ordinary 12 V battery chargers, for example Brüel & Kjær's ZC 0283. Battery condition is dis-

played by an indicator on the front panel.

- An external +6 V to +28 V single polarity power supply may be used. When the 2635 is used in conjunction with a Brüel & Kjær measuring amplifier or frequency analyzer, the 12 V supply available at the preamplifier input socket can be connected to the "Ext. Power Input" socket on the 2635.
- A regulated  $\pm 14$  V power supply can be used to power the amplifiers directly thus by-passing the DC converter.

The recharging voltage, the +6 V to +28 V supply and the  $\pm 14$  V supply are all applied through a 7 pin DIN socket on the rear panel.

## Specifications 2635

<p><b>CHARGE INPUT:</b> Via 10-32 NF and BNC coaxial socket Max. Input: <math>\sim 10^3</math> pC</p> <p><b>SENSITIVITY CONDITIONING:</b> 3 digit dial-in of transducer sensitivity from 0.1 to 10.00 pC/mV<sup>2</sup></p> <p><b>AMPLIFIER SENSITIVITY:</b> 0.01 mV to 10 V/pC corresponding to -40 to +60dB with transducer capacitance of 1 nF</p> <p><b>CALIBRATED OUTPUT RATINGS:</b> Selectable in 10 dB steps Acceleration: 0.1 mV to 1 V/m/s<sup>2</sup> Velocity: 10 mV to 100 V/m/s Displacement: 0.1 mV to 10 V/m/m</p> <p><b>SIGNAL OUTPUT:</b> Via 10-32 NF and BNC coaxial socket Max. Output: 8V (8mA) peak Output Impedance: <math>&lt; 1 \Omega</math> DC Offset: <math>&lt; \pm 50</math> mV</p> <p><b>FREQUENCY RANGE:</b> Acceleration: Switchable 0.2 or 2 Hz to 100 kHz Velocity: Switchable 1 or 10 Hz to 10 kHz Displacement: Switchable for 10 Hz to 1 kHz -10% limits quoted — see Fig 3</p> <p><b>LOW-PASS FILTER:</b> Switchable -10% limits of 100 Hz, 1 kHz, 3 kHz, 10 kHz, 30 kHz and <math>\sim 100</math> kHz with attenuation slope of 40 dB/decade</p> <p><b>INHERENT NOISE (2 Hz to 22 kHz):</b> <math>5 \times 10^{-3}</math> pC referred to input with maximum sensitivity and 1 nF transducer capacitance</p> <p><b>TEST OSCILLATOR:</b> 150 Hz (<math>\pm 1000</math> rad/s) sinusoid, factory preset for test level of 1V</p> <p><b>OVERLOAD INDICATOR:</b> Overload LED lights when input or output of amplifier is overloaded by signals of too high a peak level</p> <p><b>RISE TIME:</b> <math>\sim 2.5</math> <math>\mu</math>s</p> <p><b>Power Supply</b> Int. Battery: Three 1.5V alkaline cells, IEC Type LR20, provide approximately 100 hours use Ext. Source: +5 to +28V (25mA) single or <math>\pm 14</math>V (14mA) dual polarity DC</p> <p><b>Environmental Conditions</b> Humidity: 0 to 90% RH (non-condensing). For use in high humidities a 3W heater may be fitted on special order</p> <p>* The acceleration mode 0.2 and 2 Hz -10% limits correspond to 0.1 and 1 Hz -3 dB limits</p>	<p><b>Dimensions and Weight</b> Height: 132.0 mm (5.2") Width: 69.5 mm (2.7") Depth: 200 mm (7.9") Weight: 1.45 kg (3.2 lb) including batteries</p> <p><b>COMPLIANCE WITH STANDARDS:</b></p> <table border="1"> <tr> <td><b>CE</b></td> <td>CE-mark indicates compliance with: EMC Directive.</td> </tr> <tr> <td><b>Safety</b></td> <td>IEC 348: Safety Requirements for Electronic Measuring Apparatus.</td> </tr> <tr> <td><b>EMC Emission</b></td> <td>EN 50081-1: Generic emission standard. Part 1: Residential, commercial and light industry. EN 50081-2: Generic emission standard. Part 2: Industrial environment. CISPR 22: Radio disturbance characteristics of information technology equipment. Class B limits. POC Class B limits.</td> </tr> <tr> <td><b>EMC Immunity</b></td> <td>EN 50082-1: Generic immunity standard. Part 1: Residential, commercial and light industry. EN 50082-2: Generic immunity standard. Part 2: Industrial environment. Note 1: The above is guaranteed using accessories listed in this Product Data sheet only. Note 2: See "EMC Conditions".</td> </tr> <tr> <td><b>Temperature</b></td> <td>IEC 68-2-1 &amp; IEC 68-2-2: Environmental Testing. Cold and Dry Heat. Operating Temperature: -10 to +55°C (+14 to +131°F) IEC 68-2-14: Change of Temperature: -10 to +55°C (+14 to +131°F) (3°C/min).</td> </tr> <tr> <td><b>Humidity</b></td> <td>IEC 68-2-3: Damp heat: 90% RH (non-condensing at 40°C (104°F))</td> </tr> <tr> <td><b>Mechanical</b></td> <td>Non-operating: IEC 68-2-6: Vibration: 0.3 mm, 20 m/s<sup>2</sup>, 10-500 Hz</td> </tr> <tr> <td><b>Enclosure</b></td> <td>IEC 609: Protection provided by enclosure: IP20</td> </tr> </table> <p><b>EMC Conditions</b> Susceptibility to disturbances specified in EN 50082-2. All measurements made at 25°C (77°F) with max. gain. Acceleration: 0.2 Hz, Upper Freq. Limit: 100 kHz and 1 nF termination</p> <p><b>RADIATED RF:</b> 3 to 10 V/m 1 kHz 80% AM Overload can occur. This is indicated by the overload LED on the front panel. <b>CONDUCTED RF (referred to input):</b> 3 to 10 V 1 kHz 80% AM. Max. 316 IC</p>	<b>CE</b>	CE-mark indicates compliance with: EMC Directive.	<b>Safety</b>	IEC 348: Safety Requirements for Electronic Measuring Apparatus.	<b>EMC Emission</b>	EN 50081-1: Generic emission standard. Part 1: Residential, commercial and light industry. EN 50081-2: Generic emission standard. Part 2: Industrial environment. CISPR 22: Radio disturbance characteristics of information technology equipment. Class B limits. POC Class B limits.	<b>EMC Immunity</b>	EN 50082-1: Generic immunity standard. Part 1: Residential, commercial and light industry. EN 50082-2: Generic immunity standard. Part 2: Industrial environment. Note 1: The above is guaranteed using accessories listed in this Product Data sheet only. Note 2: See "EMC Conditions".	<b>Temperature</b>	IEC 68-2-1 & IEC 68-2-2: Environmental Testing. Cold and Dry Heat. Operating Temperature: -10 to +55°C (+14 to +131°F) IEC 68-2-14: Change of Temperature: -10 to +55°C (+14 to +131°F) (3°C/min).	<b>Humidity</b>	IEC 68-2-3: Damp heat: 90% RH (non-condensing at 40°C (104°F))	<b>Mechanical</b>	Non-operating: IEC 68-2-6: Vibration: 0.3 mm, 20 m/s <sup>2</sup> , 10-500 Hz	<b>Enclosure</b>	IEC 609: Protection provided by enclosure: IP20
<b>CE</b>	CE-mark indicates compliance with: EMC Directive.																
<b>Safety</b>	IEC 348: Safety Requirements for Electronic Measuring Apparatus.																
<b>EMC Emission</b>	EN 50081-1: Generic emission standard. Part 1: Residential, commercial and light industry. EN 50081-2: Generic emission standard. Part 2: Industrial environment. CISPR 22: Radio disturbance characteristics of information technology equipment. Class B limits. POC Class B limits.																
<b>EMC Immunity</b>	EN 50082-1: Generic immunity standard. Part 1: Residential, commercial and light industry. EN 50082-2: Generic immunity standard. Part 2: Industrial environment. Note 1: The above is guaranteed using accessories listed in this Product Data sheet only. Note 2: See "EMC Conditions".																
<b>Temperature</b>	IEC 68-2-1 & IEC 68-2-2: Environmental Testing. Cold and Dry Heat. Operating Temperature: -10 to +55°C (+14 to +131°F) IEC 68-2-14: Change of Temperature: -10 to +55°C (+14 to +131°F) (3°C/min).																
<b>Humidity</b>	IEC 68-2-3: Damp heat: 90% RH (non-condensing at 40°C (104°F))																
<b>Mechanical</b>	Non-operating: IEC 68-2-6: Vibration: 0.3 mm, 20 m/s <sup>2</sup> , 10-500 Hz																
<b>Enclosure</b>	IEC 609: Protection provided by enclosure: IP20																

## Ordering Information

<p><b>Type 2635</b> Charge Amplifier Includes the following accessories: 3 x QB0004: 1.5V alkaline cell, IEC Type LR20 (10" size) JP0703: 7-pin DIN plug 2 x SC0418: Overlay YM0420: Cover for microdot input socket DT0074: Cover for BNC input socket</p>	<p><b>Optional Accessories</b></p> <p>QB0008: Rechargeable NiCd Cells, IEC Type R20 (10" size) ZG0283: Battery Charger</p>
---	--

Brüel & Kjær reserves the right to change specifications and accessories without notice

**Brüel & Kjær** 

## WORLD HEADQUARTERS:

DK 2850 Naarum - Denmark - Telephone: +45 45 80 05 00 - Fax: +45 45 80 14 05 - Internet: <http://www.bk.dk> - e-mail: [info@bk.dk](mailto:info@bk.dk)  
Australia (02) 9450 2055 - Austria 0643 1 865 34 00 - Belgium 0161449225 - Brazil (011) 246 8166 - Canada (514) 685 6225 - China 1058619025/105861425  
Czech Republic (02) 67 021150 - Finland (09) 229 3321 - France (01) 69 90 09 00 - Germany 051031900 3 - Hong Kong 2549 1498 - Hungary (1) 2158306  
Italy (02) 51 604141 - Japan (03) 3119 9617 - Republic of Korea (02) 2413 5835 - Netherlands (0130) 5039964 - Norway 0639 44 10 - Poland (0 22) 450316  
Portugal (7) 471 1413 - Singapore (65) 275 8816 - Slovak Republic 073789620 - Spain (91) 3601000 - Sweden (08) 7172730 - Switzerland 019403606  
Taweh (02) 7130200 - United Kingdom and Ireland (0181) 954 2366 - USA 1 800 332 2040  
Local representatives and service organizations worldwide

DP 0099-15

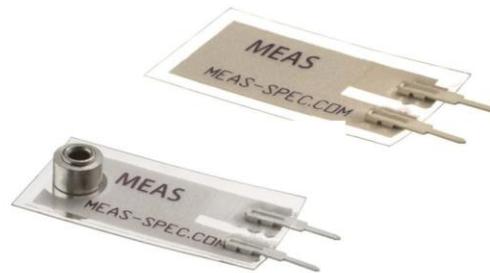
W08

# Anexo C – Datasheet do filme de PVDF



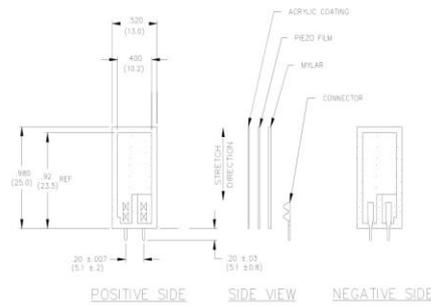
## LDT with Crimps Vibration Sensor/Switch

- Piezo Film Sensors
- High Sensativity
- AC Coupled
- Laminated
- Robust



The **LDT0-028K** is a flexible component comprising a 28  $\mu\text{m}$  thick piezoelectric PVDF polymer film with screen-printed Ag-ink electrodes, laminated to a 0.125 mm polyester substrate, and fitted with two crimped contacts. As the piezo film is displaced from the mechanical neutral axis, bending creates very high strain within the piezopolymer and therefore high voltages are generated. When the assembly is deflected by direct contact, the device acts as a flexible "switch", and the generated output is sufficient to trigger MOSFET or CMOS stages directly. If the assembly is supported by its contacts and left to vibrate "in free space" (with the inertia of the clamped/free beam creating bending stress), the device will behave as an accelerometer or vibration sensor. Adding mass, or altering the free length of the element by clamping, can change the resonant frequency and sensitivity of the sensor to suit specific applications. Multi-axis response can be achieved by positioning the mass off center. The LDTM-028K is a vibration sensor where the sensing element comprises a cantilever beam loaded by an additional mass to offer high sensitivity at low frequencies.

### dimensions

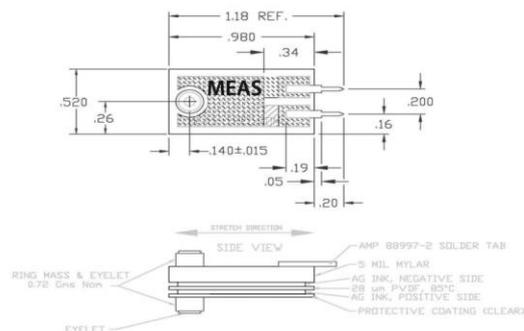


### FEATURES

- Solder Tab Connection
- Both No Mass & With Mass Version
- Withstands High Impact
- Operating Temperature: 0°C to 85°C
- Storage Temperature: -40°C to 85 °C
- Higher Temperature Version up to 125 °C available on a Custom Basis

### APPLICATIONS

- Vibration Sensing in Washing Machine
- Low Power Wakeup Switch
- Low Cost Vibration Sensing
- Car Alarms
- Body Movement
- Security Systems



PUC-Rio - Certificação Digital N° 1412664/CA

# LDT with Crimps Vibration Sensor/Switch

## examples of properties

Four different experiments serve to illustrate the various properties of this simple but versatile component.

### Experiment #1

**LDT0 as Vibration Sensor** - with the crimped contacts pushed through a printed-circuit board, the LDT0 was soldered carefully in place to anchor the sensor. A charge amplifier was used to detect the output signal as vibration from a shaker table was applied (using a charge amplifier allows a very long measurement time constant and thus allows the "open-circuit" voltage response to be calculated). Small masses (approximately 0.26g increments) were then added to the tip of the sensor, and the measurement repeated. Results are shown in Table 1 and the overlaid plots in Fig. 1. Without adding mass, the LDT0 shows a resonance around 180 Hz. Adding mass to the tip reduces the resonance frequency and increases "baseline" sensitivity.

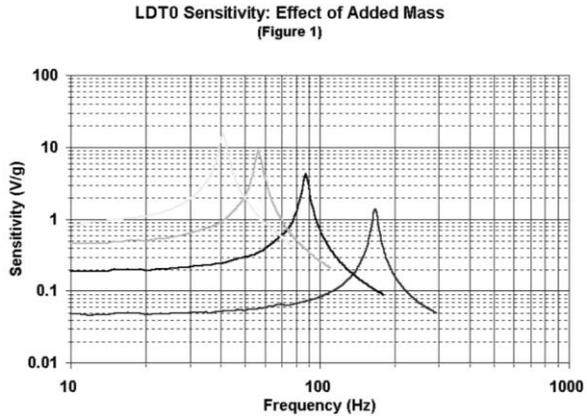
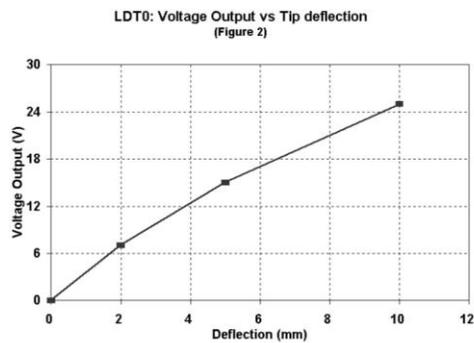


TABLE 1: LDT0 as Vibration Sensor (see Fig 1)

Added Mass	Baseline Sensitivity	Sensitivity at Resonance	Resonant Frequency	+3 Db Frequency
0	50 mV/g	1.4 V/g	180 Hz	90 Hz
1	200 mV/g	4 V/g	90 Hz	45 Hz
2	400 mV/g	8 V/g	60 Hz	30 Hz
3	800 mV/g	16 V/g	40 Hz	20 Hz

### Experiment #2

**LDT0 as Flexible Switch** - using a charge amplifier to obtain "open-circuit" voltage sensitivity, the output was measured for controlled tip deflections applied to the sensor (supported by its crimped contacts as described above). 2 mm deflection was sufficient to generate about 7 V. Voltages above 70V could be generated by bending the tip of the sensor through 90° (see Table 2, Fig. 2).



## LDT with Crimps Vibration Sensor/Switch

examples of Properties (continued)

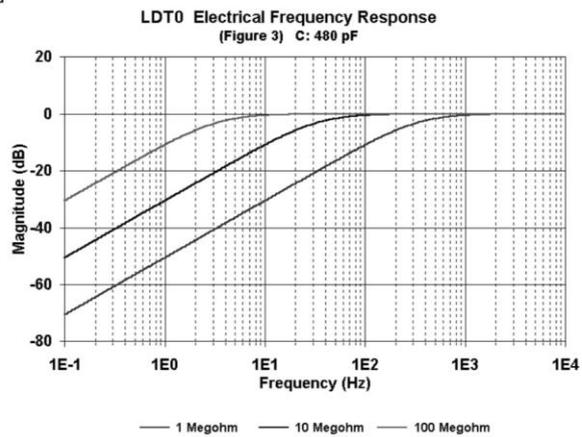
**TABLE 2: LDT0 as Flexible Switch (see Fig 2)**

Tip Deflection	Charge Output	o/c Voltage Output
2 mm	3.4 nC	7 V
5 mm	7.2 nC	15 V
10 mm	10 - 12 nC	20 - 25 V
max (90E)	> 30 nC	> 70 V

### Experiment #3

#### LDT0 Electrical Frequency Response -

when the source capacitance of around 480 pF is connected to a resistive input load, a high-pass filter characteristic results. Using an electronic noise source to generate broad-band signals, the effect of various load resistances was measured and the -3 dB point of the R-C filter determined (see Table 3, Fig. 3).



**TABLE 3: LDT0 Electrical Frequency Response**  
(see Fig 3)

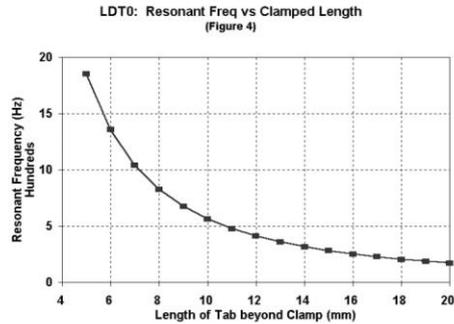
**(480 pF source capacitance)**

Load Resistance	-3 db Frequency
1 Megohm	330 Hz
10 Megohm	33 Hz
100 Megohm	3.3 Hz

# LDT with Crimps Vibration Sensor/Switch

## Experiment #4

**LDT0 Clamped at Different Lengths** - using simple clamping fixture, the vibration sensitivity was measured (as in (1) above) as the clamp was moved to allow different "free" lengths to vibrate. The sensor may be "tuned" to suit specific frequency response requirements (see Table 4, Fig. 4).



**TABLE 4: LDT0 Clamped at Different Lengths (See Fig. 4)**

Length Beyond Clamp	Resonant Frequency	Settling Time (5 cyc)
20 mm (no clamp)	180 Hz	28 msec
16 mm	250 Hz	20 msec
11 mm	500 Hz	10 msec
7 mm	1000 Hz	5 msec

The information in this sheet has been carefully reviewed and is believed to be accurate; however, no responsibility is assumed for inaccuracies. Furthermore, this information does not convey to the purchaser of such devices any license under the patent rights to the manufacturer. Measurement Specialties, Inc. reserves the right to make changes without further notice to any product herein. Measurement Specialties, Inc. makes no warranty, representation or guarantee regarding the suitability of its product for any particular purpose, nor does Measurement Specialties, Inc. assume any liability arising out of the application or use of any product or circuit and specifically disclaims any and all liability, including without limitation consequential or incidental damages. Typical parameters can and do vary in different applications. All operating parameters must be validated for each customer application by customer's technical experts. Measurement Specialties, Inc. does not convey any license under its patent rights nor the rights of others.

### ordering information

Description	Part Number
LDT0-028K	1002794-0
LDTM-028K	1005447-1

#### North America

Measurement Specialties, Inc.  
1000 Lucas Way  
Hampton, VA 23666  
Sales and Customer Service  
Tel: +1-800-745-8008 or  
+1-757-766-1500  
Fax: +1-757-766-4297  
Technical Support  
Email: piezo@meas-spec.com

#### Europe

MEAS Deutschland GmbH  
Hauert 13  
44227 Dortmund  
Germany  
Sales and Customer Service  
Tel: +49 (0)231 9740 21  
Technical Support  
Tel: +49 (0)6074 862822  
Email: piezoeurope@meas-spec.com

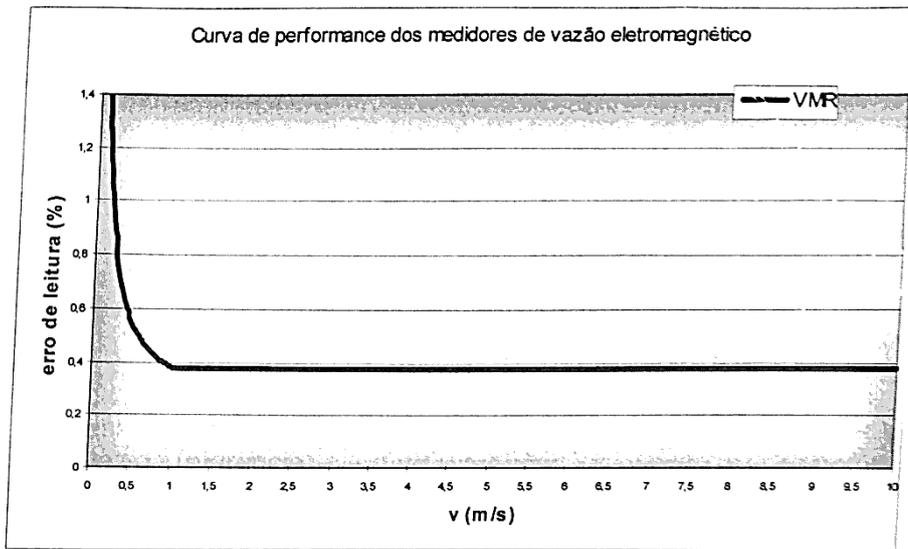
#### Asia

Measurement Specialties (China), Ltd.  
No. 26 Langshan Road  
Shenzhen High-Tech Park (North)  
Nanshan District  
Shenzhen, China 518107  
Sales and Customer Service  
Tel: +86 755 3330 5088  
Technical Support  
Email: piezo@meas-spec.com

# Anexo D – Curva de desempenho do medidor de vazão eletromagnético

## ANEXO X – CURVA DE PERFORMANCE

Curva de desempenho do CEV1000 utilizando o medidor de vazão serie VMR nas condições de referência



Ø medidor		Curva padrão		Curva especial	
DN mm	DN pol	V > 1 m/s	V < 1m/s	V > 1 m/s	V < 1m/s
< 10mm	< 3/8"	± 0,55%	±(0,39% + 1,6mm/s)	-	-
12 a 700	1/2" a	± 0,38%	±(0,22% + 1,6mm/s)	± 0,28%	±(0,12% + 1,6mm/s)

Condições de referência:

Produto: água de 12 a 31°C  
 condutividade do produto: maior que 150µS/cm  
 Temperatura ambiente: 20 a 25°C  
 Tempo de aquecimento: 1 hora  
 Trecho reto antes / depois: 10 DN / 5 DN

DN = diâmetro nominal

## Anexo E – Propriedades do tubo de PVDF

### Material properties



#### 2.8 Material properties

The figures given below are common values for PVDF-UHP material.

	Properties	Condition	Standard	Units	Values
Physical	Specific density	23 °C (73.4 °F)	ISO 1183	g / cm <sup>3</sup>	1.78
	Melt flow rate (MFR)	230 °C/5 kg	ISO 1133	g / 10 min	6 - 24
Mechanical	Tensile stress at yield	50 mm/min	ISO 527	MPa	50
	Elongation at yield	50 mm/min	ISO 527	%	9
	Elongation at break	50 mm/min	ISO 527	%	80
	Impact strength unnotched	23 °C (73.4 °F)	ISO 179	kJ / m <sup>2</sup>	124
	Impact strength notched	23 °C (73.4 °F)	ISO 179	kJ / m <sup>2</sup>	11
	Ball indentation hardness according to Rockwell	23 °C (73.4 °F)	ISO 2039-1	MPa	80
	Flexural strength	23 °C (73.4 °F)	ISO 178	MPa	80
Thermal	Modulus of elasticity		ISO 527	MPa	2000
	Vicat softening point	VST/B/50	ISO 306	°C °F	140 284
	Heat deflection temperature	HDT/B	ISO 75	°C °F	145 293
	Linear thermal expansion coefficient		DIN 53752	K <sup>-1</sup> × 10 <sup>-4</sup>	1.2
	Thermal conductivity	20 °C (68 °F)	DIN 52612	W / (m × K)	0.20
Electrical	Flammability		UL94	-	V-0
	Specific volume resistance		DIN 53482	Ω · cm	≥10 <sup>13</sup>
	Specific surface resistance		DIN 53482	Ω	≥10 <sup>12</sup>
	Relative dielectric constant	1 MHz	DIN 53483	-	7.25
Chemical resistance	Dielectric strength		DIN 53481	kV / mm	22
	Physiologically nontoxic		EEC 90/128		yes
	FDA				yes
	NSF 51				yes
	NSF 61				yes
	USP class VI				yes
	UV resistance				yes
	Colour				natural

Table A.1: Material properties of PVDF-UHP.

## Apêndice A – Análise dos dados para seleção de corpos de prova para o EMT

### 1) Metodologia

- Inicialmente, com auxílio de um paquímetro digital (resolução = 0,01 mm), as dimensões (espessura e largura) de todas as amostras foram medidas dez vezes e as áreas calculadas.
- Utilizando o software Excel, foram determinadas as médias das áreas (largura x espessura) e os desvios-padrão (DP) de cada corpo de prova (CP).
- Para detecção de **outliers** foi adotado o critério de Chauvenet nos dados.

Corpos de Prova (mm <sup>2</sup> )													
Nº de medições	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
1	9,43	9,42	9,82	9,09	9,44	8,92	9,03	10,04	9,03	9,61	9,01	9,44	9,84
2	8,80	9,27	10,35	9,36	9,39	9,57	8,82	9,12	8,78	9,13	8,82	8,72	10,04
3	8,75	11,09	9,08	9,83	9,06	9,29	8,64	9,03	8,75	8,83	8,86	8,99	10,33
4	8,98	9,85	8,81	10,21	9,02	8,84	9,14	9,21	9,61	8,93	9,36	9,50	9,17
5	9,46	9,71	8,81	10,02	9,23	8,66	9,54	9,33	12,10	8,95	9,05	8,97	9,10
6	8,95	10,67	10,06	9,06	9,11	9,71	9,35	9,82	12,40	8,95	9,16	9,05	8,93
7	9,47	9,60	10,10	8,97	9,00	9,20	8,98	9,73	10,43	8,82	8,88	8,81	8,89
8	9,72	9,58	9,33	9,27	9,63	9,03	9,30	9,33	8,89	8,76	9,24	9,45	9,79
9	9,10	10,70	9,12	9,51	9,88	8,93	9,57	9,24	8,66	9,12	9,40	8,95	9,05
10	10,34	10,27	8,93	9,73	9,67	10,10	10,34	9,06	9,35	11,14	9,64	9,43	9,48
DP	0,49	0,62	0,59	0,43	0,31	0,45	0,48	0,35	1,40	0,71	0,27	0,29	0,51
DP (sem outlier)	0,34	0,62	0,59	0,43	0,31	0,45	0,32	0,35	1,40	0,26	0,27	0,29	0,51
Média	9,30	10,02	9,44	9,51	9,34	9,23	9,27	9,39	9,80	9,22	9,14	9,13	9,46
Média (sem outlier)	9,18	10,02	9,44	9,51	9,34	9,23	9,15	9,39	9,80	9,01	9,14	9,13	9,46
u	0,11	0,23	0,19	0,12	0,08	0,15	0,12	0,12	0,37	0,07	0,08	0,10	0,18
U	0,25	0,52	0,42	0,28	0,19	0,33	0,27	0,27	0,83	0,16	0,17	0,22	0,41

- Em seguida as médias das áreas e os desvios-padrão de cada corpo de prova foram recalculados.
- As incertezas combinada ( $u_c$ ) e expandida (U) foram estimadas. Para análise de incerteza foram considerados os seguintes componentes de incerteza:
  - ✓ Incerteza tipo A: da medição (espessura e largura);
  - ✓ Incerteza tipo B: do instrumento (paquímetro).

A incerteza combinada foi calculada com base na equação abaixo:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i)$$

Para a estimativa da incerteza combinada, as incertezas padrão da largura e da espessura foram previamente calculadas, por meio das seguintes equações:

✓ Incerteza tipo A:

$$u = \frac{s}{\sqrt{n}}, \text{ onde } s \text{ é o desvio-padrão (DP);}$$

✓ Incerteza tipo B:

$$u = \frac{a}{\sqrt{3}}, \text{ onde } a = \frac{R}{2} \text{ e } R \text{ é a resolução do instrumento } 0,01 \text{ mm.}$$

f) Para a análise estatística a normalidade do conjunto de dados foi avaliada segundo o teste Kolmogorov-Smirnov (software SPSS Statistics®).

✓ **Critério do teste:** Se p-valor < 5 % rejeita-se a normalidade dos dados.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1412664/CA

Kolmogorov-Smirnov Test			N	9	
CP		Res	VII	Kolmogorov-Smirnov Z	0,371
	N	9		p-valor	0,999
I	Kolmogorov-Smirnov Z	0,618	VIII	Kolmogorov-Smirnov Z	0,844
	p-valor	0,839		p-valor	0,475
II	Kolmogorov-Smirnov Z	0,645	IX	Kolmogorov-Smirnov Z	0,803
	p-valor	0,800		p-valor	0,540
III	Kolmogorov-Smirnov Z	0,664	X	Kolmogorov-Smirnov Z	0,768
	p-valor	0,770		p-valor	0,598
IV	Kolmogorov-Smirnov Z	0,428	XI	Kolmogorov-Smirnov Z	0,433
	p-valor	0,993		p-valor	0,992
V	Kolmogorov-Smirnov Z	0,542	XII	Kolmogorov-Smirnov Z	0,788
	p-valor	0,930		p-valor	0,564
VI	Kolmogorov-Smirnov Z	0,538	XIII	Kolmogorov-Smirnov Z	0,677
	p-valor	0,935		p-valor	0,750

- ✓ Como os p-valores de todos os CPs são maiores do que 5 %, a hipótese de normalidade foi aceita. Assim, ao nível de confiança de 95 %, verificou-se que os dados seguem uma distribuição normal.
- g) Utilizando o software Action, adotou-se um procedimento paramétrico comumente usado para comparar tratamentos/amostragens: **Análise de Variância (ou Tabela ANOVA)**.

<i>Tabela da ANOVA</i>					
	<i>G.L.</i>	<i>Soma de Quadrados</i>	<i>Quadrado Médio</i>	<i>Estat. F</i>	<i>P-valor</i>
<b>CP</b>	<b>12</b>	<b>9,5272</b>	<b>0,7939</b>	<b>2,5421</b>	<b>0,0052</b>
<b>Resíduos</b>	<b>114</b>	<b>35,6035</b>	<b>0,3123</b>		

- h) **Estatística do teste:** Esta tabela sintetiza o teste F e a partir dela, pode-se formular as hipóteses do teste. O teste F é o principal teste usado para comparar variância.
- i) **Teste de hipótese:** Há diferença entre as médias dos 13 corpos de prova?
  - $H_0$ : não há diferença entre as médias dos corpos de prova.
  - $H_1$ : há diferença entre as médias dos corpos de prova.

✓ **Critério de seleção do Teste F é dado por:**

Teste unilateral à direita: Se  $F_{\text{calculado}} > F_{1-\alpha}$  deve-se rejeitar a hipótese nula. Caso contrário, NÃO rejeita-se  $H_0$ .

✓ **Conclusão do teste de hipóteses:**

Como  $F_{\text{calculado}} = 2,54 > F_{\alpha/2(\text{tabelado})} = 1,84$ , então rejeita-se  $H_0$ , isto é, rejeita-se a hipótese nula de que não há diferença entre as médias dos corpos de prova ao nível de confiança  $(1-\alpha)$  de 95 %. Portanto, conclui-se que há diferença entre as médias dos corpos de prova.

➤ **Teste de comparações múltiplas: Teste de Tukey**

Também conhecido como teste da “diferença honestamente significativa”. foi empregado para detectar os pares de médias significativamente diferentes, em

caso de o teste da ANOVA ter detectado diferença significativa a 5 %. De modo que, se diferenças não significativas forem observadas, essas corresponderão a potenciais candidatas para se proceder com o ensaio mecânico de tração (EMT).

✓ **Critério do teste**

Se  $p\text{-valor} < 5\%$  rejeita-se a igualdade entre duas médias.

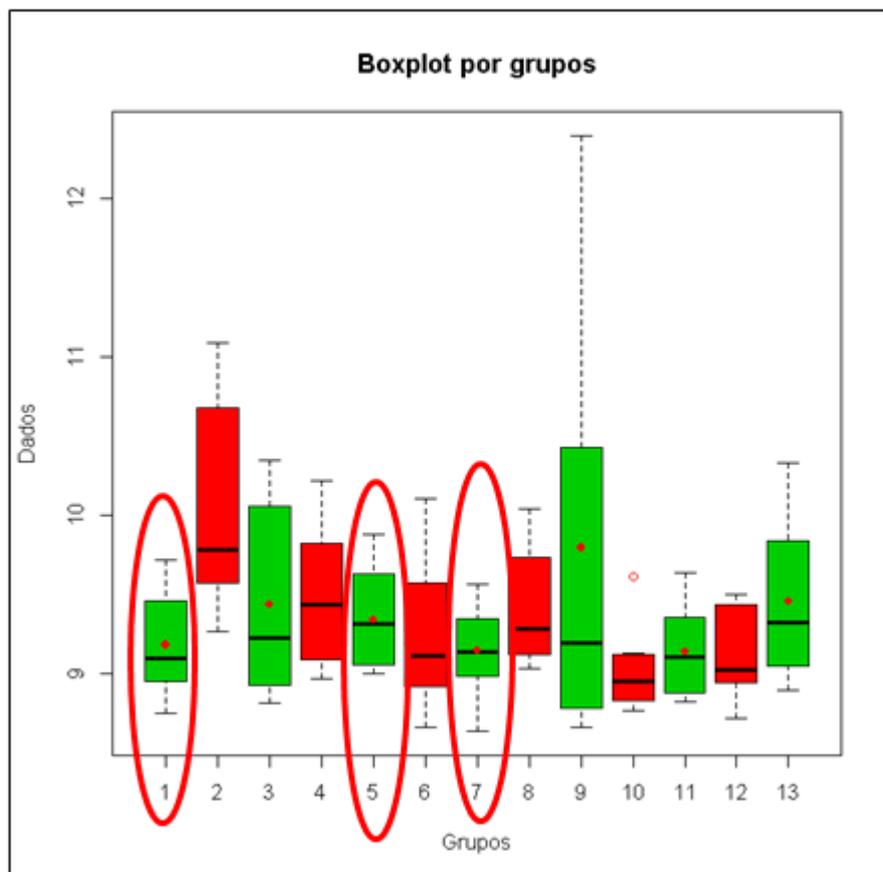
<i>Teste de Tukey - Comparações Múltiplas</i>				
<i>Níveis</i>	<i>Centro</i>	<i>Limite Inferior</i>	<i>Limite Superior</i>	<i>P-valor</i>
2-1	0,8314	-0,0375	1,7004	0,075
3-1	0,2548	-0,6142	1,1238	0,999
4-1	0,3211	-0,5479	1,1901	0,989
5-1	0,1587	-0,7103	1,0277	1,000
6-1	0,0413	-0,8277	0,9102	1,000
7-1	-0,0340	-0,9256	0,8575	1,000
8-1	0,2065	-0,6624	1,0755	1,000
9-1	0,6143	-0,2547	1,4832	0,457
10-1	-0,1721	-1,0637	0,7195	1,000
11-1	-0,0424	-0,9114	0,8265	1,000
12-1	-0,0539	-0,9229	0,8151	1,000
13-1	0,2758	-0,5932	1,1448	0,997
3-2	-0,5766	-1,4224	0,2692	0,517
4-2	-0,5103	-1,3561	0,3355	0,703
5-2	-0,6727	-1,5185	0,1731	0,271
6-2	-0,7902	-1,6360	0,0556	0,092
7-2	-0,8655	-1,7344	0,0035	0,052
8-2	-0,6249	-1,4707	0,2209	0,385
9-2	-0,2172	-1,0630	0,6286	1,000
10-2	<b>-1,0035</b>	<b>-1,8725</b>	<b>-0,1346</b>	<b>0,010</b>
11-2	<b>-0,8739</b>	<b>-1,7197</b>	<b>-0,0281</b>	<b>0,036</b>
12-2	<b>-0,8853</b>	<b>-1,7311</b>	<b>-0,0395</b>	<b>0,031</b>
13-2	-0,5556	-1,4014	0,2902	0,577
4-3	0,0663	-0,7795	0,9121	1,000
5-3	-0,0961	-0,9419	0,7497	1,000
6-3	-0,2136	-1,0594	0,6322	1,000
7-3	-0,2888	-1,1578	0,5801	0,996
8-3	-0,0483	-0,8941	0,7975	1,000
9-3	0,3594	-0,4864	1,2052	0,966
10-3	-0,4269	-1,2959	0,4421	0,905
11-3	-0,2973	-1,1431	0,5485	0,993
12-3	-0,3087	-1,1545	0,5371	0,990
13-3	0,0210	-0,8248	0,8668	1,000
5-4	-0,1624	-1,0082	0,6834	1,000
6-4	-0,2799	-1,1257	0,5660	0,996
7-4	-0,3551	-1,2241	0,5138	0,975
8-4	-0,1146	-0,9604	0,7312	1,000

9-4	0,2931	-0,5527	1,1389	0,994
10-4	-0,4932	-1,3622	0,3758	0,780
11-4	-0,3636	-1,2094	0,4822	0,963
12-4	-0,3750	-1,2208	0,4708	0,953
13-4	-0,0453	-0,8911	0,8005	1,000
6-5	-0,1174	-0,9632	0,7284	1,000
7-5	-0,1927	-1,0617	0,6763	1,000
8-5	0,0478	-0,7980	0,8936	1,000
9-5	0,4556	-0,3903	1,3014	0,834
10-5	-0,3308	-1,1998	0,5382	0,986
11-5	-0,2012	-1,0470	0,6447	1,000
12-5	-0,2126	-1,0584	0,6332	1,000
13-5	0,1171	-0,7287	0,9629	1,000
7-6	-0,0753	-0,9443	0,7937	1,000
8-6	0,1653	-0,6805	1,0111	1,000
9-6	0,5730	-0,2728	1,4188	0,527
10-6	-0,2134	-1,0823	0,6556	1,000
11-6	-0,0837	-0,9295	0,7621	1,000
12-6	-0,0951	-0,9409	0,7507	1,000
13-6	0,2346	-0,6113	1,0804	0,999
8-7	0,2406	-0,6284	1,1095	0,999
9-7	0,6483	-0,2207	1,5173	0,369
10-7	-0,1381	-1,0296	0,7535	1,000
11-7	-0,0084	-0,8774	0,8606	1,000
12-7	-0,0199	-0,8888	0,8491	1,000
13-7	0,3098	-0,5591	1,1788	0,992
9-8	0,4077	-0,4381	1,2535	0,916
10-8	-0,3786	-1,2476	0,4903	0,959
11-8	-0,2490	-1,0948	0,5968	0,999
12-8	-0,2604	-1,1062	0,5854	0,998
13-8	0,0693	-0,7765	0,9151	1,000
10-9	-0,7864	-1,6553	0,0826	0,118
11-9	-0,6567	-1,5025	0,1891	0,307
12-9	-0,6681	-1,5139	0,1777	0,281
13-9	-0,3384	-1,1842	0,5074	0,979
11-10	0,1297	-0,7393	0,9986	1,000
12-10	0,1182	-0,7508	0,9872	1,000
13-10	0,4479	-0,4211	1,3169	0,872
12-11	-0,0114	-0,8572	0,8344	1,000
13-11	0,3183	-0,5275	1,1641	0,987
13-12	0,3297	-0,5161	1,1755	0,983

### ✓ Conclusão do teste de Tukey

Para os CPs em que os p-valores são menores do que 5 %, a hipótese de igualdade foi rejeitada. Assim, ao nível de confiança de 95 %, rejeitamos a hipótese de igualdade entre as médias dos CPs: (10,2), (11,2) e (12,2). Ou seja, exceto estes grupos rejeitados pelo teste, todos os outros são estatisticamente iguais.

Diante disso, considerando que apenas três CPs seriam necessários para o EMT, adotou-se como critério de seleção os tratamentos em que combinadamente apresentaram comportamento mais homogêneo no que se refere a distribuição dos dados. Logo, com base no boxplot fornecido abaixo, seguindo este critério, poderiam ser selecionados os CPs 5, 7 e 11, mas considerando que o CP11 foi detectado no teste de Tukey, foram escolhidos os CPs 1, 5 e 7.



## Apêndice B – Relatórios dos Ensaios de Caracterização elétrica da amostra extrusada no *shaker*

### Ensaio I

#### 1) Metodologia

Um experimento foi desenvolvido no Laboratório de Sensores a Fibra Óptica (LSFO) do Departamento de Engenharia Mecânica (DEM) da PUC-Rio. Os ensaios foram realizados de forma a identificar os níveis de tensões elétricas gerados mediante o emprego de estímulos mecânicos controlados.

A configuração experimental (**Figura B1**) usada para testar a amostra consiste nos seguintes elementos:

- 1) Amostra de PVDF (20,0 cm x 2,5 cm);
- 2) Eletrodos – fita de cobre com adesivo condutivo
- 3) Dois acelerômetros da Brüel & Kjær (Type 4513);
- 4) Permanent Magnet Vibration Exciter (Type 4808) – *shaker*;
- 5) Analisador Dinâmico de Sinal (Agilent 35670);
- 6) Amplificador de potência da Brüel & Kjær (Type 2719).

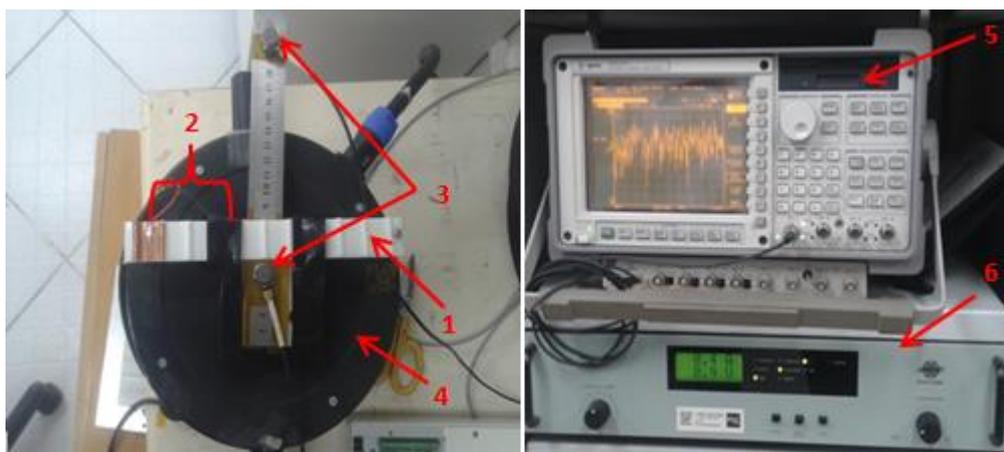


Figura B1– Configuração experimental.

A configuração de posicionamento da amostra sobre a estrutura do *shaker* foi adaptada aproveitando uma montagem preexistente na qual havia uma régua. A amostra foi fixada à montagem com o auxílio apenas de uma fita (isolante). Essa montagem, bem preliminar, foi importante para os primeiros testes de caracterização elétrica da amostra.

- (i) As medições foram realizadas para diferentes níveis de vibração (de 2 g a 10 g), os valores das amplitudes correspondentes a cada nível de vibração (g) para diferentes valores de frequências (1,0 – 5,00 kHz) foram coletados manualmente. No total, para cada frequência, foram feitas 6 medições para cada g e ao final extraiu-se uma média, a qual foi utilizada para confecção dos gráficos. Os resultados de amplitude, inicialmente em dBV, foram convertidos para mV por meio da equação 1:

$$V = 10^{\left(\frac{dBV}{20}\right)} \quad \text{eq. (1)}$$

- (ii) Visando confirmar as conclusões tiradas a partir dos resultados de (i), uma nova medição foi realizada variando a frequência (de 1,0 a 8,2 kHz) e ajustando um “g” fixo (3 g). Apesar disso, notou-se que a partir de uma determinada frequência (3,0 kHz), o equipamento se ajusta automaticamente, não permitindo, portanto, que a aceleração fique constante para a varredura de todas as frequências.

## 2) Resultados

Utilizando a configuração estabelecida na **Figura** obteve-se os resultados mostrados nas **Figuras B2 e B3**:

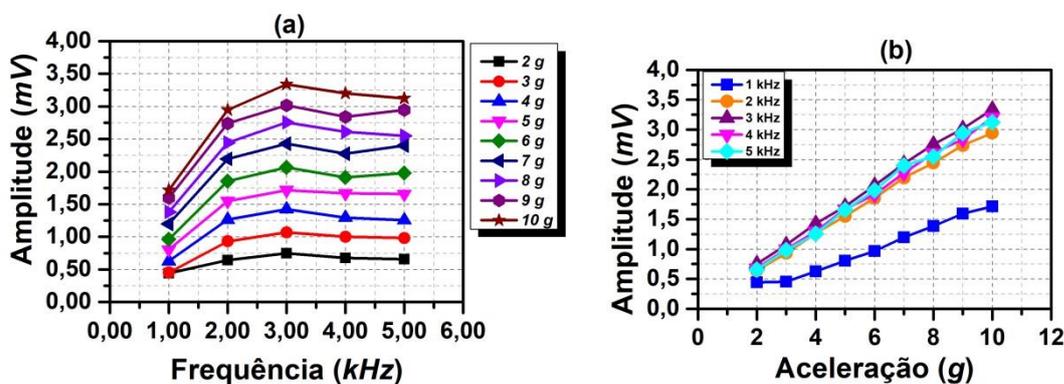


Figura B2 – (a) Amplitude em função da frequência; (b) Amplitude em função da aceleração.

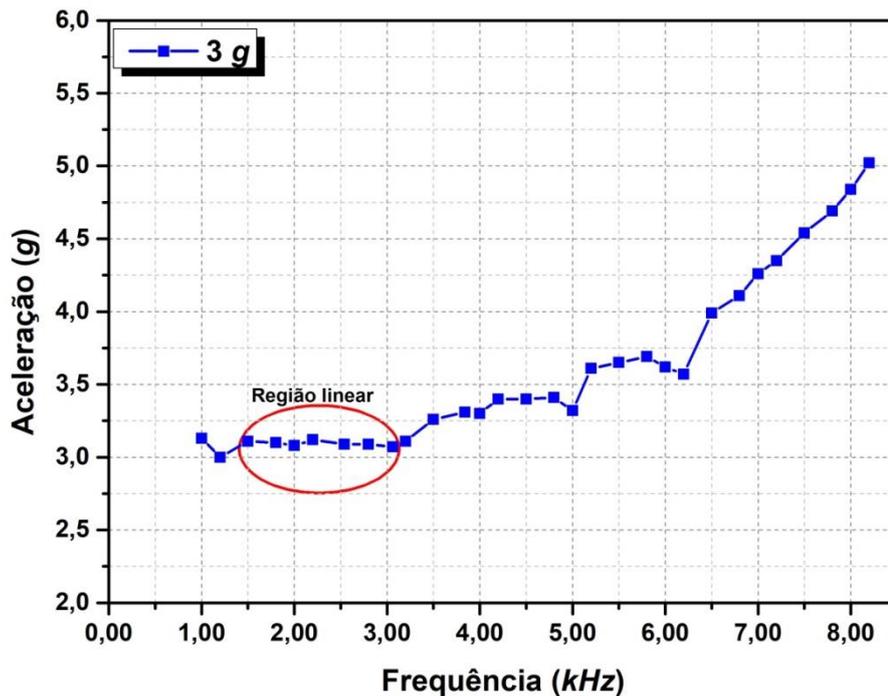


Figura B3 – Aceleração em função da frequência com “g” fixo.

### 3) Considerações

- ✓ Observando as curvas do gráfico da **Figura B2(a)**, nota-se um comportamento similar das curvas de 2-10 g;
- ✓ A curva de 1,0 kHz observada mais afastada das outras no gráfico da **Figura B2(b)** representa a região onde encontra-se o filtro usado durante a medição (passa alta de  $f_c = 1$  kHz);
- ✓ As frequências 4 e 5 kHz mostradas nos gráficos da **Figura B2** tendem à região de ressonância do shaker (**Figura B4**), esperava-se amplitudes maiores para estas frequências, principalmente para 5 kHz. No entanto, observando as curvas referentes a estas frequências no gráfico da **Figura B2(b)**, a curva referente a 4 kHz aparece acima da curva de 5 kHz, demonstrando amplitudes maiores para 4 kHz do que para 5 kHz.

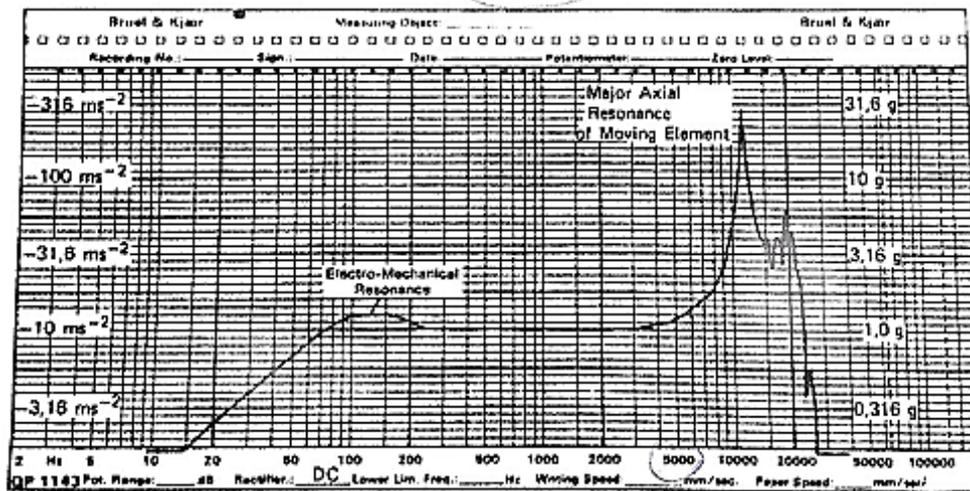


Figura B4 – Resposta em frequência do *shaker*

- ✓ O resultado visto no gráfico da **Figura B3**, revela um comportamento mais linear na faixa de 1,5-3,0 kHz e que após  $g = 3$  este comportamento praticamente deixa de existir, o que reforça o fato de ser mais interessante trabalhar nesta região (1,5-3 kHz), deixando o “g” entre 2 e 4 e a frequência acima da  $f_c$  do filtro e abaixo da região de ressonância do shaker.

## Ensaio II

### 1) Metodologia

A configuração experimental usada para testar a amostra neste ensaio consiste nos mesmos elementos descritos na **Figura B1**. Os resultados de amplitude inicialmente em dBV, também foram convertidos para mV por meio da **equação 1**.

- (i) Os ensaios foram realizados para diferentes frequências e números de pontos. Os dados foram coletados manualmente ponto a ponto e nos gráficos encontram-se as médias destes pontos.
- (ii) As medições foram realizadas para diferentes níveis de vibração [de 1 g a 10 g], sendo que para 50 Hz só foi possível medir até 9 g (**Figura B5**).

- (iii) Foram coletados de 10 a 50 pontos para diferentes valores de frequência (**Figura B6**).
- (iv) Para avaliar as frequências de ressonância, o nível de vibração foi deixado constante em 5 g e a faixa de frequência analisada foi de 50 a 3000 Hz varridas da seguinte maneira:
- Passos de 25 Hz para frequências entre 50 Hz e 300 Hz;
  - Passos de 50 Hz para frequências entre 300 Hz e 600 Hz;
  - Passos de 100 Hz para frequências entre 600 Hz e 1000 Hz;
  - Passos de 500 Hz para frequências entre 1000 Hz e 3000 Hz.

## 2) Resultados

As **Figuras B5 e B6** mostram os resultados obtidos.

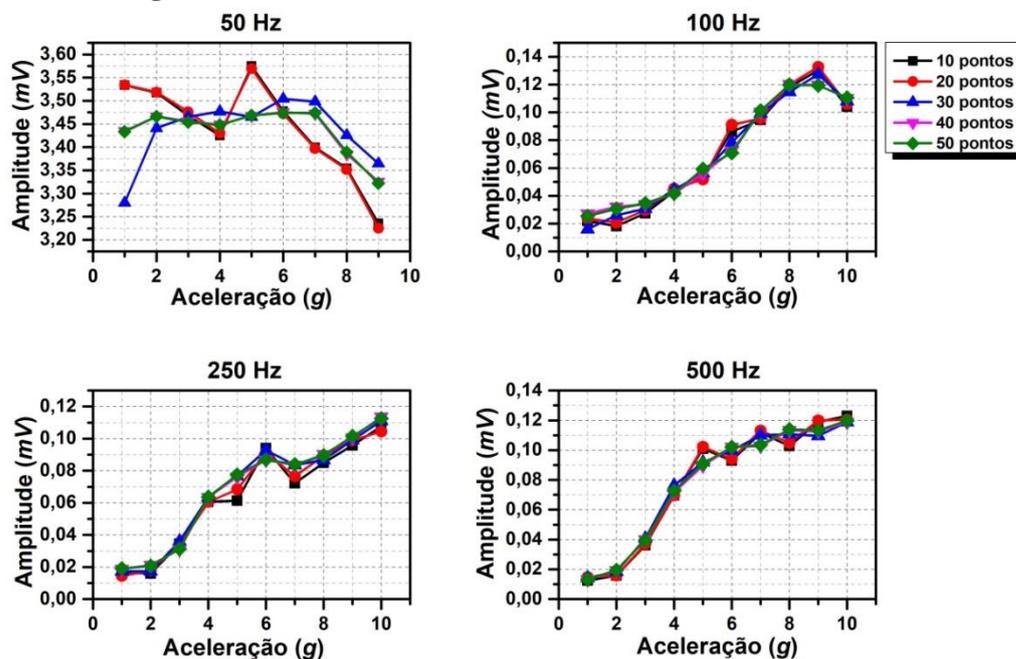


Figura B5 – Gráficos referentes a diferentes números de pontos para diferentes frequências.

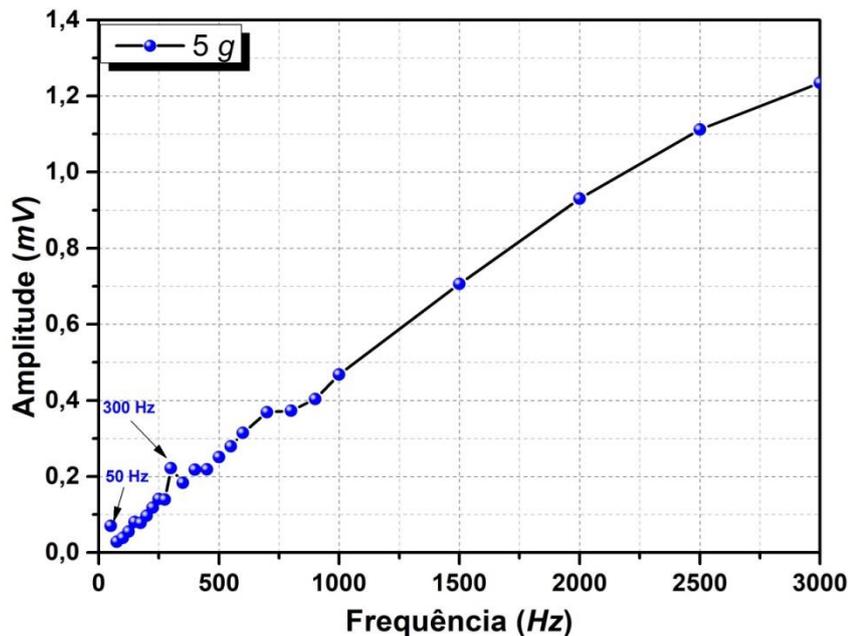


Figura B6 – Varredura de frequência para identificação das frequências de ressonância.

### 3) Considerações

- ✓ O comportamento das curvas referente à frequência de 50 Hz na **Figura B5** foi melhor compreendido após o resultado da avaliação (iv) mostrado na **Figura B6**, onde ficou claro que se tratava de uma frequência de ressonância. Por isso, nesta frequência as amplitudes são maiores do que nas demais. Inclusive o fato de só ter sido possível coletar pontos até 9 g em 50 Hz provavelmente deveu-se a esta questão da ressonância;
- ✓ Na avaliação (iv) foram identificadas duas frequências de ressonância, a saber: a frequência de 50 Hz já mencionada e , também, em 300 Hz, como indicado **Figura B6**.

## Ensaio III

### 1) Metodologia

A configuração experimental usada para testar a amostra neste ensaio consiste nos mesmos elementos descritos na **Figura B1**. Os valores das amplitudes correspondentes a cada nível de vibração (g) para a faixa de frequência analisada foram coletados manualmente. Ao todo, para cada frequência foram

coletados 50 pontos de cada “g” e ao final extraiu-se uma média, a qual foi utilizada para confecção dos gráficos.

- (i) Para esta medição dois níveis de aceleração foram analisados: 4 g e 5 g;
- (ii) A faixa de frequência analisada foi de 40 a 3000 Hz;
- (iii) As frequências foram varridas da seguinte maneira:
  - Passos de 10 Hz para frequências entre 40 Hz e 500 Hz;
  - Passos de 100 Hz para frequências entre 500 Hz e 3000 Hz.

## 2) Resultados

As Figuras B7, B8 e B9 mostram os resultados obtidos.

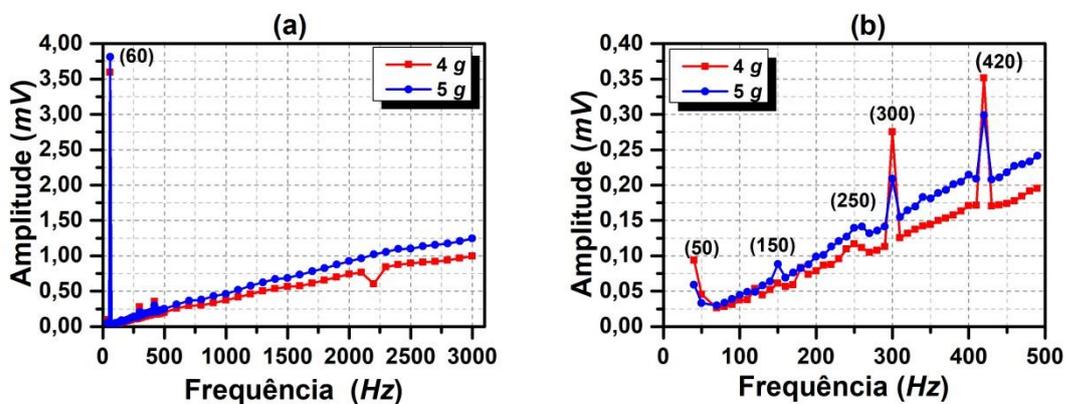


Figura B7 – (a) Todas as frequências (40-3000 Hz); (b) Por etapas: Frequências baixas (40-500 Hz) sem 60 Hz.

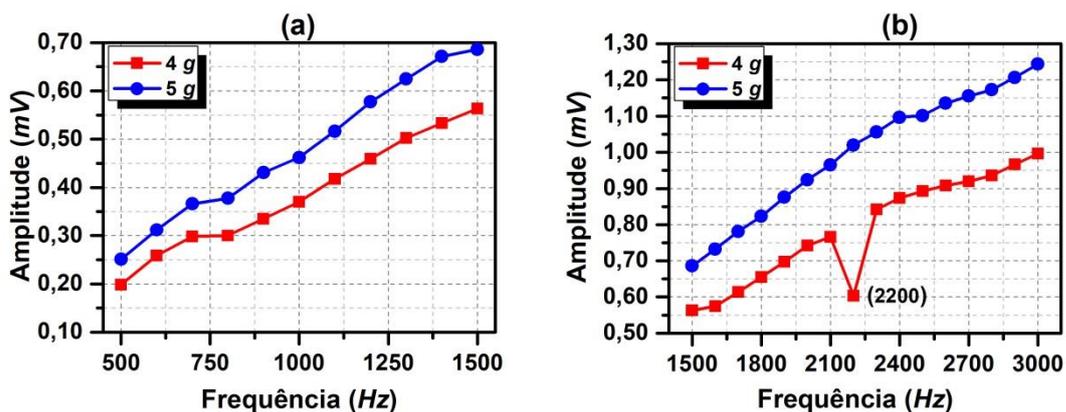


Figura B8 – Por etapas: (a) Frequências intermediárias (500-1500 Hz); (b) Frequências altas (1500-3000 Hz).

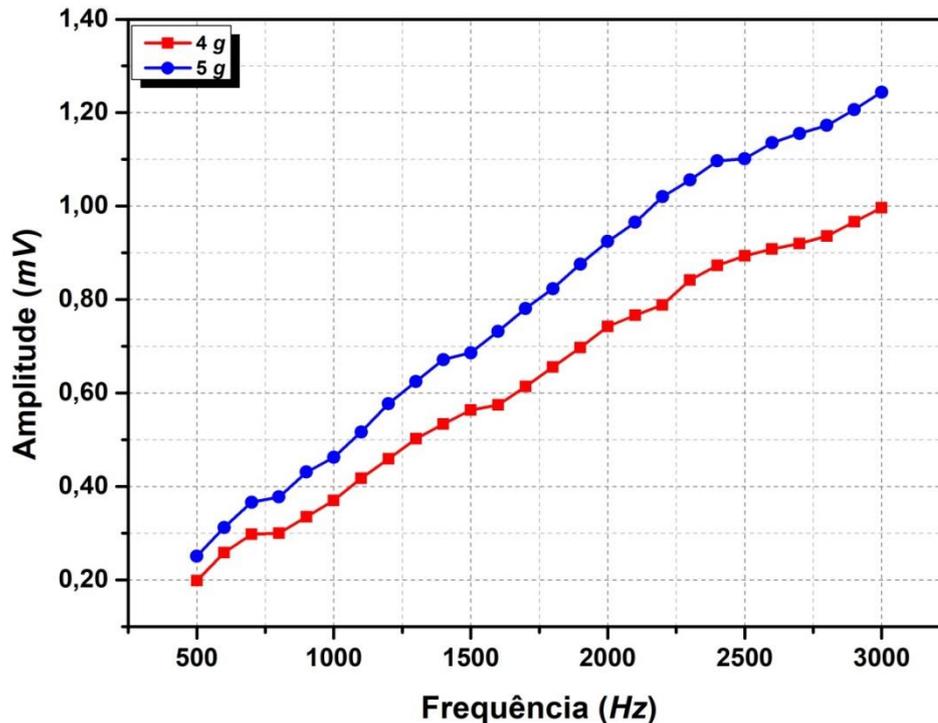


Figura B9 – Sem as baixas frequências e com a medição para 2200 Hz (4 g) refeita.

### 3) Considerações

- ✓ Algumas frequências de ressonância (50, 150, 250 Hz), a interferência da rede elétrica (60 Hz) e suas harmônicas foram identificadas nas baixas frequências como pode ser visto nos gráficos da **Figura B7**.
- ✓ Nota-se na curva referente a 4 g no gráfico da **Figura B8(b)** uma queda acentuada na frequência de 2200 Hz. Por conta disso esta medição foi refeita e este novo resultado apresentado na **Figura B9**.
- ✓ Ficou demonstrado (**Figura B9**) que as frequências maiores, na faixa de 500 a 3000 Hz, são mais interessantes para a medição, uma vez que tem-se menos ressonâncias e maiores amplitudes do sinal.

## Ensaio IV

### 1) Metodologia

A configuração experimental usada para testar a amostra neste ensaio consiste nos mesmos elementos descritos na **Figura B1**. No entanto, nesta etapa a configuração também incluiu uma placa digitalizadora da National Instruments (NI USB-6229) onde os sinais são processados e os dados convertidos da forma analógica para a digital (Conversor A/D) em intervalos de tempo precisos, definidos pela frequência de amostragem (fs). A instrumentação passa a ser automatizada, com uma rotina desenvolvida em LabVIEW™.

A taxa de amostragem, taxa de amostra ou frequência de amostragem é o número de amostras de um sinal analógico coletadas em um certo intervalo de tempo para conversão em um sinal digital.

- (i) A frequência de amostragem para esta medição foi configurada em 10 kHz e 1.000 pontos o número de amostras;
- (ii) Para esta medição foram analisados os níveis de vibração de 2 a 10 g;
- (iii) A faixa de frequência analisada foi de 50 a 5000 Hz, varridas da seguinte forma:
  - Passos de 50 Hz para frequências entre 50 Hz e 250 Hz;
  - Passos de 250 Hz para frequências entre 250 Hz e 500 Hz;
  - Passos de 500 Hz para frequências entre 500 Hz e 5000 Hz.

### 2) Resultados

Os resultados obtidos estão mostrados na **Figura B10**.

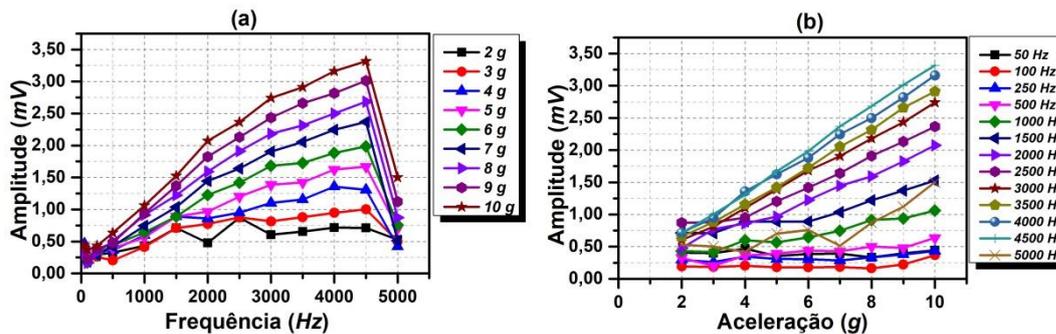


Figura B10 – (a) Amplitude em função da frequência; (b) Amplitude em função da aceleração.

### 3) Considerações

- ✓ Observa-se no gráfico da **Figura B10(a)** uma queda acentuada para todos os níveis de vibração (2-10 g) na frequência de 5000 Hz ;
- ✓ Na **Figura B10(b)** nota-se um comportamento mais dissonante na curva desta mesma frequência (5000 Hz);
- ✓ Esta frequência (5000 Hz) é conhecida desde o Ensaio I como sendo um valor que tende a frequência de ressonância do *shaker* (**Figura B4**). Logo o esperado, considerando este aspecto, seria que a amplitude aumentasse e não o contrário;
- ✓ Por outro lado, analisando sob o ponto de vista da configuração adotada (10 kHz e 1000 pontos), o valor de 5000 Hz corresponde a metade da frequência de amostragem, ou seja é a frequência de Nyquist ( $f_N$ ) o que significa que este é o limite máximo da gama de frequências que o sinal a amostrar pode conter;
- ✓ Apesar disso, o tempo de aquisição do sinal para esta configuração fica em 0,1 s para cada bloco de dados medido. Para frequências como 5000 Hz, isso parece suficiente, pois há 500 ciclos do sinal de interesse contidos no bloco.
- ✓ Talvez fosse o caso apenas de repetir a medição nesta frequência (5000 Hz) para confirmar este resultado, mas ao fazê-lo obteve-se o mesmo resultado.

## Ensaio V

### 1) Metodologia

Para este novo ensaio, a amostra e os eletrodos foram reposicionados e uma nova configuração foi estabelecida. A amostra foi posicionada perpendicularmente à régua e os eletrodos transferidos para próximo de uma das suas extremidades, conforme pode ser visto na **Figura B11**.

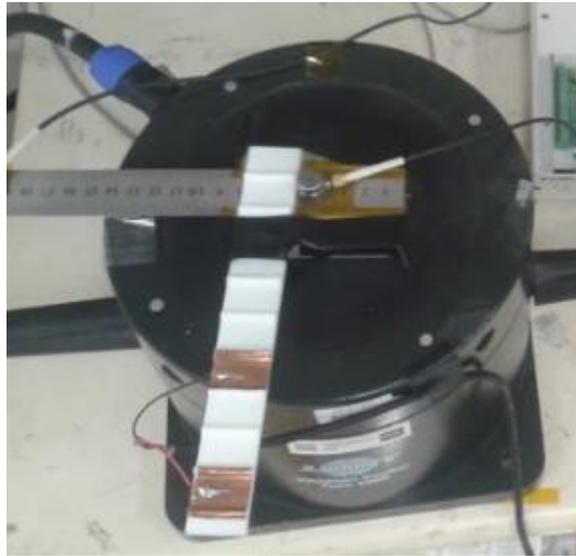


Figura B11 – Nova configuração da amostra e dos eletrodos na mesma montagem da Figura 1B.

- (i) Para esta medição a frequência de aquisição configurada foi de 10 kHz;
- (ii) O número de amostras foi configurado distintamente em 100.000 pontos para as baixas frequências (50-500 Hz) e em 1000 pontos para as frequências mais altas (1000-3000 Hz);
- (iii) As medições foram realizadas para todos os diferentes níveis de vibração (de 1 a 10 g);
- (iv) A faixa de frequência analisada foi de 50 a 3000 Hz, varridas da seguinte forma:
  - Passos de 50 Hz para frequências entre 50 Hz e 200 Hz;
  - Passos de 100 Hz para frequências entre 200 Hz e 500 Hz;

- Passos de 500 Hz para frequências entre 500 Hz e 3000 Hz.

## 2) Resultados

Os resultados estão mostrados nas Figuras B12 e B13.

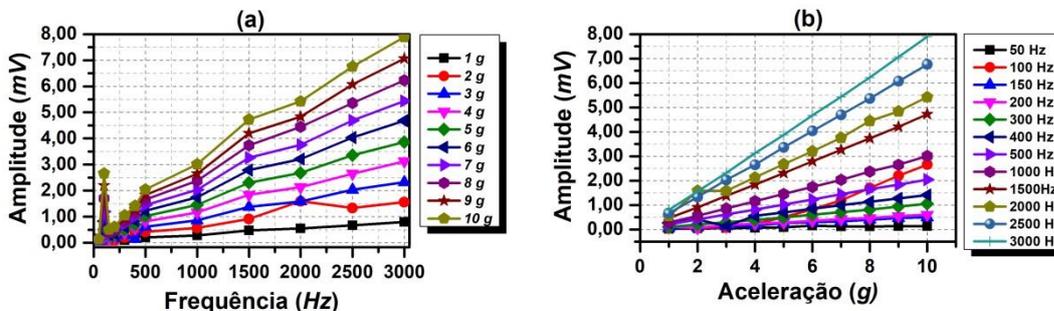


Figura B12 – Todas as frequências: (a) Amplitude em função da frequência; (b) Amplitude em função da aceleração.

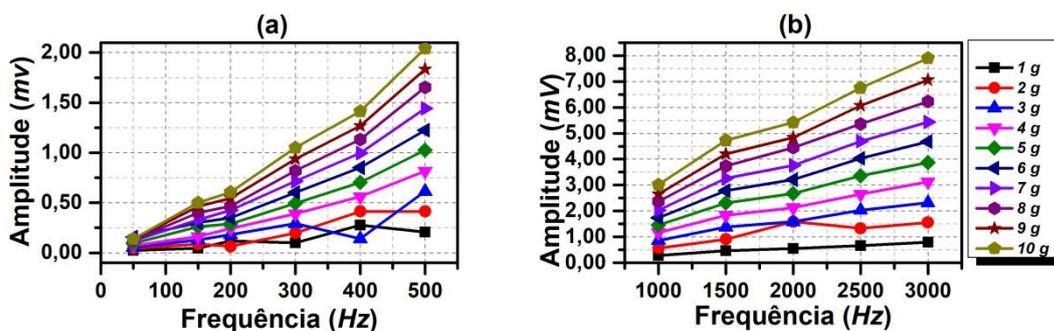


Figura B13 – Por etapas: (a) Frequências baixas (sem 100 Hz); (b) Frequências altas.

## 3) Considerações

- ✓ Nesta nova configuração foi identificada uma ressonância em 100 Hz (**Figura B12a**). É provável que o sinal tenha sido corrompido pela interferência de 60 Hz. Portanto, para uma nova medição convém averiguar como esta frequência afeta as frequências próximas;
- ✓ Na **Figura B13(a)** observa-se uma queda acentuada na frequência de 400 Hz referente a 3 g;
- ✓ Na **Figura B13(b)** nota-se um comportamento mais dissonante na curva referente a frequência de 2000 Hz para 2 g;

- ✓ As curvas em 400 Hz referente a 3 g (**Figura B13a**) e em 2000 Hz referente a 2 g (**Figura B13b**) que destoam um pouco mais das outras precisam ser refeitas para terem seu comportamento atual confirmado;
- ✓ Para uma avaliação mais ampla destes resultados convém realizar uma nova medição varrendo as frequências da seguinte maneira: de 40 Hz a 150 Hz com passo de 10 Hz e mais espaçadas depois de 150 Hz.

## Ensaio VI

### 1) Metodologia

Para este novo ensaio foram utilizadas as mesmas montagem, configuração de amostra e dos eletrodos (**Figura B11**), frequência de aquisição e número de amostras referidos no ensaio anterior.

- (i) Este ensaio teve como objetivo analisar as propostas do Ensaio V. Ou seja, realizar uma avaliação mais ampla e verificar se realmente o sinal está sendo corrompido pela interferência de 60 Hz;
- (ii) A faixa de frequência analisada foi de 40 a 3000 Hz, varridas da seguinte maneira:
  - Passos de 10 Hz para frequências entre 40 Hz e 150 Hz;
  - Passos de 50 Hz para frequências entre 150 Hz e 200 Hz;
  - Passos de 100 Hz para frequências entre 200 Hz e 500 Hz;
  - Passos de 500 Hz para frequências entre 500 Hz e 3000 Hz.
- (iii) As medições foram realizadas para todos os diferentes níveis de vibração (de 1 a 10 g). No entanto, para as frequências de 80 e 140 Hz só foi possível medir até 9 g. Por conta disso os resultados serão mostrados até este nível para que fique melhor para compará-los.

### 2) Resultados

Os resultados obtidos estão mostrados nas **Figuras B14 e B15**.

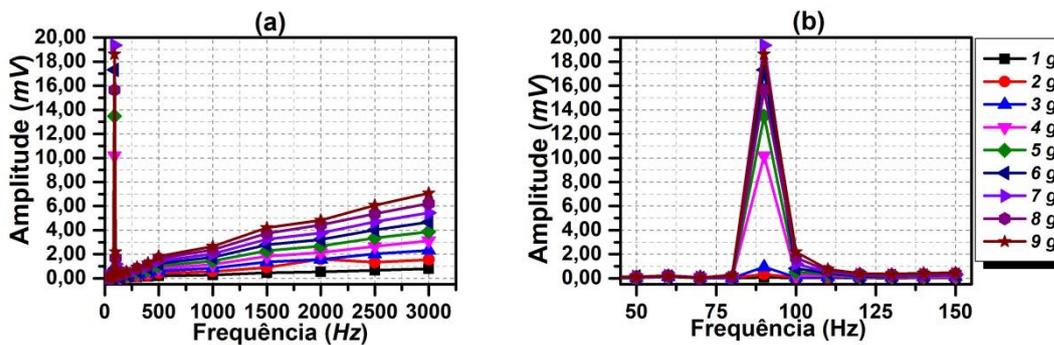


Figura B14 – (a) Todas as frequências (40-3000 Hz); (b) Por etapas: Frequências baixas.

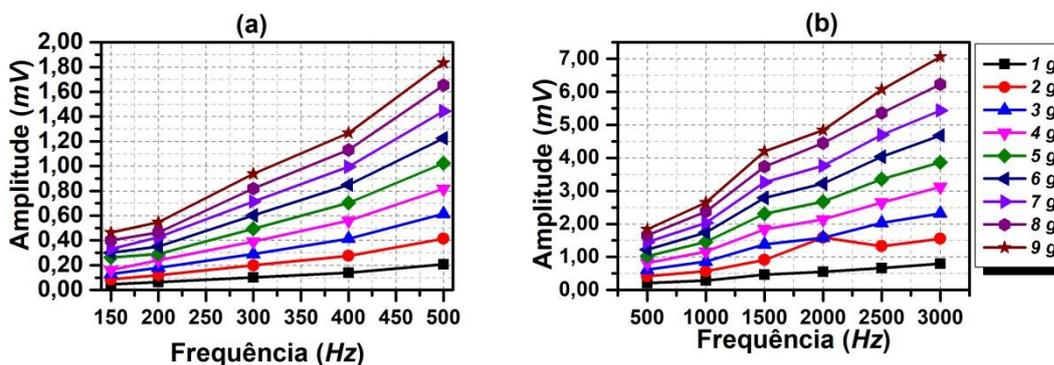


Figura B15 – Por etapas:(a) Frequências intermediárias ; (b) Frequências Altas.

### 3) Considerações

- ✓ Nos gráficos da **Figura B14** a amplitude chega a 20 mV, mas isso se deve a faixa de frequências baixas (**Figura B14b**) que está cheia de ressonâncias (90 Hz, 100 Hz, 110 Hz), a interferência da rede elétrica em 60 Hz e harmônicas.
- ✓ De fato ficou verificado que a frequência de 60 Hz está interferindo nas frequências próximas. Por conta disso, para uma próxima medição um filtro do tipo *notch filter* precisa ser incluído;
- ✓ O comportamento relacionado às curvas de 400 Hz em 3 g (**Figura B13a**) e de 2000 Hz em 2 g (**Figura B13b**) foi reavaliado. Quanto à frequência de 400 Hz em 3 g houve uma melhora como pode ser observado na **Figura B15(a)**, que está mais coerente com as demais curvas. Por outro lado, o comportamento da curva de 2000 Hz em 2 g continuou o mesmo do ensaio anterior (**Figura B15b**).

## Ensaio VII

### 1) Metodologia

Para este novo ensaio foram utilizadas as mesmas montagem, configuração de amostra e dos eletrodos usadas nos Ensaio V e VI (**Figura B11**). No entanto, a configuração de aquisição de dados para este novo ensaio foi parcialmente alterada.

- (i) Esta medição foi configurada com frequência de amostragem de 100 kHz;
- (ii) O número de amostras configurado foi mantido em 100.000;
- (iii) As medições foram realizadas para todos os diferentes níveis de vibração (de 1 a 10 g);
- (iv) Um filtro do tipo *notch* foi incluído em 60 Hz;
- (v) A faixa de frequência analisada foi de 50 a 3000 Hz varridas da seguinte forma:
  - Passos de 50 Hz para frequências entre 50 Hz e 500 Hz;
  - Passos de 500 Hz para frequências entre 500 Hz e 3000 Hz.

### 2) Resultados

Os resultados estão mostrados nas **Figuras B16 e B17**.

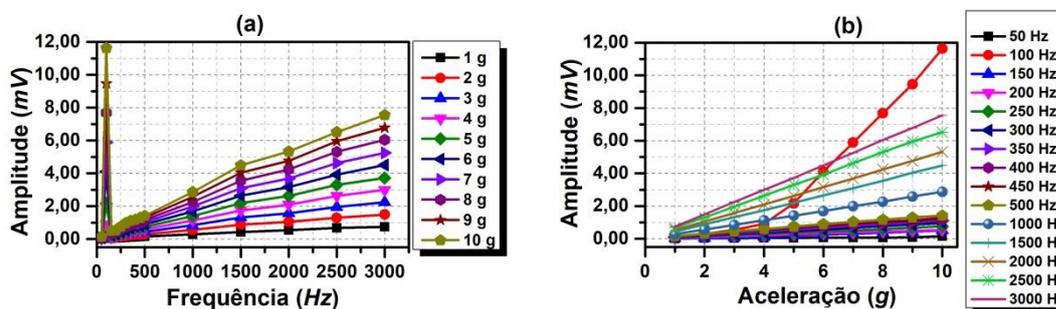


Figura B16 – Todas as frequências: (a) Amplitude em função da frequência; (b) Amplitude em função da aceleração.

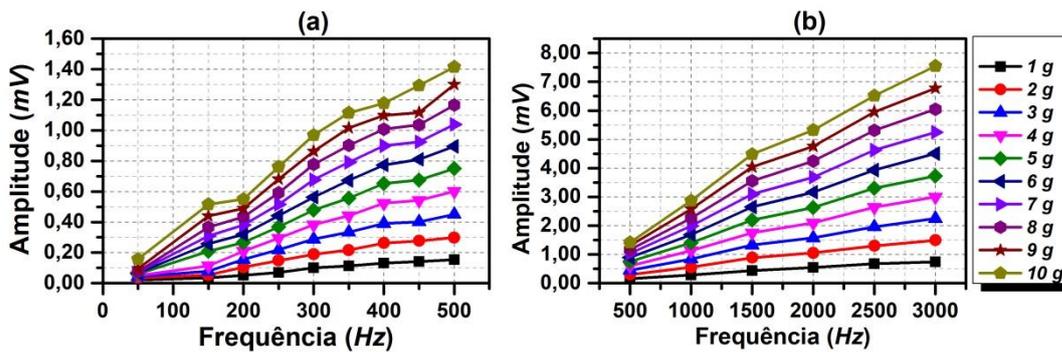


Figura B17 – Por etapas (a) Frequências baixas (sem 100 Hz); (b) Frequências altas.

### 3) Considerações

- ✓ O filtro em 60 Hz melhorou o comportamento das curvas nas baixas frequências como pode ser visto na **Figura B17(a)**, mas ainda existe uma ressonância em 100 Hz (**Figuras B16**) que pode ser devida apenas à montagem;
- ✓ Para todas as frequências o comportamento das curvas é bastante coerente, de modo que a intensidade da amplitude aumenta com o incremento do nível de vibração. Em particular, para frequências maiores, obtêm-se também amplitudes maiores (**Figura B17b**);
- ✓ Os resultados deste ensaio parecem melhores, do ponto de vista do comportamento mais coerente das curvas, bem como da amplitude do sinal;
- ✓ Outros seis ensaios antes deste foram realizados, nos quais algumas configurações de posicionamento de amostra e de eletrodos, incluindo configurações de aquisição de dados com diferentes números de amostras e frequência de amostragem foram testadas. Neste ensaio testou-se, ainda, a eficácia de um filtro no resultado das medições.
- ✓ Convém para uma próxima etapa que uma nova montagem seja providenciada, sem régua, sem fita isolante, com uma fixação mais apropriada da amostra.

## Ensaio VIII

### 1) Metodologia

Diante dos ensaios já realizados até aqui e dos resultados obtidos, resta agora aprimorar a montagem, adequando melhor a amostra à base do *shaker*. Para isto, uma base metálica retangular foi usinada, com abertura de rosca de parafusos para encaixe de placas finas, usadas para engastar a amostra na base do *shaker* conforme **Figura B18**.

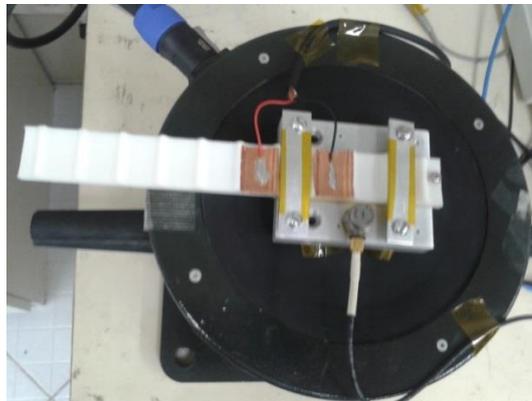


Figura B18 – Nova montagem, novo posicionamento da amostra e nova configuração de eletrodos.

Para avaliar o comportamento do sinal após a mudança da montagem, novas medições se sucederam.

- (i) Para esta medição foi configurada uma frequência de amostragem de 10 kHz;
- (ii) O número de amostras foi configurado em 10.000;
- (iii) As medições foram realizadas para todos os diferentes níveis de vibração (de 1 a 10 g);
- (iv) A faixa de frequência analisada foi de 50 Hz até 3000 Hz, varridas da seguinte maneira:
  - Passos de 50 Hz para frequências entre 50 Hz e 500 Hz;
  - Passos de 500 Hz para frequências entre 500 Hz e 3000 Hz.

## 2) Resultados

Os resultados estão mostrados nas Figuras B19 e B20.

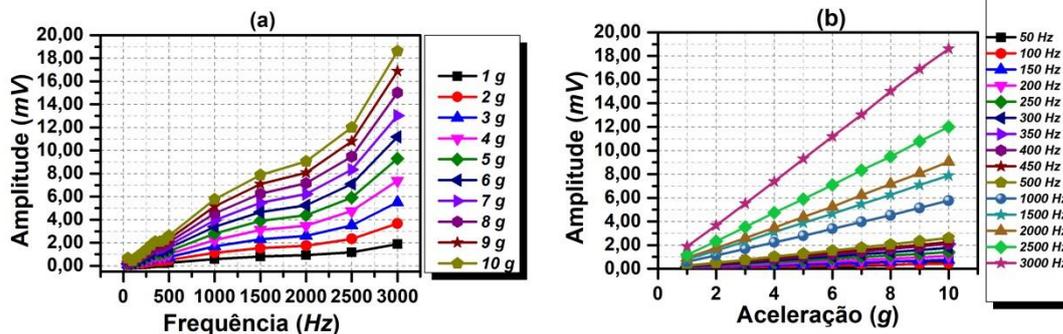


Figura B19 –Todas as frequências: (a) Amplitude em função da frequência; (b) Amplitude em função da aceleração.

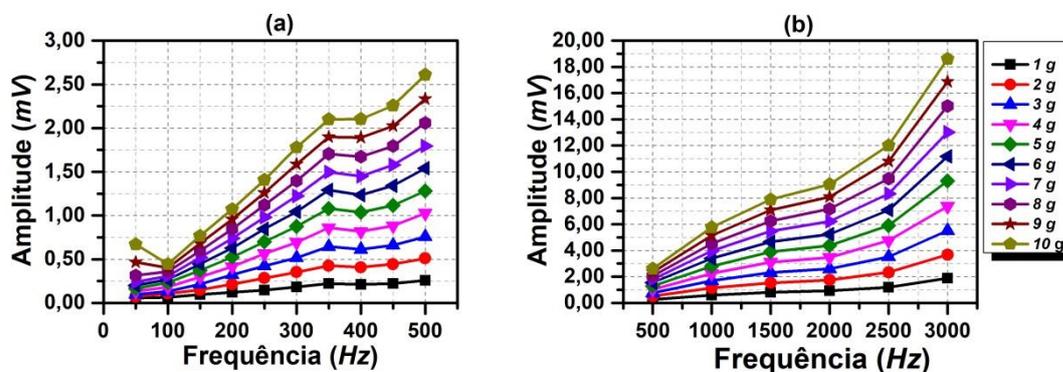


Figura B20 – Por etapas (a) Frequências baixas; (b) Frequências altas.

### a) Conclusões

- ✓ Este ensaio apresenta uma melhoria completa sobre os demais ensaios, tem-se uma montagem aprimorada, amplitudes muito maiores do que as alcançadas até então, coerência no comportamento das curvas e nenhuma ressonância significativa.

## Apêndice C – Valores de ajuste para deconvolução de difratogramas

Tabela C1 – Parâmetros de ajuste da curva pelo modelo Gaussiano: **Pellet (amostra 1)**.

	A	B	C	D
1	Model	Gaussian		
2	Equation	$y = y_0 + A/(w * \sqrt{\pi/(4 * \ln(2))}) * \exp(-4 * \ln(2) * (x - xc)^2 / w^2)$		
3	Reduced Chi-Sqr	4,4825E-4		
4	Adj. R-Square	0,7271		
5			Value	Standard Error
6	Peak 1(Amostra 1)	y0	1,3963	0,0068
7	Peak 1(Amostra 1)	xc	10,9307	0,7154
8	Peak 1(Amostra 1)	A	0,2624	0,1241
9	Peak 1(Amostra 1)	w	7,122	2,2288
10	Peak 2(Amostra 1)	y0	1,3963	0,0068
11	Peak 2(Amostra 1)	xc	16,2493	0,0337
12	Peak 2(Amostra 1)	A	0,0568	0,0071
13	Peak 2(Amostra 1)	w	0,8976	0,0953
14	Peak 3(Amostra 1)	y0	1,3963	0,0068
15	Peak 3(Amostra 1)	xc	17,9606	0,0515
16	Peak 3(Amostra 1)	A	0,0243	0,0061
17	Peak 3(Amostra 1)	w	0,5174	0,1341
18	Peak 4(Amostra 1)	y0	1,3963	0,0068
19	Peak 4(Amostra 1)	xc	18,4458	0,0111
20	Peak 4(Amostra 1)	A	0,042	0,0045
21	Peak 4(Amostra 1)	w	0,2829	0,0246
22	Peak 5(Amostra 1)	y0	1,3963	0,0068
23	Peak 5(Amostra 1)	xc	20,0267	0,006
24	Peak 5(Amostra 1)	A	0,0982	0,0038
25	Peak 5(Amostra 1)	w	0,4158	0,0156
26	Peak 6(Amostra 1)	y0	1,3963	0,0068
27	Peak 6(Amostra 1)	xc	22,4597	0,1391
28	Peak 6(Amostra 1)	A	0,1524	0,0495
29	Peak 6(Amostra 1)	w	3,9529	0,6904
30	Peak 7(Amostra 1)	y0	1,3963	0,0068
31	Peak 7(Amostra 1)	xc	26,8713	0,041
32	Peak 7(Amostra 1)	A	0,2357	0,0222
33	Peak 7(Amostra 1)	w	2,0841	0,1139

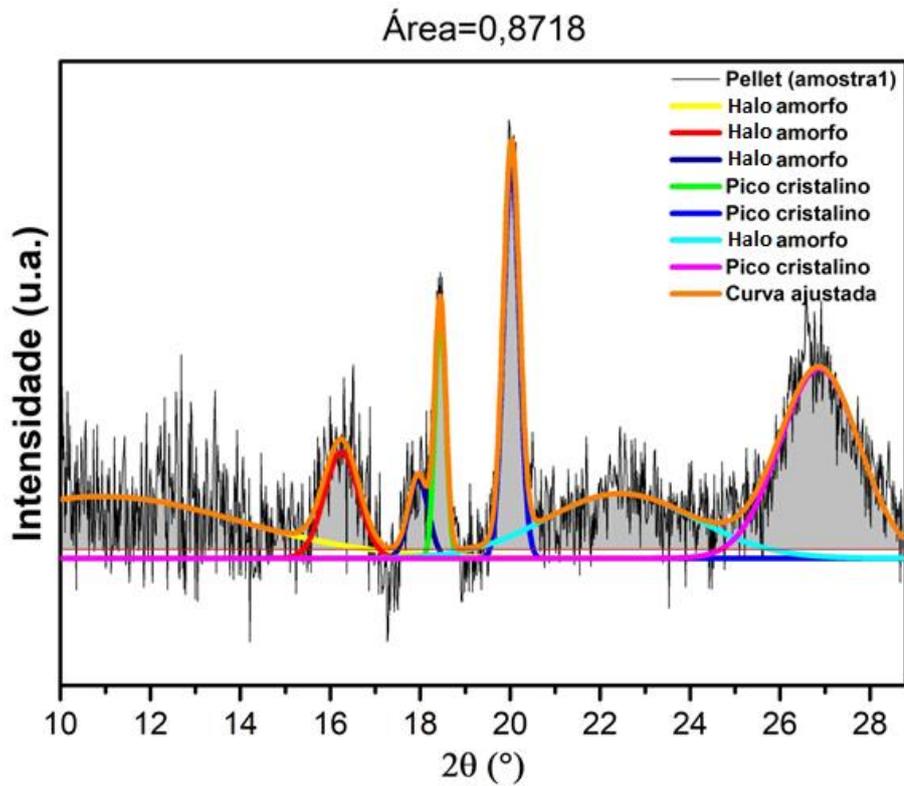


Figura C1 – Deconvolução dos picos de DRX da amostra 1 (Pellet). Área da curva ajustada.

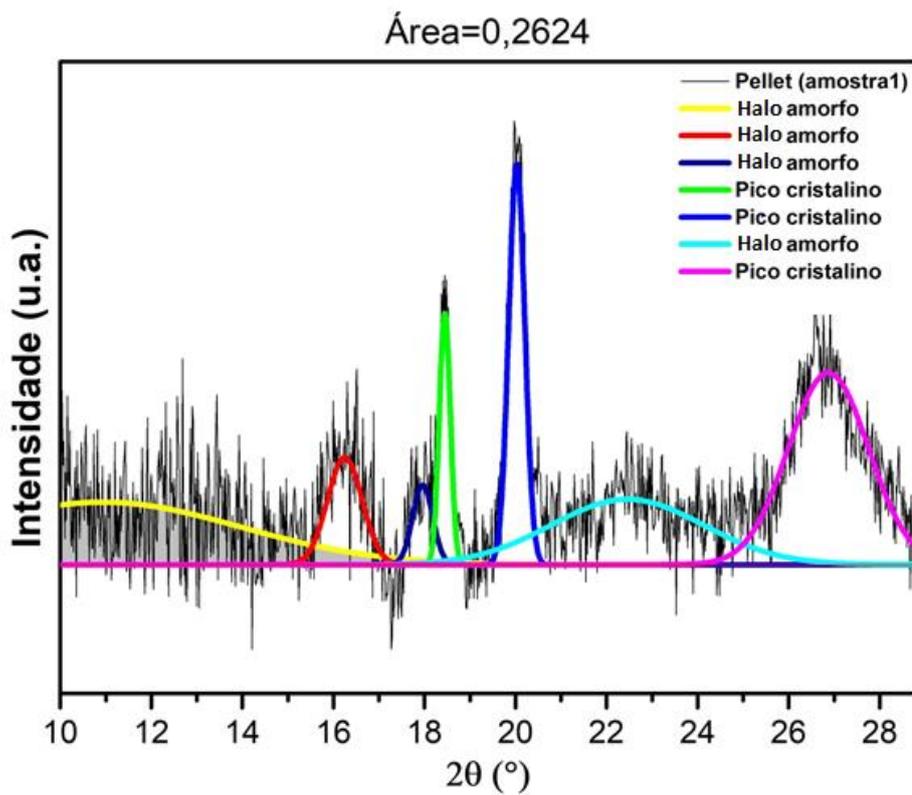


Figura C2– Deconvolução dos picos de DRX da amostra 1 (Pellet). Área do pico amorfo.

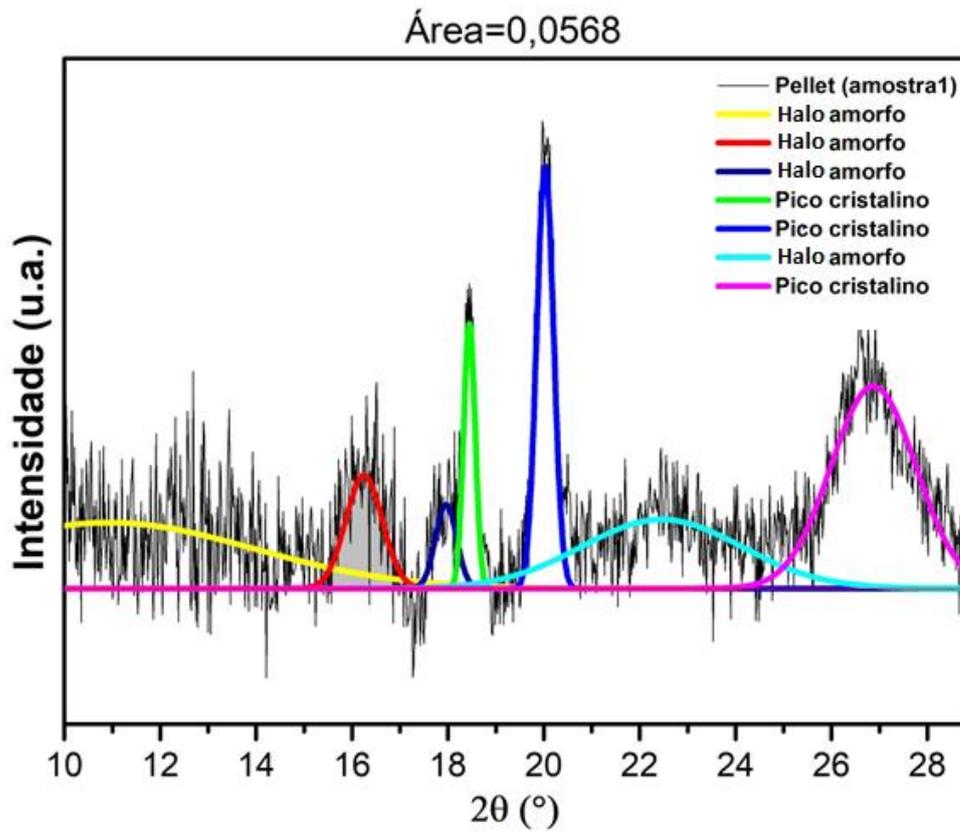


Figura C3 - Deconvolução dos picos de DRX da amostra 1 (Pellet). Área do pico amorfo.

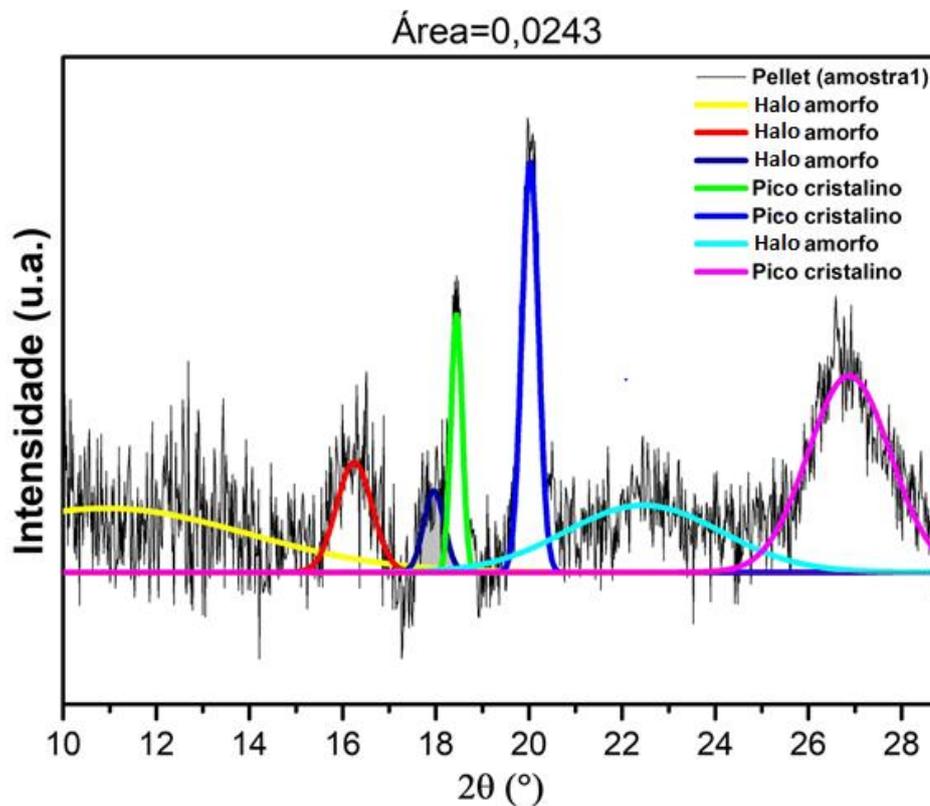


Figura C4 - Deconvolução dos picos de DRX da amostra 1 (Pellet). Área do pico amorfo.

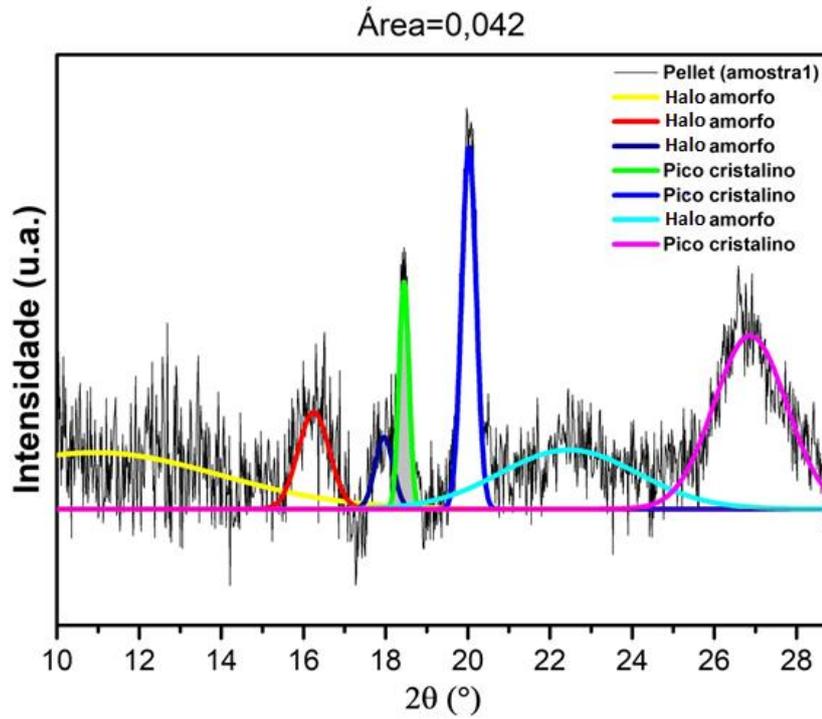


Figura C5 - Deconvolução dos picos de DRX da amostra 1 (Pellet). Área do pico cristalino (020).

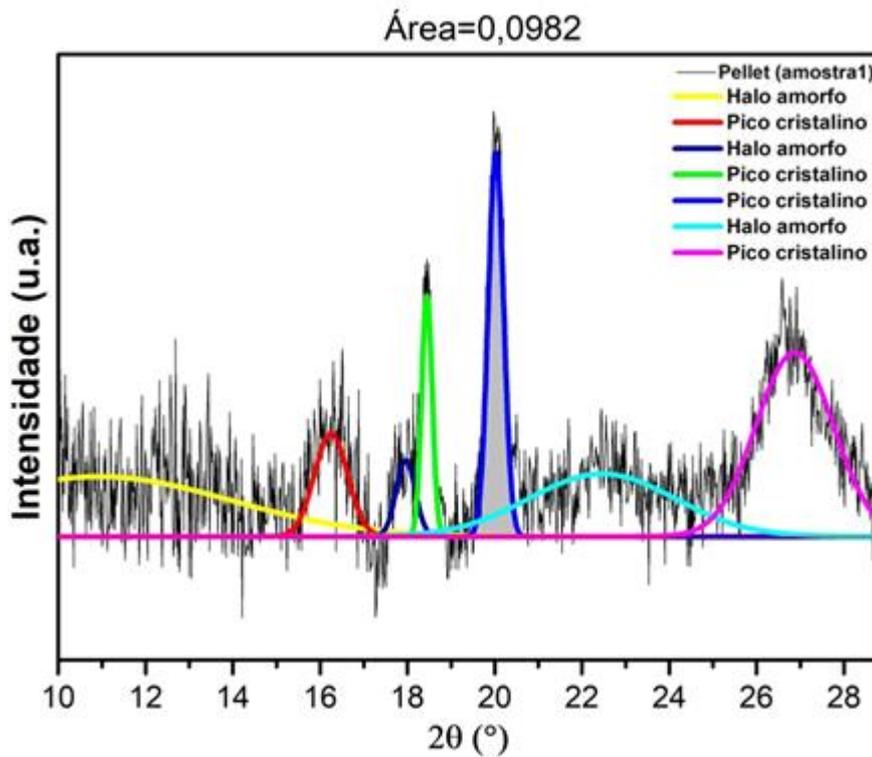


Figura C6 - Deconvolução dos picos de DRX da amostra 1 (Pellet). Área do pico cristalino (021)/(110).

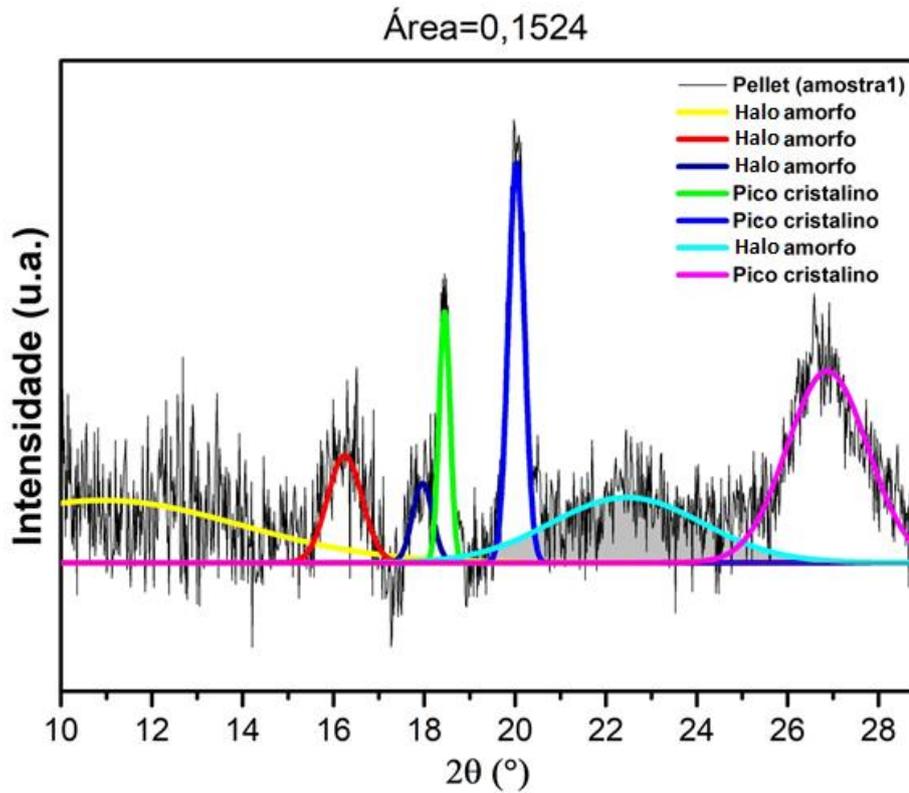


Figura C7 - Deconvolução dos picos de DRX da amostra 1 (Pellet). Área do pico amorfo.

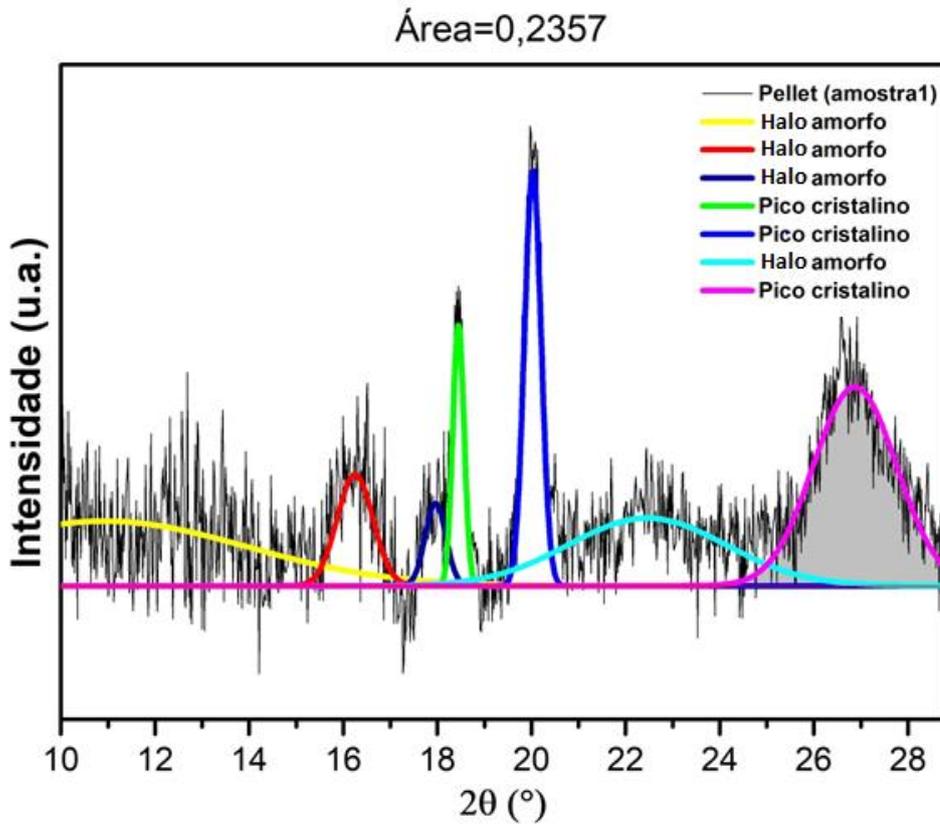


Figura C8 - Deconvolução dos picos de DRX da amostra 1 (Pellet). Área do pico cristalino (021).

Tabela C2 – Parâmetros de ajuste da curva pelo modelo Gaussiano **Placa (amostra 2)**.

	A	B	C	D
1	Model	Gaussian		
2	Equation	$y = y_0 + A/(w*\sqrt{\pi}) * \exp(-4*\ln(2)*(x-xc)^2/w^2)$		
3	Reduced Chi-Sqr	0,0033		
4	Adj. R-Square	0,7407		
5			Value	Standard Error
6	Peak 1(Amostra 2)	y0	0,6644	0,0044
7	Peak 1(Amostra 2)	xc	12,3744	0,1007
8	Peak 1(Amostra 2)	A	0,2146	0,0294
9	Peak 1(Amostra 2)	w	2,3874	0,2873
10	Peak 2(Amostra 2)	y0	0,6644	0,0044
11	Peak 2(Amostra 2)	xc	18,1052	0,1466
12	Peak 2(Amostra 2)	A	0,4534	0,0693
13	Peak 2(Amostra 2)	w	2,1548	0,2405
14	Peak 3(Amostra 2)	y0	0,6644	0,0044
15	Peak 3(Amostra 2)	xc	18,4357	0,0078
16	Peak 3(Amostra 2)	A	0,0607	0,0068
17	Peak 3(Amostra 2)	w	0,1857	0,0202
18	Peak 4(Amostra 2)	y0	0,6644	0,0044
19	Peak 4(Amostra 2)	xc	20,0142	0,0074
20	Peak 4(Amostra 2)	A	0,1951	0,0145
21	Peak 4(Amostra 2)	w	0,3788	0,0218
22	Peak 5(Amostra 2)	y0	0,6644	0,0044
23	Peak 5(Amostra 2)	xc	20,4107	0,2799
24	Peak 5(Amostra 2)	A	0,2395	0,0733
25	Peak 5(Amostra 2)	w	2,0599	0,4055
26	Peak 6(Amostra 2)	y0	0,6644	0,0044
27	Peak 6(Amostra 2)	xc	26,7656	0,0642
28	Peak 6(Amostra 2)	A	0,2034	0,0229
29	Peak 6(Amostra 2)	w	1,7092	0,1769

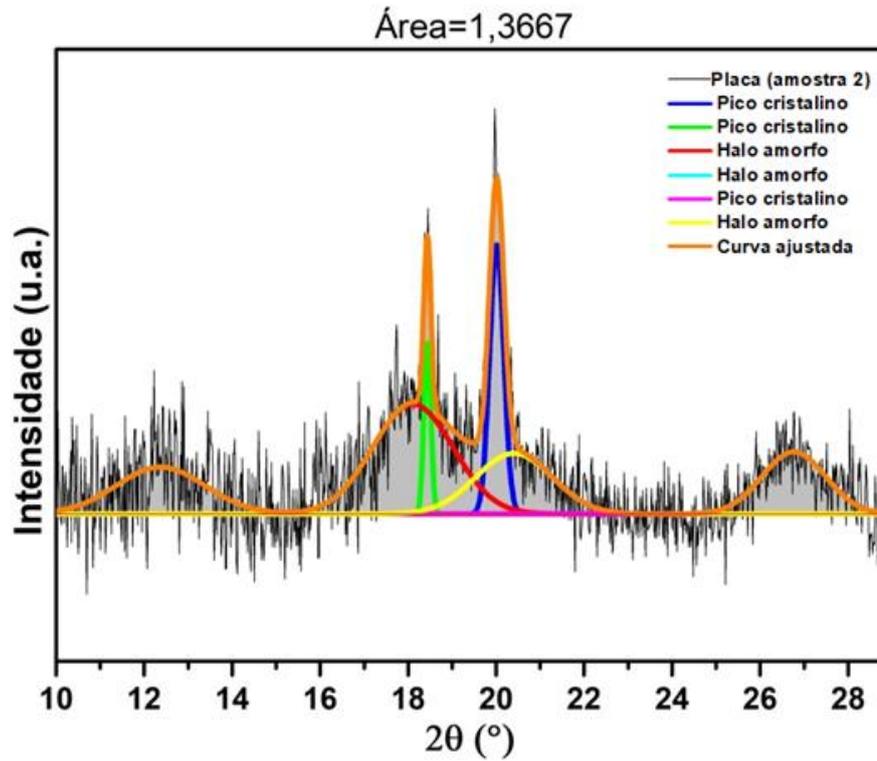


Figura C9 – Deconvolução dos picos de DRX da amostra 1 (Placa). Área da curva ajustada.

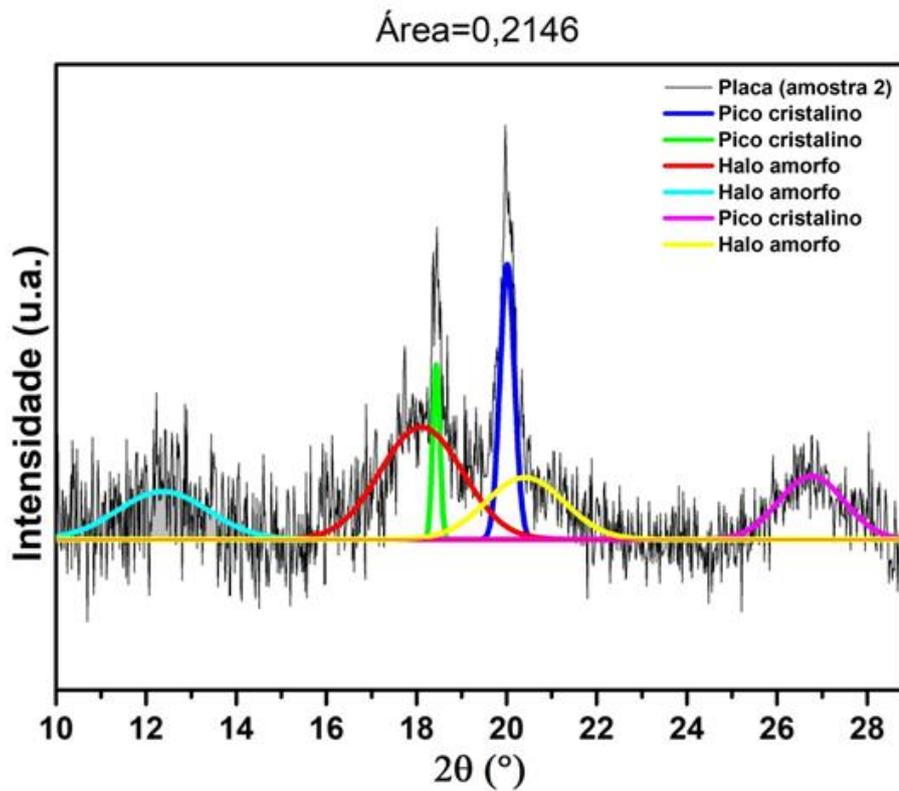


Figura C10 – Deconvolução dos picos de DRX da amostra 1 (Placa). Área do pico amorfo.

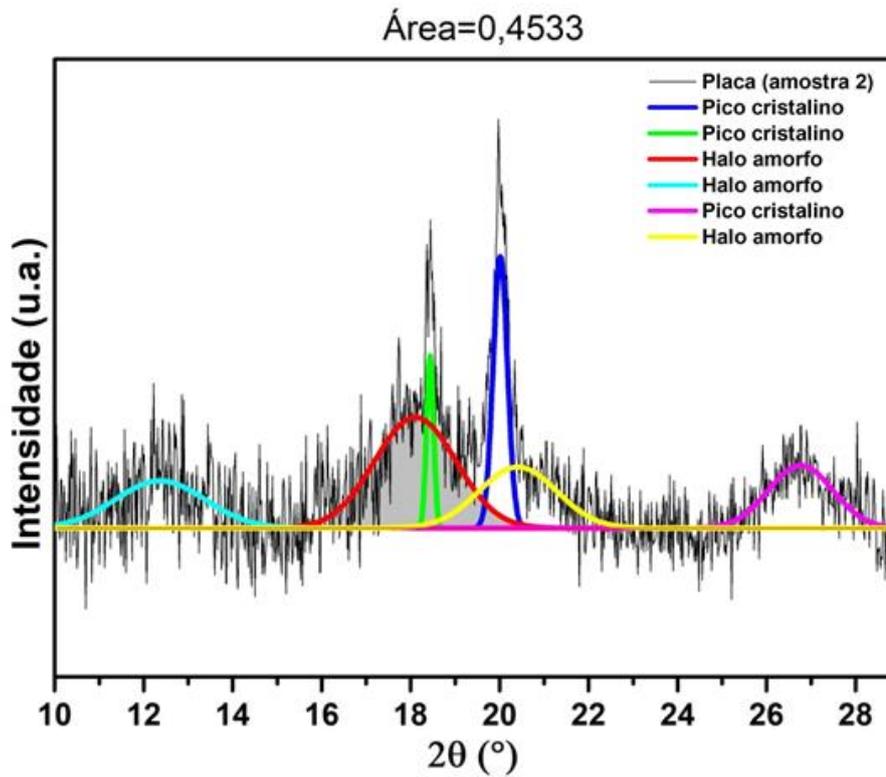


Figura C11 – Deconvolução dos picos de DRX da amostra 1 (Placa). Área do pico amorfo.

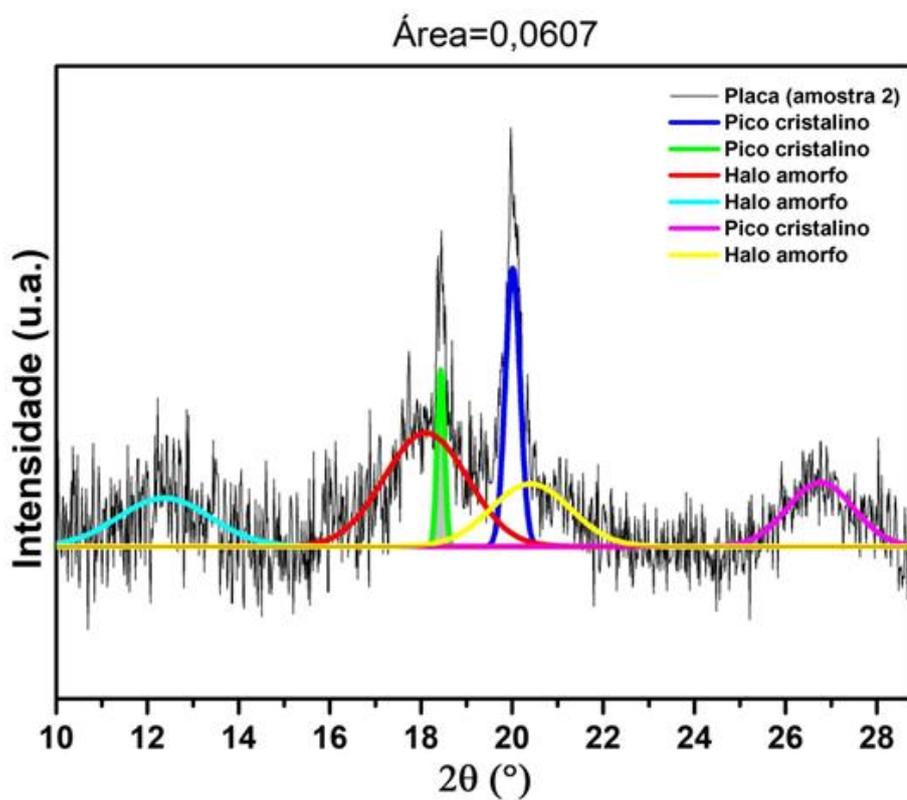


Figura C12 – Deconvolução dos picos de DRX da amostra 1 (Placa). Área do pico cristalino [020].

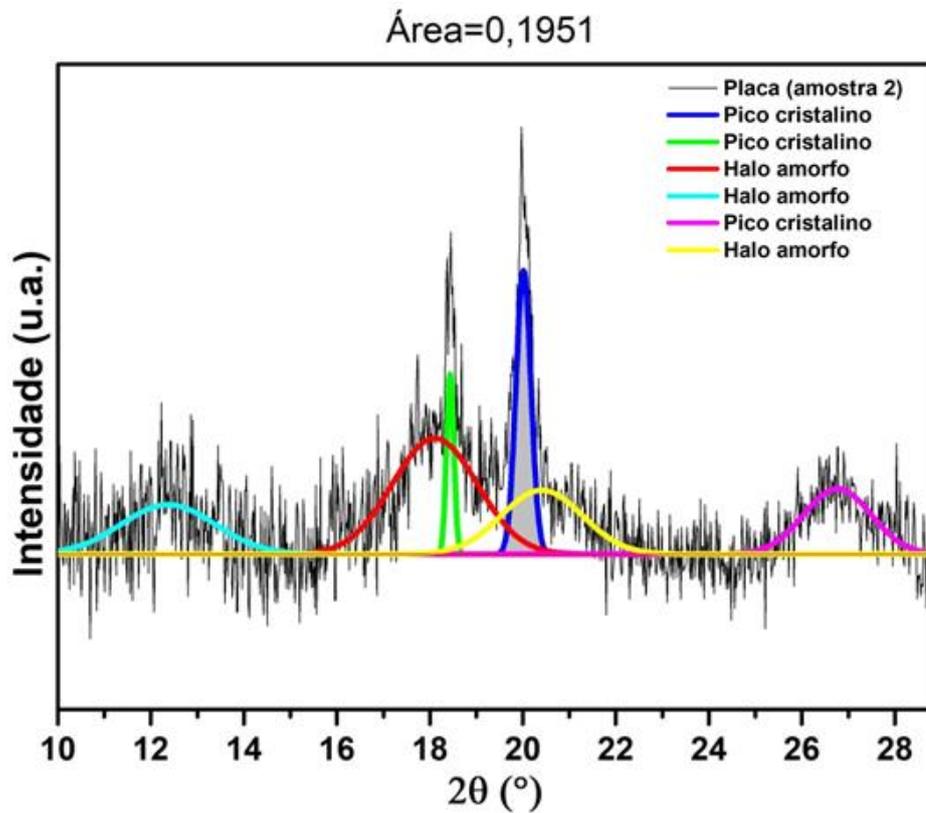


Figura C13 – Deconvolução dos picos de DRX da amostra 1 (Placa). Área do pico cristalino (110)/(021).

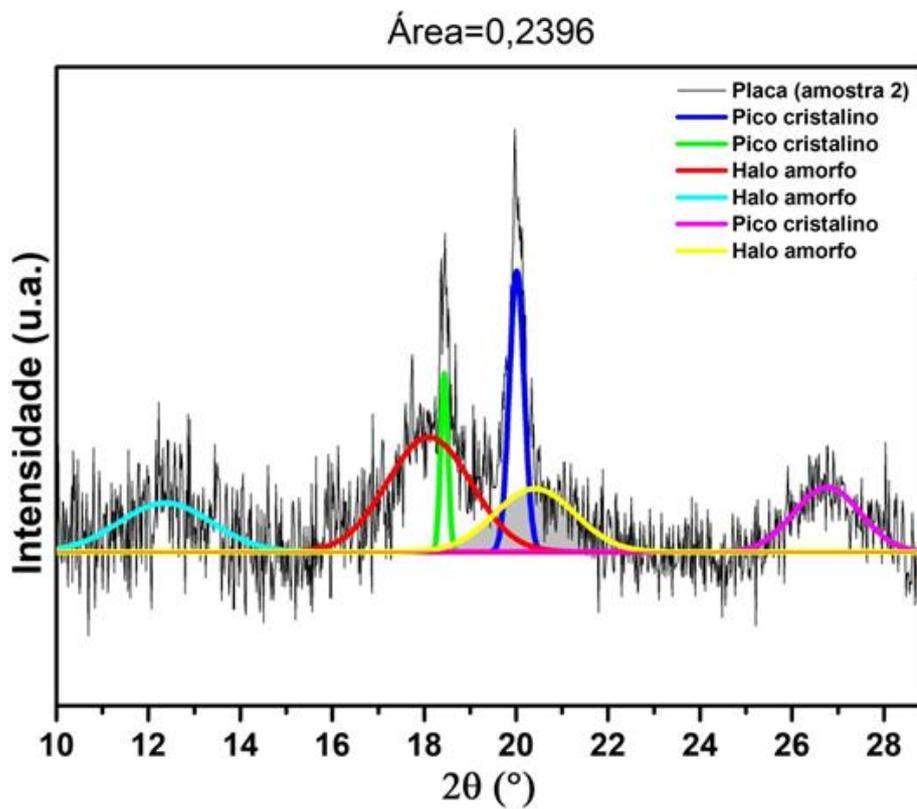


Figura C14 – Deconvolução dos picos de DRX da amostra 1 (Placa). Área do pico amorfo.

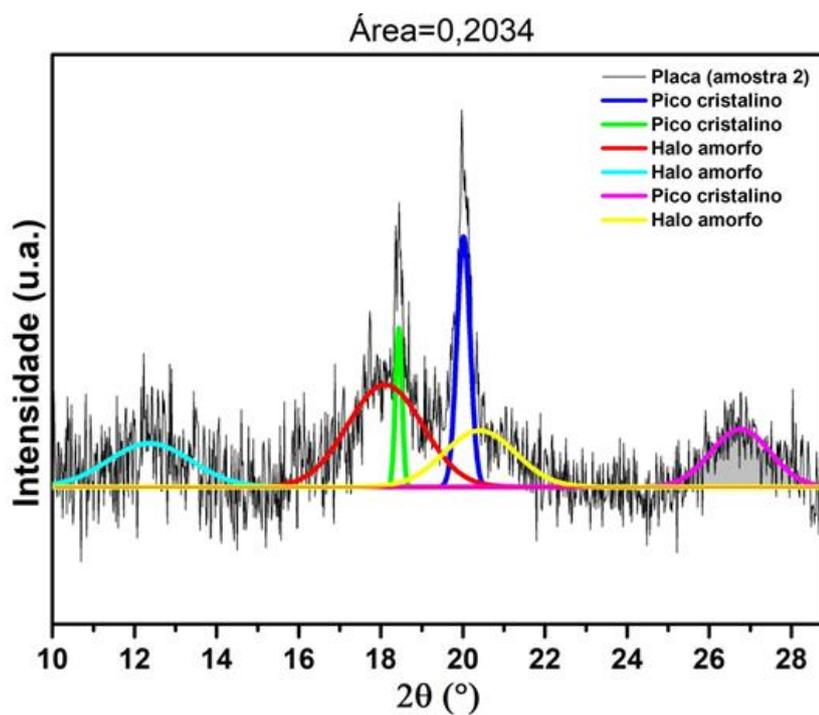


Figura C15 – Deconvolução dos picos de DRX da amostra 1 (Placa). Área do pico cristalino (021).

Tabela C3 – Parâmetros de ajuste da curva pelo modelo Gaussiano Pó (amostra 3).

	A	B	C	D
1	Model	Gaussian		
2	Equation	$y = y_0 + A/(w * \sqrt{\pi} * \Gamma(4 * \ln(2))) * \exp(-4 * \ln(2) * ((x-xc)^2/w^2))$		
3	Reduced Chi-Sqr	5,0231E-4		
4	Adj. R-Square	0,9765		
5			Value	Standard Error
6	Peak 1(Amostra 3)	y0	-0,1252	4,3091E-4
7	Peak 1(Amostra 3)	xc	18,4037	0,059
8	Peak 1(Amostra 3)	A	1,4286	0,1468
9	Peak 1(Amostra 3)	w	4,1678	0,1724
10	Peak 2(Amostra 3)	y0	-0,1252	4,3091E-4
11	Peak 2(Amostra 3)	xc	20,5697	0,17
12	Peak 2(Amostra 3)	A	1,8454	0,1355
13	Peak 2(Amostra 3)	w	7,174	0,1159
14	Peak 3(Amostra 3)	y0	-0,1252	4,3091E-4
15	Peak 3(Amostra 3)	xc	20,5697	0,0087
16	Peak 3(Amostra 3)	A	0,5173	0,0227
17	Peak 3(Amostra 3)	w	1,3877	0,0323

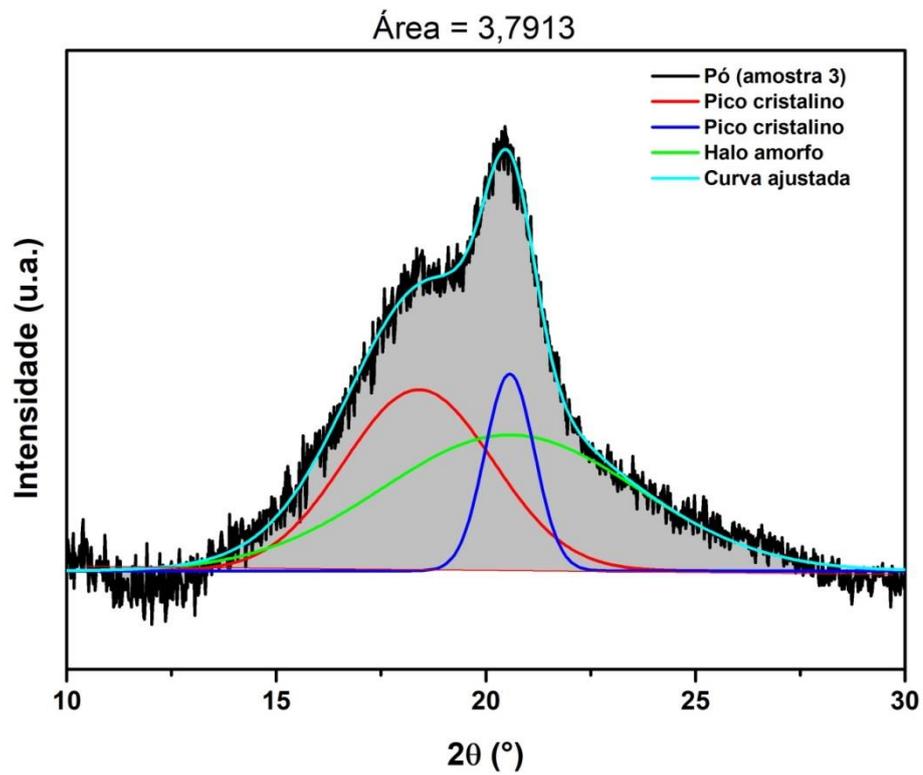


Figura C16 – Deconvolução dos picos de DRX da amostra 3 (Pó). Área da curva ajustada.

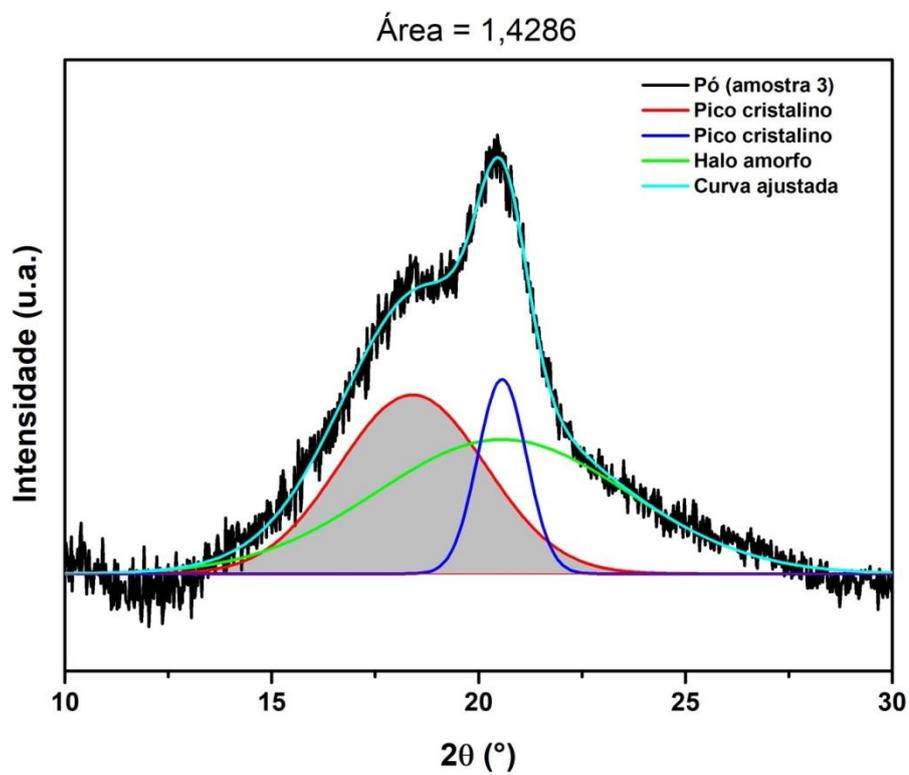


Figura C17– Deconvolução dos picos de DRX da amostra 3 (Pó). Área do pico cristalino (020).

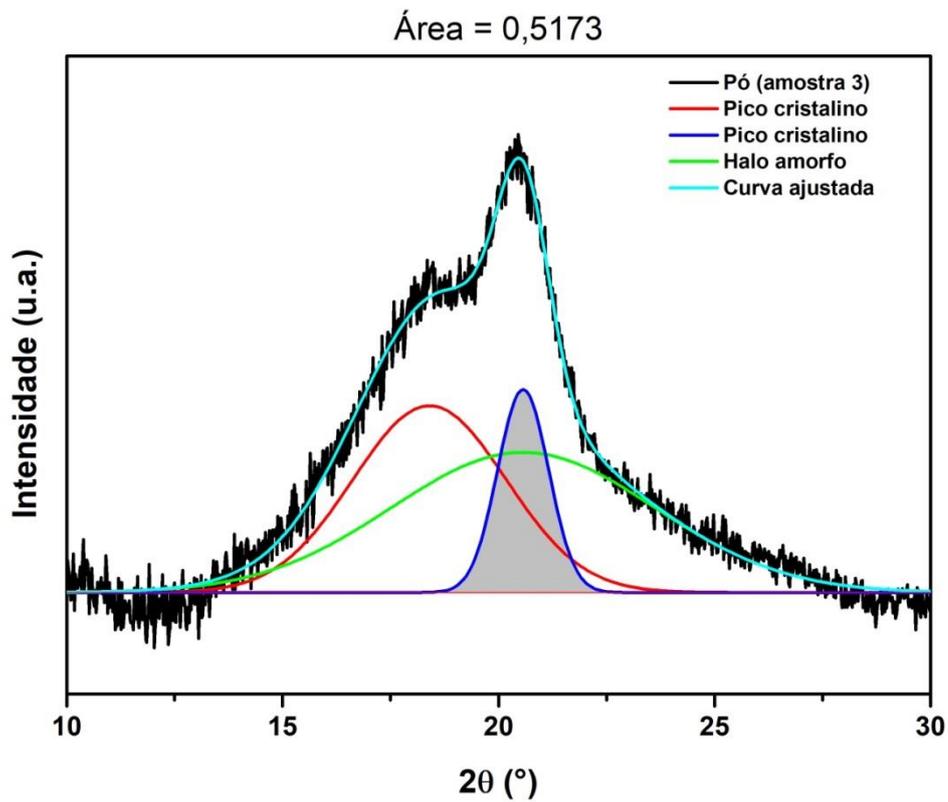


Figura C18 – Deconvolução dos picos de DRX da amostra 3 (Pó). Área do pico cristalino (110)/(200).

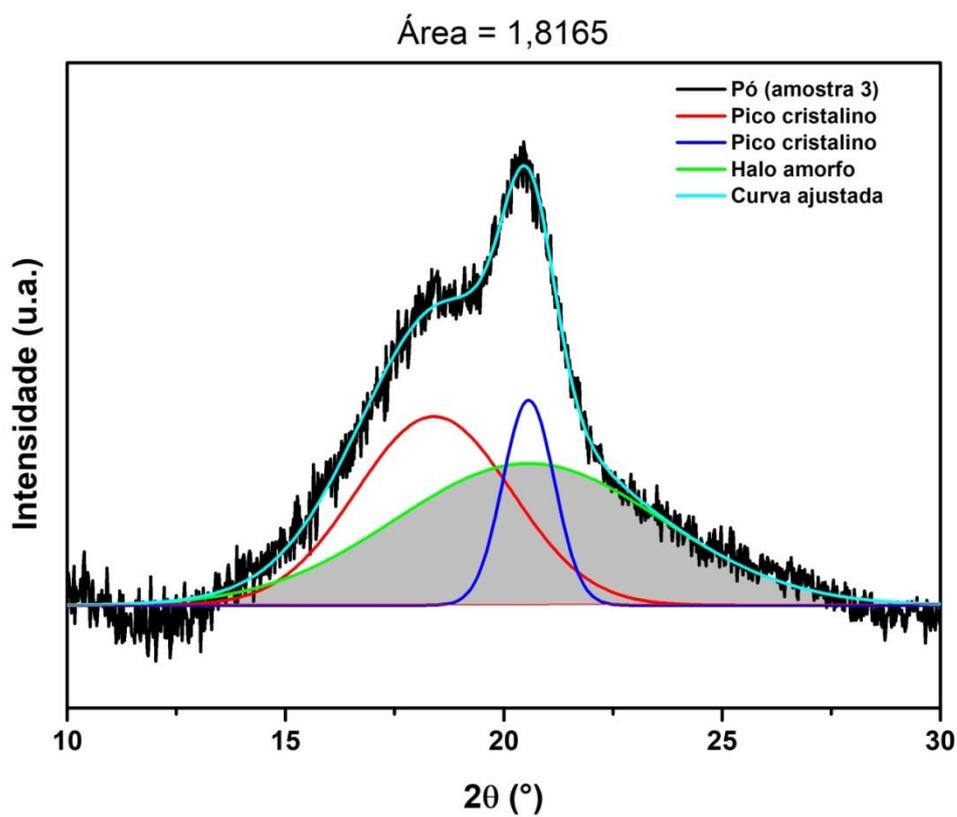


Figura C19 – Deconvolução dos picos de DRX da amostra 3 (Pó). Área do pico amorfo.

Tabela C4 – Parâmetros de ajuste da curva pelo modelo Gaussiano: Amostra A (região não deformada).

	A	B	C	D
1	Model	Gaussian		
2	Equation	$y = y_0 + A/(w*\sqrt{\pi/(4*\ln(2))}) * \exp(-4*\ln(2)*(x-x_c)^2/w^2)$		
3	Reduced Chi-Square	4,7722E4		
4	Adj. R-Square	0,9745		
5			Value	Standard Error
6	Peak 1(E)	y0	3071,6482	13,4856
7	Peak 1(E)	xc	17,7184	0,0438
8	Peak 1(E)	A	4147,4615	767,8341
9	Peak 1(E)	w	2,0353	0,1364
10	Peak 2(E)	y0	3071,6482	13,4856
11	Peak 2(E)	xc	18,3913	0,0034
12	Peak 2(E)	A	718,5045	31,0085
13	Peak 2(E)	w	0,226	0,009
14	Peak 3(E)	y0	3071,6482	13,4856
15	Peak 3(E)	xc	19,9739	0,0024
16	Peak 3(E)	A	2247,988	47,6615
17	Peak 3(E)	w	0,3787	0,0068
18	Peak 4(E)	y0	3071,6482	13,4856
19	Peak 4(E)	xc	19,9739	0,1615
20	Peak 4(E)	A	9454,7181	872,8852
21	Peak 4(E)	w	3,9851	0,2331
22	Peak 5(E)	y0	3071,6482	13,4856
23	Peak 5(E)	xc	26,6303	0,0167
24	Peak 5(E)	A	1257,6856	112,3632
25	Peak 5(E)	w	0,9208	0,0555
26	Peak 6(E)	y0	3071,6482	13,4856
27	Peak 6(E)	xc	26,6303	0,0526
28	Peak 6(E)	A	3851,66	151,4731
29	Peak 6(E)	w	3,8147	0,1977

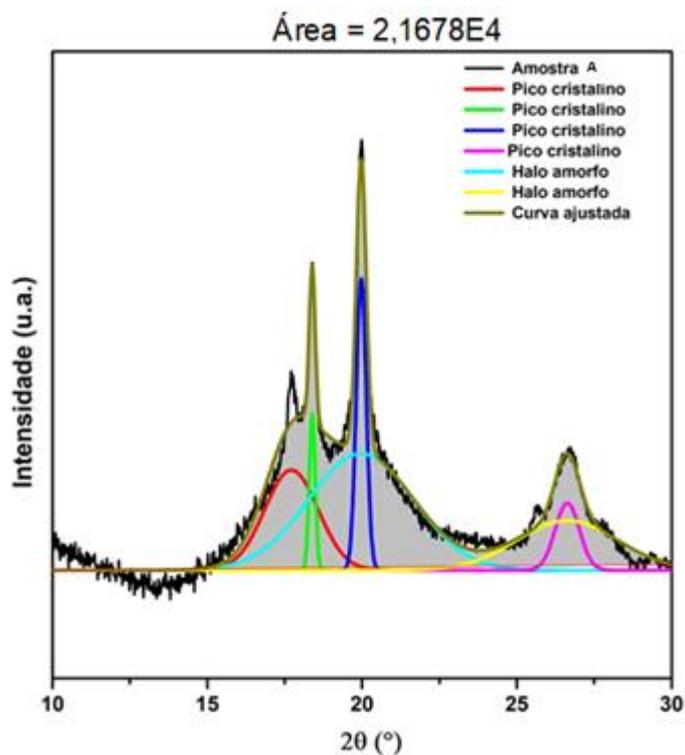


Figura C20 – Deconvolução dos picos de DRX amostra A (região não deformada). Área da curva ajustada.

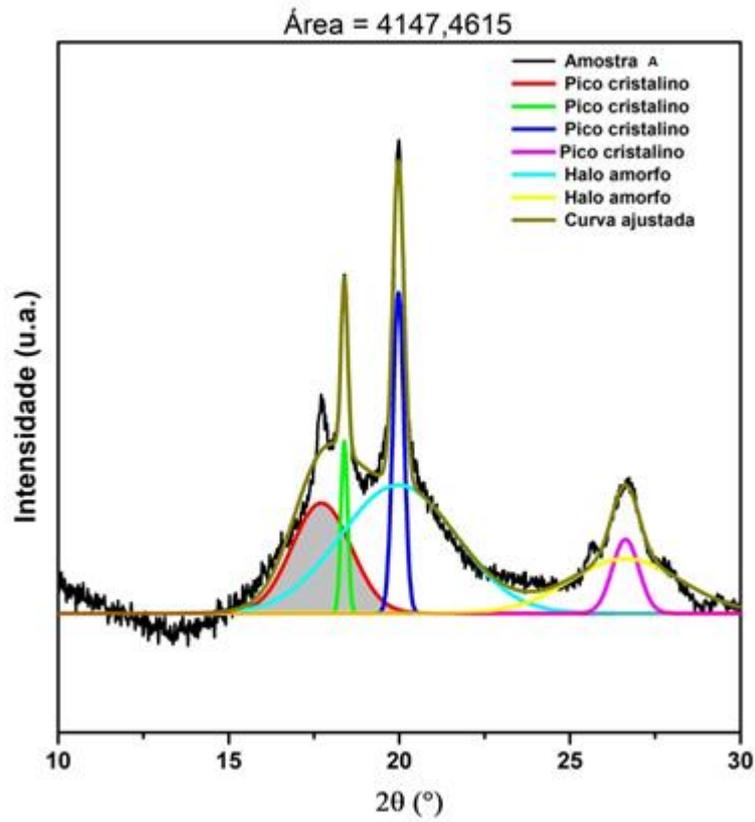


Figura C21 – Deconvolução dos picos de DRX da amostra A (região não deformada). Área do pico cristalino (100).

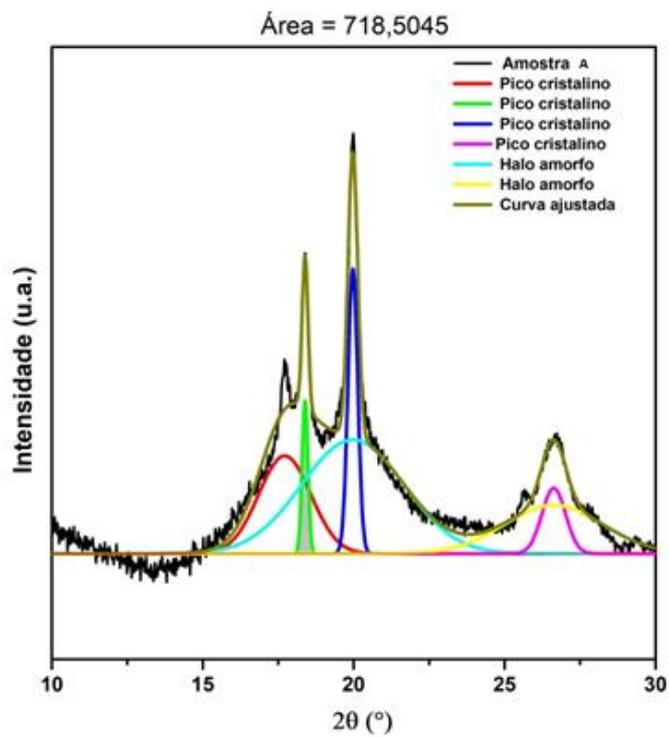


Figura C22 – Deconvolução dos picos de DRX da amostra A (região não deformada). Área do pico cristalino (020).

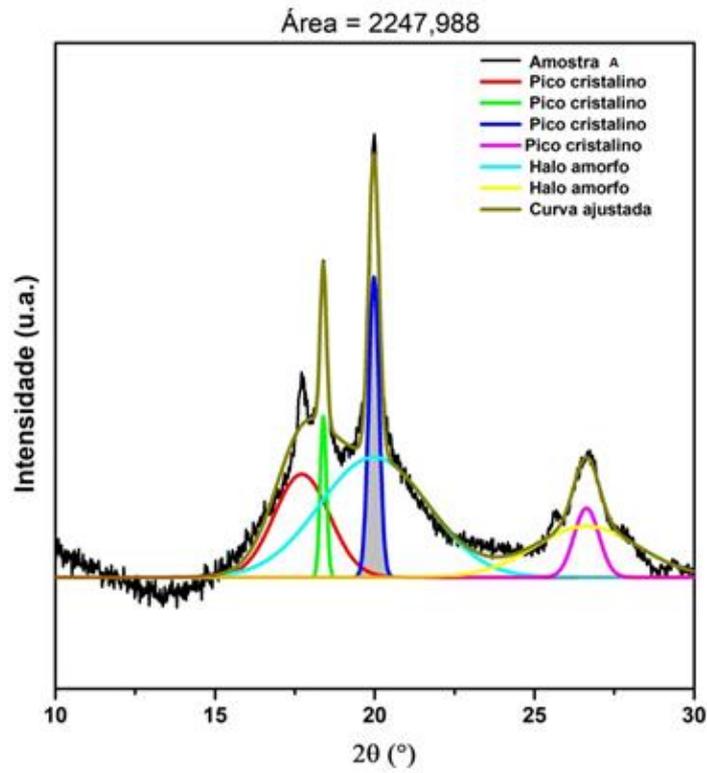


Figura C23 – Deconvolução dos picos de DRX da amostra A (região não deformada). Área do pico cristalino (110/021).

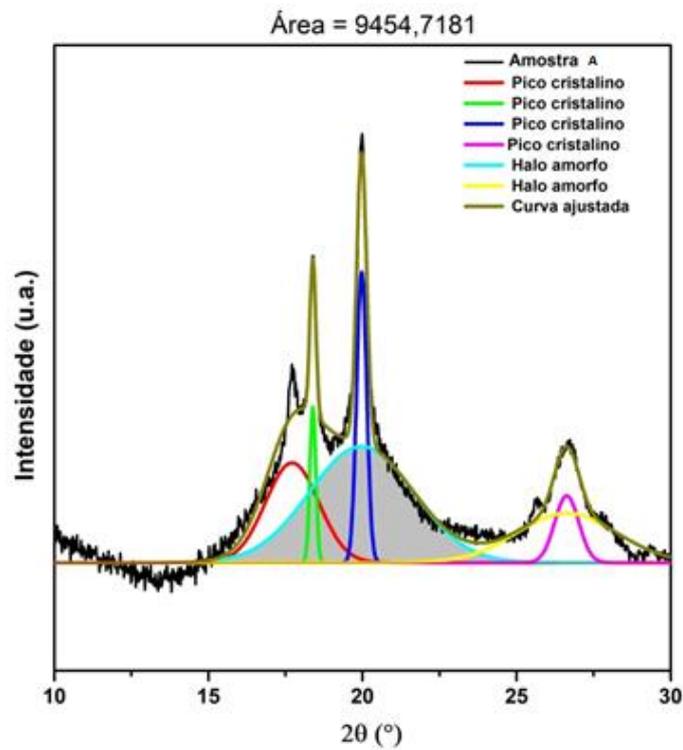


Figura C24 – Deconvolução dos picos de DRX da amostra A (região não deformada). Área do pico amorfo.

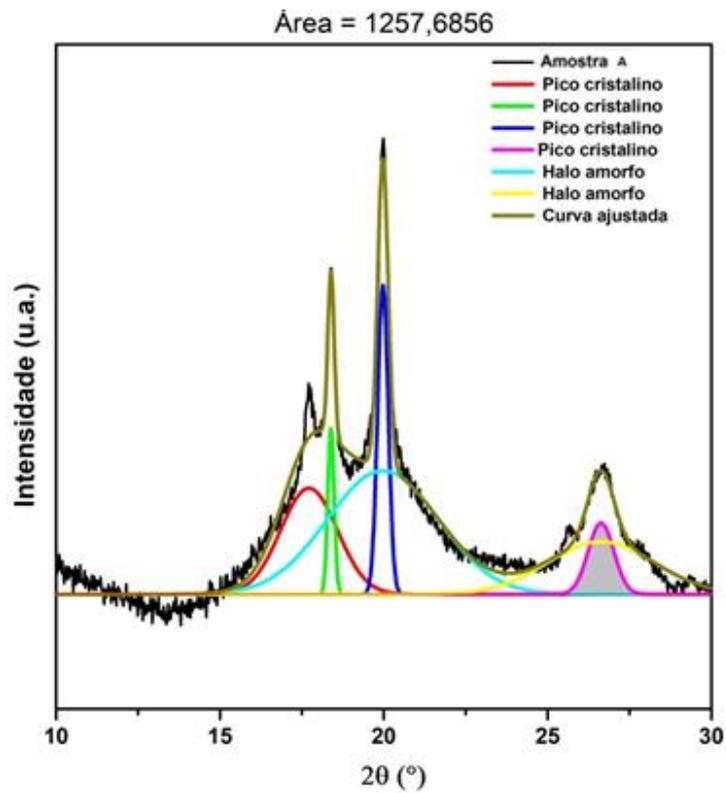


Figura C25 – Deconvolução dos picos de DRX da amostra A (região não deformada). Área do pico cristalino (021).

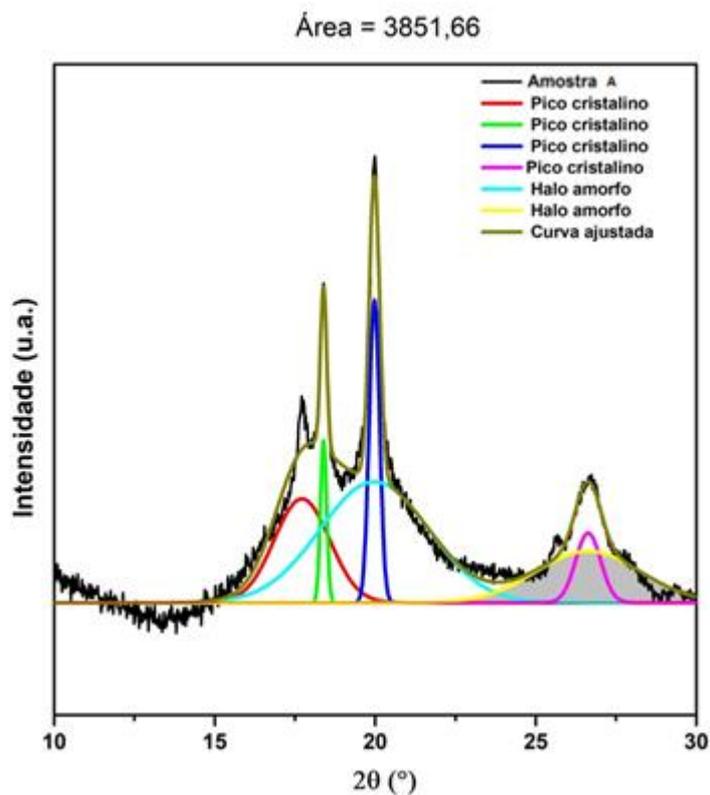


Figura C26 – Deconvolução dos picos de DRX da amostra A (região não deformada). Área do pico amorfo.

Tabela C5– Parâmetros de ajuste da curva pelo modelo Gaussiano: Amostra B (região deformada).

	A	B	C	D
1	Model	Gaussian		
2	Equation	$y = y_0 + A/(w*\sqrt{\pi/(4*\ln(2))}) * \exp(-4*\ln(2)*(x-xc)^2/w^2)$		
3	Reduced Chi-Sqr	8729,0942		
4	Adj. R-Square	0,6044		
5			Value	Standard Error
6	Peak 1(K)	y0	23,9741	6,4741
7	Peak 1(K)	xc	11,6287	0,2322
8	Peak 1(K)	A	537,7858	87,7207
9	Peak 1(K)	w	4,1835	0,6534
10	Peak 2(K)	y0	23,9741	6,4741
11	Peak 2(K)	xc	20,1142	0,0154
12	Peak 2(K)	A	612,3942	23,7717
13	Peak 2(K)	w	0,9885	0,0391
14	Peak 3(K)	y0	23,9741	6,4741
15	Peak 3(K)	xc	18,1918	0,0394
16	Peak 3(K)	A	224,7011	22,8113
17	Peak 3(K)	w	0,9454	0,0986
18	Peak 4(K)	y0	23,9741	6,4741
19	Peak 4(K)	xc	26,6204	0,0531
20	Peak 4(K)	A	749,7775	48,9532
21	Peak 4(K)	w	2,5879	0,1515

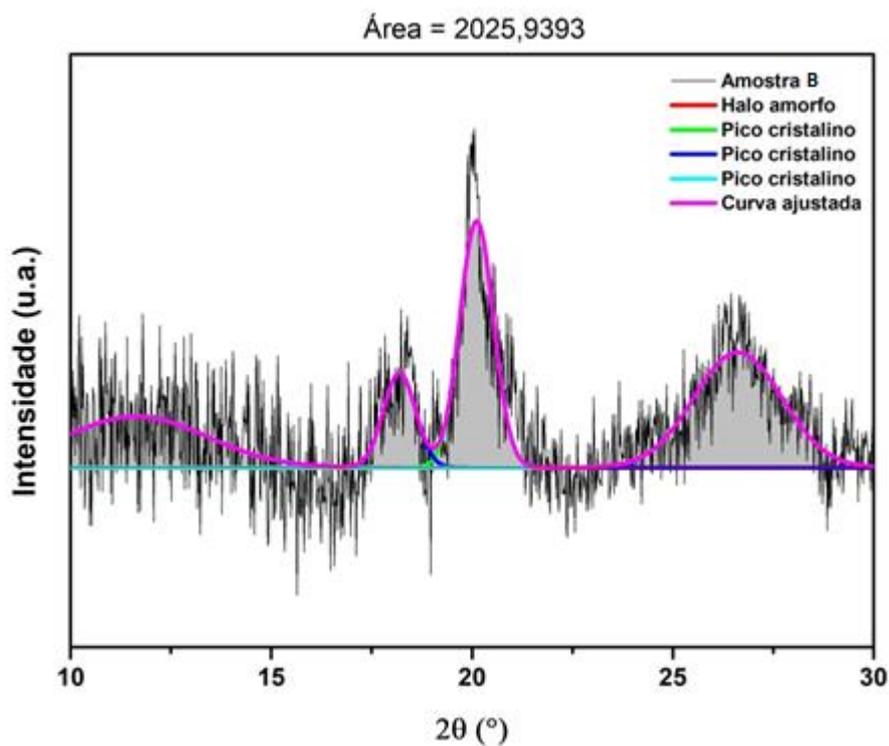


Figura C27 – Deconvolução dos picos de DRX da amostra B. Área da curva ajustada.

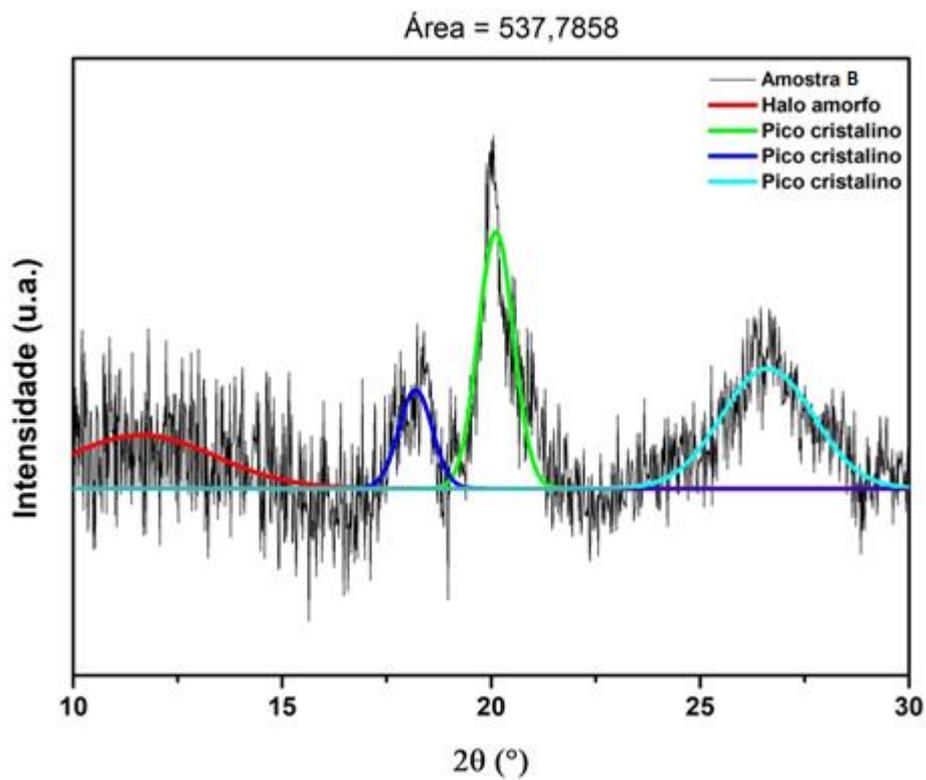


Figura C28 – Deconvolução dos picos de DRX da amostra B. Área da pico amorfo.

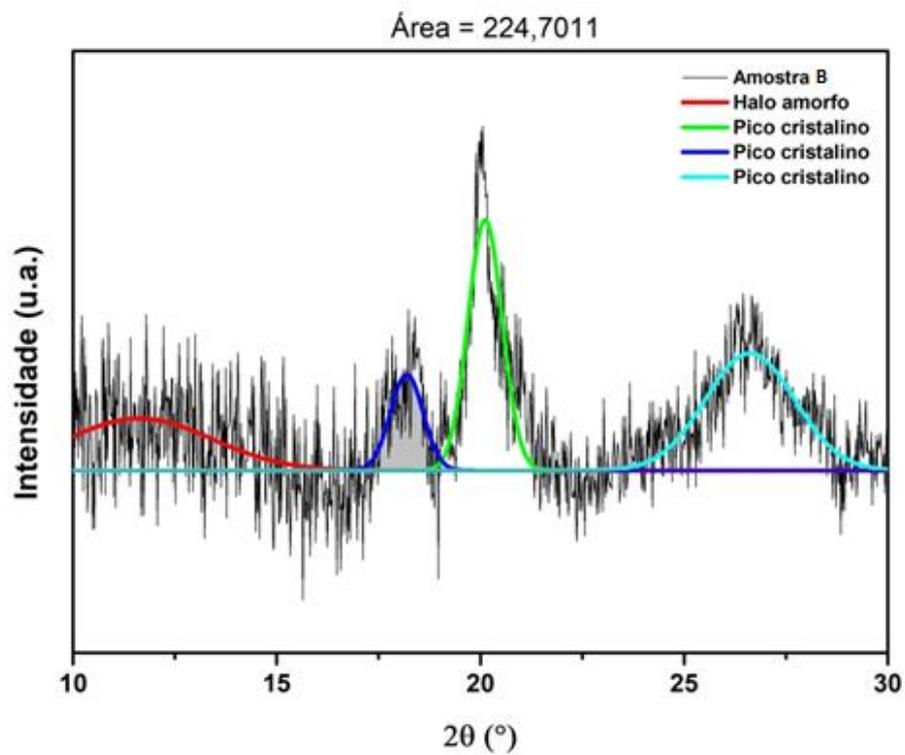


Figura C29 – Deconvolução dos picos de DRX da amostra B. Área do pico cristalino (020).

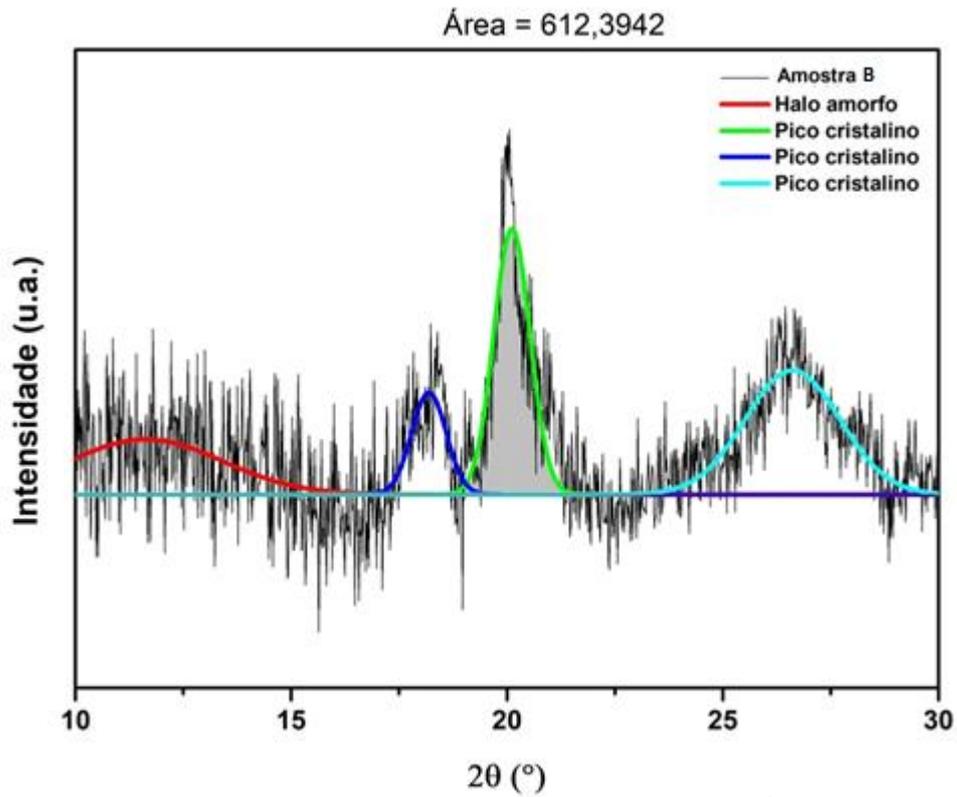


Figura C30 – Deconvolução dos picos de DRX da amostra B. Área do pico cristalino (110)/(021).

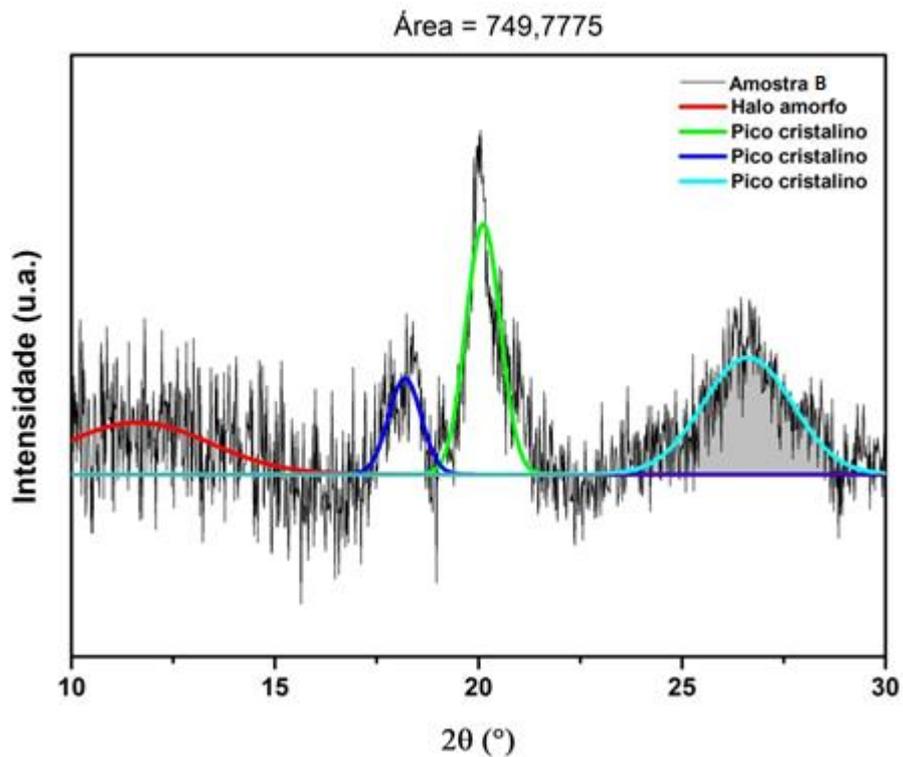


Figura C31 – Deconvolução dos picos de DRX da amostra B. Área do pico cristalino (021).