

ENRICO CEROBLO NADEO

**Estudo da propriedade piezoelétrica em membranas
eletrofiadas de PVDF**

São Paulo

2019

ENRICO CEROBLO NADEO

**Estudo da propriedade piezoelétrica em membranas
eletrofiadas de PVDF**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Ciências.

Orientador: Professor Doutor
Armando Antônio Maria Laganá

São Paulo

2019

ENRICO CEROBLO NADEO

**Estudo da propriedade piezoelétrica em membranas
eletrofiadas de PVDF**

Versão Original

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Ciências.

Área de Concentração:
Engenharia Elétrica

Orientador: Professor Doutor
Armando Antônio Maria Laganá

São Paulo

2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Catálogo-na-publicação

Nadeo, Enrico Ceroblo

Estudo da propriedade piezoelétrica em membranas eletrofiadas de PVDF / E. C. Nadeo -- São Paulo, 2019.
89 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo. Departamento de
Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1.Eletrofiação 2.Nanofibras 3.Piezoelétricidade
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

Nome: NADEO, Enrico Ceroblo

Título: Estudo da propriedade piezoelétrica em membranas eletrofiadas de PVDF

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Engenharia Elétrica.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

AGRADECIMENTOS

Ao professor Doutor Armando Antônio Maria Laganá, por me orientar e me ajudar desde o início do trabalho.

A professora Doutora Ana Neilde Rodrigues da Silva que com sua experiência, conhecimento e excepcional dedicação possibilitou o desenvolvimento desta pesquisa.

A minha namorada, Juliana Oliveira, por me apoiar em todos os momentos, sempre com muita paciência, amor e carinho.

A minha família, pelo apoio nos estudos e compreensão nas ausências, especialmente minha mãe Helena Regina Ceroblo e minhas irmãs Alice Ceroblo Nadeo e Paula Rubia Ceroblo.

Ao Laboratório de Sistemas Integráveis da Escola Politécnica da USP pelos recursos cedidos para o trabalho.

Ao Laboratório de Processos e Dispositivos e Laboratório de Circuito Impresso da FATEC São Paulo, por ceder espaço e equipamentos para o desenvolvimento da pesquisa.

Por fim, a todos que colaboraram direta ou indiretamente na execução deste trabalho.

RESUMO

O presente trabalho descreve uma metodologia para obtenção de membranas de nanofibras do material fluoreto de polivinideno (PVDF) com propriedade piezoelétrica. O processo utilizado para a obtenção das membranas foi a eletrofiação, foram exploradas duas variações do processo, uma utilizando coletor rotativo e outra eletrodos paralelos. Análises de espectroscopia Raman e difração de raio X confirmam a presença da fase β nas membranas, tal fase é responsável pela piezoelectricidade do PVDF. Com as membranas, foram construídos dispositivos. Um arranjo experimental foi montado para constatar a presença da piezoelectricidade nos dispositivos contendo as membranas eletrofiadas de PVDF. A máxima resposta obtida foi um pico de tensão de 292 mV diante da deformação mecânica ocasionada por solenoide excitando a amostra com frequência de 1 Hz e tensão de 15 V. Respostas semelhantes em diferentes amostras sugerem reprodutibilidade. Estes resultados mostram aplicabilidade das membranas eletrofiadas de PVDF em sensores ou em colheita de energia.

Palavras-chave: piezoelectricidade, PVDF, eletrofiação, nanofibras, sensores, colheita de energia.

ABSTRACT

This work describes a methodology for obtaining nanofibre membranes of polyvinylidene fluoride (PVDF) material with piezoelectric properties. The process used to obtain the membranes was electrospinning, two process variations was used, the first using a rotary collector and another parallel electrodes. Analyzes of Raman spectroscopy and X-ray diffraction confirm the presence of the β phase in the membranes, this phase is responsible for the piezoelectricity of PVDF. With the membranes, devices were built. An experimental arrangement was set up to verify the presence of piezoelectricity in devices containing PVDF electrospinning membranes. The maximum response obtained was a peak voltage of 292 mV, due to the mechanical deformation caused by solenoid excited the sample with a frequency of 1 Hz and a voltage of 15 V. Similar responses in different samples suggest reproducibility. These results demonstrate applicability of PVDF electrophilic membranes to sensors or energy storage.

Keywords: piezoelectricity, PVDF, electrospinning, nanofibers, sensors, energy harvesting.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Explicação simplificada do efeito piezoelétrico: a) Molécula neutra, não sujeita a força. b) Molécula sujeita a força. c) Polarização na superfície do material.	22
Figura 2 – Modos de polarização: a) Modo d33. b) Modo d31.	24
Figura 3 – Geração de energia com dispositivos piezoelétricos acoplados a pneu ..	26
Figura 4 – Estrutura química do PVDF.....	27
Figura 5 – Reações para obtenção do VDF.	28
Figura 6 – Representação da cadeia do PVDF, nas fases α e β	29
Figura 7 – Representação simplificada de um modelo de eletrofição.	31
Figura 8 – Trajetória do jato de polímero carregado.	32
Figura 9 – Configurações da montagem de eletrofição. a) vertical. b) horizontal....	33
Figura 10 – Arranjo para eletrofição com sensor rotativo.....	36
Figura 11 – Arranjo para eletrofição com múltiplos capilares.	37
Figura 12 – Arranjo para eletrofição com coletores paralelos.	38
Figura 13 – Arranjo para eletrofição com potencial positivo em dois capilares.	39
Figura 14 – Arranjo para eletrofição com potencial positivo em dois capilares.	39
Figura 15– Diagrama com as aplicações de nanofibras.....	40
Figura 16 – Arranjo para teste de sensor de força.	42
Figura 17 – Relação entre tensão de excitação e tensão de saída.....	43
Figura 18 – Sensor de força baseado em PVDF.....	43
Figura 19 – Montagem multicamadas de nanofibra para produção energia	44
Figura 20 - Equipamentos utilizados no preparo de soluções. a) balança analítica. b) Agitador Magnético.	47
Figura 21 – Capela de procedimentos com exaustão.	47
Figura 22 – Arranjo experimental para o processo de eletrofição.	48
Figura 23 – Projeto (AutoCAD) do arranjo para eletrofição. a) conjunto. b) detalhe da agulha. c) detalhe do disco.	49
Figura 24 – Arranjo utilizado para o processo de eletrofição.	50
Figura 25 – Deposição das membranas de PVDF sobre eletrodos paralelos.	51
Figura 26 – Imagem do Coletor rotativo.	51
Figura 27 – Arranjo para deposição com coletor rotativo.	53

Figura 28 – Dispositivo A, construído com membrana de nanofibras de PVDF eletrofiadas sobre alumínio. a) Desenho esquemático do dispositivo, sem dimensões. b) foto de um dispositivo real.....	54
Figura 29 – Dispositivo B construído com membrana de PVDF e laminado de fenolite e cobre (FR2) no qual os eletrodos foram definidos por corrosão. a) ilustração sem dimensões. b) imagem do dispositivo real.	55
Figura 30 – Dispositivo C construído com membrana de nanofibras de PVDF eletrofiadas sobre tiras de laminado tipo FR4 (fibra de vidro e cobre). a) ilustração sem dimensões. b) dispositivo C real.....	57
Figura 31 – Transdutor/Pastilha piezoelétrica comercial utilizada nos experimentos.	58
Figura 32 – Esquema elétrico utilizado para controlar o motor de vibração.....	59
Figura 33 – Resposta piezoelétrica da pastilha excitada por motor de vibracall.	59
Figura 34 – Ilustração esquemática do solenoide construído.	61
Figura 35 – Esquema elétrico utilizado para controlar o solenoide.	62
Figura 36 – Resposta piezoelétrica da pastilha excitada por solenoide.	62
Figura 37 – Espectro Raman das membranas de PVDF, onde se observam as bandas de vibração referentes à fase β	64
Figura 38 – Difração de raio X das membranas de PVDF.	64
Figura 39 – Membranas eletrofiadas sobre laminado com dois eletrodos de cobre..	65
Figura 40 – Membranas eletrofiadas com auxílio do coletor rotativo. No detalhe: as fibras apresentam orientação.....	65
Figura 41 – Resposta piezoelétrica da pastilha comercial. a) Mediante excitação com motor de vibração. b) mediante excitação com solenoide.....	66
Figura 42 - Arranjo para testas e medir a resposta das amostras.....	67
Figura 43 – Medida elétrica do dispositivo A. a) Dispostivo A no aparato de teste com solenoide. b) Sinal de excitação e resposta.	68
Figura 44 – Medida elétrica do dispositivo B. a) Dispositivo B no aparato de teste com solenoide. b) Sinal de excitação e resposta.	69
Figura 45 – Resposta piezoelétrica do dispositivo C, submetido a eletrofiação por 60min, excitada por solenoide.....	70
Figura 46 – Resposta piezoelétrica do dispositivo C, submetido a eletrofiação com eletrodos paralelos por 30 min, excitada por solenoide.	71

Figura 47 – Resposta piezoelétrica do dispositivo C com membrana obtida através de coletor rotativo. Fonte: O autor.....	72
Figura 48 – Gráfico da resposta piezoelétrica do dispositivo C com membrana obtida através de coletor rotativo.	73
Figura 49 – Comparação da resposta piezoelétrica do dispositivo C. a) Eletrofiação com eletrodos paralelos. b) Eletrofiação com coletor rotativo.	74
Figura 50 – Resposta piezoelétrica do dispositivo C, sem membrana, excitada por solenoide.....	76
Figura 51 - Resposta piezoelétrica do dispositivo C, submetido a eletrofiação por 60min, excitada pela queda do pistão.	77
Figura 52 – Gráfico da resposta piezoelétrica do dispositivo C após um ano.	78
Figura 53 – Dispersão da membrana no processo de eletrofiação.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades do PVDF.....	30
Tabela 2 – Fatores que influenciam o processo de eletrofiação.	34
Tabela 3 – Comparação entre as medidas de piezoeletricidade em diferentes métodos	75
Tabela 4 – Comparação entre as medidas de piezoeletricidade com envelhecimento	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DC – Corrente contínua

DMF – Dimetilformamida

FATEC-SP – Faculdade de Tecnologia de São Paulo

GND – Terra do circuito

ITO – Óxido de índio e estanho

MEV – Microscópio eletrônico de varredura

PC – Policarbonato

PE – Polietileno

pH – Potencial hidrogeniônico

PTZ – titanato de zirconato de chumbo

PVC – Policloreto de vinila

PVDF – Fluoreto de polivinilideno

USP – Universidade de São Paulo

VDF – Fluoreto de vinilideno

LISTA DE SÍMBOLOS

D – Deslocamento Elétrico

d – Coeficiente piezoelétrico

dx – derivada da função x

E – Campo elétrico

f_c – Frequência de corte

H – Distância entre eletrodos no electrospinning

l – Comprimento do capilar

k – constante de permissividade elétrica

L – Indutância

ln – Logaritmo neperiano

P – Polarização

R – Resistência Elétrica

r – Raio do capilar

S – Inverso da rigidez mecânica

V_c – Tensão crítica

α – Fase alfa do PVDF

β – Fase beta do PVDF

γ – Fase gama do PVDF

δ – Fase delta do PVDF

ϵ – Deformação

σ – Tensão mecânica

π – Constante pi

ψ – Tensão superficial da solução

LISTA DE EQUAÇÕES

$D = d\sigma + k^\sigma E$ (1)	21
$\varepsilon = S^E \sigma + dE$ (2)	21
$P = d_{ij} \sigma_j$ (3)	23
$Vc^2 = 4 \frac{H}{l} (\ln \frac{2l}{r} - \frac{3}{2})(0,117\pi\psi R)$ (4)	31
$L = \frac{R}{2\pi f_c}$ (5)	60

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 ESTRUTURA DO TRABALHO	19
1.2 JUSTIFICATIVA	19
1.3 OBJETIVOS.....	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1 PIEZOELETRICIDADE.....	21
2.1.1 Coeficiente piezoelétrico	23
2.1.2 Aplicação de materiais piezoelétricos	24
2.1.2.1 Materiais piezoelétricos em sensores.....	24
2.1.2.2 Materiais piezoelétricos em geração de energia	25
2.2 POLÍMEROS.....	26
2.2.1 O Fluoreto de Polivinilideno: PVDF.....	27
2.3 ELETROFIAÇÃO.....	30
2.3.1 Variações do processo de eletrofiação	35
2.4 APLICAÇÕES DE NANOFIBRAS ELETROFIADAS	40
2.5 ELETROFIAÇÃO DO PVDF	41
2.6 APLICAÇÕES DE MEMBRANAS DE PVDF	42
2.6.1 Membranas de PVDF utilizadas como sensor de força	42
2.6.2 Membranas de PVDF utilizadas como gerador de energia elétrica	44
3 METODOLOGIA.....	46
3.1 PREPARO DA SOLUÇÃO.....	46
3.2 O PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO	48
3.2.1 Eletrofiação com eletrodos paralelos	50
3.2.2 Eletrofiação com coletor rotativo.....	51
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS ELETROFIADAS.....	53
3.4 CONSTRUÇÃO DO DISPOSITIVO PARA MEDIDA DE PIEZOELETRICIDADE	54
3.4.1 Dispositivo A	54
3.4.2 Dispositivo B	55
3.4.3 Dispositivo C.....	56
3.5 MEDIDA ELÉTRICA	57

3.5.1 Aparato de teste com motor de vibração	58
3.5.2 Aparato de teste com solenoide	60
4 RESULTADOS	63
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS ELETROFIADAS.....	63
4.2 ESCOLHA DO ARRANJO PARA A MEDIDA DE PIEZOELETRICIDADE	66
4.3 RESULTADO DAS MEDIDAS DE PIEZOELETRICIDADE	68
4.3.1 Dispositivo A	68
4.3.2 Dispositivo B	68
4.3.3 Dispositivo C	69
4.3.3.1 Resultado das medições elétricas nos dispositivos C com eletrodos paralelos.....	70
4.3.3.2 Resultado das medições elétricas nos dispositivos C com membranas eletrofiadas com coletor rotativo.....	72
4.4 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS COM ELETROFIAÇÃO COM ELETRODOS PARALELOS E COLETOR ROTATIVO	73
4.5 VERIFICAÇÃO DA PIEZOELETRICIDADE NOS DISPOSITIVOS C	75
4.6 RESULTADO DAS MEDIÇÕES ELÉTRICAS COM ENVELHECIMENTO	77
4.7 RELAÇÃO ENTRE TEMPO DE DEPOSIÇÃO E REPOSTA PIEZOELÉTRICA.....	79
5 CONCLUSÃO.....	81
6 PERSPECTIVAS FUTURAS E SUGESTÕES DE NOVOS TRABALHOS	83
REFERÊNCIAS.....	84
APÊNDICE A – PROGRAMA UTILIZADO PARA CONTROLAR MOTOR DE VIBRAÇÃO E SOLENOIDE.....	89

1 INTRODUÇÃO

O processo de eletrofiação é uma técnica para produzir fibras em escala abaixo do micrometro, esse processo pode ser considerado antigo, pois existe há mais de 100 anos, no entanto, a fabricação de fibras poliméricas nessa dimensão tem atraído atenção devido a suas propriedades únicas quando comparada com as propriedades do material polimérico em dimensão macroscópica. (1)

Fibras são elementos filiformes que possuem elevado comprimento em relação ao diâmetro, nanofibras são fibras que tem diâmetro entre 1 e 100 nm e podem ser produzidas por eletrofiação. Existem diversas aplicações e pesquisas envolvendo nanofibras, foi observado um aumento exponencial no número de artigos envolvendo eletrofiação de nanofibras poliméricas entre 2000 e 2013. (1)

Dentre as aplicações de nanofibras estão: sensores, filtros, curativos, tecidos biomédicos, tecidos militares, cosméticos e aplicações industriais. No ramo de sensores, dependendo das propriedades presentes no material (piezoelectricidade, piezoelectricidade, resistência mecânica, etc) podem servir como sensores: térmicos, piezoelétricos, químicos, bioquímicos e ópticos por fluorescência. (2)

Em 1969 propriedades piezoelétricas foram observadas em filmes do fluoreto de polivinilideno – PVDF (3), existe vantagens em se utilizar fibras ao invés de filmes, como por exemplo: maior sensibilidade, melhor tempo de resposta e reprodutibilidade. (4) Segundo Chang (5), nanofibras de PVDF tem maior taxa média de conversão de energia mecânica em elétrica quando compara a um filme de PVDF.

Estudos com nanofibras de PVDF obtidas por eletrofiação mostram boas propriedades piezoelétricas, além de estabilidade química e propriedades piezoelétricas, indicando a possibilidade de usar nanofibras de PVDF para sensores de força e pressão. Através da piezoelectricidade, também podem ser utilizadas para gerar energia. (6, 7, 8)

Diante dessas perspectivas, esse trabalho mostra um estudo da propriedade piezoelétricas de membranas de nanofibras eletrofiadas de PVDF visando sua aplicação em dispositivos.

1.1 Estrutura do trabalho

O texto está dividido em seis capítulos: introdução, revisão bibliográfica, metodologia, resultados, atividades futuras e conclusão. O capítulo 1 contextualiza e justifica sobre o tema que será abordado no trabalho, o capítulo 2 apresenta de forma sucinta os principais conteúdos teóricos utilizados para essa pesquisa, no capítulo 3 está descrito detalhadamente os procedimentos experimentais realizados e matérias utilizados, no capítulo 4 é apresentado os resultados obtidos, o capítulo 5 descreve as conclusões obtidas através dos resultados e o capítulo 6 apresenta sugestões e perspectivas para continuidade do trabalho.

1.2 Justificativa

Nos últimos anos, nanofibras poliméricas tem sido foco de estudos, diversas patentes relacionadas ao tema foram registradas, em 2012, mais de 1600 publicações foram registradas devido a diversas aplicações de nanofibras poliméricas. O processo de eletrofiação do PVDF gera nanofibras desse polímero, a eletrofiação favorece a presença da fase β e da propriedade piezoelétrica. Devido as características piezoelétrica e estabilidade química, as membranas eletrofiadas de PVDF podem ser utilizadas para medir força, pressão e gerar energia.

1.3 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é estudar a piezoeletricidade em membranas de nanofibras de PVDF através da construção, caracterização e medição de dispositivos baseados no processo de eletrofiação do PVDF.

Os objetivos secundários são caracterizar as membranas de nanofibras para verificar características em sua estrutura e alinhar as nanofibras com intuito de melhorar a resposta piezoelétrica.

Para atingir esses objetivos foi realizada uma pesquisa bibliográfica sobre os temas de eletrofição, piezoeletricidade e nanofibras, dando ênfase ao material utilizado nesse trabalho, o PVDF.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo é destinado a uma revisão dos assuntos fundamentais para esta pesquisa, incluindo o efeito piezoelétrico, o polímero PVDF e o processo de eletrofiação.

2.1 Piezoeletricidade

A palavra piezoeletricidade é derivada do grego “piezen”, que significa pressionar. A piezoeletricidade foi descoberta em 1880 pelos irmãos Pierre e Jacques Currie, quando estudavam cristais de quartzo. (9)

O efeito piezoelétrico direto ocorre quando um material é submetido a uma força mecânica (flexão, tração ou compressão) e suas cargas positivas são induzidas em uma extremidade do material, enquanto as cargas negativas são induzidas na outra extremidade, gerando uma diferença de potencial. O efeito piezoelétrico inverso ocorre quando um material é submetido a um campo elétrico e sofre uma deformação mecânica. (9) Deformação é quando um corpo ao ser sujeito a uma força externa muda sua forma e seu tamanho, isso pode ocorrer em macro ou microescala. A deformação de um corpo normalmente não é uniforme em todo seu volume. (10)

O fenômeno piezoelétrico pode ser descrito através do acoplamento das equações eletromagnéticas e mecânicas. O efeito direto é dado pela equação 1 e o efeito reverso pela equação 2. (11)

$$D = d\sigma + k^{\sigma}E \quad (1)$$

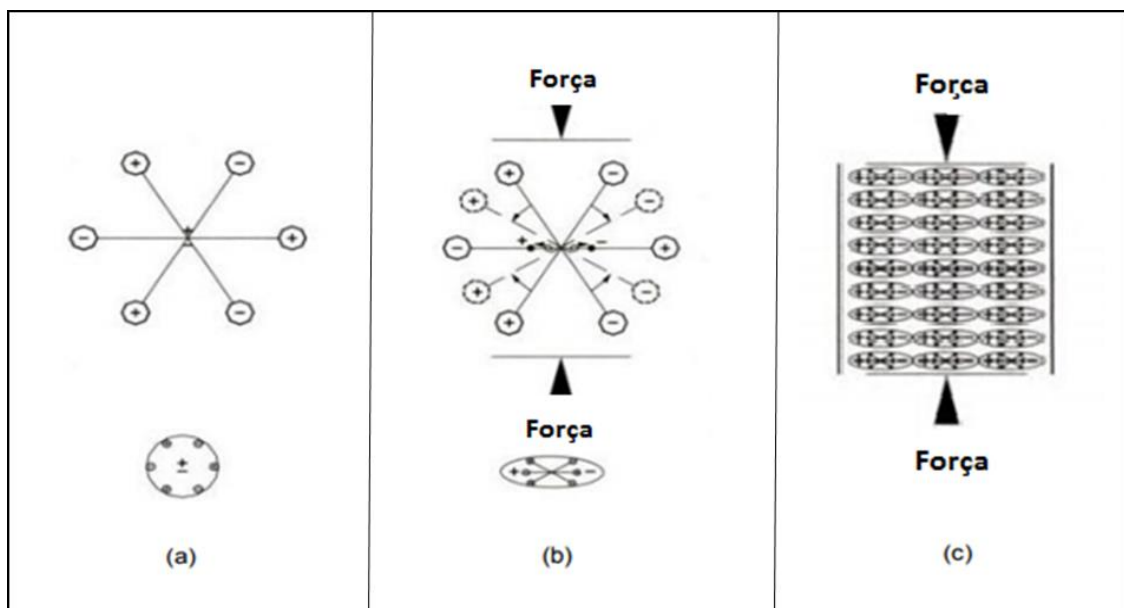
$$\varepsilon = S^E\sigma + dE \quad (2)$$

Nas equações, D representa o deslocamento elétrico, σ representa a tensão mecânica, k representa a constante de permissividade elétrica, E representa o campo elétrico, ε representa a deformação e S o inverso da rigidez mecânica.

Do ponto de vista microscópico, uma molécula é considerada neutra quando os efeitos das cargas positivas e negativas são cancelados, um exemplo é mostrado na

figura 1a, ao ser pressionada sua estrutura pode ser deformada gerando pequenos dípolos, como mostra a figura 1b. Em um material composto por diversas moléculas, as cargas de todas moléculas se distribuem fazendo com que apareça uma polarização na superfície do material, como mostrado na figura 1c, essa é uma explicação para o efeito piezoelétrico. (12)

Figura 1 – Explicação simplificada do efeito piezoelétrico: a) Molécula neutra, não sujeita a força. b) Molécula sujeita a força. c) Polarização na superfície do material.



Fonte: adaptado de (12).

Os primeiros materiais piezoelétricos explorados foram os cristais. Em um cristal ou material cristalino os átomos estão ordenados em um arranjo periódico, formando um padrão tridimensional repetitivo (13) e que apresentam como vantagem em relação a outros materiais alta estabilidade térmica, boa resistência mecânica e maior temperatura de Curie - temperatura onde o material perde as propriedades piezoelétricas. Exemplos de cristais piezoelétricos são o quartzo (SiO_2) e o niobato de lítio ($LiNbO_3 - LN$). Devido à escassez de fontes naturais e o custo elevado dos cristais, alternativas foram exploradas, como as cerâmicas e os polímeros. (9)

Cerâmicas são compostos inorgânicos formados entre elementos metálicos e não metálicos. A palavra cerâmica se deriva de “keramikos” que significa matéria

queimada, pois esses materiais são normalmente obtidos a alta temperatura, podem ser formadas por óxidos como o óxido de alumínio (Al_2O_3) e a sílica (SiO_2), também podem ser formados por carbetos ou nitretos como o carbeto de silício (SiC) e o nitreto de silício (Si_3N_4). As cerâmicas tradicionais apresentam alta rigidez e resistência, quase equiparadas a rigidez e resistência dos metais, porém as cerâmicas são duras e frágeis, o que as tornam susceptíveis a fraturas. (13) O titanato de bário ($BaTiO_3$) foi a primeira cerâmica usada com efeito piezoelétrico na década de 1940. (3)

Em 1969, foi observado efeito piezoelétrico no polímero fluoreto de polivinilideno – PVDF. (3)

2.1.1 Coeficiente piezoelétrico

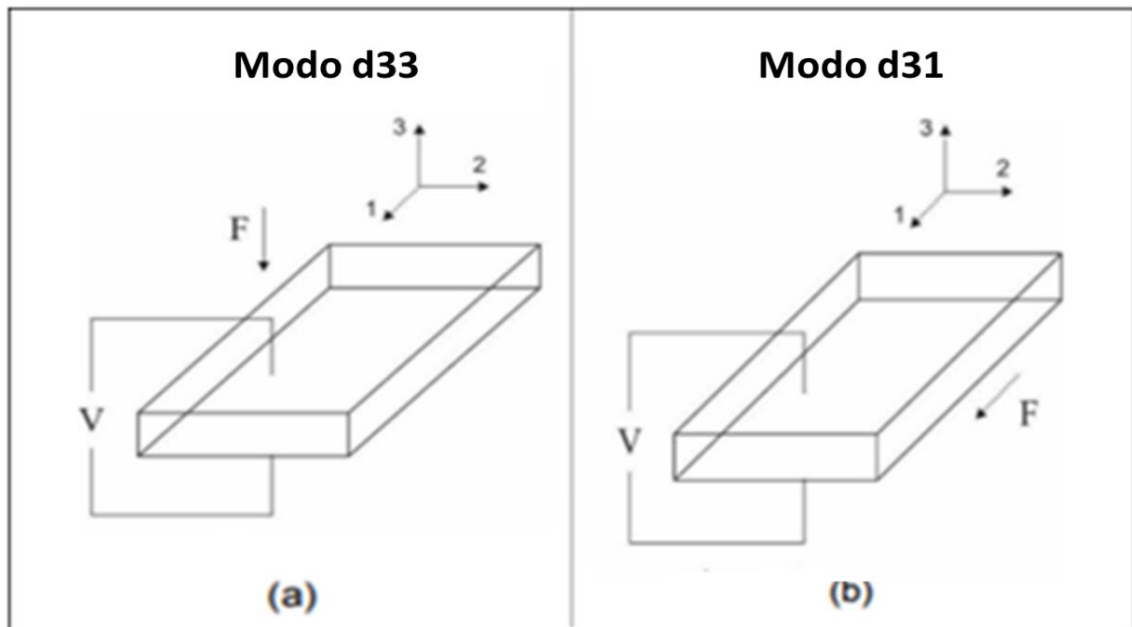
Quando um material piezoelétrico é tensionado, surge uma polarização ou uma mudança de polarização caso o material apresente uma polarização natural. Essa polarização depende de dois parâmetros, da tensão aplicada e de um coeficiente ou constante, denominada coeficiente piezoelétrico. O coeficiente piezoelétrico pode ser definido como uma propriedade intrínseca de um material piezoelétrico, que representa fisicamente uma proporção entre uma deformação e polarização elétrica. A equação 3 indica o cálculo da polarização. (14)

$$P = d_{ij} \sigma_j \quad (3)$$

Onde P representa a polarização, d representa o coeficiente piezoelétrico e σ representa a tensão mecânica aplicada. Os termos i, j podem variar de 1 a 3 e representam a forma como o material será deformado.

Os modos mais comuns de deformação são denominados d33 e d31 e depende do material a ser medido. No modo d33 uma força é aplicada de forma perpendicular ao material, fazendo com que o material flexione, enquanto, no modo d31 a força é aplicada na direção do material, fazendo o material esticar ou comprimir. A figura 2 ilustra os modos d33 e d31. (11)

Figura 2 – Modos de polarização: a) Modo d33. b) Modo d31.



Fonte: adaptado de (11).

2.1.2 Aplicação de materiais piezoelétricos

Desde a descoberta do efeito piezoelétrico, foram desenvolvidas várias aplicações para o uso de materiais piezoelétricos. Por exemplo, na primeira guerra mundial, foram utilizados para gerar pulsos ultrassônicos e detectar submarinos. Com mais qualidade na produção de materiais piezoelétricos, surgiram alguns equipamentos como o interferômetro ultrassônico, controladores de frequência de circuitos osciladores e filtros seletivos. (15)

2.1.2.1 Materiais piezoelétricos em sensores

Sensores são dispositivos que convertem um estímulo em um sinal elétrico. Sensores piezoelétricos se comportam como sensores de deformação, a principal vantagem do sensor piezoelétrico em relação a outros sensores de deformação é sua alta sensibilidade ao estímulo e não precisar de alimentação, pois funcionam como geradores. (16)

Sensores piezoelétricos são utilizados principalmente para medir vibração, pressão (17) e força. (18)

São indicados para algumas condições onde outros sensores - como baseados em extensômetro (*strain gauge*) – não são funcionais, como por exemplo: espaço confinado, ambiente de temperatura muito elevada, necessidade de ampla faixa de medição, alta dinâmica, entre outras. São indicados para espaço confinado, pois podem ser compactos, em torno de 3 mm e possuir fácil instalação. Os sensores piezoelétricos suportam temperatura superior ao *strain gauge*, por isso, são recomendados para ambiente de temperatura elevada. Pela capacidade de medir pequenos e grandes estímulos são utilizados quando há necessidade de uma grande faixa de medidas. (18)

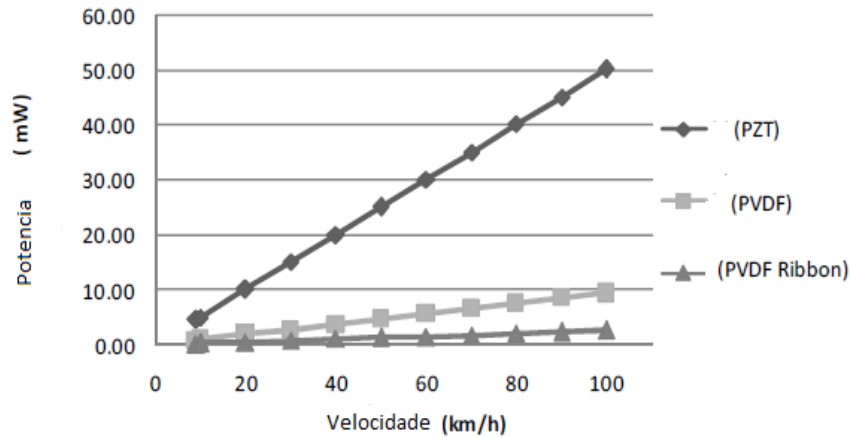
2.1.2.2 Materiais piezoelétricos em geração de energia

A crescente busca por fonte de energias que não utilizam combustíveis fósseis geram interesse em geradores de energia não poluentes, mesmo que de baixa quantidade, neste cenário surgem os sistemas de colheita de energia ou *energy harvesting*. (11)

Como a piezoelectricidade pode ser considerada uma forma de conversão de energia mecânica em energia elétrica, através do efeito piezoelétrico direto, os dispositivos que possuem piezoelectricidade podem ser utilizados para colheita de energia. (9)

Dispositivos nanogeradores de energia piezoelétricos acoplados a pneus de veículos automotores terrestres foram utilizados para gerar energia no Canadá. Com o movimento do veículo, o pneu sofre deformações, devido a um acoplamento mecânico, o dispositivo piezoelétrico também se deforma gerando pulsos de energia. Quando o veículo atinge uma velocidade de 100 km/h, cada pneu chega a gerar 50 mW, como mostra a figura 3. (19)

Figura 3 – Geração de energia com dispositivos piezoelétricos acoplados a pneu



Fonte: Extraído de (19).

Os pisos sofrem deformações quando suportam peso, por exemplo, quando uma pessoa caminha sobre um piso. Uma pista de dança foi criada por engenheiros e inventores holandeses, especialmente para aproveitar as deformações do piso e gerar energia através de dispositivos piezoelétricos (11). De forma semelhante, geradores piezoelétricos podem ser acoplados a estrada e aproveitar a deformação que as vias sofrem com a passagem de veículos para gerar eletricidade.

Como mencionados, cristais, polímeros e cerâmicas tem sido utilizado em aplicações envolvendo piezoeletricidade. Este trabalho apresenta uma sucinta explicação sobre polímeros e sobre o PVDF, pois esse foi o material utilizado na pesquisa.

2.2 Polímeros

Polímeros são compostos orgânicos que tem sua estrutura baseada no carbono, hidrogênio e em diversos elementos não metálicos, como o oxigênio, nitrogênio e silício. (13)

A palavra polímero vem do grego, sendo a junção de “poli” e “meros”, que significa partes ou unidades repetitivas. São macromoléculas formadas a partir de

unidades menores chamadas de monômeros, a união de muitos monômeros formam um polímero, por isso, polímeros tem cadeias carbônicas longas. (13)

Exemplos de polímeros são a borracha de silicone, o isopor e os plásticos (PVC, PC, PE). Em geral, os polímeros são menos rígidos e resistentes do que as cerâmicas, porém são mais leves, possuem baixa condutividade e não são magnéticos. (13)

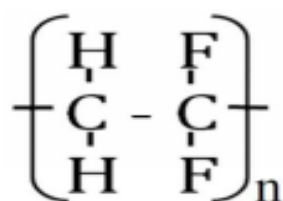
Os polímeros podem ser classificados de diversas maneiras, por exemplo: quanto sua origem (natural ou sintética), conforme seu comportamento mecânico (borracha, plástico, fibras), quando a sua heterogeneidade (homopolímeros ou copolímeros) entre outras. (20)

Em geral polímeros são amorfos, pois sua cadeia não possui organização. Segundo Ferreira (20), a cristalinidade de um polímero pode ser descrita como a quantidade de organização das cadeias poliméricas dentro de um volume. Uma total cristalização é praticamente impossível, por isso, utiliza-se a terminologia de polímeros semicristalinos quando o polímero apresenta grau significativo de cristalização.

2.2.1 O Fluoreto de Polivinilideno: PVDF

O fluoretode polivinilideno (PVDF) é um polímero com regiões ordenadas (cristalitos) rodeado por regiões amorfas, tornando-o um polímero semicristalino, com cadeia molecular longa, onde cada monômero apresenta um momento de dipolo, mostrado na figura 4. A cadeia polimérica principal formada por átomos de carbonos cercada simetricamente por átomos de hidrogênio e de flúor traz excelente estabilidade mecânica, térmica e química (21).

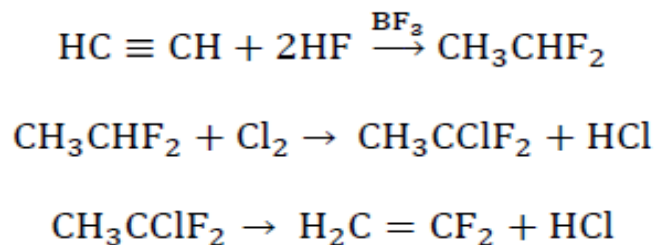
Figura 4 – Estrutura química do PVDF.



Fonte: Extraído de (21).

A produção do PVDF é obtida através da reação de polimerização do fluoreto de vinilideno (VDF). O VDF ($C_2H_2F_2$) pode ser obtido de diferentes formas, por exemplo, a reação do acetileno (C_2H_2) com o fluoreto de hidrogênio (HF) utilizando o trifluoreto de boro (BF_3) como catalizador para formar o composto 1,1 – difluoroetano ($C_2H_4F_2$) conhecido por CFC152. Clorando o CFC152 se obtém o CFC142 ($C_2H_3ClF_2$), retirando o cloreto de hidrogênio por um processo de abstração é originado o monômero VDF. A figura 5 mostra a uma das sequências de reações para obtenção do VDF (22).

Figura 5 – Reações para obtenção do VDF.

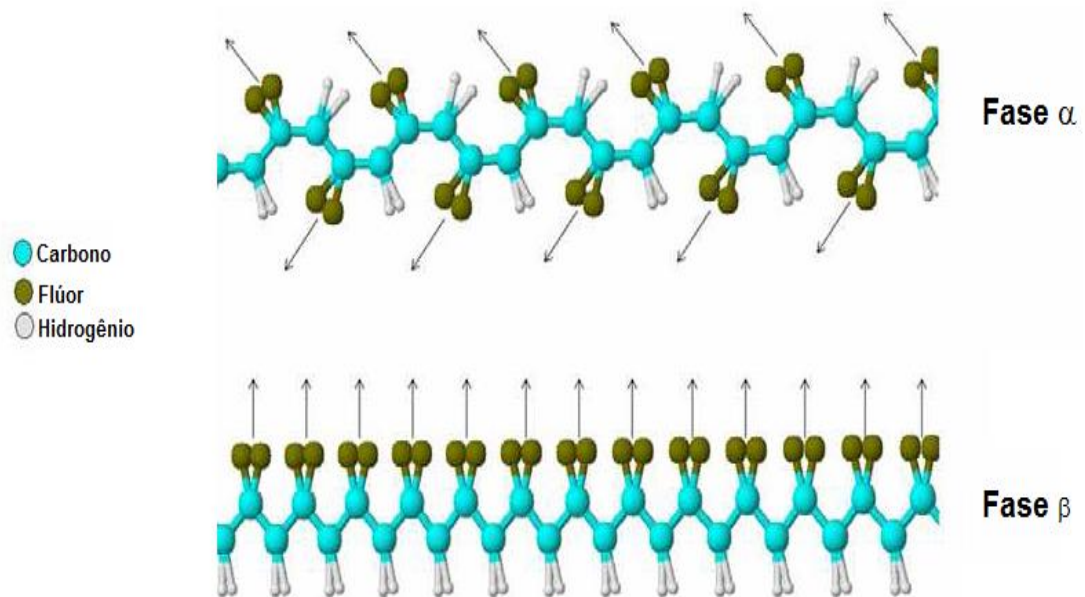


Fonte: Extraído de (20).

O PVDF apresenta um complexo polimorfismo em 4 fases, conhecidas como α , β , γ e δ . A fase α é apolar e a mais comum das fases do polímero. (23)

A fase β é polar, possui os dipolos ordenados, por apresentar propriedades piezoelétricas e piroelétricas é a mais interessante do ponto de vista tecnológico. (23) Essa fase pode ser obtida por cristalização a partir da dissolução com DMF em temperaturas inferiores a 70°C. (22) A figura 6 mostra a representação da cadeia de PVDF nas fases α , β .

Figura 6 – Representação da cadeia do PVDF, nas fases α e β .



Fonte: Adaptado de (23).

As fases γ e δ são polares. A fase γ ocorre em temperaturas elevadas, acima das fases α e β , em torno de 155° . A fase δ pode ser obtida com aplicação de um campo elétrico intenso na fase α . (24)

Resinas de PVDF tem como principais propriedades: fácil processamento, boa resistência microbiológica, elevada resistência química, resistência à abrasão, estabilidade à radiação e raios UV. Por isso, são utilizados em moldação por injeção, tubagem e revestimento. (25) A tabela 1 mostra algumas propriedades do PVDF com dados dos principais fabricantes.

Tabela 1 – Propriedades do PVDF.

	Kynar 760/761	Kynar 740	Kynar 461/301F	Kynar HSV900	Kynar flex 2801	Solef 1015	Solef 6010	Hylar 460/461	
Fornecedor	Atofina Chemicals	Elf Atochem	Arkema Inc.	Arkema Inc.	Arkema Inc.	Solvay	Solvay	Solvay	
Tipo de Polímero	Homopolímero	Homopolímero	Homopolímero	Homopolímero	Copolímero	Homopolímero	Homopolímero	Homopolímero	
Propriedades Físicas									
Mn/Mw	□	440.000	254.000	-	-	-	573.000	322.000	540.000
Densidade (g/mL)		1,77-1,79	1,77-1,79	1,75-1,77	1,77-1,79	1,76-1,79	-	1,78	1,76
Viscosidade de Derretimento (KPS) @ 100 s ⁻¹ e 232°C		23-29	15-23	23-30	32-54	23-27	-	-	26
Absorção de Água		0,01-0,03	0,01-0,03	0,02-0,04	0,01-0,03	0,03-0,05	<0,04	<0,04	0,02
Ensaio mecânico @ 23°C, 50mm/min									
Tensão de Tração no Escoramento (MPa)		45-55	45-55	34-52	45-55	20-34	53-57	53-57	48
Tensão de Tração de Ruptura (MPa)		34-55	34-5	31-48	34-55	17-34	35-50	35-50	41
Alongamento no Escoramento (%)		5-10	5-10	10-15	5-10	10-20	5-10	5-10	10
Alongamento de Ruptura (%)		50-200	50-200	50-250	50-200	100-400	20-50	20-50	100
Módulo de elasticidade (MPa)		1379-2310	1379-2310	1034-1379	1379-2310	551-896	2200	2400	1310
Estabilidade Térmica									
Ponto de fusão (°C)		165-172	165-172	155-160	162-172	140-145	173	173	160
Ponto de solidificação (°C)		-	-	-	-	-	140	138	132
Temperatura de transição vítrea, T _g (°C)		-40/-38	-40/-38	-40/-38	-40/-38	-41/-39	-30	-32	-39
Estabilidade térmica, perda de massa 1 wt%/no ar (°C)		375	375	375	375	375	375-400	400	375
Coefficiente linear de expansão térmica 10-6/°C		66-80	66-80	50-70	66-80	70-103	120-140	120-140	126

Fonte: Extraído de (21).

Filmes de PVDF sem nenhum tipo de tratamento apresentam propriedade piezoelétrica fraca, pois possuem baixo grau de orientação molecular. Algumas técnicas de polarização podem melhorar as propriedades piezoelétricas como: extrusão do filme, fundição do solvente, polarização térmica e polarização por campo elétrico. (26)

Uma forma de obter diretamente PVDF com boa propriedade piezoelétrica é por meio do processo de eletrofiação. (6) Como na eletrofiação as fibras são direcionadas ao coletor que está aterrado em resposta ao campo elétrico, as fibras de PVDF eletrofiadas tendem a apresentar preferencialmente a fase β , favorecendo assim a propriedade piezoelétrica.

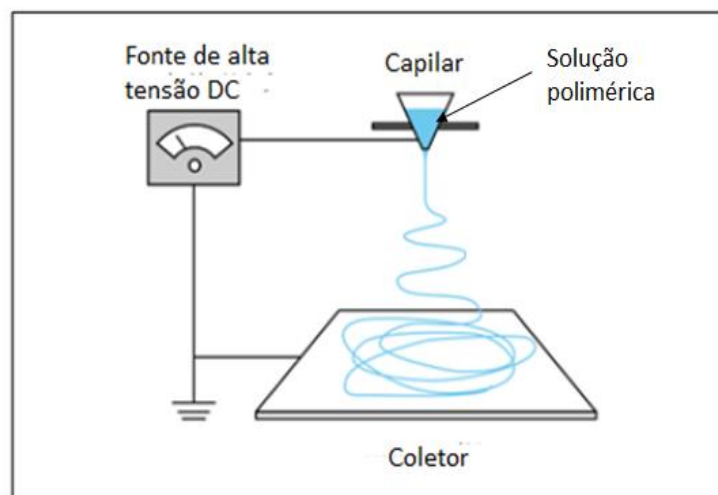
2.3 Eletrofiação

A eletrofiação ou *electrospinning* é um processo de obtenção de fibras contínuas com diâmetros que variam na faixa entre 3 nm e 5 μ m, esse processo tem recebido considerável atenção devido sua facilidade de instalação, baixo custo e capacidade de produzir fibras em escala nanométrica. (4)

Os elementos essenciais para eletrofiiação de polímeros são: fonte de alta tensão de corrente contínua – DC, capilar, solução polimérica e coletor metálico. Basicamente o processo se constitui em três etapas: dissolver o polímero completamente em um solvente apropriado para formar uma solução polimérica com viscosidade adequada, colocar a solução resultante em um capilar e submeter a solução a uma diferença de potencial. (4)

A solução polimérica colocada no interior do capilar é conectada ao potencial positivo de uma fonte de alta tensão contínua (na ordem de KV) e o potencial neutro é aplicado ao coletor metálico, fazendo surgir um campo elétrico intenso entre o capilar e o coletor. (3) A figura 7 ilustra um modelo do arranjo de eletrofiiação.

Figura 7 – Representação simplificada de um modelo de eletrofiiação.



Fonte: adaptado de (27).

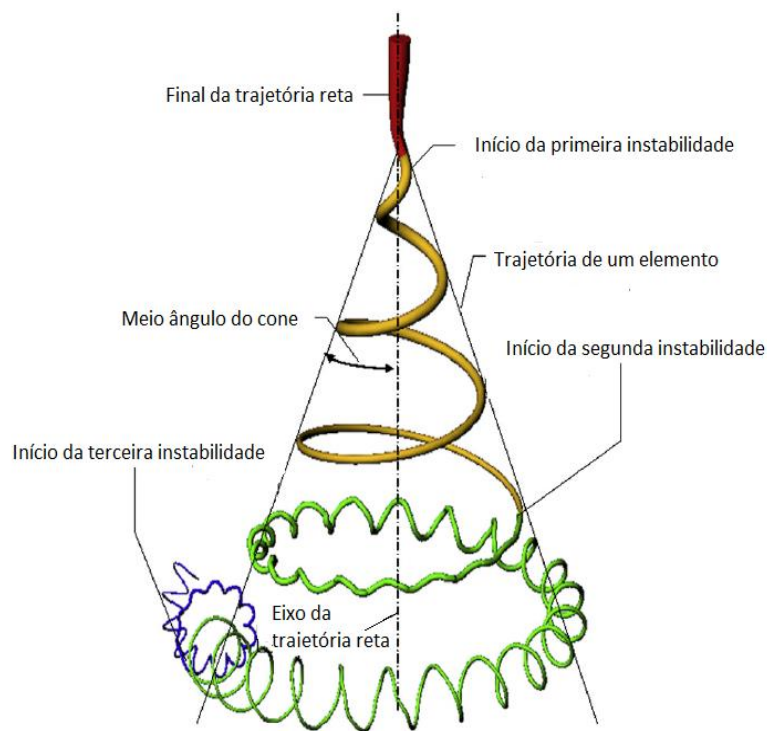
A aplicação do alto potencial no capilar carrega a solução polimérica, que é atraída para o coletor que está com potencial neutro. Esse processo gera uma deformação na gotícula da ponta do capilar, formando um cone, chamado de cone de Taylor (3). A diferença de potencial crítica (V_c) para o cone de Taylor surgir pode ser obtida pela equação 4, onde H representa a distância entre os eletrodos, l o comprimento do capilar, R o raio do capilar e ψ a tensão superficial da solução. (28)

$$V_c^2 = 4 \frac{H}{l} \left(\ln \frac{2l}{r} - \frac{3}{2} \right) (0,117\pi\psi R) \quad (4)$$

Se a força eletrostática gerada pela fonte é forte o suficiente para superar a tensão superficial da solução, a ponta da gota se alonga em direção ao coletor, resultando em um jato.

Esse jato carregado tem um comportamento instável, pois a repulsão das cargas positivas o divide em diversos jatos finos, que são atraídos pelo coletor. Durante o processo o solvente volátil evapora e os jatos se transformam em fibras que são depositadas aleatoriamente no coletor, gerando fibras sólidas e ultrafinas. (3) A figura 8 mostra a trajetória do jato.

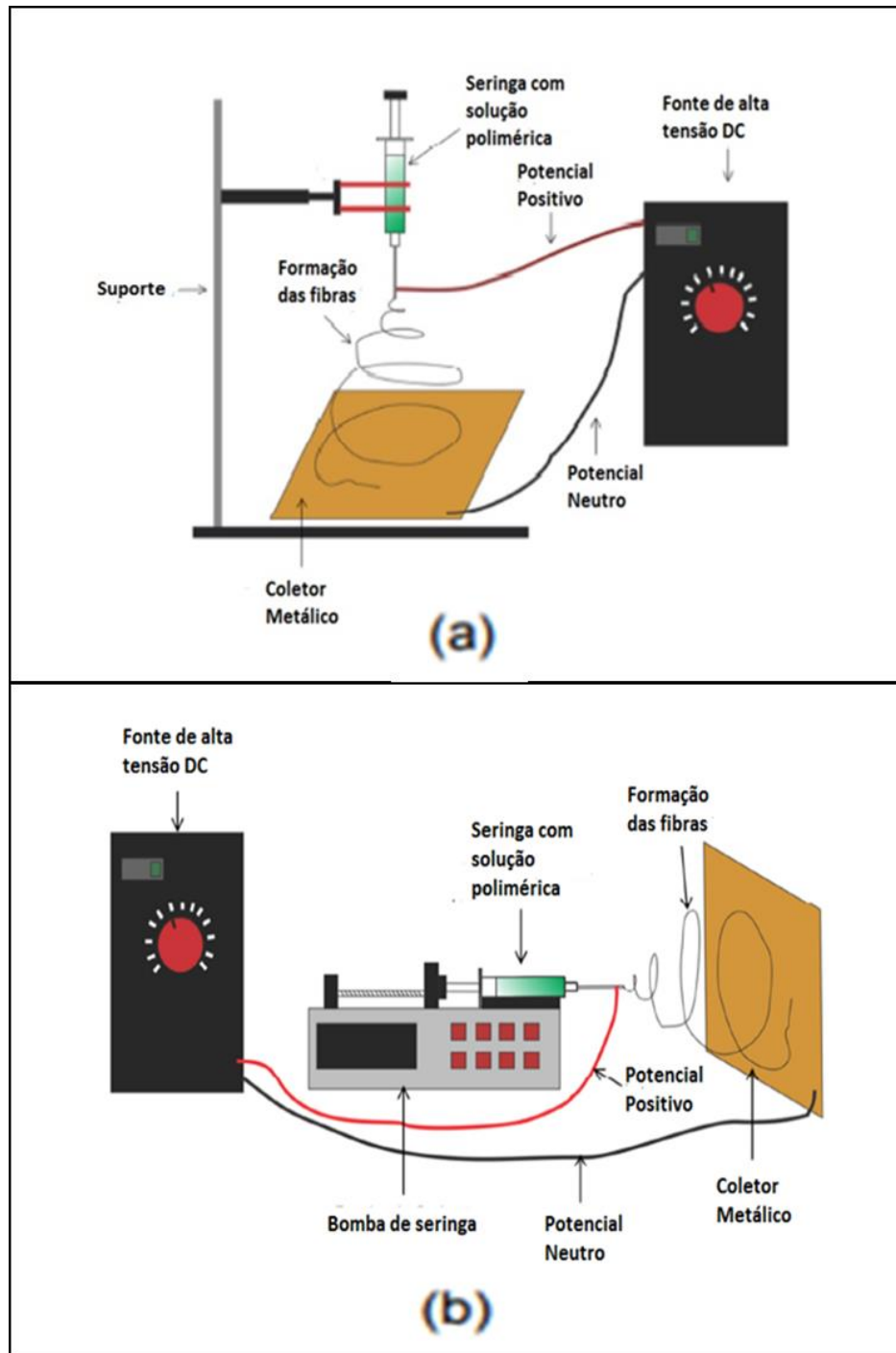
Figura 8 – Trajetória do jato de polímero carregado.



Fonte: adaptado de (2).

O capilar (que pode ser a ponta de uma seringa ou a ponta de uma pipeta) pode se encontrar na posição vertical ou horizontal. Na posição horizontal o fluxo depende de uma bomba de seringa para ocorrer, enquanto na posição vertical o fluxo pode ser obtido somente pela gravidade, porém, para maior controle do fluxo pode-se utilizar uma bomba. A figura 9, ilustra possíveis configurações para realizar o processo de eletrofiação. (4)

Figura 9 – Configurações da montagem de eletrofiação. a) vertical. b) horizontal.



Fonte: adaptado de (4).

O processo de eletrofiação é considerado lento, em um equipamento profissional cerca de 30 metros de nanofibras podem ser produzidas em um minuto. Outros processos industriais para produção de fibras, como de extrusão, podem produzir de 200 a 1500 metros em um minuto. (27)

Diversos fatores podem alterar a deposição das fibras, seu o diâmetro e suas propriedades, como: a intensidade da tensão aplicada, a concentração e a composição da solução polimérica, a distância entre o capilar e o coletor, entre outros. (6) As principais variáveis relacionados a solução são: concentração, peso molecular, viscosidade, tensão superficial, condutividade, nível de pH e volatilidade dos solventes. Variáveis relacionadas ao processo são: pressão hidrostática interna do capilar, diferença de potencial entre o coletor e o capilar, distância entre o coletor e a seringa e o formato do campo elétrico gerado. Condições do ambiente como temperatura, umidade e pressão também podem influenciar no processo de eletrofiação. (27) A tabela 2 apresenta um resumo de como cada parâmetro pode afetar o processo de eletrofiação.

Tabela 2 – Fatores que influenciam o processo de eletrofiação.

Parâmetros		Influências
Concentração da solução de polímero	Maior	Dificulta a passagem da solução através do capilar
	Menor	As fibras são divididas em gotículas antes de atingir a placa coletora.
Tensão Superficial	Maior	Favorece a ocorrência de fibras com tamanhos maiores.
	Menor	Favorece a obtenção de fibras lisas. Para diminuir a tensão superficial podem ser adicionados solventes polares, como o etanol.
Condutividade da Solução	Maior	Maior transporte de cargas, maior alongamento da solução, as fibras são mais finas
	Menor	Menor transporte de carga, menor alongamento da solução, as fibras são mais grossas
Diferença de potencial	Maior	Fibras grossas e distorção do jato
	Menor	Menor probabilidade de o campo elétrico vencer a tensão superficial
Fluxo de Saída	Maior	Fibras mais grossas com tamanhos maiores.
	Menor	Maior tempo para evaporação do solvente, as fibras geradas apresentam poucos defeitos.
Distância agulha/coletor	Maior	As fibras podem quebrar devido ao seu próprio peso. Além disso, há o alongamento da solução, obtendo-se fibras mais finas.
	Menor	Pouco tempo para a evaporação do solvente, por consequência as fibras estão úmidas quando alcançam o a placa coletora.

Fonte: adaptado de (35).

2.3.1 Variações do processo de eletrofiação

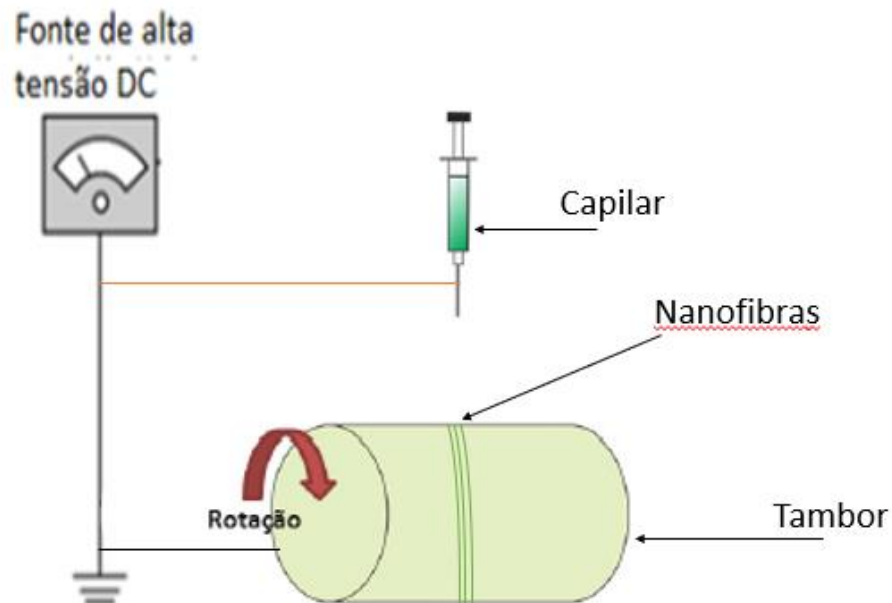
Variar a maneira de coletar as fibras permite que elas se arranjam de forma diferente, podendo variar as propriedades do conjunto de fibras coletadas. Dependendo do arranjo é possível coletar as fibras de forma mais ou menos ordenada, fibras alinhadas, fibras em forma de manta ou fibras em forma tubular. (4)

Com o processo tradicional – vantajoso por ser mais simples – normalmente as fibras não possuem ordem, formato ou alinhamento, pois o jato é instável e a deposição ocorre de forma aleatória.

Diversos pesquisadores procuram maneiras de realizar uma coleta de fibras mais ordenadas, o mais comum é utilizar um método mecânico, onde utiliza-se um coletor rotativo em alta rotação, esse coletor pode ser um disco ou cilindro e seu posicionamento pode ser na vertical ou horizontal. (5)

A figura 10 ilustra a forma de realizar eletrofiação com um tambor rotatório. Uma vantagem desta configuração é não dificultar a montagem e nem encarecer muito o arranjo para processo eletrofiação, a principal vantagem é que se consegue como resultados fibras alinhadas em uma área relativamente grande, porém, o grau de alinhamento das fibras não é alto e a velocidade do tambor deve ser controlada para não quebrar as fibras. (4)

Figura 10 – Arranjo para eletrofiação com sensor rotativo.

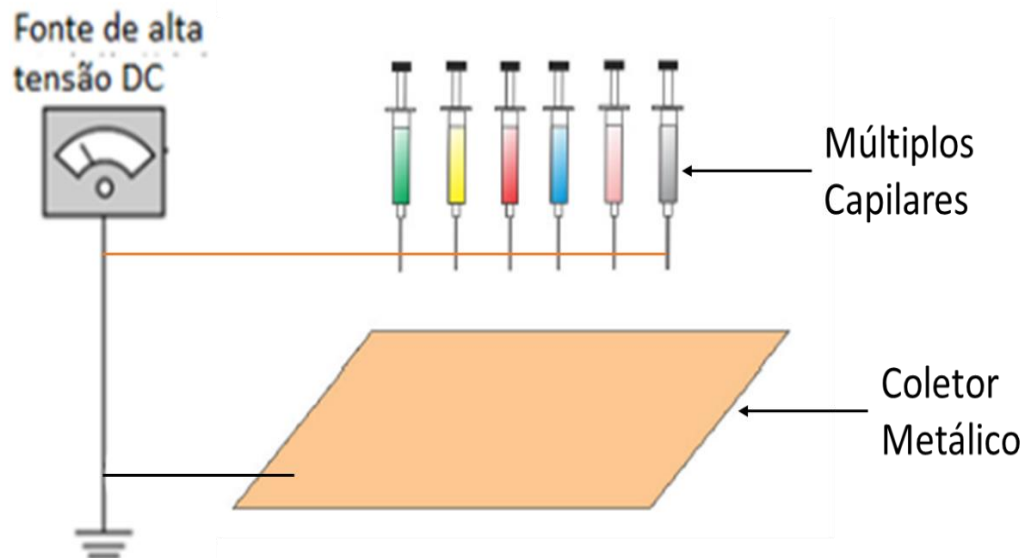


Fonte: adaptado de (4).

Existem outros métodos para coletar fibras alinhadas, como utilizar múltiplos capilares (4), utilizar coletores paralelos (30), aplicar potencial em dois capilares (5) e adicionar uma folha de cobre na extremidade do capilar (6).

Um arranjo com múltiplos capilares possui como principal vantagem a formação de membranas composta de nanofibras de diferentes materiais. Essa membrana composta pode conter propriedades combinadas dos materiais. (4) Por exemplo, um capilar pode conter uma solução com PVDF que tem propriedade piezoelétrica e outro capilar uma solução de ftalocianina de cobre que é sensível a amônia (31), a membrana eletrofiada de nanofibras poderia então ser sensível a amônia e conter propriedades piezoelétricas. A principal desvantagem dessa variação é a dificuldade de realizar a eletrofiação, pois ocorre interferência hidráulica e eletromagnética entre os múltiplos jatos carregados. A figura 11 mostra um arranjo genérico com múltiplos capilares.

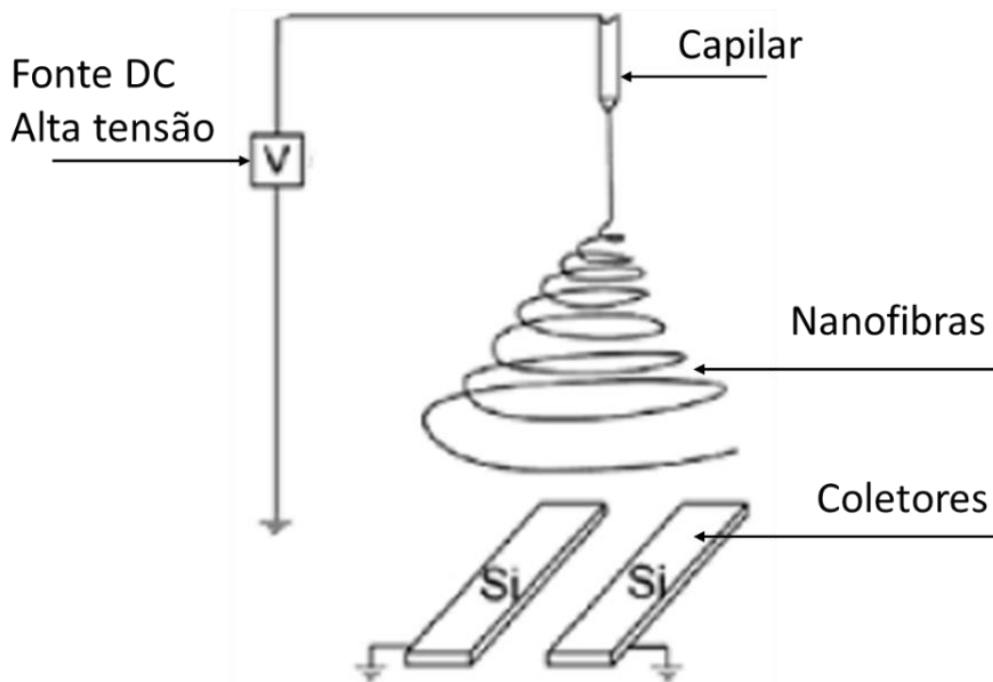
Figura 11 – Arranjo para eletrofiação com múltiplos capilares.



Fonte: adaptado de (4).

Li e colaboradores (30) mostraram que é possível alinhar as fibras providas de eletrofiação utilizando dois coletores paralelos. Esses coletores devem ser paralelos, estarem alinhados e aterrados. A principal vantagem do método é conseguir fibras alinhadas sem adicionar um elemento eletromecânico – e por consequência vibração e interferências – no sistema. As desvantagens são a área de deposição, que fica limitada e a dificuldade para coletar a membrana. Na figura 12 está ilustrado o arranjo proposto por Li e colaboradores (30).

Figura 12 – Arranjo para eletrofiação com coletores paralelos.

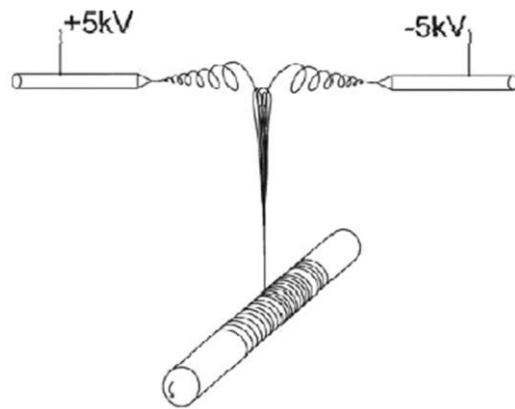


Fonte: adaptado de (30).

O método de eletrofiação citado no trabalho de Chang (5) utiliza um coletor rotativo, porém, a solução polimérica é distribuída em dois capilares posicionados horizontalmente. Utilizando uma fonte de alta tensão de corrente contínua simétrica a tensão é aplicada em ambos os capilares. A figura 13 ilustra o método descrito.

Foram utilizadas agulhas como capilares, as agulhas foram posicionadas com distância variadas e mostraram bons resultados com distância de 14 cm. A tensão aplicada foi de 5 KV e - 5 KV. Os jatos de cada capilar se combinam formando um único fio que é atraído para o cilindro. O cilindro girando com centenas de milhares de rpm coleta as fibras. Os resultados mostraram fibras contínuas e alinhadas, a desvantagem do método é a dificuldade de montar o arranjo e realizar o processo.

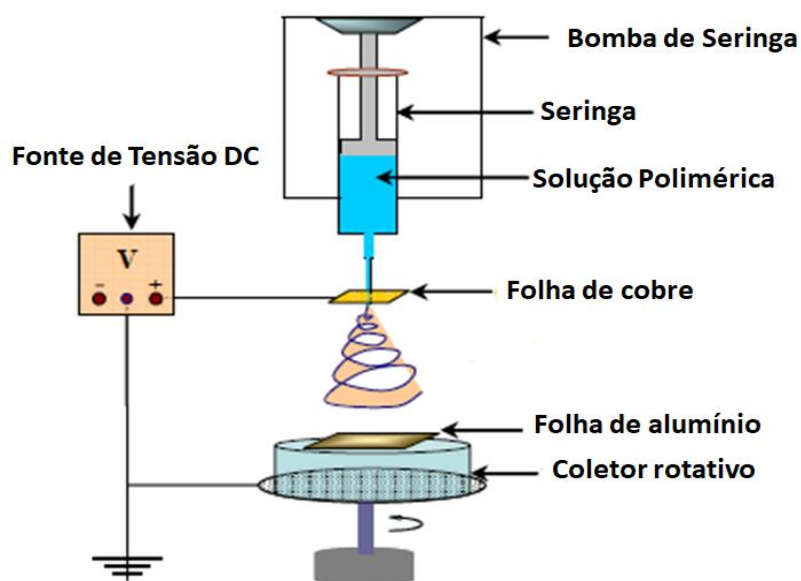
Figura 13 – Arranjo para eletrofiação com potencial positivo em dois capilares.



Fonte: adaptado de (5).

Lei e colaboradores (6) propõem um método de organizar as fibras utilizando uma folha de cobre na extremidade do capilar, essa folha de cobre tem a função de deixar o campo elétrico paralelo entre o capilar e o coletor, reduzindo a dispersão das fibras e facilitando a coleta. Foi utilizado um coletor rotativo para distribuir as fibras uniformemente durante o processo de eletrofiação. A figura 14 ilustra o arranjo utilizado.

Figura 14 – Arranjo para eletrofiação com potencial positivo em dois capilares.



Fonte: adaptado de (6).

Imagens obtidas de um MEV mostraram que uma pequena parte das fibras foram alinhadas, porém, a distribuição ficou mais ordenada e uniforme quando comparado ao método tradicional – sem cobre e com coletor fixo.

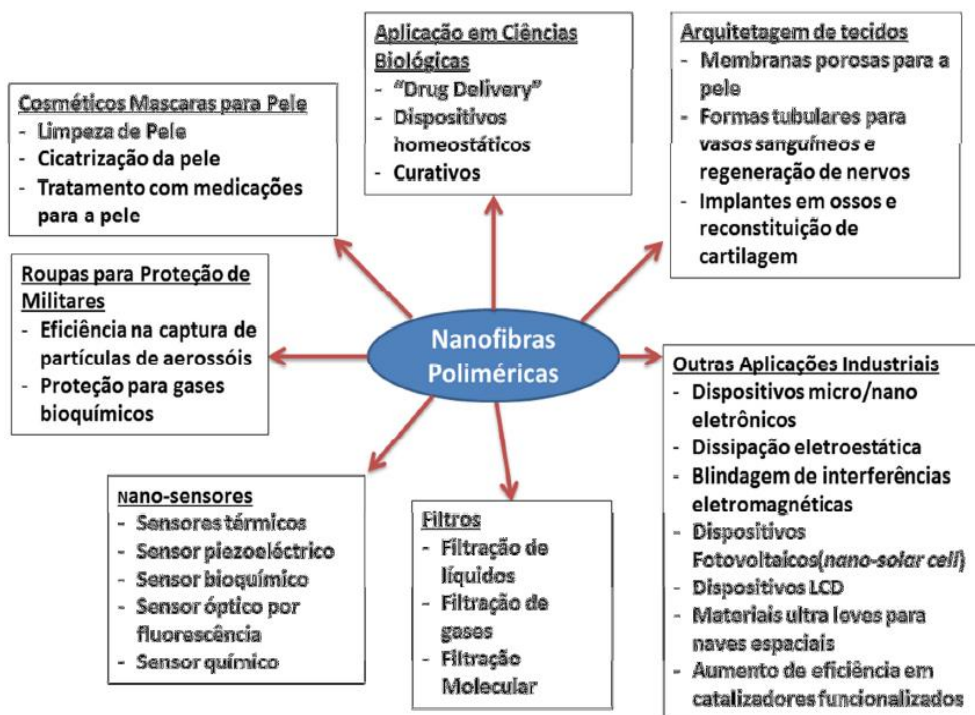
2.4 Aplicações de nanofibras eletrofiadas

Nanofibras podem ser usadas em diversas áreas para diversas aplicações. Na indústria, podem ser usadas como sensores químicos, bioquímicos e ópticos, além de sensores de força e pressão quando possuem propriedades piezoelétricas ou sensores de temperatura quando possuem propriedades piroelétricas. (2)

Por possuírem dimensões nanométricas, podem ser utilizadas para filtros de alta performance, filtrando partículas submicrométricas. (29)

Existem nanofibras de materiais poliméricos biocompatíveis, com elevada área superficial, boa elasticidade e permeação a gases que podem ser utilizadas na área médica para o auxiliar no processo de recuperação de implantes ou até na substituição de tecidos humanos. (2) A figura 15 resume as aplicações de nanofibras.

Figura 15– Diagrama com as aplicações de nanofibras.



Fonte: extraído de (29).

2.5 Eletrofiação do PVDF

Conforme mencionado anteriormente, a eletrofiação de fibras de PVDF favorece a formação da fase β , que tem como característica a presença de piezoelectricidade do polímero, por isso, essa técnica vem sendo muito utilizada para o PVDF. (6)

A solução precursora polimérica tem como soluto principal o PVDF e o solvente mais utilizado é a N,N-dimetilformamida (DMF), mas pode-se acrescentar outras substâncias à solução para melhorar e ou modificar algumas das suas características, como: acetona (6), nanopartículas de ferro (3) e nanotubos de carbono. (40)

As prováveis causas para esse processo favorecer o aparecimento da fase β são o alongamento mecânico ao qual o polímero é sujeito e a polarização das partículas devido ao alto campo elétrico, pois o alongamento tende a gerar formas cristalinas no polímero e o tratamento elétrico tende a favorecer a orientação das moléculas. A qualidade das propriedades piezoelétricas das fibras podem ser melhoradas posteriormente passando por um segundo tratamento elétrico. (6) Realizar o processo em temperatura abaixo dos 70°C também é fundamental para a formação da fase β . (24)

O processo de alongamento mecânico favorece a fase β , porém com propriedades piezoelétricas muito fracas. O processo de alongamento alinhado com o processo de polarização – que ocorrem na eletrofiação – podem gerar nanofibras com boas propriedades piezoelétricas. (7)

Fazendo o processo de eletrofiação com PVDF de forma contínua por um certo tempo, se obtém um emaranhado de nanofibras de PVDF, chamados de membrana de PVDF. (6)

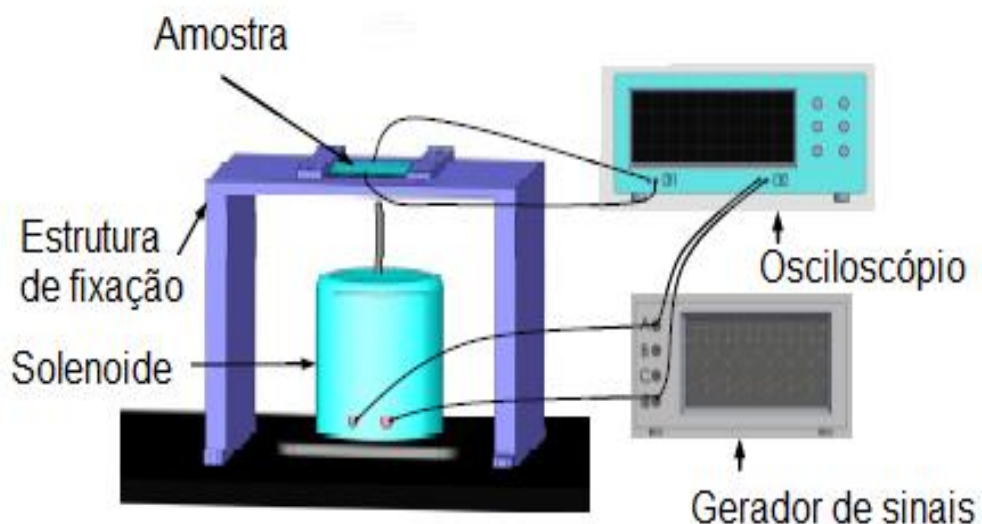
2.6 Aplicações de membranas de PVDF

Devido as características piezoelétrica e excelente estabilidade química, essas membranas podem ser usadas para: medir força, pressão e colheita de energia. (7)

2.6.1 Membranas de PVDF utilizadas como sensor de força

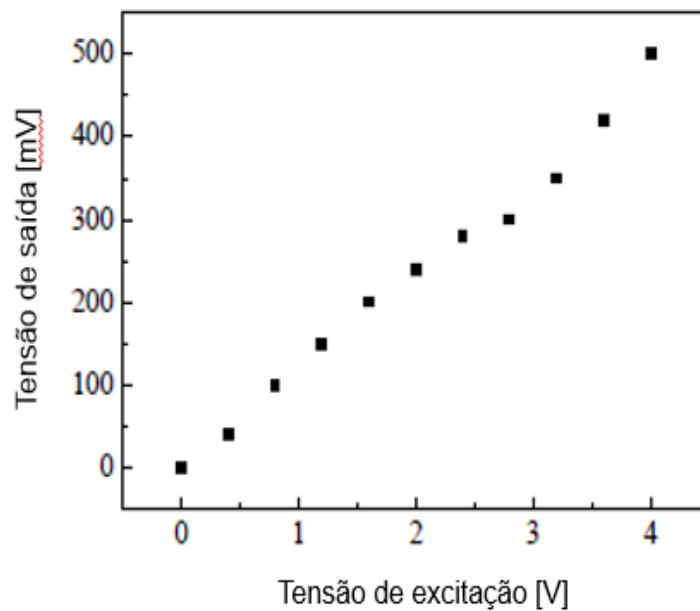
No trabalho de Lei (6), é possível verificar um sensor de força simples, baseado em nanofibras de PVDF, formado por uma folha de alumínio e Poli tereftalato de etileno (PET). Utilizando o esquema da figura 16, composto por um solenoide para aplicar força por meio de pulsos com frequência de 5Hz e intensidade variável em uma mesa e fazer o sensor vibrar, foi possível obter níveis de tensões diferentes, conforme a intensidade da batida. Quanto maior a tensão de excitação aplicada no solenoide, maior a intensidade da batida e maior a vibração do sensor, isso gerou proporcionalidade entre a força da batida e a tensão emitida pelo sensor. A figura 17 mostra um gráfico da tensão de saída do sensor pela tensão aplicada ao solenoide.

Figura 16 – Arranjo para teste de sensor de força.



Fonte: adaptado de (6).

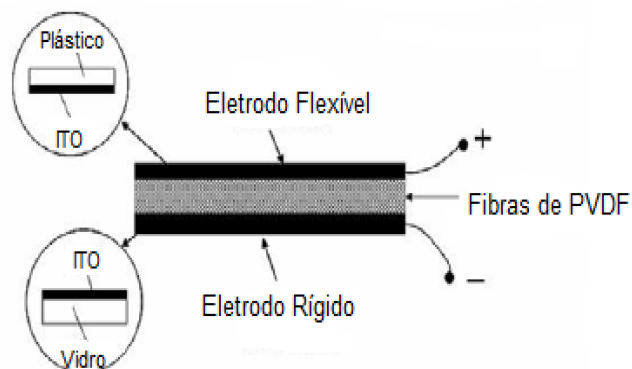
Figura 17 – Relação entre tensão de excitação e tensão de saída.



Fonte: adaptado de (6).

Outro sensor de força fabricado com base em nanofibras de PVDF, foi proposto por Wang (33), utilizando óxido de índio e estanho (ITO) como eletrodos, plástico como base flexível e vidro como base rígida, como mostra a figura 18. Utilizando um controlador e uma célula de carga para aplicar força na amostra entre 3 e 5 N, conseguiu detectar com auxílio de um amplificador e um osciloscópio a tensão de saída do sensor, e verificou proporcionalidade entre a força gerada pela célula de carga e a saída de tensão do sensor.

Figura 18 – Sensor de força baseado em PVDF.



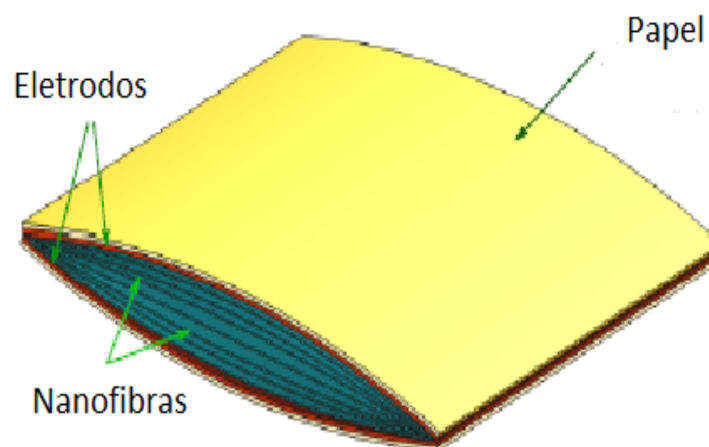
Fonte: adaptado de (33).

2.6.2 Membranas de PVDF utilizadas como gerador de energia elétrica

Geradores de energia são elementos que disponibilizam potência elétrica para consumo. A energia elétrica é obtida por meio da conversão de outra energia, por exemplo, as usinas hidrelétricas utilizam a energia hídrica proveniente dos rios para girar um cilindro bobinado imerso em campo magnético e gerar energia elétrica. O efeito piezoelétrico é uma forma de conversão de energia mecânica em energia elétrica, por isso, o PVDF pode ser usado para gerar energia.

A potência gerada por nanofibras de PVDF é pequena, devido a sua própria dimensão, LU (34) montou dispositivos para gerar energia unindo várias camadas de nanofibras de PVDF em um dispositivo cercado por eletrodos de cobre flexível e circulado por papel para dar apoio estrutural, como mostra a figura 19. A potência máxima obtida a um estímulo mecânico foi de $45,6 \mu\text{W}$.

Figura 19 – Montagem multicamadas de nanofibra para produção energia



Fonte: adaptado de (34).

Geradores de energia podem ser incorporados a vestimentas e mochilas entrando na categoria de dispositivos vestíveis, dessa forma, ao realizar alguma atividade física e se movimentar o dispositivo irá vibrar e por efeito piezoelétrico irá gerar tensão que pode ser utilizada para carregar uma bateria. ZHANG (8), fez um estudo de um nanogerador com fibras alinhadas de titanato de bário, sustentadas por PVC com eletrodos de cobre e algodão, o nanogerador foi anexado a uma almofada

de cotovelo e o dispositivo foi testado em um humano, ao dobrar o braço foi obtido uma tensão de 1,9 V, suficiente para alimentar um LCD. (8)

Pequenos geradores de energia baseado em deformação tem ganhado grande importância nos últimos anos devido principalmente a dispositivos portáteis e pequenos que consomem pouca energia e poderiam ser carregados ou ativados por um gerador pequeno e simples, evitando a necessidade de portar uma grande bateria ou de ser periodicamente conectado à rede elétrica. Materiais piezoelétricos cerâmicos como o titanato de zirconato de chumbo (PTZ) e o titanato de bário ($BaTiO_3$) podem ser usados para este fim, porém, são suscetíveis a fadiga e quebra, principalmente quando submetidos a estímulos mecânicos repetitivos ou de alta frequência. O PVDF por ser flexível atenua esses problemas. (35)

Um estudo realizado por Chang (5), mostra que filmes de PVDF tem uma taxa média de conversão de energia mecânica em energia elétrica de 1,3%, enquanto, nanofibras obtidas por eletrofição tem taxa média de conversão de 12,5%, o que torna as nanofibras de PVDF potenciais geradores de energia.

3 METODOLOGIA

Esse capítulo tem objetivo de descrever detalhadamente os experimentos efetuados para o desenvolvimento do trabalho. O capítulo está dividido em preparo da solução precursora, processo de eletrofiação, montagem do dispositivo piezoelétrico e medidas elétricas.

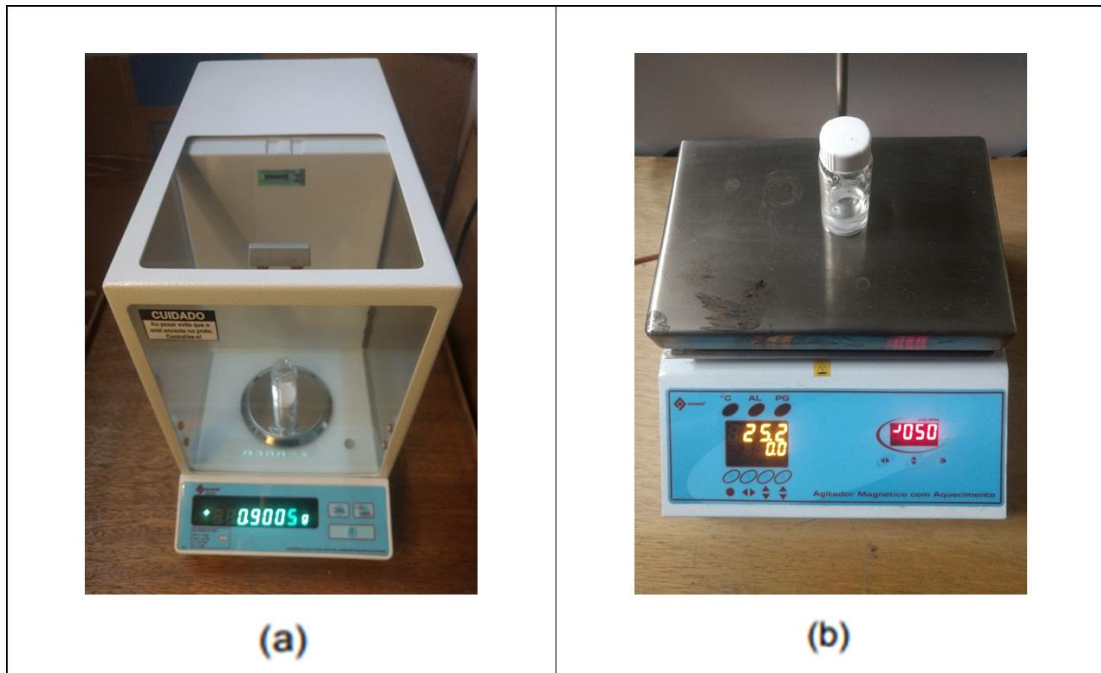
3.1 Preparo da solução

Para o processo de eletrofiação foi preparada uma solução de fluoreto de polivinilideno (PVDF) dissolvido em uma mistura de N, N, dimetilformamida (DMF) e acetona. As proporções foram escolhidas com base nos resultados obtidos por Sánches (3) em seu trabalho de doutorado e em trabalhos anteriores desenvolvidos por membros do grupo de pesquisa de nanofibras da FATEC-SP (29,36).

A solução foi preparada com concentração de 18% de PVDF em peso, o solvente é uma mistura de três partes de DMF para uma parte de acetona. Dessa forma, para se preparar 5 mL de solução, deve-se dissolver 900 mg de PVDF em 3,75 mL de DMF e 1,25 mL de acetona.

Para que o polímero fosse completamente dissolvido, a solução foi agitada em agitador magnético (QUIMIS Q261M23), figura 20 a, por um período mínimo de 4 horas. O polímero foi pesado com auxílio de uma balança analítica (QUIMIS Q-500L210C), figura 20 b, o volume dos reagentes foi medido com auxílio de pipeta graduada. Os reagentes usados foram obtidos da Sigma Aldrich e empregados como recebidos, sem nenhuma preparação. As manipulações foram efetuadas com uso de luvas de Vinil e dentro de capela com exaustão (Permutation E.J. Krieger e Cia. Ltda), figura 21.

Figura 20 - Equipamentos utilizados no preparo de soluções. a) balança analítica. b) Agitador Magnético.



Fonte: O autor.

Figura 21 – Capela de procedimentos com exaustão.



Fonte: O autor.

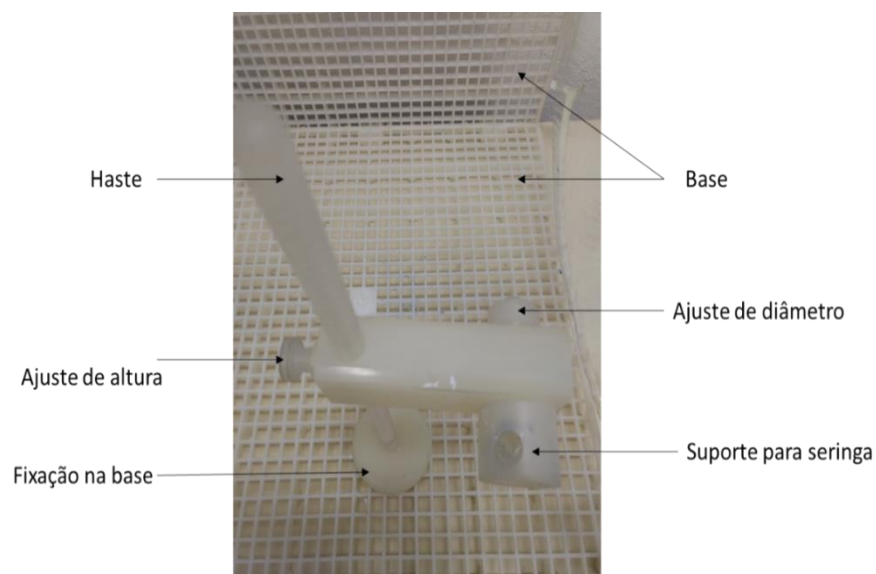
3.2 O Processo de Eletrofiação

A solução polimérica de PVDF foi colocada em uma seringa plástica com capacidade de 3 mL e agulha hipodérmica 21G 1 ¼ (0,80 x 30 mm). A agulha foi desbastada com esmeril para retirar o bisel e ficar com diâmetro constante em toda sua extensão.

O processo de eletrofiação foi realizado em um arranjo experimental desenvolvido previamente pelo grupo. Este consiste em uma *glove-box* com um suporte para a seringa.

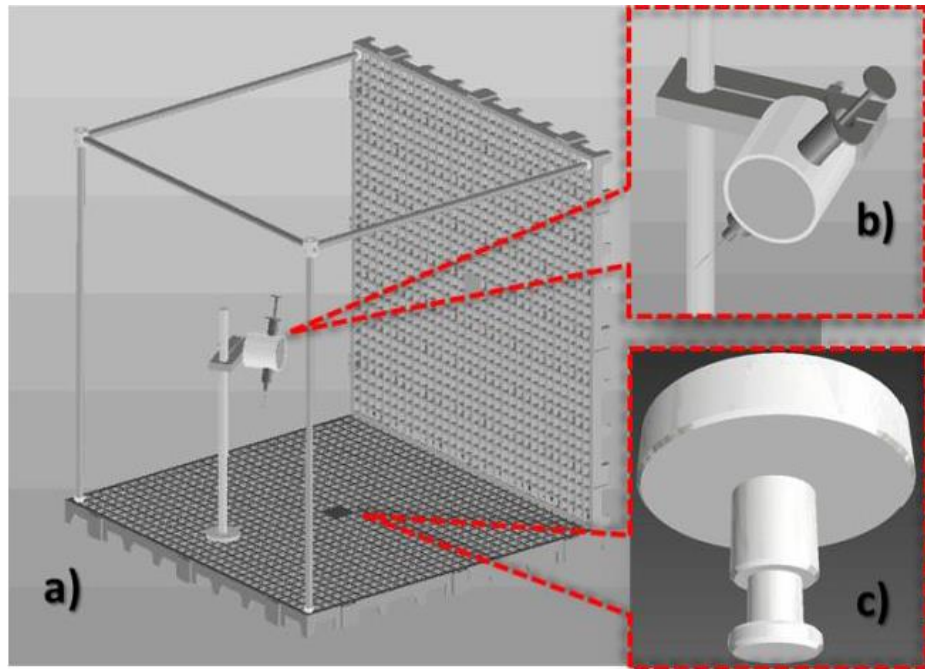
A seringa foi fixada no suporte, usinado em polipropileno que tem dois furos de diâmetros ajustáveis. Um furo permite fixar seringas de 3 mL a 10 mL com ou sem inclinação. O outro furo serve para encaixar numa haste de 35 cm que permite variar a altura da seringa. A haste tem dois pinos de suporte para se conectar a uma base plástica em forma de L com lados de 50 cm como mostrado na figura 22. Essa base é fechada com plástico transparente resultando em um sistema fechado onde é feito o processo de eletrofiação, como mostrado na figura 24. O arranjo foi desenvolvido em trabalho anterior (37), com objetivo de evitar que o usuário tenha contato com o solvente que evapora e com as fibras durante a eletrofiação. A figura 23 mostra o projeto do arranjo de deposição.

Figura 22 – Arranjo experimental para o processo de eletrofiação.



Fonte: O autor.

Figura 23 – Projeto (AutoCAD) do arranjo para eletrofiação. a) conjunto. b) detalhe da agulha. c) detalhe do disco.

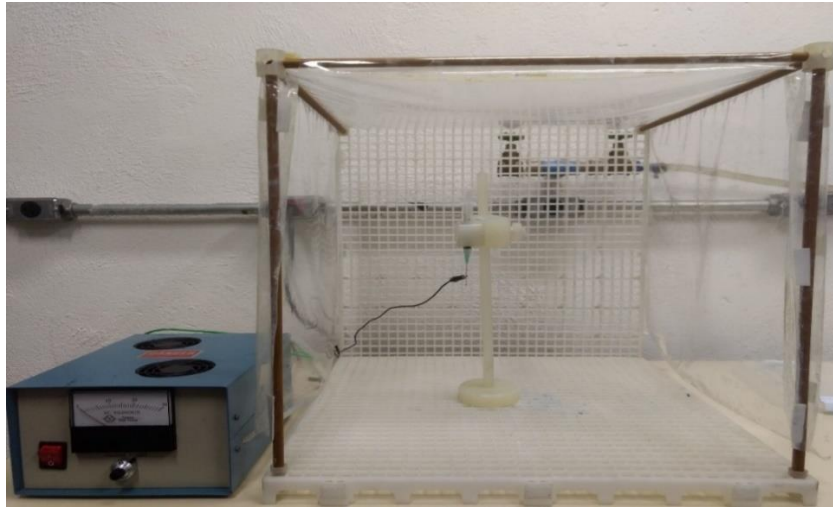


Fonte: Extraído de (37).

Na base plástica também pode ser fixado um eletrodo circular de alumínio com 40 mm de diâmetro para coletar as fibras (figura 23 c). Apesar dos resultados das simulações numéricas usando Femlab® mostrarem que ao se aplicar uma tensão elétrica entre a agulha e o eletrodo circular, a maior parte das linhas de campo tem direção favorável ao disco (37), na prática, verificou-se que as fibras se depositam não só no eletrodo, mas também ao redor atingindo uma área maior. Por isso, foi utilizado como coletor para as fibras uma folha de alumínio com área maior.

A altura da seringa foi ajustada de modo que a ponta da agulha fique a 15 cm de distância da base metálica, com uma inclinação de aproximadamente 15° . O polo positivo de uma fonte de alta tensão variável de 0 a 30 KV (GAMMA HIGH VOLTAGE ES30-0.1P) foi conectado à agulha e o polo negativo foi conectado ao coletor de alumínio. As conexões foram feitas com cabos de isolamento adequadas e conexão jacaré. Durante a eletrofiação a tensão foi fixada em 15 KV. Os parâmetros de altura e inclinação da seringa, bem como a tensão aplicada, foram baseados em trabalhos anteriores (29, 36). A figura 24 mostra o arranjo experimental utilizado para o processo de eletrofiação.

Figura 24 – Arranjo utilizado para o processo de eletrofiação.



Fonte: O autor

O processo de eletrofiação foi realizado em temperatura ambiente, mantendo o arranjo experimental fechado para evitar o contato do operador com o vapor do solvente. O tempo de processo foi variável com objetivo de gerar membranas de PVDF com espessuras diferentes.

3.2.1 Eletrofiação com eletrodos paralelos

As fibras foram recolhidas durante a eletrofiação sobre folha de alumínio onde foram colocadas previamente duas tiras de laminado de cobre, como mostrado na figura 25. As tiras são de laminado tipo FR4, utilizado na fabricação de placas de circuito impresso (PCI). São compostas de fibra de vidro e resina epóxi com folhas de cobre, de 35 μm de espessura nos dois lados. A espessura final do laminado é de 0,15 mm. O propósito de se adicionar as tiras de cobre é que estas favorecem o alinhamento das fibras, e segundo o trabalho de LI, as fibras alinhadas favorecem as medidas de piezoelectricidade. (30)

Figura 25 – Deposição das membranas de PVDF sobre eletrodos paralelos.



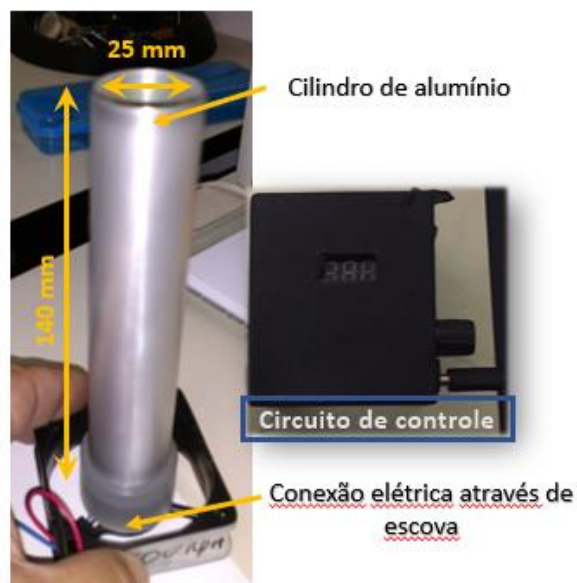
Fonte: O autor

3.2.2 Eletrofiação com coletor rotativo

A eletrofiação utilizando um coletor rotativo permite alinhar as fibras, pois melhora a distribuição das fibras. (7) O alinhamento das fibras pode melhorar a resposta de um dispositivo, como o limite de detecção de um sensor. (38)

O coletor rotativo é a base onde as fibras são depositadas formando uma membrana, esse coletor deve ser metálico para ser eletrizado negativamente e direcionar o campo elétrico entre a agulha, eletrizada positivamente, e o coletor.

Figura 26 – Imagem do Coletor rotativo.



Fonte: Adaptado de (39).

O protótipo do coletor rotativo foi construído em um trabalho paralelo a essa pesquisa, visando contribuir no preparo dos dispositivos usados nesse mestrado e em utilização de trabalhos futuros. (39)

O coletor rotativo utilizado é composto de duas partes, mecânica e elétrica, como pode-se ver na figura 26.

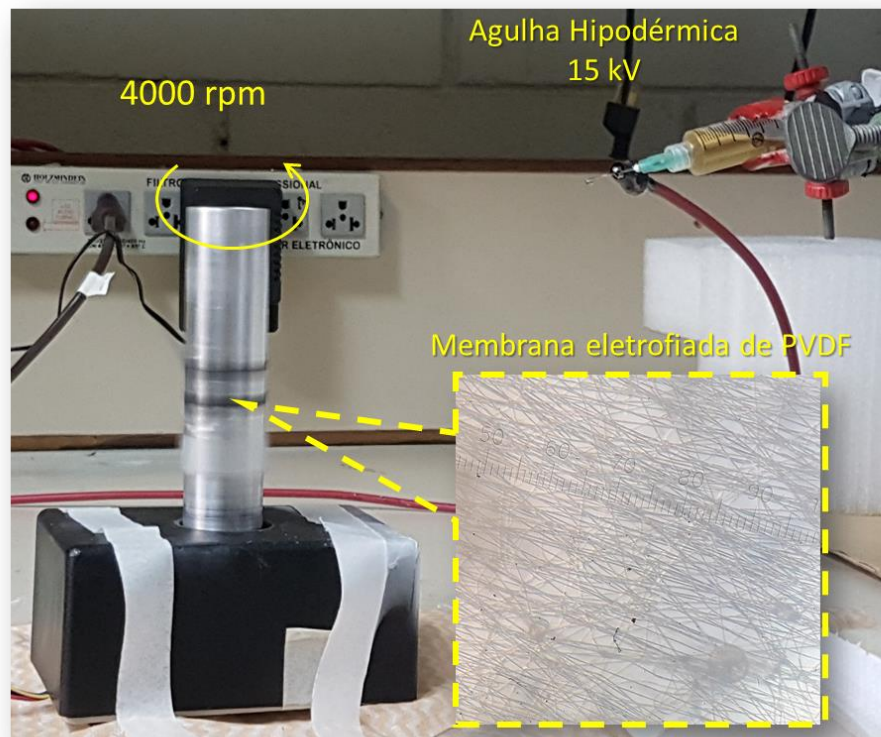
A parte mecânica é constituída por um cilindro de alumínio com 140 mm de altura e diâmetro 25 mm, esse cilindro funciona como um eletrodo, as fibras são depositadas no cilindro durante o processo de eletrofiação. O cilindro está acoplado diretamente a uma ventoinha de computador (GC®; dimensões: 40x40x10 mm; 12 V; 5500 rpm), seu encapsulamento foi parcialmente removido para possibilitar o acoplamento, assim, quando o motor da ventoinha é acionado, começa a rotacionar e rotaciona o cilindro com a mesma velocidade angular. Uma escova metálica é utilizada para conectar o cilindro - durante todo o processo de deposição - ao polo negativo da fonte de alta tensão.

A parte elétrica é composta por uma fonte de tensão contínua, um circuito controlador e o motor. A fonte de tensão alimenta o circuito e o motor. O circuito aciona o motor, controla sua velocidade e estima o valor da rotação, um potenciômetro é utilizado para controlar a tensão que chega ao motor, sendo que, a tensão elétrica é diretamente proporcional a velocidade. Um divisor de tensão é utilizado para conectar o medidor de tensão ao circuito sem danificá-lo, esse divisor fornece em um display um valor de tensão, esse valor de tensão é proporcional ao valor de tensão de acionamento do motor, que por sua vez é proporcional a velocidade do motor. Para estimar a velocidade do motor, foi realizado uma calibração utilizando um tacômetro.

Verificou-se, com o auxílio de um tacógrafo que a velocidade do cilindro pode variar de 0 a 7000 rpm, porém, o sistema fica mais estável com rotação acima de 1000 rpm. Em trabalho anterior (39) foi verificado que na faixa de 4000 a 7000 rpm o dispositivo tem precisão superior a 20%.

Para eletrofiação foi utilizado o arranjo mostrado na figura 27. A tensão da fonte de alta tensão foi fixada em 15 kV e a rotação no coletor rotativo em 4000 rpm. No detalhe é mostrado uma foto de microscópio ótico onde pode-se ver as fibras parcialmente alinhadas.

Figura 27 – Arranjo para deposição com coletor rotativo.



Fonte: Adaptado de (39).

3.3 Caracterização das membranas eletrofiadas

Com intuito de verificar a presença da fase β do PVDF, as fibras foram eletrofiadas e recolhidas sobre pedaços de lâmina de silício (diâmetro de 3 polegadas, <100>, tipo p cortadas em 4 partes) para serem submetidas aos processos de caracterização.

A presença das fases do PVDF, principalmente a fase β foi verificada através de espectroscopia Raman, utilizando um espectroemtro Renishaw, realizada no laboratório de Microeletronica da Escola Politécnica da USP. A presença das fases também foi estudada através de análises de difração de raio X, em um difratometro no laboratório de sistemas integráveis da Escola Politécnica da USP.

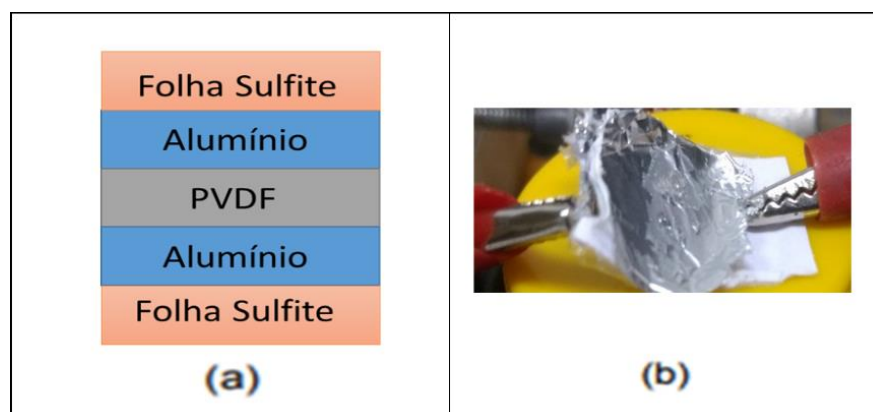
3.4 Construção do dispositivo para medida de piezoelectricidade

Os dispositivos para teste foram construídos usando três métodos diferentes, buscando a melhor forma de se criar um dispositivo sensível a piezoelectricidade, baseado em membranas de nanofibras de PVDF. Esses dispositivos foram denominados de A, B e C.

3.4.1 Dispositivo A

O primeiro dispositivo montado, que foi denominado dispositivo A, é uma estrutura simples composta de membrana de PVDF e eletrodos de folhas de alumínio comercial. O dispositivo A foi montado usando membranas de PVDF que foram eletrofiadas diretamente sobre folhas papel alumínio. As folhas têm dimensões de 20 x 20 mm e espessura de aproximadamente 200 μm . As faces com membranas foram colocadas uma sobre a outra, resultando em um dispositivo de três camadas, como mostra a figura 28. Nessa estrutura as fibras são a camada sensível e que responderá a solicitação mecânica e as folhas de alumínio servem como eletrodo. Os contatos com os eletrodos foram feitos por meio de cabos jacaré. Para melhorar a estrutura mecânica e facilitar a manipulação, foi colado uma folha de papel sulfite com mesma dimensão dos eletrodos de alumínio em ambos os lados do dispositivo. Esse dispositivo foi construído baseado no trabalho de Lu. (34)

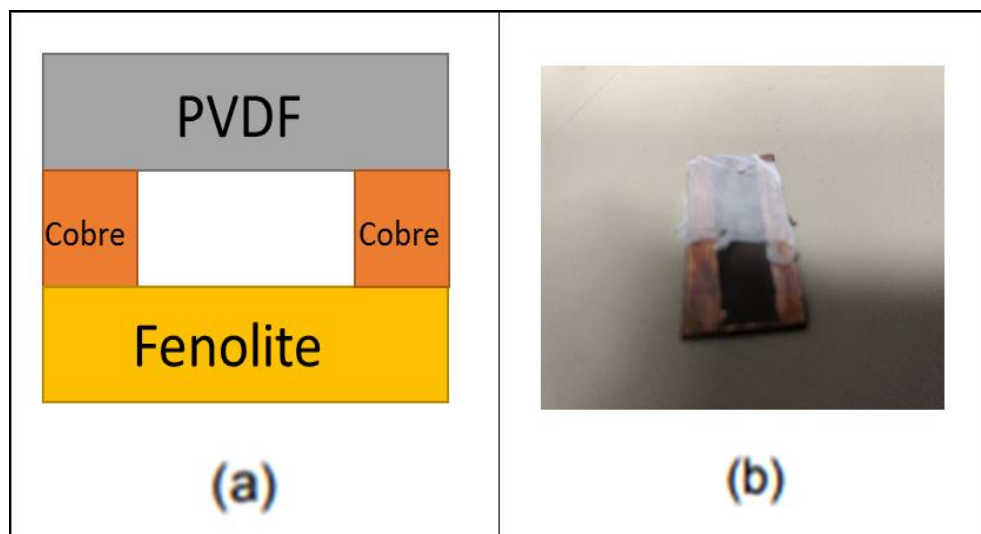
Figura 28 – Dispositivo A, construído com membrana de nanofibras de PVDF eletrofiadas sobre alumínio. a) Desenho esquemático do dispositivo, sem dimensões. b) foto de um dispositivo real.



3.4.2 Dispositivo B

Na montagem do dispositivo B, as fibras foram eletrofiadas sobre papel alumínio, e posteriormente foram retiradas com auxílio de uma pinça e colocadas sobre laminado para circuito impresso tipo FR2 (fenolite e cobre). O dispositivo tem dimensões externas de 32 X 16 mm e espessura total de 0,9 mm. A espessura da folha de cobre é de 35 μm . No laminado foram definidos duas faixas de cobre de 32 X 4 mm, com 5 mm de distância entre as faixas, que servirão como eletrodos do dispositivo. Para isso, as regiões no laminado foram protegidas com tinta resistente a corrosão, e o cobre não protegido foi removido por corrosão química, resultando em um dispositivo com dois eletrodos de cobre, como mostrado na figura 29. A montagem desse dispositivo foi baseada no trabalho de Liu (40). O contato elétrico foi feito soldando um fio em cada um dos eletrodos de cobre.

Figura 29 – Dispositivo B construído com membrana de PVDF e laminado de fenolite e cobre (FR2) no qual os eletrodos foram definidos por corrosão. a) ilustração sem dimensões. b) imagem do dispositivo real.



Fonte: O autor.

Durante a montagem do dispositivo observou-se que a remoção da membrana de PVDF do alumínio, para colocar sobre o laminado, pode algumas vezes danificar a membrana, por isso, tentou-se eletrofiar as fibras e assim formar a membrana diretamente sobre a placa de cobre já corroída. Porém, como a maior parte da superfície do laminado é isolante, o processo de eletrofiação não ocorreu de maneira satisfatória, e optou-se por preparar o dispositivo de outra forma. A eletrofiação induz

carga na superfície isolante da amostra, e as fibras eletrofiadas que tem cargas de mesmo sinal acabam sendo repelidas e não é possível coletá-las sobre a superfície.

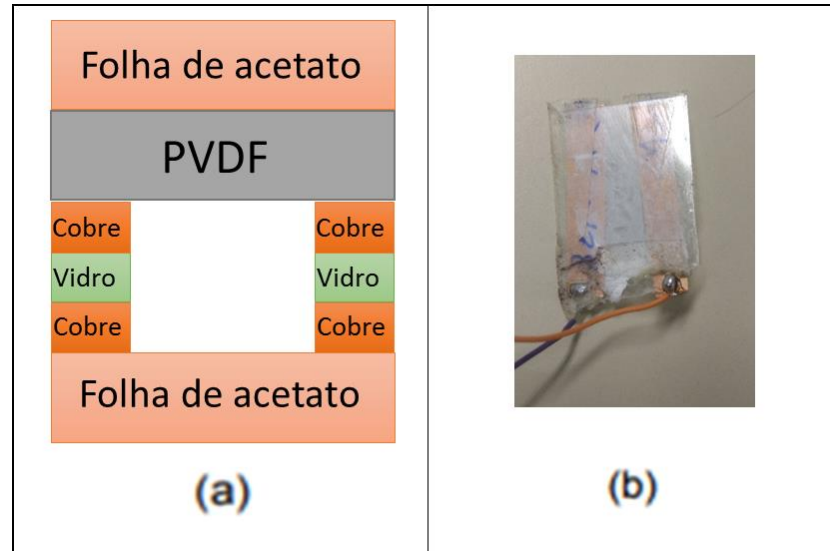
Assim, uma última tentativa foi feita, conectando-se o terra da fonte de alta tensão diretamente aos eletrodos através de fios soldados. Esse procedimento permitiu que as fibras se depositassem sobre a superfície da amostra, no entanto, a membrana obtida não tinha espessura suficiente para que as medidas fossem realizadas. Sendo assim, um novo dispositivo foi desenvolvido.

3.4.3 Dispositivo C

O terceiro dispositivo também foi desenvolvido usando como eletrodos tiras de laminado para circuito impresso de cobre e fibra de vidro, tipo FR4, com espessura 0,30 mm. Duas tiras retangulares com 5 mm de largura e 30 mm de comprimento foram cortadas e colocadas paralelas sobre uma folha de alumínio, mantendo-se uma distância entre elas de 5 mm. Após o processo de eletrofição formou-se uma membrana de nanofibras de PVDF entre os eletrodos. Para melhorar a resistência mecânica e permitir o manuseio do dispositivo, após a eletrofição, as tiras de cobre foram fixadas sobre um retângulo de acetato com 30x25 mm. A construção desse dispositivo teve como base os trabalhos de Li (30) e Liu (40). A figura 30 mostra o dispositivo C. Um fio foi soldado em cada trilha de cobre para permitir o contato com o osciloscópio.

Para melhorar o alinhamento das fibras parte dos dispositivos C foram montados com membranas eletrofiadas usando o coletor rotativo. Desta forma, nesse trabalho foram avaliados dispositivos com membrana alinhadas obtidas por dois métodos: coletor rotativo e eletrodos alinhados.

Figura 30 – Dispositivo C construído com membrana de nanofibras de PVDF eletrofiadas sobre tiras de laminado tipo FR4 (fibra de vidro e cobre). a) ilustração sem dimensões. b) dispositivo C real.



Fonte: O autor.

3.5 Medida elétrica

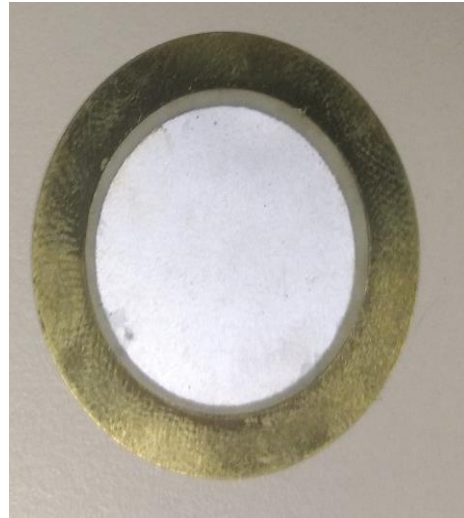
Para realizar a medida elétrica dos dispositivos construídos, foram desenvolvidos dois aparatos experimentais, um constituído por um motor de vibração e outro constituído por um solenoide.

Para testar a capacidade dos aparatos experimentais em vibrar e deformar um corpo de modo a obter um sinal de piezoelectricidade, estes foram testados utilizando um transdutor piezoelétrico comercial.

O transdutor utilizado foi uma pastilha piezoelétrica com 27 mm de diâmetro e 0,30 mm de espessura, o elemento sensível é feito de cerâmica e a base da pastilha é de latão.

Essa pastilha pode ser utilizada como dispositivo sonoro ou como sensor de vibração, possui frequência de ressonância de $4,6 \pm 0,5$ KHz, resistência de 200Ω (na ressonância) e capacitância de $20.0 \pm 30\%$. A parte central deve ser utilizada como eletrodo positivo e a parte externa como eletrodo negativo. Assim, um fio foi soldado em cada região para facilitar o contato elétrico com os medidores. (41) A figura 31 mostra a pastilha piezoelétrica.

Figura 31 – Transdutor/Pastilha piezoelétrica comercial utilizada nos experimentos.



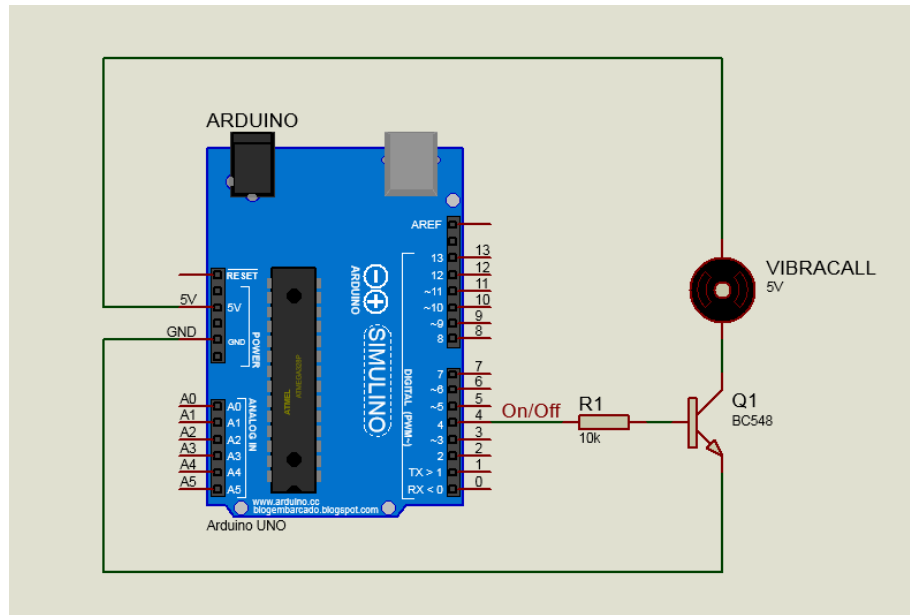
Fonte: O autor.

3.5.1 Aparato de teste com motor de vibração

O aparato de teste usando um motor de vibração foi montado da seguinte forma: um motor de vibração, removido de um celular (PALM TREO 680), foi colocado sobre a pastilha piezoelétrica para verificar se a vibração do motor é suficiente para sensibilizar a pastilha.

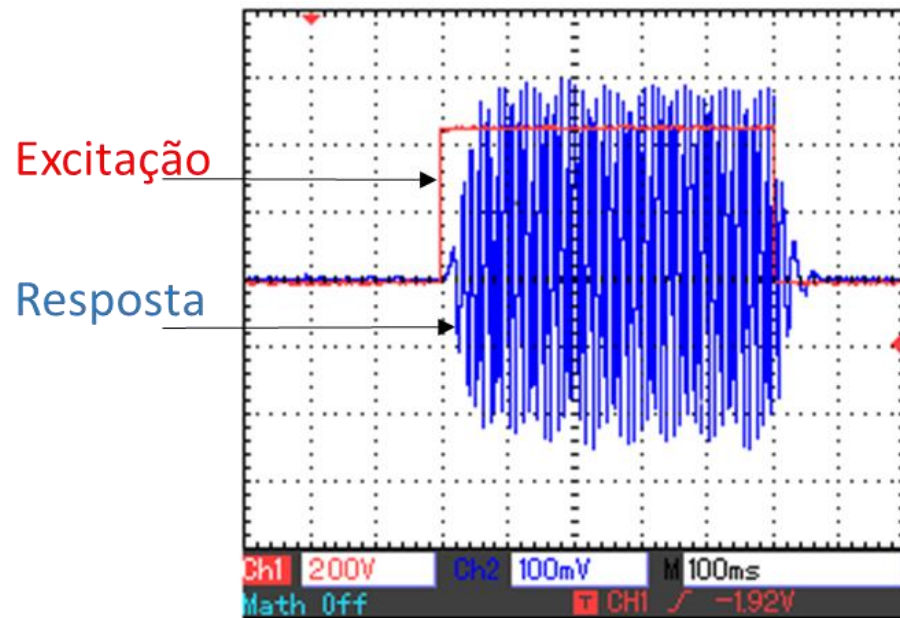
O motor de vibração ou motor de *vibracall* é um pequeno motor de corrente contínua que tem em seu eixo uma meia circunferência favorecendo sua vibração. O motor foi controlado pela unidade microcontroladora Arduino UNO, onde foi embarcado um firmware para gerar pulsos digitais (0 ou 5 V) com uma frequência de 1 Hz. O código de programação utilizado está disponível no apêndice A. Esses pulsos foram amplificados por um transistor NPN e enviados para o motor de vibração, o circuito foi alimentado pela conexão USB da placa Arduino UNO. A figura 32 apresenta o esquema elétrico utilizado para controlar o motor de vibração. Um osciloscópio (Minipa MO-2061) foi conectado para medir o sinal de excitação e o sinal de resposta. A figura 33 mostra a resposta piezoelétrica da pastilha com o motor ligado e desligado.

Figura 32 – Esquema elétrico utilizado para controlar o motor de vibração.



Fonte: O autor.

Figura 33 – Resposta piezoelétrica da pastilha excitada por motor de vibracall.



Fonte: O autor.

3.5.2 Aparato de teste com solenoide

Para o segundo aparato de teste, foi construído um solenoide simples, com função de mover um pistão de uma base até a pastilha piezoelétrica, para verificar se a batida do pistão deforma a pastilha e gera resposta piezoelétrica.

O solenoide foi construído enrolando-se fio de cobre esmaltado (AWG 40) em um carretel circular com diâmetro interno de 13 mm, diâmetro externo de 40 mm e 52 mm de comprimento, formando uma bobina. No centro desse carretel foi colocada uma haste metálica circular com diâmetro de 7 mm e comprimento de 72 mm, no final dessa haste o diâmetro é de 16 mm, evitando que ela saia do carretel, a haste funciona como um pistão.

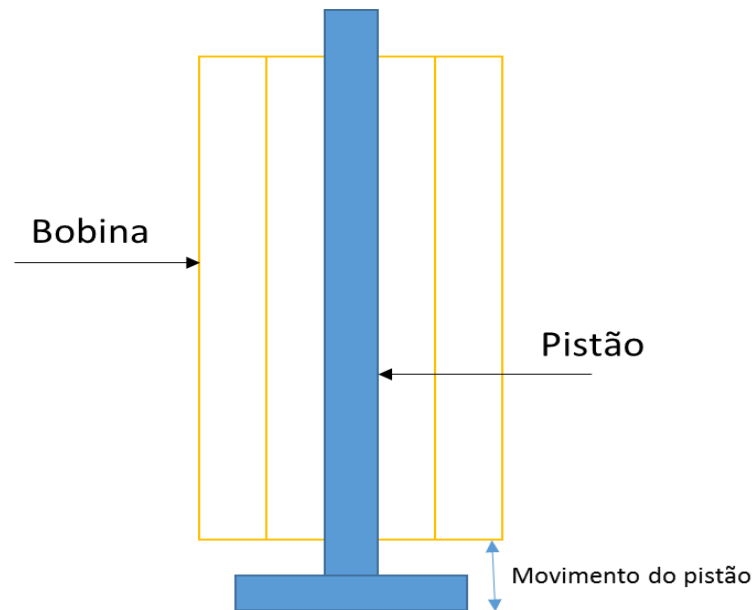
A resistência da bobina foi medida com multímetro digital (FLUKE 289), o valor de resistência é de 13,4 Ω . A indutância foi medida utilizando a bobina como indutor em um filtro passa baixa. A bobina foi ligada em série com um resistor de 1 K Ω e foram alimentados por um gerador de sinal (ICEL GV-2002) com sinal senoidal e frequência variável. A frequência foi monitorada com um osciloscópio (GWINSTEK GDS-2202) e foi ajustada para encontrar a frequência de corte. Com os valores da frequência de corte e da resistência em série é possível calcular a indutância da bobina por meio da equação 5. (42)

$$L = \frac{R}{2 \pi f_c} \quad (5)$$

Onde L é a indutância da bobina, R é a resistência série e f_c a frequência de corte. O valor calculado para indutância foi de aproximadamente 15,1 mH.

Ao colocar uma diferença de potencial suficientemente grande nos extremos dos fios, uma corrente percorre a bobina que gera um campo eletromagnético e puxa o pistão para cima, quando a diferença de potencial é removida a corrente para de fluir rapidamente e o campo elétrico cessa fazendo o pistão descer. A figura 34 ilustra o dispositivo construído.

Figura 34 – Ilustração esquemática do solenoide construído.

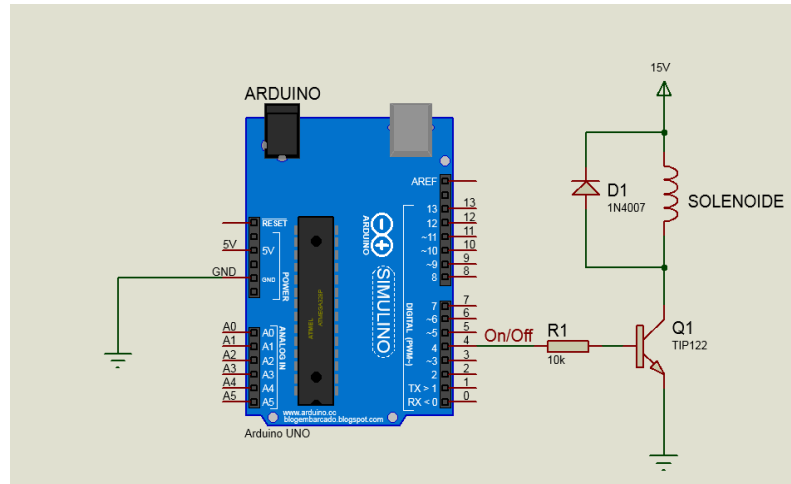


Fonte: O autor.

Para acionar e controlar a frequência do solenoide foi utilizado a unidade microcontroladora Arduino UNO, onde foi embarcado um firmware para gerar pulsos digitais (0 ou 5 V) com frequência de 1 Hz. Esses pulsos foram amplificados por um transistor NPN e posteriormente enviados para a bobina, o Arduino foi alimentado pela conexão USB e a bobina foi alimentada por uma fonte de tensão variável (Politem POL-16E).

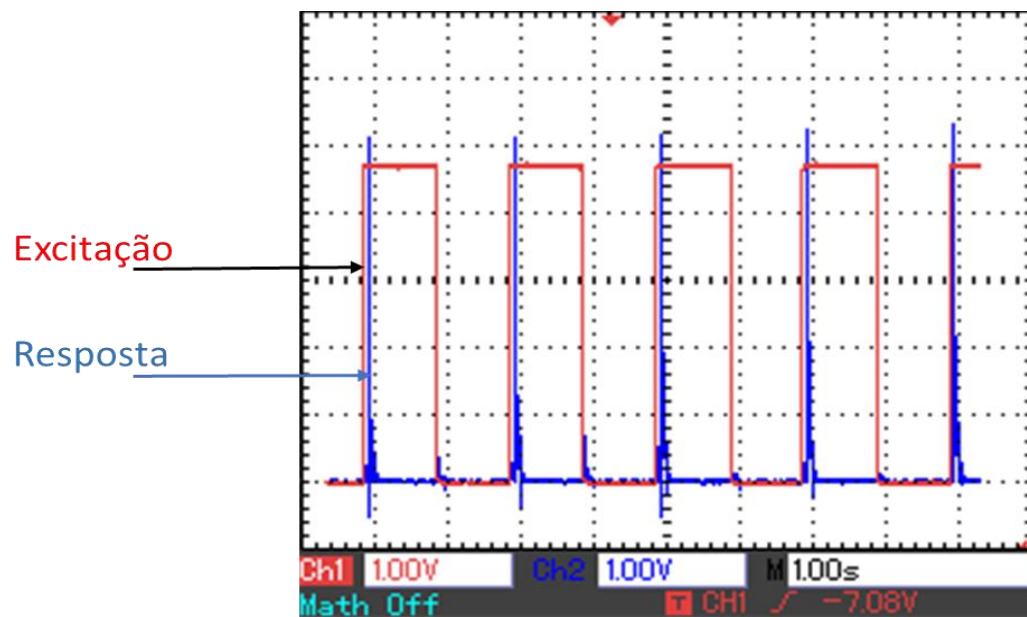
A fonte foi fixada em 15 V e a solicitação de corrente após o transitório foi de 1,03 A. A figura 35 apresenta o esquema elétrico utilizado para controlar o solenoide, um osciloscópio (Minipa MO-2061) foi conectado para medir o sinal de excitação e o sinal de resposta, a figura 36 mostra a resposta piezoelétrica da pastilha as batidas do pistão.

Figura 35 – Esquema elétrico utilizado para controlar o solenoide.



Fonte: O autor

Figura 36 – Resposta piezoelétrica da pastilha excitada por solenoide.



Fonte: O autor.

4 RESULTADOS

Esse capítulo apresenta os resultados obtidos durante o mestrado, contendo o resultado das análises dos materiais e os valores e gráficos obtidos nas diversas medidas de piezoeletricidade.

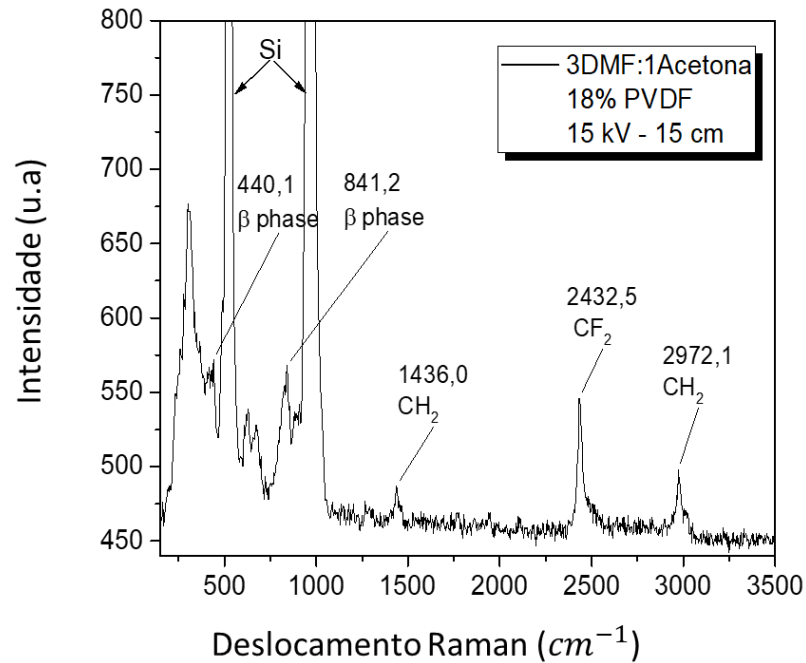
4.1 Caracterização das membranas eletrofiadas

Os resultados obtidos nas análises por espectroscopia Raman e difração de Raio X mostram a presença da fase β do PVDF.

Nos resultados da análise por espectroscopia Raman, mostrada na figura 37, é possível observar duas bandas intensas relativas ao silício (substrato utilizado). Observa-se também duas bandas em $440,1\text{ cm}^{-1}$ e $841,2\text{ cm}^{-1}$ que podem ser atribuídas à fase β do PVDF. (24, 43) As bandas referentes aos radicais CH_2 e CF_2 , que pertencem a cadeia polimérica do PVDF são observadas em 1436 cm^{-1} , 2432 cm^{-1} e 2972 cm^{-1} .

Os estudos realizados por Sanchez (3), indicam que o campo elétrico produzido durante a eletrofiliação favorecem a formação da fase β . Sanchez (3) demonstra também, em seu trabalho de doutorado, que quando a eletrofiliação é realizada através de uma bobina de Helmholtz, a fase β aparece com mais intensidade nas fibras eletrofiadas.

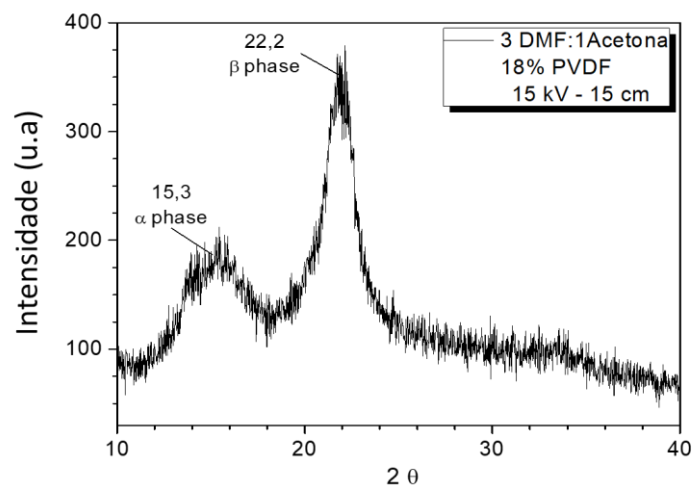
Figura 37 – Espectro Raman das membranas de PVDF, onde se observam as bandas de vibração referentes à fase β .



Fonte: O autor.

No difratograma obtido das membranas eletrofiadas, mostrado na figura 38, é possível verificar a presença da fase α , através do pico em $2\theta = 15,3$. O pico intenso que se vê em $2\theta = 22,2^\circ$ pode ser atribuído à fase β , apesar de estar um pouco deslocado. Na literatura é reportado que o pico da fase β deve aparecer em $20,4^\circ$. (44)

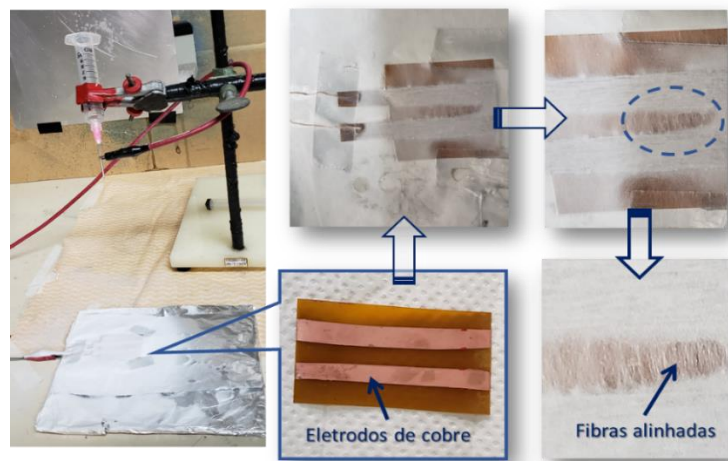
Figura 38 – Difração de raio X das membranas de PVDF.



Fonte: O autor.

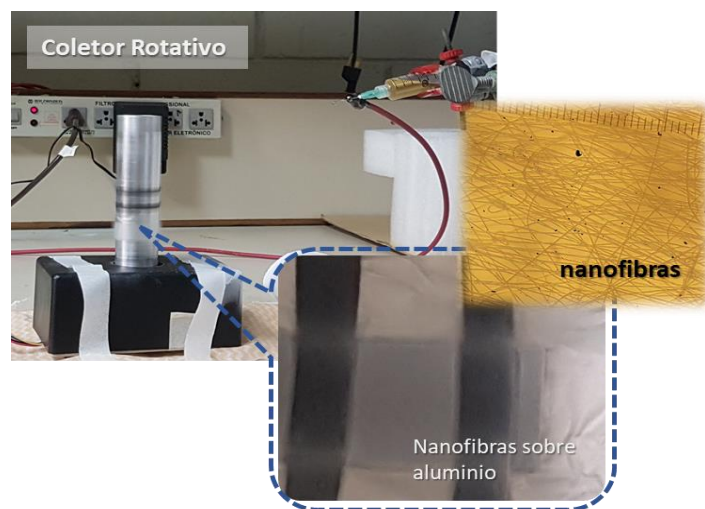
As imagens de microscopia ótica das fibras eletrofiadas usando o coletor rotativo e os eletrodos paralelos são mostradas, respectivamente, nas figuras 39 e 40. As fibras apresentam uma tendência ao alinhamento, no entanto parte das fibras não estão alinhadas. Como o processo de eletrofiação foi feito com tempo longos, maiores que 30 min, as várias camadas que se formam podem atrapalhar o alinhamento.

Figura 39 – Membranas eletrofiadas sobre laminado com dois eletrodos de cobre.



Fonte: O autor.

Figura 40 – Membranas eletrofiadas com auxílio do coletor rotativo. No detalhe: as fibras apresentam orientação.

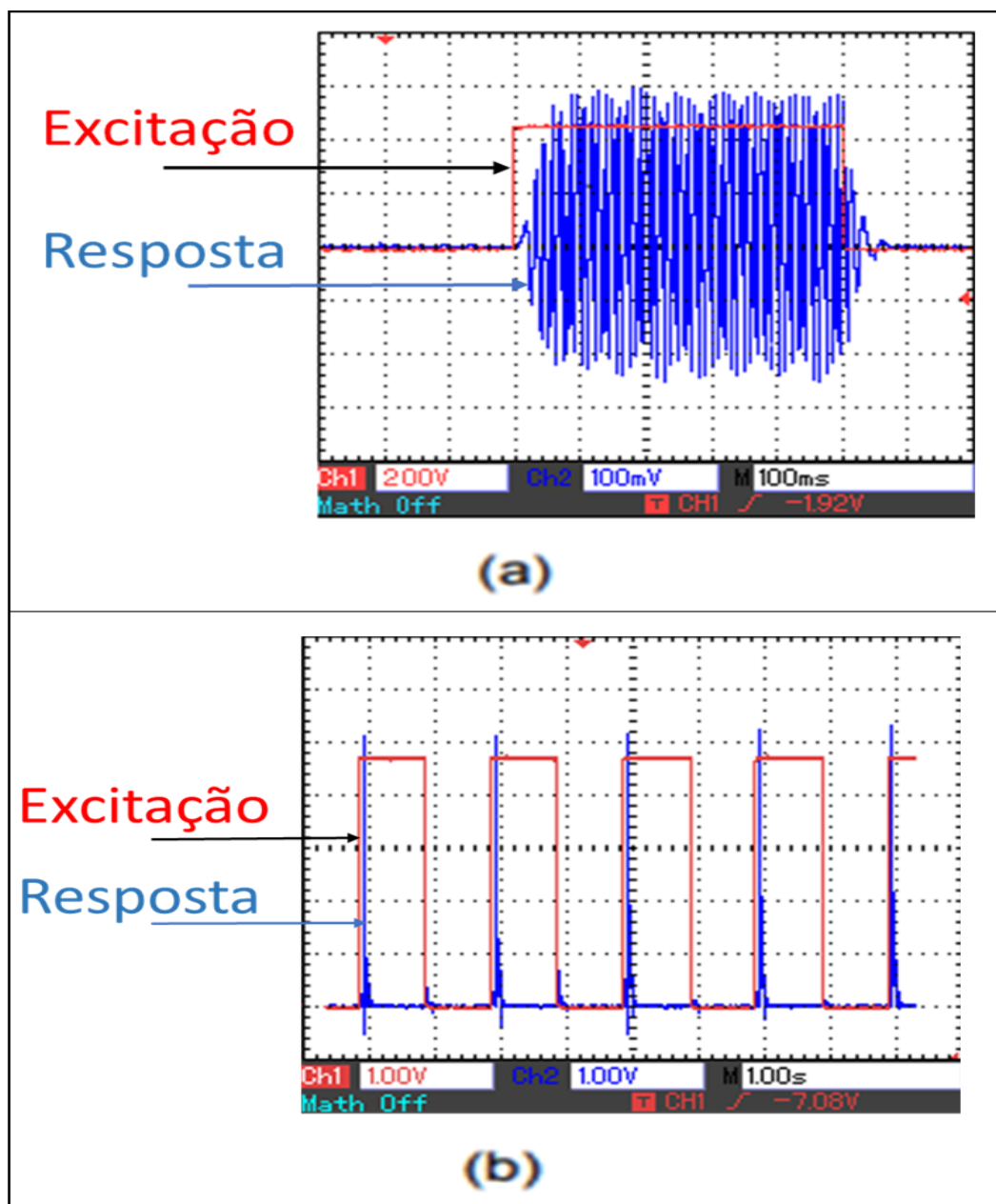


Fonte: O autor.

4.2 Escolha do arranjo para a medida de piezoeletricidade

A resposta obtida da pastilha piezoelétrica comercial no arranjo de medidas com solenoide foi muito maior quando comparada com a obtida no arranjo de medida com motor de vibracall. Por isso, o arranjo com solenoide foi escolhido para os testes com as amostras. A figura 41 mostra a comparação da resposta piezoelétrica da pastilha em ambos os arranjos.

Figura 41 – Resposta piezoelétrica da pastilha comercial. a) Mediante excitação com motor de vibração. b) mediante excitação com solenoide.

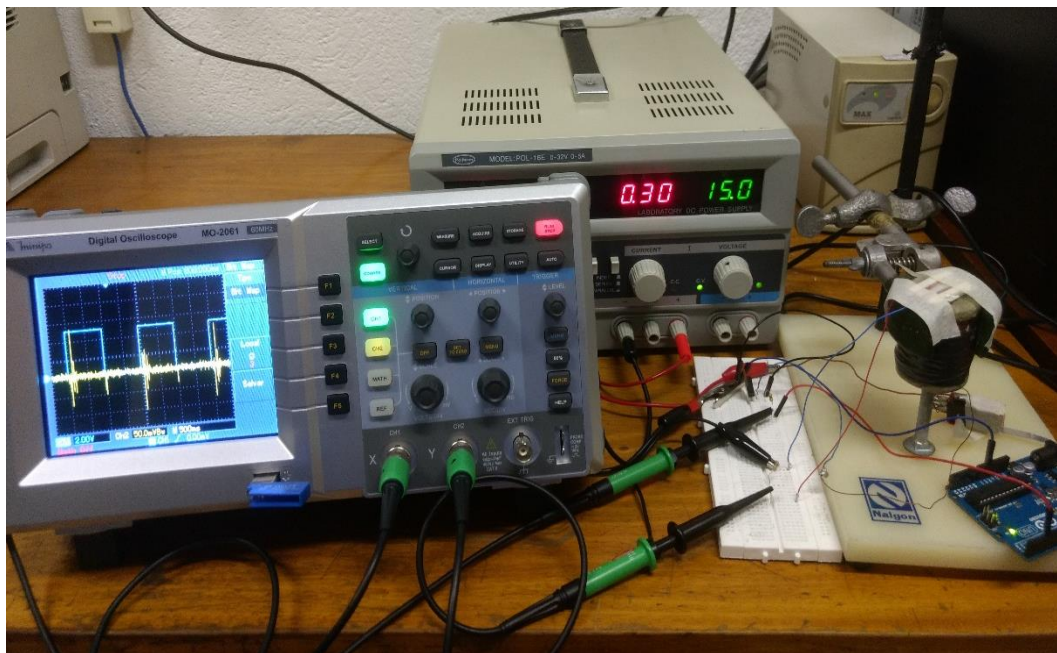


É possível notar que tensão produzida pela pastilha quando excitada por um motor de vibração é de aproximadamente 300 mV e quando excitada por solenoide é de aproximadamente 5 V.

O comportamento da pastilha também é diferente em cada arranjo devido à natureza do estímulo. O motor aciona a pastilha – através de vibração - de forma constante enquanto o sinal de excitação está em nível alto. O solenoide deforma a pastilha uma única vez, quando o sinal de excitação é enviado, o pistão do solenoide é impulsionado para cima (devido a força eletromagnética gerada pela bobina) e bate na pastilha, fazendo ela gerar um pulso.

Para realizar os experimentos, as amostras foram fixadas sobre a parte superior do solenoide e quando o solenoide é acionado, a deformação na amostra é de cerca de 10 mm. A figura 42 mostra o arranjo utilizado para verificar a presença de piezoelectricidade nas amostras.

Figura 42 - Arranjo para testar e medir a resposta das amostras.



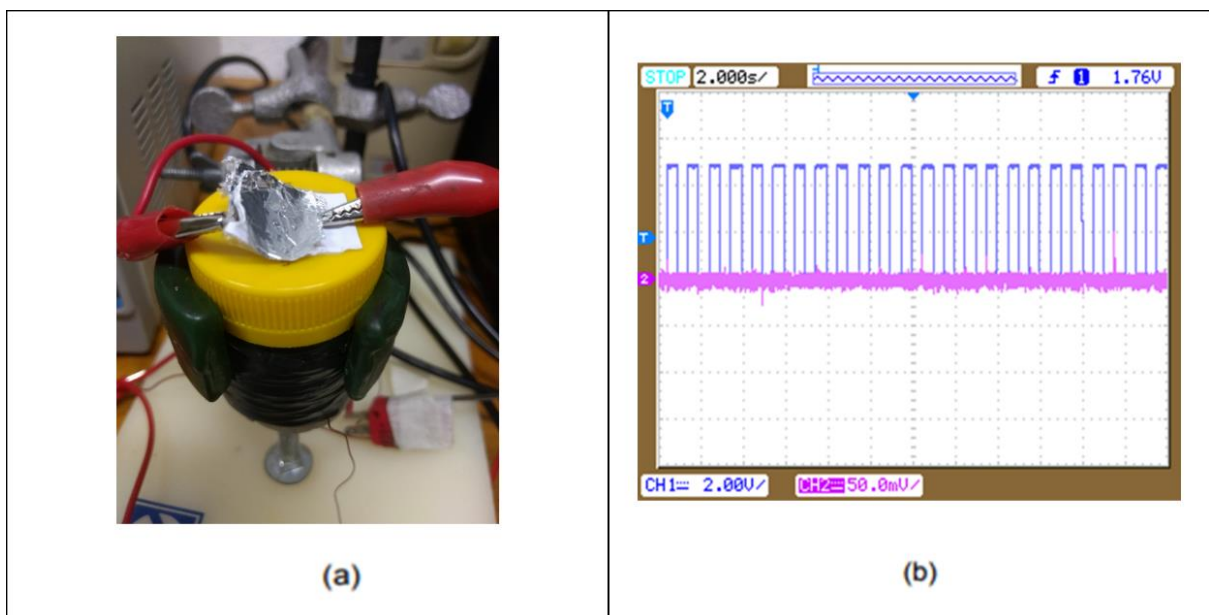
Fonte: O autor

4.3 Resultado das medidas de piezoelectricidade

4.3.1 Dispositivo A

Duas amostras do dispositivo A, com base de papel e eletrodos de alumínio, (figura 28) foram eletrofiadas em dois tempos diferentes, 30 min e 60 min respectivamente. Ao serem colocadas no aparato de teste com solenoide não mostraram resposta piezoelétrica. No aparato de testes onde as amostras eram excitadas pelo pistão, o choque do pistão contra as amostras causou a sua rápida deterioração. A figura 43 mostra o dispositivo A no aparato de teste com o pistão, e a resposta obtida mediante a excitação.

Figura 43 – Medida elétrica do dispositivo A. a) Dispositivo A no aparato de teste com solenoide. b) Sinal de excitação e resposta.



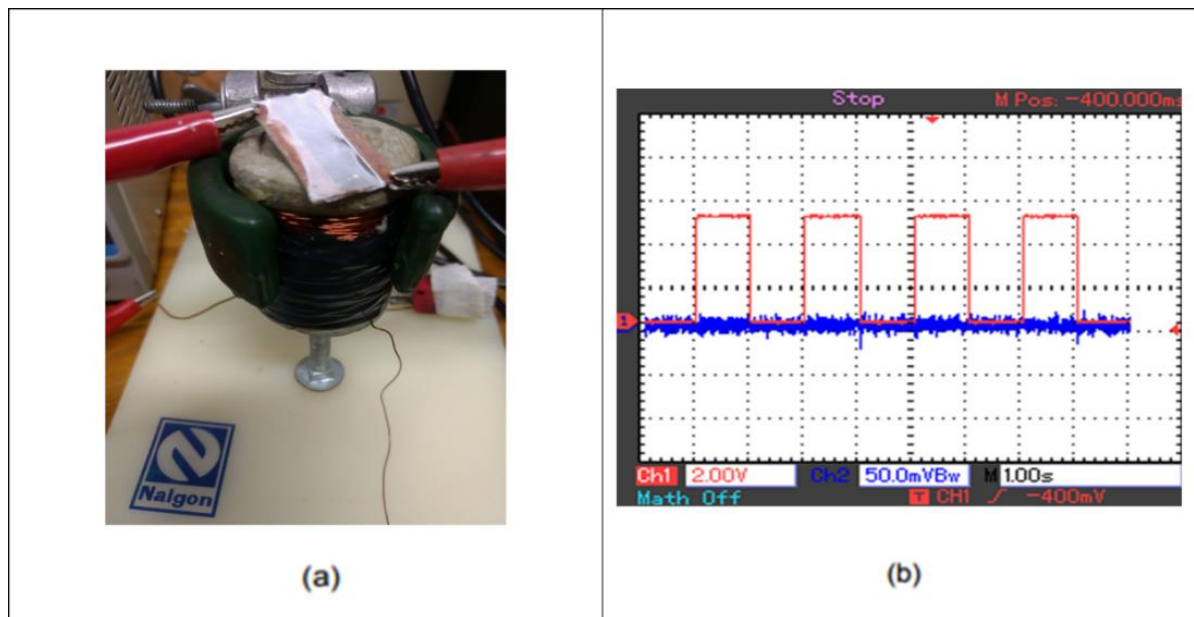
Fonte: O autor.

4.3.2 Dispositivo B

Duas amostras com base de fenolite e eletrodos de cobre, (figura 29), receberam membranas de PVDF obtidas com tempo de eletrofição de 30 min e 60 min respectivamente. Ao serem colocadas no aparato de teste com solenoide não mostraram resposta piezoelétrica. Como a estrutura da amostra era rígida não se deformou suficientemente em resposta à solicitação mecânica causada pelo

solenóide. Desta forma, o sinal elétrico gerado pela membrana de PVDF após a deformação deve ter sido atenuado pela estrutura. A figura 44 mostra o dispositivo B no aparato de teste e sua resposta mediante a excitação.

Figura 44 – Medida elétrica do dispositivo B. a) Dispositivo B no aparato de teste com solenóide. b) Sinal de excitação e resposta.



Fonte: O autor.

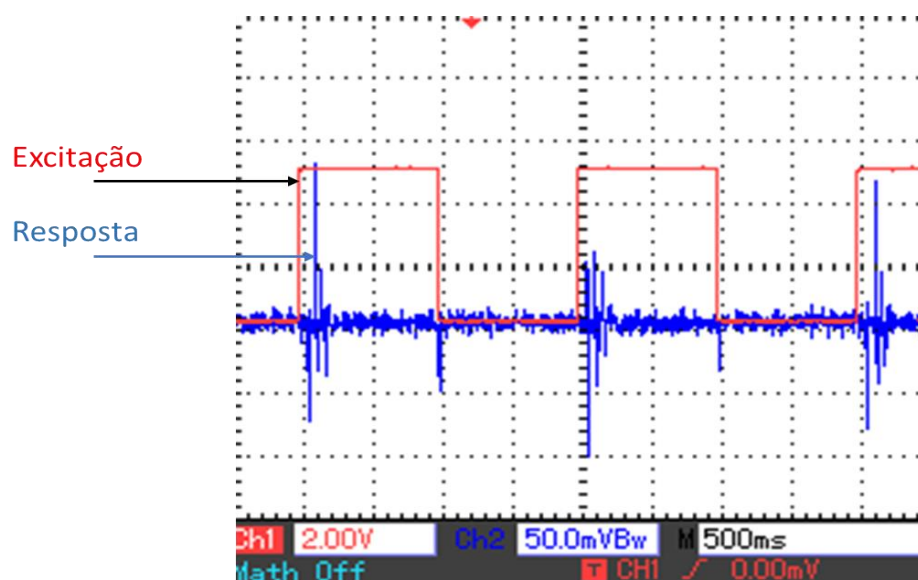
4.3.3 Dispositivo C

Foi observado ser possível medir as propriedades piezoelétricas das membranas eletrofiadas nos dispositivos construídos com base de fibra de vidro (laminado do tipo FR4) e eletrodo de cobre - (figura 30).- Assim esse modelo foi o utilizado para construir os dispositivos com membranas coletadas através de eletrofição em dois processos diferentes, no primeiro os eletrodos de cobre atuam como coletores paralelos (descrito no item 3.2.1 deste trabalho) e no segundo as membranas eletrofiadas são coletadas sobre o dispositivo fixado em um coletor rotativo (descrito no item 3.2.2 deste trabalho).

4.3.3.1 Resultado das medições elétricas nos dispositivos C com eletrodos paralelos

Três amostras foram preparadas com membranas coletadas durante 3 diferentes tempos de eletrofição: 15 min, 30 min e 60 min. Ao serem colocadas no aparato de teste com solenoide, as amostras se deformaram sem sofrer danos em sua estrutura e produziram um sinal elétrico que foi medido com o osciloscópio. O sinal elétrico gerado foi na forma de pulsos, com pico de tensão na ordem de milivolts. A figura 45 apresenta a resposta da amostra com deposição de membrana por 60 minutos.

Figura 45 – Resposta piezoelétrica do dispositivo C, submetido a eletrofição por 60min, excitada por solenoide.



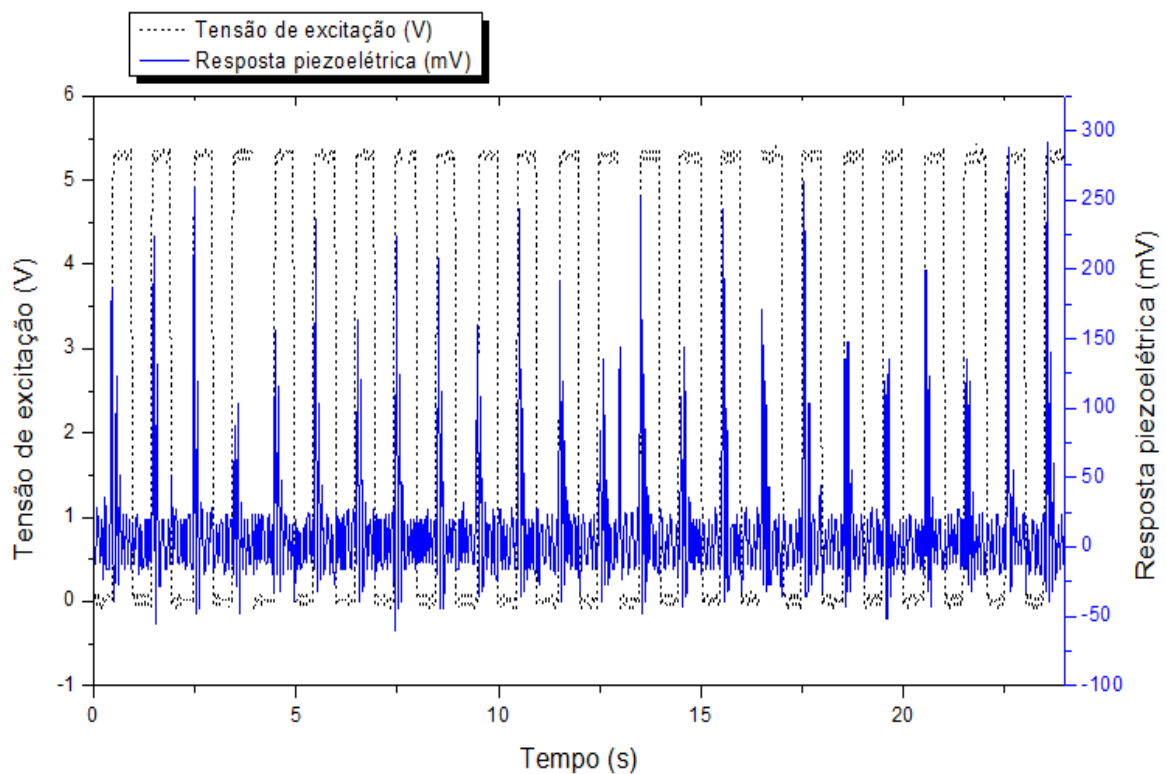
Fonte: O autor.

Inicialmente não se observou variação significativa nos valores de tensão medido nas três amostras estudadas. Esperava-se que como as amostras foram eletrofiadas em diferentes tempos, se tivesse diferentes espessuras de membrana e que esse parâmetro fornecesse diferentes valores de tensão. Como não foi possível medir as espessuras das membranas, pode-se inferir que a espessura não interfere nos resultados.

Após os resultados positivos, outras amostras foram construídas com o método do dispositivo C e utilizando eletrodos paralelos na eletrofição. Foram

testadas diversas amostram e mostraram resultados semelhantes. As aquisições de dados foram realizadas com um osciloscópio (Agilent DSO1052B) e os dados foram analisados com o auxílio de software gráfico (Excel e Origin), As análises mostraram que o maior pico de tensão detectado foi de 292 mV e o menor pico de tensão detectado foi de -60 mV, como mostra o gráfico da figura 46.

Figura 46 – Resposta piezoelétrica do dispositivo C, submetido a eletrofiação com eletrodos paralelos por 30 min, excitada por solenoide.



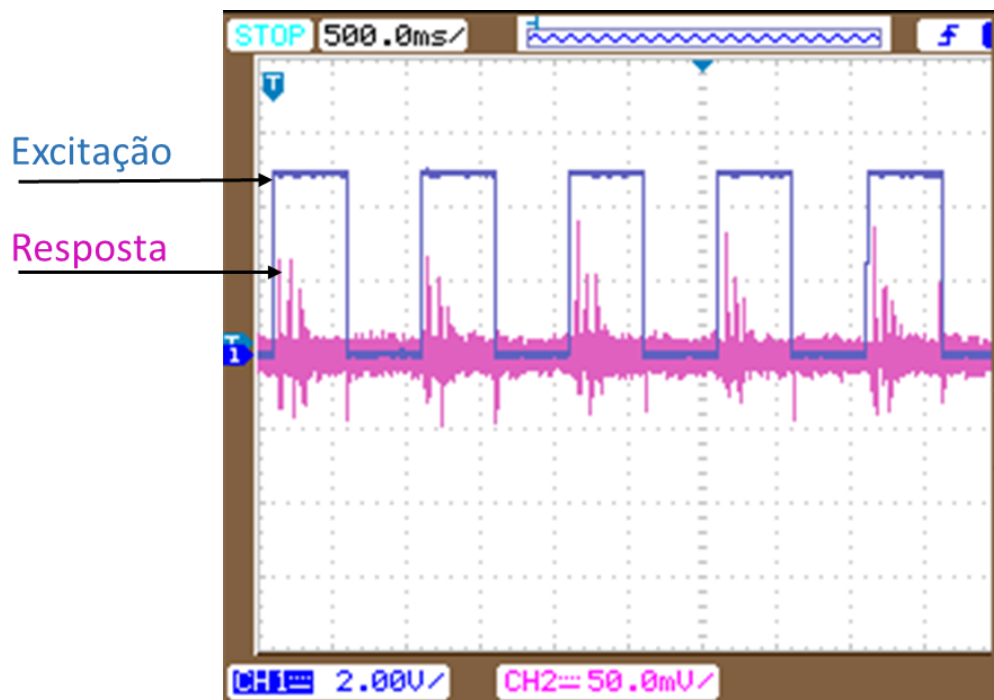
Fonte: O autor.

Observa-se na figura 46, durante todo o tempo do experimento, variação nos picos de tensão. Possíveis explicações para essas variações estão relacionadas ao aparato de medida e ao comportamento da membrana. Todo aparato de medida (solenóide, circuitos, fixações, apoios) foi construído pelo autor e apesar de se mostrar funcional, nem sempre provoca a mesma deformação na amostra. A resposta dinâmica da membrana também pode influenciar essas variações.

4.3.3.2 Resultado das medições elétricas nos dispositivos C com membranas eletrofiadas com coletor rotativo

As membranas do dispositivo C foram eletrofiadas no coletor rotativo, de forma a obter as fibras alinhadas. Os dispositivos foram colocados no aparato de teste com solenoide, os sinais de excitação e resposta medidos são mostrados na figura 47.

Figura 47 – Resposta piezoelétrica do dispositivo C com membrana obtida através de coletor rotativo

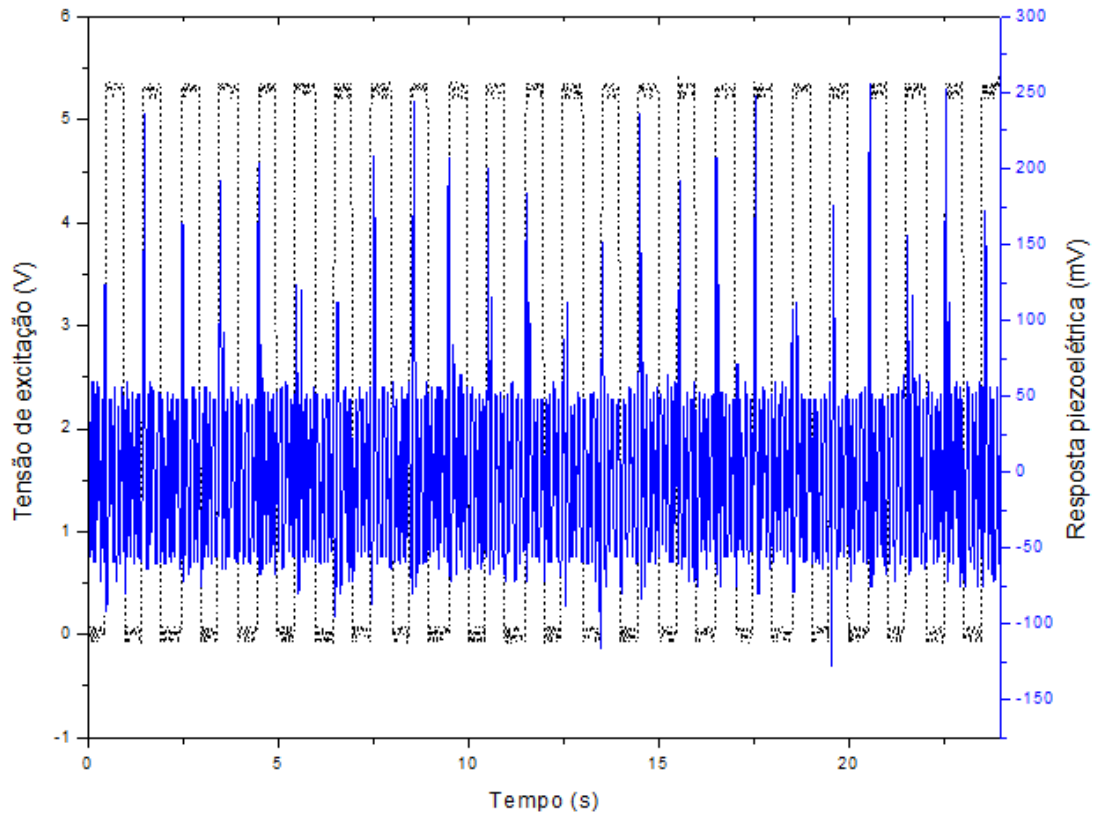


Fonte: O autor.

O sinal elétrico proveniente da amostra foi medido com osciloscópio, e foram medidos pico de tensão na ordem de milivolts. Nos resultados mostrados na figura 47 o valor máximo de tensão foi de 60 mV.

Como os resultados obtidos foram positivos, mais 4 amostras foram produzidas usando o coletor rotativo. Nas aquisições de dados realizadas, mostraram que o maior pico positivo detectado foi de 256 mV e o menor pico detectado foi de -128 mV, como mostra o gráfico da figura 48.

Figura 48 – Gráfico da resposta piezoelétrica do dispositivo C com membrana obtida através de coletor rotativo.



Fonte: O autor.

4.4 Comparação dos resultados com eletrofição com eletrodos paralelos e coletor rotativo

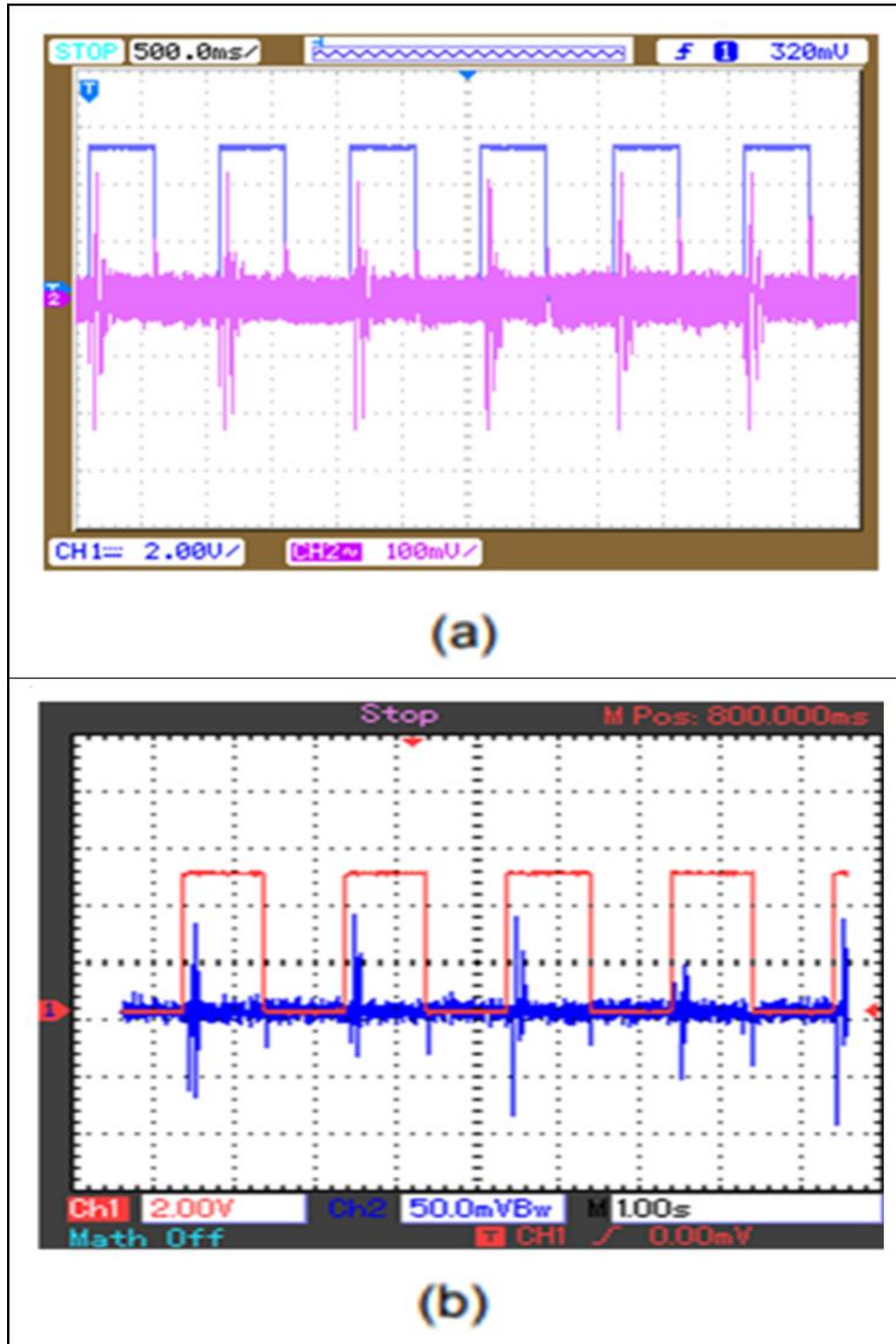
É possível verificar comportamento semelhante nas respostas piezoelétricas de dispositivos C construídos, independente da forma como a eletrofição foi realizada, isto é, com eletrodos paralelos ou com coletor rotativo. Ambos dispositivos mostraram sensibilidade diante da deformação causada pelo solenoide.

As amostras que passaram pelo processo de eletrofição com eletrodos paralelos geraram pulso máximo de 292 mV e as amostras que passaram pelo processo de eletrofição com coletor rotativo geraram pulso máximo de 256 mV.

Apesar dos valores obtidos serem muito próximos, as medidas na membrana eletrofiada com eletrodos paralelos resultaram em um valor maior.

A figura 49 mostra a comparação da resposta piezoelétrica obtida com amostra de cada processo de eletrofiação.

Figura 49 – Comparação da resposta piezoelétrica do dispositivo C. a) Eletrofiação com eletrodos paralelos. b) Eletrofiação com coletor rotativo.



Fonte: O autor.

O trabalho de L. Liu e Y. Dzenis (45) e Chang (5) demonstram que quando a eletrofição é feita sobre duas tiras de metal colocadas em paralelos, a tendência é que as fibras sejam recolhidas alinhadas ou pelo menos com um alinhamento preferencial. Esse fenômeno ocorre porque o metal se carrega eletricamente e orienta as fibras. Dzenis, demonstra que as tiras paralelas são mais eficientes em alinhar do que o tambor rotativo.

As análises de microscopia ótica (item 4.1) mostram que as fibras eletrofiadas sobre eletrodos paralelos estão mais alinhadas do que as fibras eletrofiadas usando o coletor rotativo, confirmando que o alinhamento das fibras perpendicular ao eletrodo, favorece a resposta piezoelétrica da membrana.

Na tabela 3 são comparados os valores de piezoeletricidade mostrando o valor maior para as fibras eletrofiadas sobre eletrodo paralelo.

Tabela 3 – Comparação entre as medidas de piezoeletricidade em diferentes métodos.

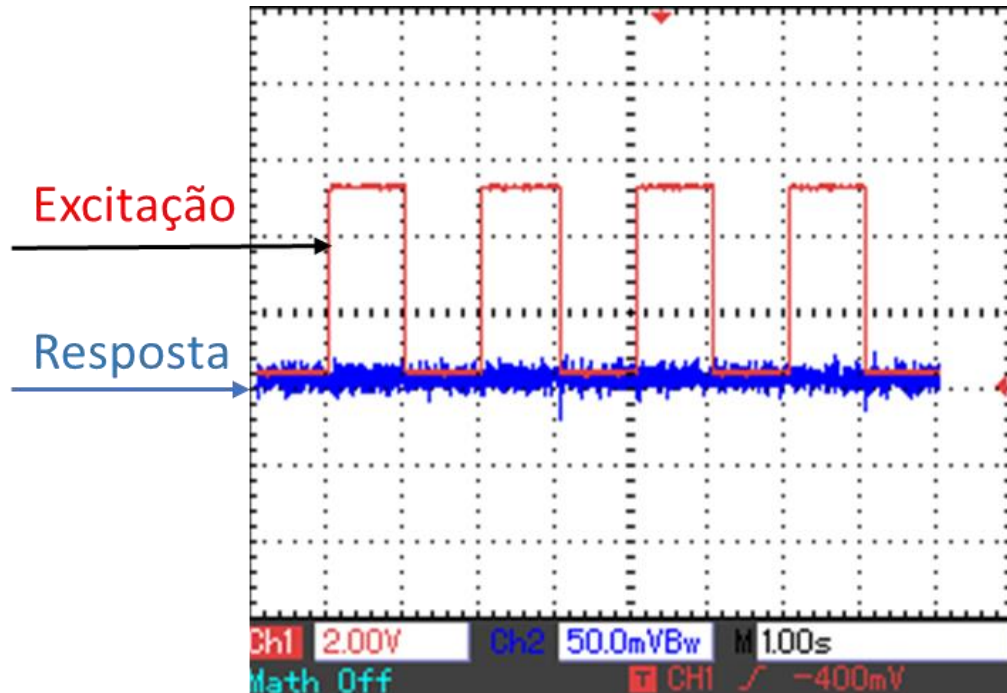
Método	Tensão máxima (mV)
Eletrodo paralelo	292
Coletor rotativo	256

Fonte: O autor.

4.5 Verificação da piezoeletricidade nos dispositivos C

Para verificar que o sinal medido é proveniente da propriedade piezoelétrica da membrana de PVDF e não de alguma interferência eletromagnética ou de outro material constituinte da amostra, foi construída uma amostra idêntica ao dispositivo C, mas sem membrana de PVDF. Essa amostra foi colocada no aparato de teste com solenoide e o osciloscópio não registrou sinal de resposta ao se estimular a amostra com o solenoide, medindo apenas o ruído ambiente, cerca de 20 mV. A figura 50 mostra a resposta da amostra sem membrana de PVDF.

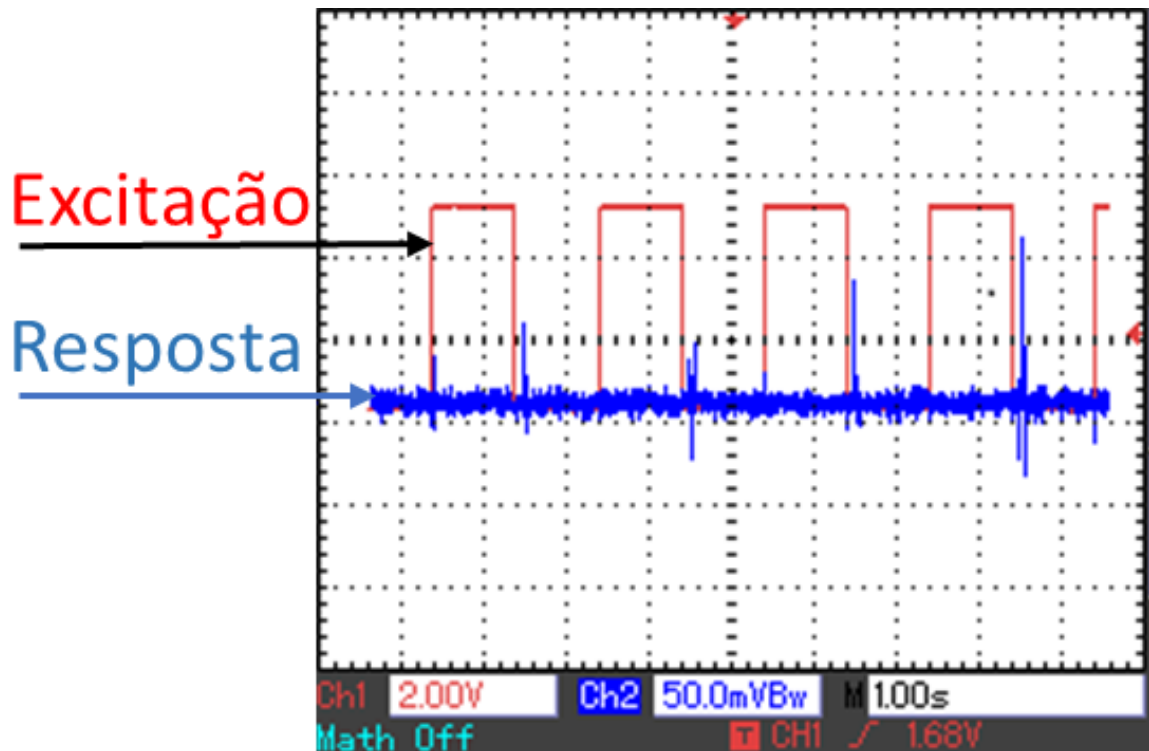
Figura 50 – Resposta piezoelétrica do dispositivo C, sem membrana, excitada por solenoide.



Fonte: O autor.

Outro teste foi realizado com o dispositivo C, ele foi fixado abaixo do solenoide, para que quando o pistão voltasse para a posição de repouso – ao desligar a bobina – caísse sobre o dispositivo causando uma pequena deformação. Como esperado, ao cair a amostra sofreu uma deformação e emitiu um sinal piezoelétrico, o sinal de excitação e resposta é mostrado na figura 51. A resposta do dispositivo não se encontra mais próxima a borda de subida do sinal de excitação e sim na borda de descida, pois agora o dispositivo é estimulado na descida do pistão.

Figura 51 - Resposta piezoelétrica do dispositivo C, submetido a eletrofição por 60min, excitada pela queda do pistão.



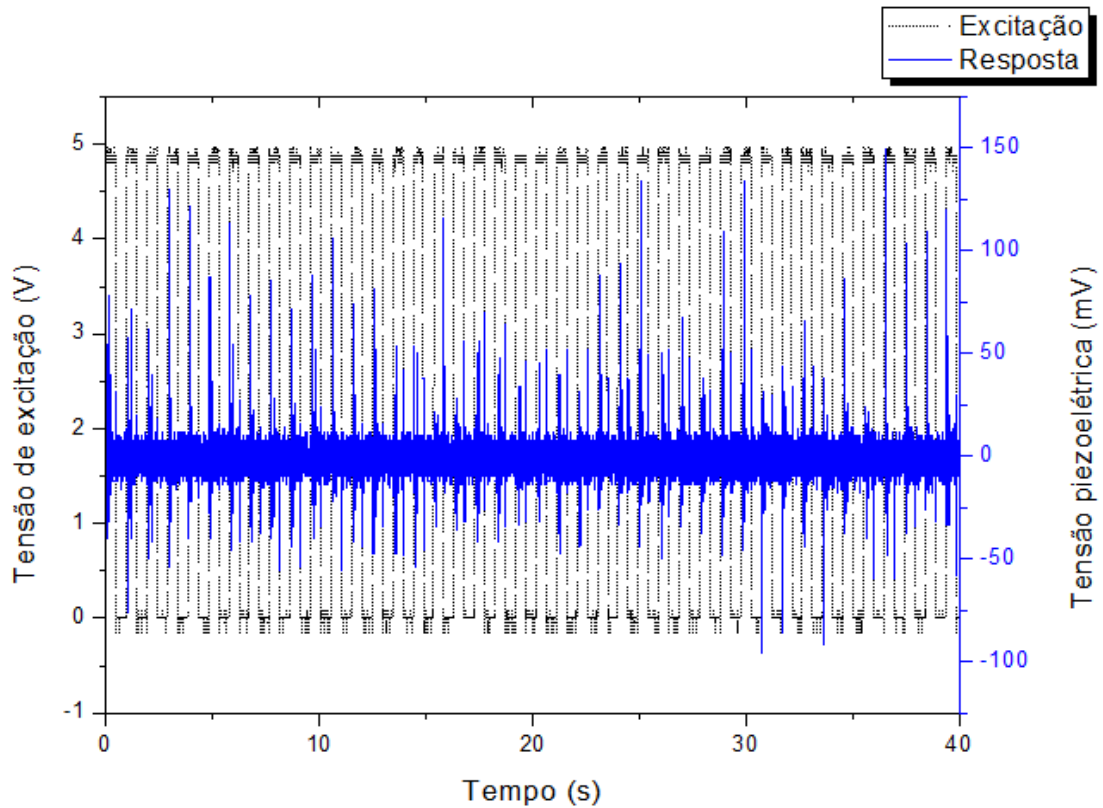
Fonte: O autor.

4.6 Resultado das medições elétricas com envelhecimento

Para verificar a influência do tempo nas membranas de nanofibras eletrofiadas de PVDF (envelhecimento), os dispositivos construídos há um ano foram colocados no arranjo de teste com solenoide. Foi observado que o comportamento geral não sofreu alteração, como mostra a figura 52.

Analisando a resposta da amostra envelhecida, o máximo pico positivo foi de aproximadamente 150 mV e o máximo pico negativo foi de aproximadamente -86 mV, o gráfico da figura 50 mostra a resposta da amostra por um período de aproximadamente 40 segundos.

Figura 52 – Gráfico da resposta piezoelétrica do dispositivo C após um ano.



Fonte: O autor.

Os valores encontrados ao medir o dispositivo após um ano de construção são semelhantes a valores obtidos em medidas anteriores, que foram realizadas logo após o processo de eletrofição e construção do dispositivo no formato C. Esses resultados indicam que a propriedade piezoelétrica da membrana não se modificou em um período de um ano. A tabela 4 resume os valores obtidos nas duas medidas

Tabela 4 – Comparação entre as medidas de piezoeletricidade com envelhecimento

	Máximo	Mínimo
1 ^o medida	160 mV	-80 mV
Envelhecimento (depois de 1 ano)	150 mV	-86 mV

Fonte: O autor.

4.7 Relação entre tempo de deposição e reposta piezoelétrica

Apesar das amostras passarem por tempo de processos diferentes, ambas geraram pulsos semelhantes, com a mesma ordem de grandeza, assim não foi possível estabelecer uma relação entre o tempo de eletrofição e a resposta piezoelétrica. Possíveis explicações para essa constatação estão relacionadas a falta de controle do fluxo de solução, que causa uma dispersão das fibras durante a eletrofição resultando em uma membrana pouco espessa.

Foi verificado que as amostras eletrofiadas por tempos mais longos resultaram em membranas espalhadas em maior área, porém não foi perceptível aumento de espessura, a figura 53 ilustra essa constatação.

Figura 53 – Dispersão da membrana no processo de eletrofição.



Fonte: O autor.

Como o fluxo não foi controlado com uma bomba de seringa, não é possível garantir que as amostras que ficaram mais tempo no processo de eletrofição tem maior quantidade de membrana, pois a formação da membrana depende do tempo e da vazão.

Foi observado que as amostras com as membranas mais espessas, apresentaram uma resposta piezoelétrica com valores de tensão levemente mais elevados. Porém, por serem frágeis, há uma dificuldade de medir a espessura da membrana de nanofibras após a eletrofiação. Assim a constatação de que a espessura da membrana influencia na piezoelectricidade foi realizada de forma empírica.

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho apresentou um método para obter membranas de nanofibras de PVDF eletrofiadas. A eletrofição se mostrou uma técnica eficiente para favorecer a propriedade piezoelétrica do PVDF e confirmou a eficiência do método proposto.

Os resultados provenientes das análises por espectroscopia Raman e difração de raio X das membranas eletrofiadas, confirmaram a presença da fase β do PVDF, indicando a piezoeletricidade das membranas.

Foram construídos dois arranjos experimentais para deformar as amostras e medir a resposta piezoelétrica. Os dois arranjos funcionaram com pastilhas piezoelétricas convencionais, mas apenas o arranjo com solenoide foi prático e funcional com as membranas de PVDF. Por ser um arranjo experimental, apesar de funcional, o arranjo não gera exatamente a mesma deformação na amostra toda vez que é acionado.

Três formas diferentes de construir dispositivos com membranas de nanofibras eletrofiadas de PVDF foram testados. Com os dispositivos A e B não foi possível obter resultados. No dispositivo C verificou-se valores de piezoeletricidade próximas aos valores reportados na literatura para membranas eletrofiadas.

O dispositivo A se mostrou muito frágil, dificultando a manipulação e foi danificado rapidamente ao ser colocado no arranjo de medida, o dispositivo B se mostrou muito rígido o que não permitiu deformação suficiente com o arranjo utilizado, o dispositivo C tem flexibilidade e resistência mecânica intermediária entre os dispositivos A e B. Os resultados obtidos demonstram também que os materiais adicionais do dispositivo, como os eletrodos e elementos de resistência mecânica, são tão importantes quanto a membrana.

Testes adicionais com o dispositivo C provaram que o sinal medido é proveniente da membrana de PVDF e não de qualquer outro material presente no dispositivo ou de interferências eletromagnéticas.

Resultados e análises das medidas de piezoeletricidade nos dispositivos C indicam que o processo de eletrofição realizado com eletrodos paralelos

geram membranas eletrofiadas de nanofibras com maior sensibilidade piezoelétrica em relação as membranas obtidas com coletor rotativo. Membranas geradas com coletor rotativo geraram pulsos máximo de 256 mV, enquanto, membranas produzidas com eletrodos paralelos geraram pulsos máximo de 292 mV.

Respostas semelhantes em diferentes amostras com tempos de exposições diferentes sugerem reprodutibilidade. Não foi possível perceber relação entre o tempo de deposição e a resposta piezoelétrica.

O maior pico de tensão registrado foi de 292 mV, onde a amostra continha uma membrana de PVDF que foi deformada por um solenoide com frequência de 1Hz. Sinais na ordem de centenas de milivolts são encontrados na literatura. Esses resultados preliminares são promissores, pois tem aplicações em sensores de pressão ou elementos para coleta de energia.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS E SUGESTÕES DE NOVOS TRABALHOS

Este trabalho pode ser continuado com objetivo de complementar a pesquisa com elementos que ainda não foram realizados, como: calcular o coeficiente piezoelétrico do dispositivo, fazer o processo de eletrofiação com fluxo controlado, polarizar as membranas de PVDF e processar o sinal proveniente da membrana para aplicação.

Existem formas de melhorar a intensidade da resposta piezoelétrica provenientes das membranas, uma delas é submeter as membranas a um campo elétrico intenso, polarizando as membranas.

Modificar o processo de eletrofiação utilizando uma bomba de seringa para controlar o fluxo permite um processo mais controlado e formação de membranas mais semelhantes, uma bomba de seringa para eletrofiação foi construída por membros do grupo de pesquisa em trabalhos anteriores, porém, para ser utilizada nesse trabalho precisa ser adaptada e calibrada.

Um índice importante para caracterizar um dispositivo piezoelétrico é o coeficiente piezoelétrico, devido a imprecisões e falta de caracterização do arranjo experimental de medidas, o coeficiente não foi calculado.

O sinal proveniente das membranas tem intensidade na ordem de milivolts, para ser utilizado em aplicações – como sensor ou colheita de energia – precisa primeiramente ser processado por um circuito eletrônico capaz de realizar casamento de impedância e amplificação de sinal.

REFERÊNCIAS

- 1 ARINSTEIN, A. **Electrospun Polymer Nanofibers**. Singapura: Pan Stanford Publishing Pte. Ltd, 2018. 197p.
- 2 RENEKER, D. H.; YARIN, A. L. Electrospinning jets and polymer nanofibers. **Elsevier**, polymer, n. 49, p. 2387-2425, fevereiro de 2008.
- 3 SÁNCHEZ, J. A. G. **Study of Nanofibers Formed by Magnetic Field Assisted Electrospinning Using Solutions containing PVDF, DMF, Acetone and Fe_3O_4 Nanoparticles**. 2015. p. 113. Tese – Universidade de Porto Rico, Rio Piedras, 2015.
- 4 MELO, E. J. M. V. C. F. **Preparação de Nanofibras de Compósitos Poliméricos por Eletrofição e sua Caracterização**. 2012. p. 116. Dissertação – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.
- 5 CHANG, C. **DirectWrite Piezoelectric Nanogenerator by Near-Field Electrospinning**. 2009. p.114. Tese - University of California, Berkeley, 2009.
- 6 LEI, T. et al. Direct Fabrication of Polymer Nanofiber Membrane for Piezoelectric Vibration Sensor. **IEEE**, Limerick, Irlanda, p. 4, outubro de 2011.
- 7 YU, L. Piezoelectric Performance of Aligned PVDF Nanofibers Fabricated by Electrospinning and Mechanical Spinning. **IEEE**, Beijing, China, p. 5, agosto de 2013.
- 8 ZHANG, Mi. et al. A hybrid fibers based wearable fabric piezoelectric nanogenerator for energy harvesting application. **Elsevier**, nanoenergy, v. 13, p. 298-305, abril de 2015.
- 9 TRAINER, M. Kelvin and piezoelectricity. **European Journal of Physics**, v. 24, p. 535-542, julho de 2003.
- 10 HIBELLER, R.C. **Resistência dos Materiais**. 5 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2004. 670p.
- 11 PERLINGEIRO, A. R.; PIMENTA, G. M.; SILVA, S. E. **Geração de energia através de materiais piezoelétricos**. 2016. p. 62. Monografia – Centro Federal de Educação Tecnológico Celso Suckow da Fonseca, Rio de Janeiro, 2016.

12 ARNAU, A. **Piezoelectric Transducers and Applications**. New York: Springer Berlin Heidelberg, 2004. 330p.

13 CALLISTER, W.D. Jr.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de materiais**: Uma introdução. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2015.817p.

14 ALMEIDA, J. M. A. **Determinação dos coeficientes piezoelétricos do cristal L-arginina hidrocloreto monohidratada por difração múltipla de raios-X usando uma fonte de radiação Síncrotron**. 2003. p.86. Dissertação – Universidade Federal do Ceará, Ceará 2003.

15 CARVALHO, F. J. **Circuitos elétricos equivalentes para polímeros piezoelétricos termo-formados**. 2016. p. 110. Dissertação – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

16 WASHINGTON, B. A. **Transdutores de deformação a base de sensores piezoelétricos**. 2013. p.118. Dissertação – Universidade Federal de Fluminense, Niterói, 2013.

17 PATSKO, L. F. **Tutorial aplicações, funcionamento e utilização de sensores**. Disponível em: <https://www.maxwellbohr.com.br/downloads/robotica/mec1000_kdr5000/tutorial_eletronica_-_aplicacoes_e_funcionamento_de_sensores.pdf>. Acesso em: 17 mar. 2019.

18 KLECKERS, T. **Sensores piezoelétricos**. Disponível em: <<https://www.hbm.com/pt/6810/sensores-piezoelétricos-qual-o-ideal-para-minha-aplicacao/>>. Acesso em: 17 mar. 2019.

19 MAKKI, N. POP-ILIEV R. Piezoelectric power generation in automotive tires. **Smart Materials, structures & NDT in Aerospace**. p.10. 2011.

20 FERREIRA, H. P. **Modificação de Poli (Fluoreto de vinilideno) induzida por radiação gama para aplicação como compósito ionômico de metal – polímero**. 2011. p.98. Dissertação – Instituto de pesquisas energéticas e nucleares IPEN, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

21 MORIHAMA, A. C. D. **Síntese de membranas planas compostas de PVDF e nanopartículas de argila**. 2016. p. 280. Tese – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

22 GOMES, D. S. **Eletrofição de nanofibras poliméricas de poliacrilonitrila e polifluoreto de vinilideno, incorporadas com negro de fumo e ftalocianina de cobre, visando aplicações em dispositivos sensores**. 2018. p. 119. Tese – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

23 FIORILLO, A. S.; PULLANO, S. A. Ferroelectric Polymer for Bio-Sonar Replica. **InTech open science**, Ferroelectrics – Applications, p. 75-94, agosto de 2011.

24 COSTA, L. M. M. **Processamento e caracterização de mantas de nanofibras eletrofiadas e orientadas de poli (fluoreto de vinilideno)**. 2010. p. 123. Dissertação – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

25 RESINEX. Braga. PVDF- Fluoreto de polivinilideno. Disponível em: <<http://www.resinex.pt/tipos-de-polimeros/pvdf.html>>. Acesso em: 23 fev. 2018.

26 PASCHOAL, A. L. **Estudo da viabilidade de aplicação do polímero piezelétrico fluoreto de polivinilideno (PVDF) entre osso cortical e placa osteossíntese para estimulação de crescimento ósseo**. 2003. p. 112. Tese – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

27 SÁNCHEZ, L. M. D.; RODRIGUES, L.; LÓPEZ, M. Electrospinning: La era de las nanofibras. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, Floridablanca, v. 14, p. 10-27, 2014.

28 TAYLOR, G. Electrically driven jets. **Proceedings of the Royal Society of London**, Series A, Mathematical and Physical Sciences, n. 313, p. 453-475, Março de 1969.

29 SILVA, J. A. S. G. **Aplicação de nanofibras poliméricas por eletrofição em sensor de pressão**. 2015. p. 40. Monografia – Faculdade de Tecnologia de São Paulo, São Paulo, 2015.

30 LI, D; WANG, Y.; XIA, Y. Electrospinning of Polymeric and Ceramic Nanofibers as Uniaxially Aligned Arrays. **Nano Letters**, v. 3, n.8, p. 1167-1171, 2003.

31 HELENO, C. M. N. **Preparação e caracterização de sensores de amônia baseados em filmes ultrafinos de polianilina e polianilina-ftalocianina**. 2007. p. 78. Dissertação – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

32 LIU, H. Z. et al. Piezoelectric properties of PVDF/MWCNT nanofiber using near-field electrospinning. **Elsevier**, sensors and actuators A: Physical, n. 193, p. 13-24, janeiro de 2013.

33 WANG, Y. R. A flexible piezoelectric force sensor based on PVDF fabrics. **IOP Publishing**, smart materials and structures, n. 20, p. 7, 2011.

34 LU, Y. et al. A paper-based electrostatic kinetic energy harvester with stacked multiple electret films made of electrospun polymer nanofibers. **IOP Publishing**, Journal of Physics: Conference Series 773, p. 5, 2016.

35 PEREIRA, J. N. et al. Energy harvesting performance of piezoelectric electrospun polymer fibers and polymer/ceramic composites. **Elsevier**, sensors and actuators A: Physical, n. 196, p.55-62, março de 2013.

36 TANIGUTI, C. M. **Medidas de piezoeletricidade de membranas eletrofiadas de PVDF**. 2017. p. 31. Monografia – Faculdade de Tecnologia de São Paulo, São Paulo, 2017.

37 LIMA, R. R. et al. Arranjo simples e desmontável para a produção de nanofibras. **Boletim Técnico FATEC**, n. 37, p.5, 2014.

38 FURLAN, R. et al. 32nd Symposium on Microelectronics Tech. and Devices (SBMicro), **IEEE**, p.4, 2017.

39 SHIMAHARA, A. I. et al. Low cost accessory for electrospinning fiber alignment. **XXXIX CBrAVIC**. p.2, 2018.

40 LIU, H. Z. et al. Direct-write PVDF nonwoven fiber fabric energy harvesters via the hollow cylindrical nearfield electrospinning process. **IOP Publishing**, smart materials and structures, n.23, p.11, 2014.

41 MURATA MANUFACTURING CO., LTD. **Piezoelectric Sound Components**. 2010.

42 BOYLESTAD, R. L. **Análise de Circuitos**. 12ª ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2012, p. 546-553.

43 KOBAYASHI, M; THOMAS, E.L Molecular Vibrations of Three Crystal Forms of Poly(vinylidene fluoride). **Macromolecules**. V.8, p.158-171, 1975.

44 SHAO, H. et al. Effect of electrospinning parameters and polymer concentrations on mechanical-to-electrical energy conversion of randomly-oriented electrospun poly(vinylidene fluoride) nanofiber mats. **RSC Advances**. p.18, 2015.

45 LIU, L; DZENIS, Y. A. Simulation of electrospun nanofiber deposition on stationary and moving substrates. **Micro & Nano Letters**. p.408-411, 2011.

APÊNDICE A – Programa utilizado para controlar motor de vibração e solenoide

```
// Programa utilizado para controlar motor de vibração ou solenoide

//Variáveis para pulsar transistor sem delay

long previousMillis = 0;

long interval = 1000;

int teste =0;

//Inicialização

void setup()

{

pinMode (4, OUTPUT); // pino 4 configurado como saída digital

}

//Rotina principal

void loop()

{

unsigned long currentMillis = millis(); //controle do tempo

if(currentMillis - previousMillis > interval)

{

    if (teste ==1)

    {

        digitalWrite (4, HIGH);

        teste = 0;

    }

    else

    {

        digitalWrite (4, LOW);

        teste = 1;

    }

}}
```