

# Estudo sobre modelos de estruturas tridimensionais para impressão 3D aplicadas no desenvolvimento de piezoeletretos

Janisley Oliveira de Sousa



CENTRO DE INFORMÁTICA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

João Pessoa, 2018

Janisley Oliveira de Sousa

Estudo sobre modelos de estruturas tridimensionais  
para impressão 3D aplicadas no desenvolvimento de  
piezoeletretos

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao  
curso de Engenharia de Computação do Centro  
de Informática, da Universidade Federal da Paraíba,  
como requisito para a obtenção do grau de  
Bacharel em Engenharia de Computação

Orientador: Dr. Ruy Alberto Pisani Altafim

Maio de 2018

**Catálogo na publicação**  
**Seção de Catalogação e Classificação**

S725e Sousa, Janislley Oliveira de.

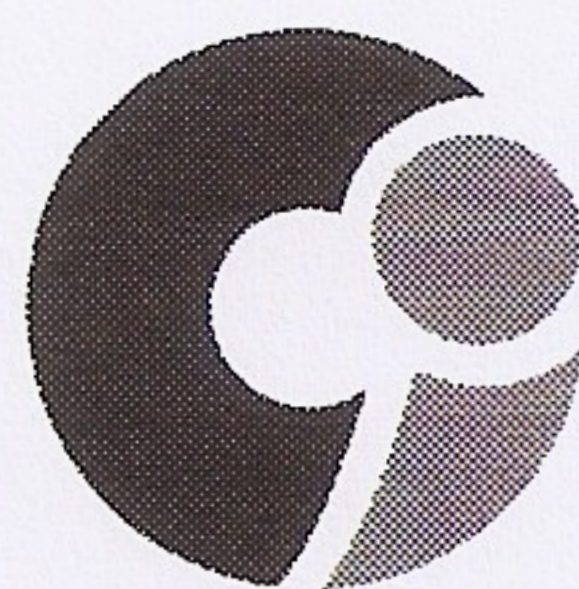
Estudo sobre modelos de estruturas tridimensionais para impressão 3D aplicadas no desenvolvimento de piezoletretos / Janislley Oliveira de Sousa. - João Pessoa, 2017.

56 f. : il.

Orientação: Ruy Alberto Pisani Altafim.  
Monografia (Graduação) - UFPB/CI.

1. Sensor Piezoelétrico. 2. Piezoletreto. 3. Impressão 3D. 4. Piezoelétricidade. I. Altafim, Ruy Alberto Pisani. II. Título.

UFPB/BC

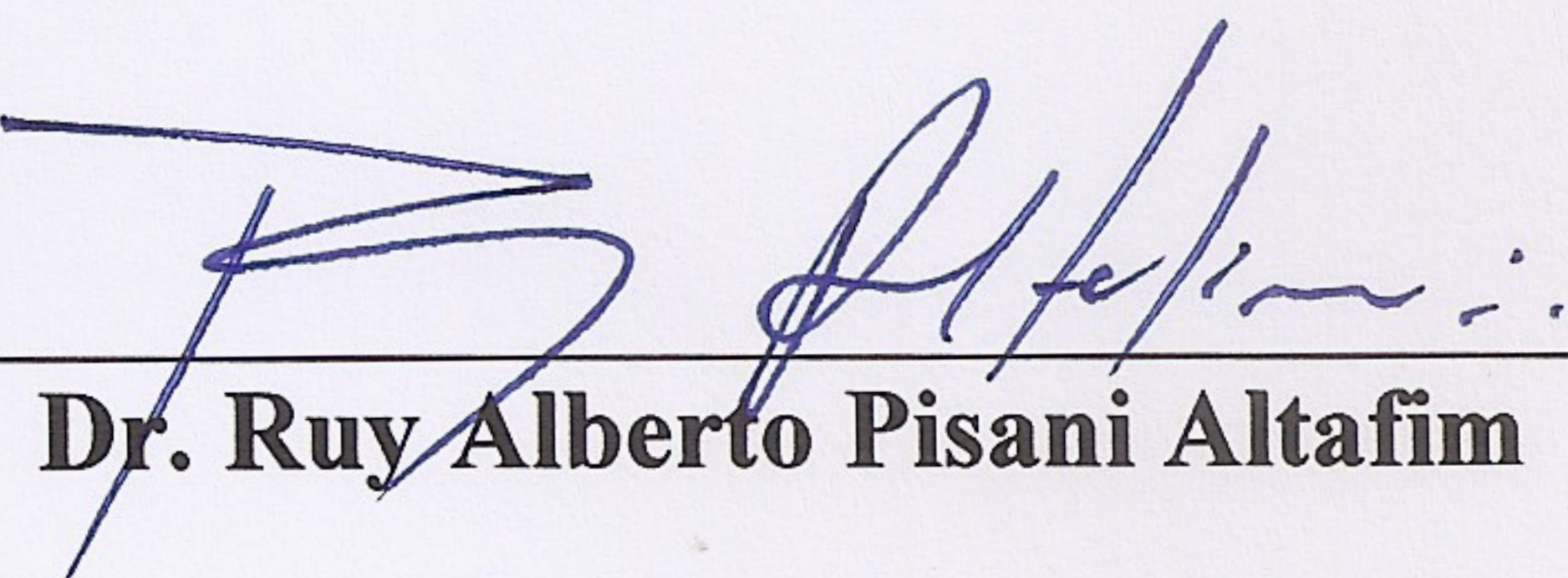


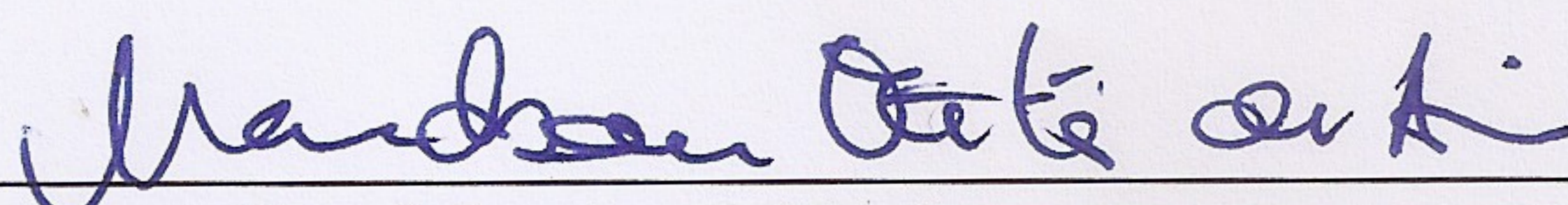
CENTRO DE INFORMÁTICA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

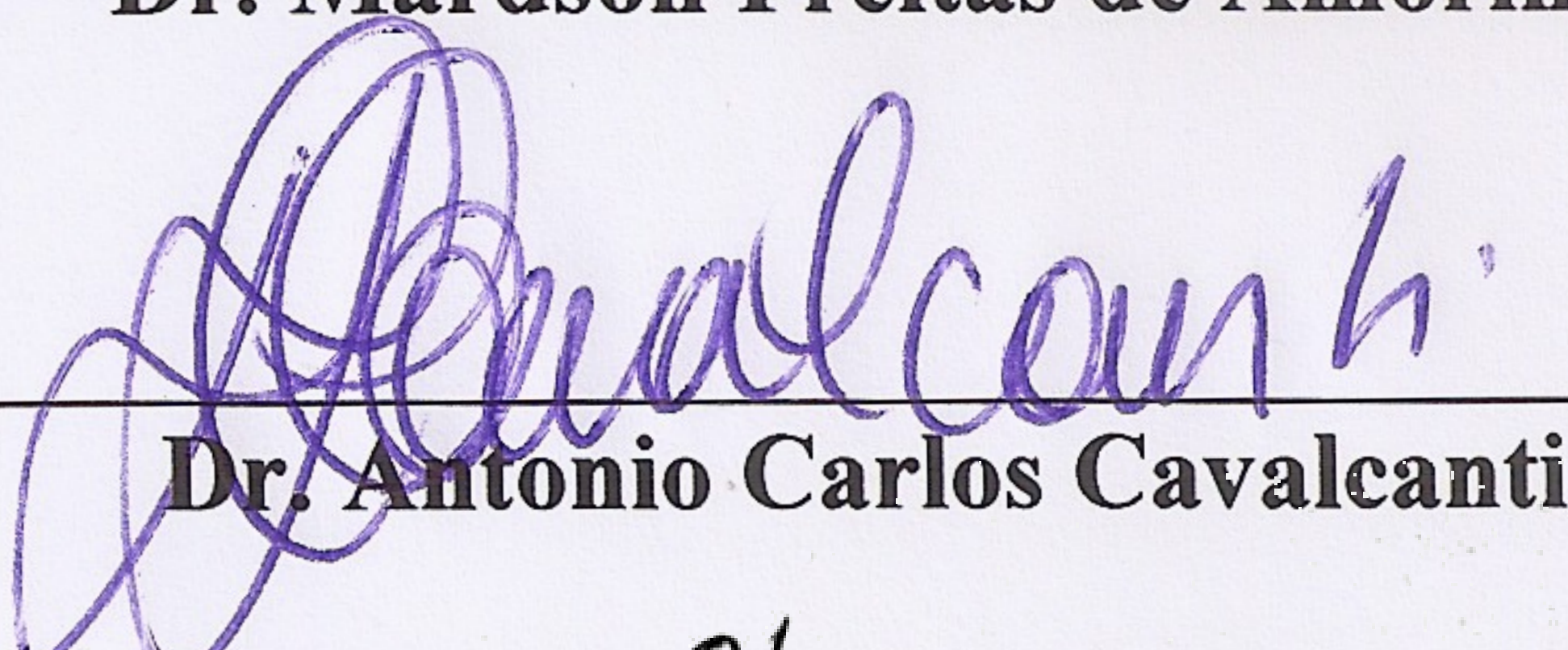
**ATA DE DEFESA PÚBLICA DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

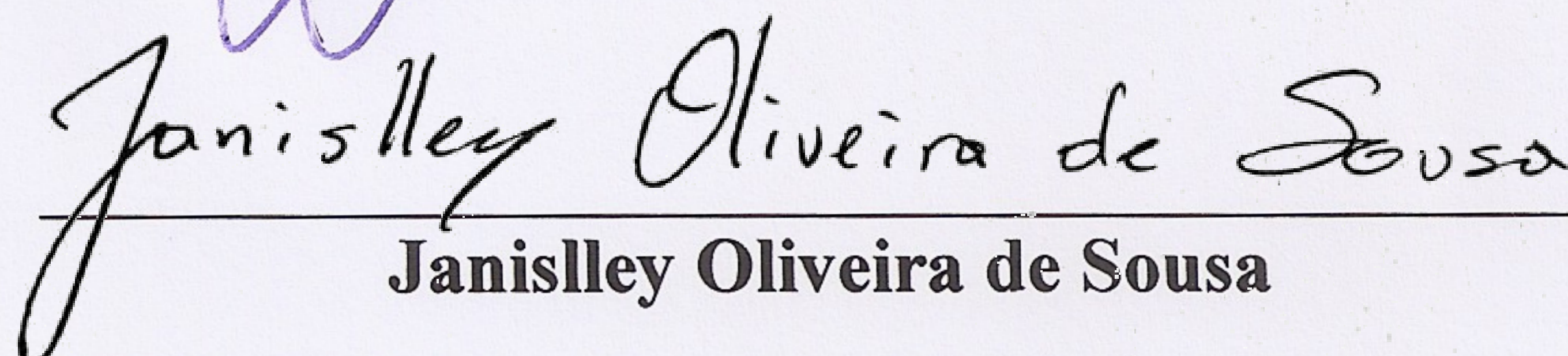
No quinto dia do mês de dezembro de 2017, às 10:00 horas, em sessão pública na sala 106 do Centro de Informática do Campus I da Universidade Federal da Paraíba, na condição de apresentação por vídeo conferência e na presença da banca examinadora presidida pelo professor(a) orientador Ruy Alberto Pisani Altafim e pelos professores Mardson Freitas de Amorim e Antonio Carlos Cavalcanti, o(a) aluno(a) **Janisley Oliveira de Sousa**, apresentou o trabalho de conclusão de curso intitulado: *Estudo sobre modelos de estruturas tridimensionais para impressão 3D aplicadas no desenvolvimento de piezoelétricos*, como requisito curricular indispensável para a integralização do Curso de Engenharia de Computação.

Após a exposição oral, o(a) candidato(a) foi arguido(a) pelos componentes da banca que reuniram-se reservadamente, e decidiram, Aprovar a monografia, com nota 7,5, condicionada as modificações no texto. Divulgando o resultado formalmente ao aluno e demais presentes, eu, na qualidade de Presidente da Banca, lavrei a presente ata que será assinada por mim, pelos demais examinadores e pelo aluno.

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Ruy Alberto Pisani Altafim**

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Mardson Freitas de Amorim**

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Antonio Carlos Cavalcanti**

  
\_\_\_\_\_  
**Janisley Oliveira de Sousa**

## EPÍGRAFE

*"We're curious and curiosity keeps leading us down new paths."*  
Walt Disney

## DEDICATÒRIA

Ao meu pai José Conrado de Sousa,  
À minha mãe Maria do Carmo Oliveira Sousa,  
pelos ensinamentos e,  
principalmente, pelo exemplo de vida.

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho não é resultado apenas de um esforço individual, mas de várias contribuições que recebi durante meu trajeto da graduação. Amizades, conhecimento e valores foram construídos durante os 5 anos da graduação.

O meu reconhecimento e profundo agradecimento ao meu professor e orientador Dr. Ruy Alberto Pisani Altafim pela amizade, paciência, tranquilidade e ensinamentos durante o curso de Engenharia de Computação e, principalmente, durante a realização deste trabalho.

Ao Centro de Informática em nome dos professores Mardson Amorim, José Antônio, Antônio Carlos Cavalcanti, Alisson Brito, Hamilton Soares e Eudisley Anjos pelas discussões, brincadeiras e conhecimentos que levarei para toda a vida; acima de tudo pela confiança que sempre me passaram, em suas palavras e atos.

À melhor coordenadora do mundo, a professora Thaís Gaudencio. O que seríamos sem a senhorita. Meu eterno obrigado.

Sou muitíssimo grato à professora Camila Barros pelos inúmeros conselhos dados tanto acadêmicos quanto para vida, pela amizade, conversas descontraídas e ensinamentos que levarei comigo para sempre.

À família do Ramo Estudantil IEEE, com eles aprendi o verdadeiro valor do conhecimento, o espírito de trabalho em equipe e amadureci muito como pessoa e profissional. É um dever nosso usar a tecnologia para ajudar a construir uma sociedade melhor, através da conciliação do desenvolvimento acadêmico, pessoal e social.

Também preciso falar dos colegas do LMI, os quais agradeço pelo conhecimento compartilhado em quase 3 anos de estudo e pesquisa. Agradeço a todos pela paciência e respeito com que me trataram sempre e pelo companheirismo nos momentos de descontração.

A todos os meus colegas do curso de Engenharia de Computação que vivenciaram momentos de estudo, tensão, noites em claro, tristezas e alegrias.

Preciso homenagear, ainda, os amigos queridos e batalhadores de curso que de forma ou de outra contribuíram com força, ajuda, risadas e estímulo para que eu conseguisse completar este percurso. Em nome de Wilter Dias, Luiz Henrique, Lucas medeiros, Renno Diniz, Smith Lima, agradeço e homenageio a todos. São amizades que levarei para toda a vida e da qual serei sempre um grato devedor.

A toda minha família que torceram por mim e contribuíram de forma especial para tornar menos penosa a distância do lar e me possibilitaram realizar o curso de Engenharia de Computação com mais tranquilidade. Vocês me permitiram realizar um grande sonho

de criança.

Agradeço aos meus irmãos e principalmente aos meus pais, que sempre me motivaram, entenderam as minhas faltas em datas importantes, momentos de afastamento e reclusão e me mostraram o quanto era importante estudar, mesmo eles não tendo a mesma oportunidade no passado.



## RESUMO

A cada dia a tecnologia avança de uma forma nunca vista antes. Com ela, surge a necessidade de capturar os sinais analógicos advindos do ambiente físico ao nosso redor. Atualmente, medimos quase tudo o que é imaginável através de sensores. Os sensores são dispositivos que interpretam sinais do mundo como entrada e emitem um sinal como saída. Existem diversos tipos de sensores que podem ser aplicados em diferentes contextos, mas, em sua maioria, compartilham de materiais e processos de fabricação custosos. A estrutura física do sensor tem papel importantíssimo na forma como ele reage aos estímulos do ambiente. Neste trabalho, foi feito um estudo sobre os tipos de materiais que mais se adequam a tecnologia de fabricação de sensores por meio da impressão 3D. Os resultados obtidos foram realizados com materiais poliméricos utilizando-se do conceito da piezoelectricidade. Um sensor piezoelétrico é um dispositivo que afere medidas da pressão ou tensão por meio da deformação do material produzindo um sinal elétrico como resposta. Esse tipo de sensor possui diversas aplicações. Ele é muito usado na construção de microfones, sonares, telas sensíveis ao toque, biomedicina e em várias pesquisas científicas para novas aplicações. Com isso, foi possível desenvolver filmes impressos utilizando uma metodologia de fabricação inovadora através da impressão 3D. Os filmes produzidos através dessa técnica foram testados e observou-se que o material manteve cargas elétricas armazenadas por um curto período de tempo provando que o material e a metodologia usada é viável para produção de sensores piezoelétricos.

**Palavras-chave:** Sensor Piezoelétrico, Piezoeletreto, Impressão 3D, Piezoelectricidade.

## ABSTRACT

Every day technology advances in a way never seen before. With it, the need arises to capture the analog signals coming from the physical environment around us. Today, we measure almost everything imaginable through sensors. Sensors are devices that interpret signals from the world as input and emit a signal as output. There are several types of sensors that can be applied in different contexts, but most of them share costly materials and manufacturing processes. The physical structure of the sensor plays a very important role in the way it responds to environmental stimuli. In this work, a study was made on the types of materials that are most suitable for sensor manufacturing technology through 3D printing. The results were obtained with polymeric materials using the piezoelectricity concept. A piezoelectric sensor is a device that measures pressure or stress measurements by deformation of the material producing an electrical signal in response. This type of sensor has several applications. It is widely used in the construction of microphones, sonars, touch screens, biomedicine and scientific research for new applications. With this, it was possible to develop printed films using an innovative manufacturing methodology through 3D printing. The films produced through this technique were tested and it was observed that the material maintained electrical charges stored for a short period of time proving that the material and methodology used is feasible for the production of piezoelectric sensors.

**Key-words:** Piezoelectric sensor, Piezoelectreto, 3D printing, Piezoelectricity.

## LISTA DE FIGURAS

1	(a) Efeito piezoelétrico. (b) Efeito piezoelétrico reverso. . . . .	20
2	Os modos de transdução piezoelétrica. . . . .	24
3	Diagrama esquemático dos tipos de polímeros piezoelétricos. . . . .	26
4	Sensores táteis utilizando o conceito da piezoeletricidade [71]. . . . .	32
5	Sensor piezoelétrico utilizado para detecção de movimentos de pacientes no leito hospitalar. A imagem (a) representa o sensor flexível e a imagem (b) o microcontrolador [75]. . . . .	33
6	Transdutor acústico [6]. . . . .	34
7	Nanogenerador piezoelétrico fabricado utilizando o conceito de energy harvesting [80]. . . . .	35
8	Principais metodologias usadas na fabricação de piezoeletritos [25]. . . . .	36
9	As tecnologias de impressão 3D. (A) Modelagem por Fusão e Deposição (FDM); (B) Impressão Direta com Tinta (DIW); (C) Estereolitografia (SLA); (D) Processamento por luz digital (DLP); (E) Laminação (LOM); (F) Sintetização Seletiva a Laser(SLS); (G) Jato de Fotopolímero (Ployjet); (H) Binder Jetting (3DP). . . . .	39
10	Impressora 3D CubPro imprimindo uma amostra de filme PLA. . . . .	44
11	Filme 3D modelado no Software AutoDesk Fusion 360. . . . .	45
12	Amostras dos filmes impressas em ABS. . . . .	45
13	Amostras dos filmes impressas em PLA. . . . .	46

## LISTA DE ABREVIATURAS

3D - Tridimensional  
TSC - Corrente termo estimulada  
PVDF - Fluoreto de polivinilideno  
FEP - Etileno-propileno fluorado  
PTFE - Politetrafluoretileno  
AlN - Nitreto de Alumínio  
PZT - Titanato de zirconato de Chumbo  
MEMS - Sistemas microeletrônicos  
ABS - Acrilonitrila butadieno estireno  
PLA - Poliacido láctico  
POSFET - Óxido semiconductor piezoelétrico  
AES - Sensores de emissão acústica  
FDM - Modelagem por fusão e deposição  
SLS - Sintetização seletiva a laser  
SLA - Estereolitografia  
STL - Standard Tessellation Language  
CAD - Software de design em computador

## Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>15</b>
1.1	Definição do Problema . . . . .	15
1.2	Premissas e Hipóteses . . . . .	16
1.2.1	Objetivo geral . . . . .	16
1.2.2	Objetivos específicos . . . . .	16
1.3	Estrutura do TCC . . . . .	16
<b>2</b>	<b>CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>18</b>
2.1	Eletreto . . . . .	18
2.2	Piezoelasticidade . . . . .	19
2.2.1	Piezoeletretos . . . . .	21
2.2.2	Coefficiente Piezoelétrico . . . . .	22
2.3	Materiais Piezoelétricos . . . . .	25
2.3.1	Cristais . . . . .	27
2.3.2	Cerâmicas . . . . .	27
2.3.3	Polímeros . . . . .	28
2.3.4	Compósitos . . . . .	29
2.3.5	Filmes poliméricos . . . . .	29
2.4	Aplicações de Piezoeletretos . . . . .	30
2.4.1	Sensores Táteis . . . . .	31
2.4.2	Sensores Flexíveis para monitorar movimentos . . . . .	32
2.4.3	Transdutores Acústicos . . . . .	33
2.4.4	Nanogeradores . . . . .	34
2.5	Métodos de fabricação de piezoeletretos . . . . .	35
2.6	Processo de produção de piezoeletretos impressos . . . . .	37
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>42</b>
<b>4</b>	<b>APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS</b>	<b>44</b>

**5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS 48**

**REFERÊNCIAS 49**

# 1 INTRODUÇÃO

A cada dia a tecnologia avança de uma forma nunca vista antes. Com ela, surge a necessidade de capturar os sinais analógicos advindos do ambiente físico ao nosso redor. Atualmente, medimos quase tudo o que é imaginável através de sensores. Os sensores são dispositivos que interpretam sinais do mundo como entrada e emitem um sinal como saída. Existem diversos tipos de sensores com aplicações específicas, mas que compartilham aspectos físicos em comum. Um desses aspectos é a estrutura física que possui papel importantíssimo na forma como ele reage aos estímulos do ambiente. A estrutura de um sensor pode ser formada utilizando diversos materiais e meios de fabricação [1].

Os sensores que serão abordados neste trabalho utilizam o conceito de piezoelectricidade. Um sensor piezoelétrico é um dispositivo que afere medidas da pressão ou tensão por meio da deformação do material [2]. Esse tipo de sensor possui diversas aplicações. Ele é muito usado na construção de microfones, isso devido às suas propriedades mecânicas e elétricas em que ao exercer uma força sobre o material é gerado sinais elétricos como saída. Além disso, sensores piezoelétricos podem ser usados em telas sensíveis ao toque, biomedicina e também têm diversas aplicações em pesquisas científicas que são mostradas nas seções seguintes deste trabalho [3].

## 1.1 Definição do Problema

Atualmente, a eletrônica é de fundamental importância para nossa sociedade. As áreas ligadas a ela sofreram grandes mudanças nos últimos anos. Novas tecnologias surgiram para melhorar as ferramentas e tecnologias do presente. Com isso, a tecnologia utilizada na fabricação de sensores também evoluiu para melhor. Novas metodologias de fabricação de sensores foram desenvolvidas e aprimoradas a fim de se criar sensores com maior precisão. No entanto, o custo de fabricação elevou-se ao longo dos anos fazendo com o que algumas técnicas usadas na fabricação de sensores se tornassem bastante caras devido a complexidade de fabricação de sua estrutura [4].

A inovação e diferencial deste trabalho está no estudo da piezoelectricidade e na execução de uma nova metodologia para fabricação de sensores piezoelétricos utilizando polímeros como material base. Apesar do material ser relativamente barato, os processos de fabricação são caros e lentos. Uma alternativa para resolver esse problema é utilizar uma impressora 3D que faz uso de polímeros do tipo termoplásticos para fabricação dos sensores.

## 1.2 Premissas e Hipóteses

São várias as situações em que precisamos converter energia mecânica (pressão ou movimento de algum tipo) em sinais elétricos ou vice-versa. Muitas vezes podemos fazer isso com um transdutor ou sensor piezoelétrico [5].

Sensores que utilizam piezoelretos em sua estrutura são mais precisos que as demais tecnologias usadas para medição de tensão ou pressão de materiais [6].

O método de impressão 3D permite a produção de sensores piezoelétricos com maior desempenho. Isso ocorre devido a precisão na fabricação das camadas dos sensores ser uma grande vantagem já que há um maior controle sobre o ganho do coeficiente piezoelétrico [7].

O tempo de fabricação dos filmes piezoelétricos é reduzido utilizando impressão 3D. Ao mesmo tempo que a quantidade de filmes fabricado por etapa é maior comparando aos outros métodos de fabricação já utilizados pela literatura.

O custo final do sensor com piezoelretero será reduzido visto que o material e metodologia utilizada é de baixo custo.

### 1.2.1 Objetivo geral

Fazer um estudo sobre a piezoeletricidade e a fabricação de sensores piezoelretos por meio de novas tecnologias, no caso, a impressão de filmes poliméricos empregando-se a impressão 3D.

### 1.2.2 Objetivos específicos

Fazer um estudo sobre a piezoeletricidade.

Descrever as principais aplicações sobre a piezoeletricidas e novos estudos para fabricação de sensores piezoelétricos.

Realizar um estudo comparativo dos métodos de confecção de sensores piezoelétricos.

Produzir Piezoelretos a partir da impressão 3D.

Propor uma metodologia de ensaios e testes para validação dos piezoelretos.

## 1.3 Estrutura do TCC

Este trabalho está organizado em três capítulos. No Segundo capítulo é feito uma revisão bibliográfica sobre eletretos, piezoeletricidade, materiais piezoelétricos que são de fundamental importância para o entendimento dos resultados desse trabalho.



No Terceiro capítulo é detalhado a metodologia usada destacando os processos de fabricação de piezoeletretos e a técnica de impressão 3D.

No Quarto capítulo são descritos os resultados obtidos com a metodologia de impressão, bem como o processo de impressão, análise do material e testes.

No Quinto capítulo é feita a análise dos resultados e considerações sobre os trabalhos futuros.

## 2 CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DA LITERATURA

Nessa seção será apresentado uma revisão bibliográfica sobre os conceitos fundamentais para o entendimento da piezoeletricidade, bem como as tecnologias no desenvolvimento do trabalho. Serão abordados tópicos envolvendo os conceitos de eletretos, piezoeletretos, piezoeletricidade, materiais, aplicações e de técnicas para fabricação de sensores destacando o processo de impressão 3D.

### 2.1 Eletreto

A história sobre os eletretos começou no ano de 1832 quando Gray realizou estudos sobre materiais formados por ceras e resinas. Foi descoberto o efeito de atração permanente quando o material era derretido e resfriado em um recipiente metálico composto por ferro [8]. O primeiro estudo científico sobre eletretos só veio ocorrer a partir do século XIX, quando Faraday apresentou os resultados de sua pesquisa em que foi observado a atuação de forças elétricas em alguns materiais caracterizado-os como dielétricos. O estudo comprovou que as cargas elétricas não se locomovem de forma livre sobre a influência de um campo elétrico externo. Foi mostrado que essas cargas ficam aprisionadas quando o campo elétrico é removido [9].

No ano de 1892, o cientista Oliver Heaviside realizou um estudo comparado os resultados obtidos por Faraday com trabalhos sobre campo magnético e materiais magnéticos. Através desse estudo o termo eletreto foi concebido aos materiais dielétricos que apresentam uma polarização permanente [9].

O primeiro eletreto foi produzido pelo cientista Mototaro Eguchi em 1919. Esse eletreto era formado por um compósito feito a base de cera de carnaúba e resina, unido com uma pequena quantidade de cera de abelha. Em seguida a mistura era aquecida e resfriada aplicando-se um intenso campo elétrico [10].

Através do experimento, Eguchi constatou que o compósito apresentava dois tipos distintos de polarização, com a submissão do material dielétrico a um forte campo elétrico. Em um primeiro instante foi observado homocargas e, logo após, apresentava heterocargas. As homocargas são cargas elétricas que se opõem ao eletrodo de contato já as heterocargas apresentava polaridade inversa as homocargas e formada por íons livres e dipolos moleculares [10, 11, 12].

O Experimento de Eguchi foi de fundamental importância para o entendimento do processo de formação de eletretos. Entretanto, os termos homocargas e heterocargas só foram definidos formalmente na década de 40 com as contribuições do cientista Bernhard Gross. Gross realizou um novo estudo aplicando as descobertas sobre as propriedades dielétricas. Ele aprimorou a técnica de corrente termo estimulada (TSC) em que um

dielétrico polarizado é aquecido previamente e a corrente elétrica produzida é medida enquanto o material é aquecido em uma taxa constante. Com essa técnica, Gross conseguiu provar a diferença efetiva entre a distribuição das cargas espaciais e da polarização por dipolos elétricos, assim fundamentando os termos homocargas e heterocargas [13, 14, 15].

Muitas técnicas de fabricação surgiram em seguida. Uma nova abordagem se destacou no ano em 1948. Os cientistas Dicken, Sharbaugh e Ham desenvolveram uma nova técnica usando materiais termoplásticos. Esse foi o primeiro passo no uso de eletretos poliméricos em pesquisas e de novas técnicas de carregamento elétrico [16].

Posteriormente, foi confirmado que o processo de formação de eletretos pode ocorrer de vários modos, a depender do material utilizado para formar os filmes. Para isso, podem ser usados polímeros polares e não polares. Em polímeros polares a polarização é feita alinhando-se os dipolos moleculares a medida que é aplicado um campo elétrico em altas temperaturas, por exemplo o Fluoreto de polivinilideno (PVDF). Por outro lado, nos polímeros não polares, a exemplo do Etileno-propileno fluorado (FEP) e Politetrafluoretileno (PTFE), cargas elétricas são aprisionadas em armadilhas quando se aplicado um elevado campo elétrico [17].

Esses eletretos formados por materiais poliméricos revolucionam a eletrônica, em especial as áreas de sensores e transdutores. Com isso, surgiram várias aplicações, sendo o microfone de eletreto considerado como a mais importante [2]. Na seção aplicações é mostrado algumas das mais importantes aplicações na área de piezoeletretos.

Enfim, a criação de eletretos avançou muito ao longo dos anos a partir das novas metodologia de fabricação. A seguir é feita uma abordagem sobre o conceito da piezoeletricidade utilizando eletretos.

## 2.2 Piezoeletricidade

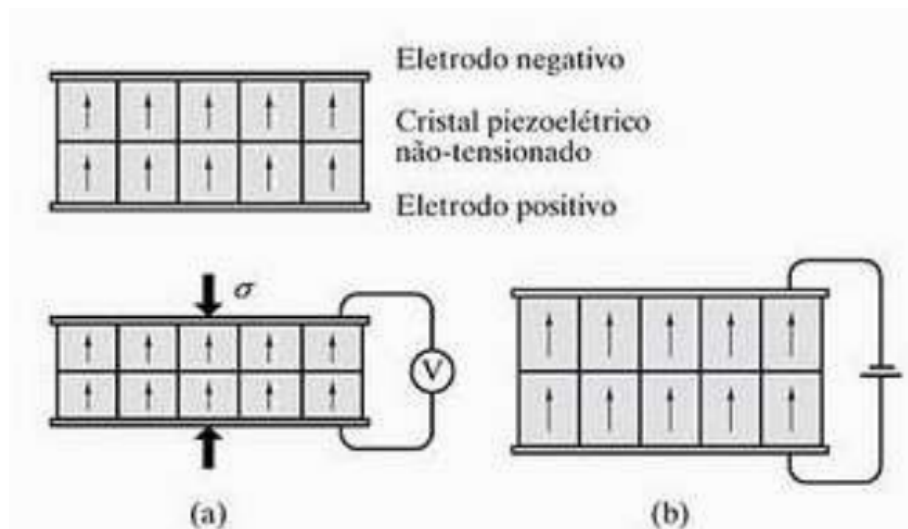
O primeiro estudo sobre a piezoeletricidade foi realizado pelos irmãos Curie em 1880. Através de um experimento, eles descobriram que materiais com estruturas cristalinas produzem uma polarização capaz de induzir cargas elétricas na superfície do material. Isso é provocado quando o matéria sofria uma perturbação mecânica e, em consequência, as cargas induzidas se reorganizavam produzindo um pequeno fluxo de corrente elétrica [18, 19].

O efeito piezoelétrico indireto (ou inverso) acontece quando o material é submetido a um campo elétrico que causa uma deformação mecânica do material. Em materiais piezoelétricos, a relação entre as cargas induzidas por unidade de área e o estresse aplicado é linear e reversível. Em materiais cristalinos piezoelétricos inorgânicos, como o nitreto de alumínio (AlN) [20], esse fenômeno decorre da disposição dos íons na estrutura cristalina do material dielétrico. A polarização interna do material muda linearmente com

o estresse aplicado, fazendo com que um campo elétrico se desenvolva em todo o limite do material. Tais estruturas de cristal não possuem simetria de inversão [21]. Para um filme fino de AlN, o coeficiente piezoelétrico é altamente dependente da orientação dos íons no filme, que não pode ser alterado após a deposição. No entanto, em um material ferroelétrico, como o titanato de zirconato de chumbo (PZT), os dipolos internos do material podem ser reorientados pela aplicação de um campo elétrico externo, deixando uma polarização remanente em zero ao aplicar o campo elétrico [22]. Esta polarização remanente também muda com o estresse aplicado e, com isso, ocorre o efeito piezoelétrico. Assim, cada material ferroelétrico é piezoelétrico, mas nem todo material piezoelétrico é ferroelétrico. Nesse trabalho será estudado e realizado experiências abordando o conceito da piezoelectricidade.

O termo piezoelectricidade é usado para descrever materiais dielétricos que produzem cargas elétricas, devido à aplicação de um estresse mecânico, denominado efeito piezoelétrico direto. A piezoelectricidade inversa foi deduzida matematicamente dos princípios fundamentais da termodinâmica por Lippmann em 1881 [23]. Os Curies confirmaram imediatamente a existência do “efeito piezo inverso” (quando expostos a determinados potenciais elétricos, tais materiais mudavam sua forma, se expandindo ou se contraindo), e continuaram os estudos para obter a prova quantitativa da reversibilidade completadas deformações eletro-elasto-mecânicas em cristais piezoelétricos [5].

A figura 1 (a) ilustra o comportamento piezoelétrico, onde a aplicação de uma tensão mecânica produz uma diferença de potencial elétrico mensurável através do material piezoelétrico. Já a figura 1 (b) ilustra o efeito piezoelétrico reverso, no qual uma diferença de potencial elétrico muda a magnitude da polarização no material piezoelétrico e, conseqüentemente, sua espessura.



**Figura 1: (a) Efeito piezoelétrico. (b) Efeito piezoelétrico reverso.**

Durante a primeira e segunda guerra mundial foram criados e testados diversos compósitos utilizando cerâmicas como matéria prima. Em 1969, foi demonstrado pelo cientista Kawai que filmes de PVDF polarizados poderiam ser utilizados como material piezoelétrico [4]. Esse avanço revolucionou as pesquisas visto que antes os materiais usados eram densos, mas agora tem-se materiais flexíveis e mais fáceis de serem desenvolvidos ao se comparar com as cerâmicas [24].

As pesquisas em piezoeletricidade sempre estiveram voltadas para o desenvolvimento de polímeros com coeficientes piezoelétricos maiores. No entanto, as soluções apresentadas para polímeros que apresentam baixo coeficiente piezoelétrico apontam que a causa decorria da orientação da estrutura molecular ser assimétrica. Essa estrutura não faz parte da característica dos eletretos formadas por cargas aprisionadas. Porém, a estrutura apresentava uma forma de polarização contribuindo para a formação do efeito piezoelétrico [25].

A partir da comprovação de que polímeros não polares podiam apresentar efeito similar ao piezoelétrico, novos materiais e métodos de fabricação passaram a ser estudados. Dentre esses novos materiais, pode-se destacar as espumas poliméricas e a combinação em camadas de filmes porosos e não porosos [26].

A combinação em camadas de filmes foi estudado e comprovada por Wada e Hayakawa em 1978. O experimento consistiu na construção de um transdutor com várias camadas de eletretos, ao ser polarizado, foi observado a geração de uma corrente a partir das cargas aprisionadas no material [27, 28].

As espumas poliméricas apresentam baixa densidade e alta facilidade de compressão, tornando-se um ótimo material para aplicações em transdutores baseado no processo de aprisionamento de cargas como os eletrodos. Foi observado que piezoeletretos formados a partir de espumas poliméricas apresentavam elevados coeficientes piezoelétricos, quando o material é submetido a um forte campo elétrico ocorrendo inúmeras descargas nas cavidades no interior do material [2].

Em resumo, os piezoeletretos necessitam ser polarizados para que apresente o efeito da piezoeletricidade. Entretanto, a forma como os piezoeletretos são polarizados diferem dos eletretos citados anteriormente. O processo de polarização é baseado na ruptura dielétrica do material presente no interior das cavidades. Quando a ruptura ocorre, as cargas elétricas de polaridades opostas são produzidas e aprisionadas em armadilhas superficiais das cavidades internas do material, assim formando dipolos elétricos [26].

### 2.2.1 Piezoeletretos

A descoberta do Piezoeletreto foi uma grande melhoria para as aplicações da piezoeletricidade, uma vez que os dispositivos baseados em polímeros podem ser completa-

mente flexíveis, leves, baratos e facilmente fabricados em grande escala; ao contrário dos eletretos formados por materiais cristalinos. Recentemente, o conceito de piezoelectro foi introduzido com base em espumas poliméricas não-polares e atualmente concentra muitas pesquisas [2, 29, 30].

Um piezoeletreto é um material dielétrico que pode armazenar cargas elétricas quase permanentes. A palavra "quase permanente" significa que a constante de tempo para a decadência da carga é muito maior do que o tempo em que as investigações são realizadas. Um piezoeletreto é um eletreto baseado em polímero que possui propriedades piezoelétricas. Morfologicamente, é uma película de polímero celular com várias cavidades (ar, gás, etc) no interior. A espessura do filme está geralmente na faixa dos micrometros. As cargas positivas e negativas são armazenadas separadamente nas interfaces internas de gás/polímero voltadas um para o outro e formam um momento de dipolo permanente.

A atividade piezoelétrica decorre da combinação do momento do dipolo interno e da matriz de polímero celular anisotrópico. Para aplicações em piezoeletretos, as espumas de polímero carregadas eletricamente devem ser metalizadas com eletrodos em ambas as superfícies externas. As cargas armazenadas internas geram cargas de compensação nos eletrodos, para compensar o campo elétrico nas cavidades. Se a espuma de polímero for comprimida por um estresse mecânico, a altura das cavidades celulares diminui devido ao menor módulo de elasticidade do gás em comparação com o polímero. A distância entre as cargas positiva e negativa, a densidade do momento do dipolo e, portanto, a quantidade de cargas de compensação, é então diminuída. Se os eletrodos estiverem em curto-circuito, é gerada uma corrente. Opostamente, a espessura do piezoelectro muda se for aplicado um campo elétrico, isto é, a piezoelectricidade inversa. A característica importante dos piezoelectrodos é a sua estrutura heterogênea anisotrópica com baixa rigidez elástica [31].

### 2.2.2 Coeficiente Piezoelétrico

Um sistema piezoelétrico é constituído de dois sistemas físicos acoplados, o mecânico e o elétrico. O efeito piezoelétrico pode ser descrito de forma simplificada, desconsiderando a simetria do material. A Equação 1 diz respeito ao efeito piezoelétrico direto enquanto a equação 2 descreve o efeito piezoelétrico inverso.

$$M = dT + \epsilon E \quad (\text{Direto}) \quad (1)$$

$$S = sT + dE \quad (\text{Inverso}) \quad (2)$$

onde,

**D** – vetor deslocamento elétrico

**E** – Campo elétrico

$\epsilon$  - Permissividade dielétrica

**d** – Coeficiente piezoelétrico

**T** – Tensão mecânica

**S** – Deformação

**s** – Coeficiente elástico

É muito importante destacar que o efeito piezoelétrico representa uma dependência linear da deformação com o campo elétrico aplicado. Logo, se o sentido do campo elétrico é invertido, o sentido da deformação também será invertido [1].

As equações necessárias para representar o efeito piezoelétrico em geral fazem uso da notação matricial. As equações e unidades que serão apresentadas a seguir são as mesmas que se encontram nos IRE Standards on Piezoelectric Crystals ou Ceramics [32, 33, 34].

A principal condição necessária para que um material possa apresentar o fenômeno da piezoelectricidade é a ausência de um centro de simetria, por isso todos os materiais piezoelétricos são anisotrópicos. Para descrever as propriedades de todas as classes de materiais anisotrópicos existem 18 coeficientes piezoelétricos, 21 coeficientes elásticos e 46 coeficientes dielétricos independentes. Na interação piezoelétrica, que resulta da interação entre o sistema elétrico e o mecânico, dois conjuntos de coeficientes elétricos,  $\epsilon^s$  ou  $\epsilon^T$ , e dois conjuntos de coeficientes elásticos,  $c^E$ ,  $s^E$  ou  $c^D$ ,  $s^D$ , são definidos dependendo das condições em que se realizam suas medições, a T (tensão mecânica), S (deformação mecânica), E (campo elétrico) ou D (vetor deslocamento elétrico) constantes. Dependendo da simetria que apresente o material o número de coeficientes não nulos pode diminuir. Quanto maior a simetria menor será o número de coeficientes diferentes de zero. A redução por simetria do número de coeficientes independentes e a transição da notação tensorial para a notação matricial é discutida em detalhes no livro de Nye [35].

Na maioria dos materiais piezoelétricos, existem apenas 3 ou 4 elementos de coeficientes piezoelétricos e o resto dos elementos definidos como zero na matriz. Os dois elementos mais populares e comuns na maioria dos materiais piezoelétricos são  $d_{31}$  e  $d_{33}$ . O coeficiente  $d_{33}$  é chamado de coeficiente longitudinal, que descreve a polarização elétrica gerada na mesma direção que o estresse aplicado. O coeficiente  $d_{31}$  é chamado de coeficiente transversal, que descreve a polarização elétrica gerada em uma direção perpendicular à direção do estresse aplicado. Nos MEMS piezoelétricos, é comum usar o modo 31 da

terminologia e o modo 33 para distinguir os dois mecanismos de transdução. A Figura 2 ilustra graficamente os dois modos [36].

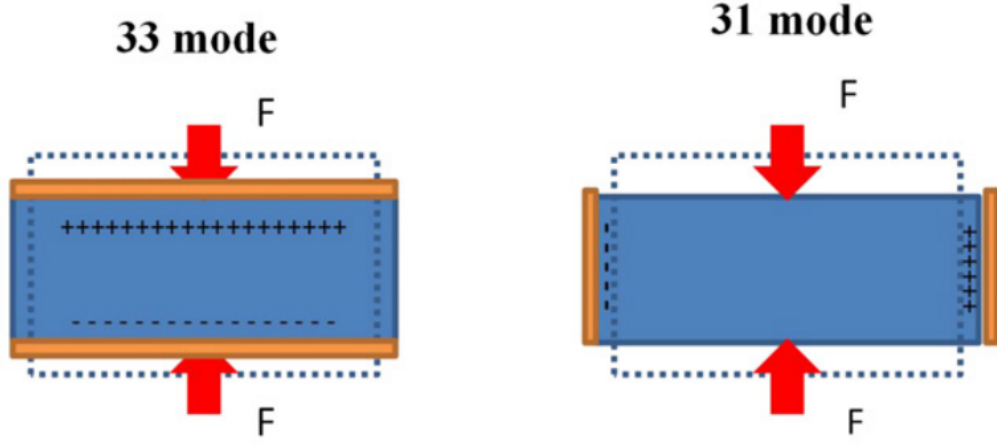


Figura 2: Os modos de transdução piezoelétrica.

Considerando as diferentes formas da energia de Gibbs e desprezando efeitos magnéticos e de variações de entropia, é possível obter as seguintes relações para descrever o efeito piezoelétrico [35, 37]:

$$S_i = s_{ij}^E T_j + d_{mi} E_m \quad S_i = s_{ij}^D T_j + g_{mi} D_m \quad (3)$$

$$D_n = d_{mi} T_i + \epsilon_{mn}^T E_m \quad E_m = -g_{mi} T_i + \beta_{mn}^T D_n \quad (4)$$

$$T_i = c_{ij}^E S_j + e_{mi} E_m \quad T_i = c_{ij}^D S_j + h_{mi} D_m \quad (5)$$

$$D_n = e_{mi} S_i + \epsilon_{mn}^S E_m \quad E_m = -h_{mi} S_i + \beta_{mn}^S D_n \quad (6)$$

onde,

$\mathbf{i}, \mathbf{j} - 1, 2, \dots, 6$

$\mathbf{n}, \mathbf{m} - 1, 2, 3$

$\epsilon, \beta$  – Coeficientes Dielétricos

$\mathbf{d}, \mathbf{g}, \mathbf{e}, \mathbf{h}$  – Coeficientes Piezoelétricos

$d_{mi}$  – coeficiente piezoelétrico

$\epsilon_{mn}$  – Permissividade Dielétrica

$D_n$  – Vetor deslocamento elétrico

$E_m$  – Campo Elétrico



$T_1, T_2, T_3$  – Tensões de tração ou compressão

$T_4, T_5, T_6$  – Tensões de cisalhamento

$S_1, S_2, S_3$  – Deformações “puras”

$S_4, S_5, S_6$  – Deformações de cisalhamento

$\mathbf{E}$  – Campo elétrico constante

$\mathbf{D}$  – Polarização constante

$\mathbf{T}$  – Tensão mecânica constante

$\mathbf{S}$  – Deformação constante

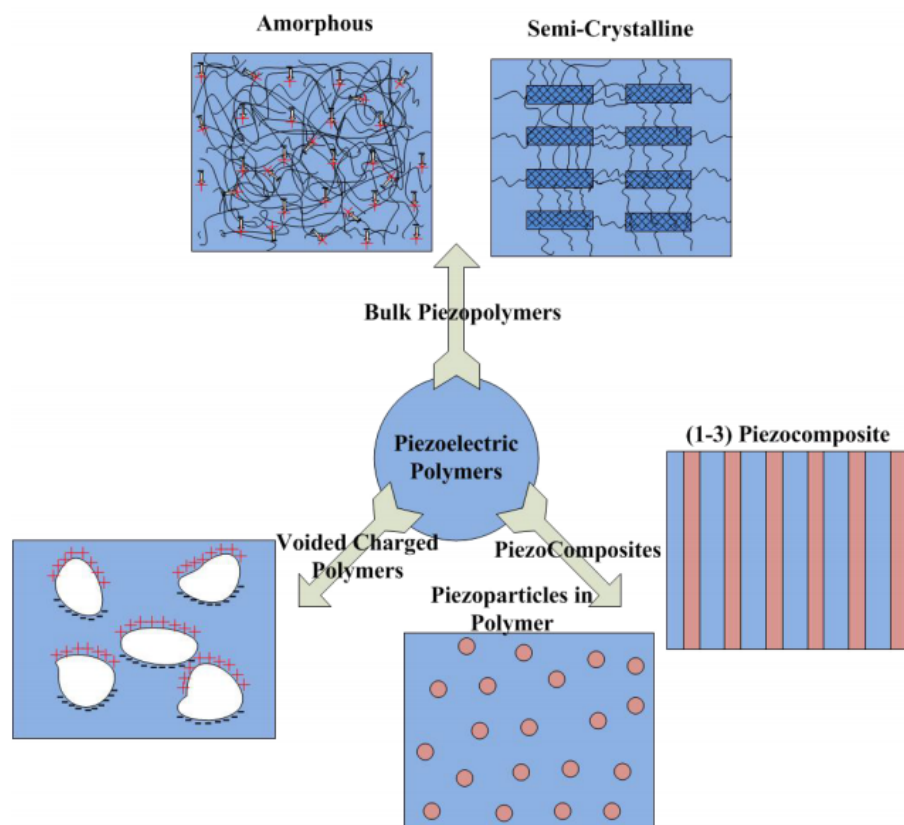
A escolha de quais equações utilizar para descrever um determinado sistema depende de que variáveis elétricas, campo elétrico ( $\mathbf{E}$ ) ou vetor deslocamento elétrico ( $\mathbf{D}$ ), ou mecânicas, tensão mecânica ( $\mathbf{T}$ ) ou deformação mecânica ( $\mathbf{S}$ ), devem ser escolhidas como variáveis independentes [35, 38].

Existem diferentes categorias de polímeros piezoelétricos. A Figura 3 [21] mostra uma representação gráfica dos diferentes tipos. A primeira categoria de polímeros piezoelétricos é o polímero sólido. Estes são filmes de polímero sólido que possuem o mecanismo piezoelétrico através de sua estrutura molecular e seu arranjo. A segunda categoria é o polímero formado por compósitos piezoelétrico. São estruturas de polímero com cerâmica piezoelétrica integrada a partir da qual o efeito piezoelétrico é gerado. Esses compósitos utilizam a flexibilidade mecânica dos polímeros e o alto acoplamento eletromecânico da cerâmica piezoelétrica. O terceiro tipo é o polímero com cavidades vazadas, um tipo de polímero piezoelétrico radicalmente diferente das duas primeiras categorias. Este é um filme de polímero em que as cavidades são introduzidas no material por algum processo químico ou físico e as superfícies são carregadas formando dipolos internos. A polarização destes dipolos muda com a tensão aplicada no filme do polímero (isto é, tem uma resposta piezoelétrica).

Este trabalho estará focado nesse terceiro tipo de polímero piezoelétrico em que será usado filmes poliméricos de ABS e PLA com o auxílio de uma impressora 3D para formação das cavidades no material. Nas próximas seções será abordado os materiais e aplicações desse tipo de polímero e demais materiais piezoelétrico.

### 2.3 Materiais Piezoelétricos

O sensor piezoelétrico é ideal para converter a força exercida sobre um material, seja ela por compressão, impacto de aceleração ou vibração em um sinal elétrico cujo



**Figura 3: Diagrama esquemático dos tipos de polímeros piezoelétricos.**

campo de vibração é proporcional à intensidade da força aplicada. Há certo tipos de materiais que o efeito piezoelétrico ocorre naturalmente, mais notavelmente os materiais como o quartzo e a turmalina. Os materiais piezoelétricos podem também ser sintetizados industrialmente. Os materiais piezoelétricos sintéticos podem ser materiais de cristal único, semelhantes aos cristais naturais, mas com propriedades melhoradas, tais como cristais de fosfato de gálio. Esses materiais piezocerâmicos tal como o titanato de zirconato de chumbo (PZT), podem ser fabricados através da sinterização e apresentar menor custo de produção. Eles também são produzidos através do aquecimento dos ingredientes em pó em um determinado forno, os polímeros tais como fluoreto de polivinilideno (PVDF), também apresentam tais características, e podem ser feitos em finas, películas flexíveis [21].

Entre os principais materiais que apresentam a propriedade da piezoelectricidade citam-se os cristais tais como quartzo e niobato de lítio (LiNbO), semicondutores tais como óxido de zinco (ZnO) e nitreto de alumínio (AlN), cerâmicas tais como titanato de bário e titanato zirconato de chumbo (PZT), alguns polímeros, compósitos e os filmes poliméricos PVDF (fluorido de polivinilideno). Desta forma, torna-se muito importante o estudo desses materiais e seu comportamento que é de fundamental importância para desenvolver novas aplicações [21, 39].

Abaixo são descritos os principais materiais naturais e sintéticos existentes atualmente que são utilizados em uma grande gama de aplicações em sensores e transdutores piezoelétricos.

### 2.3.1 Cristais

No século XIX, os primeiros cristais foram estudados pelos irmãos Curie e foi descoberto que matérias semelhantes ao Quartzo apresentam um alinhamento molecular assimétrico contribuindo para uma polarização capaz de induzir cargas elétricas na superfície do material. Quando o material sofria uma excitação mecânica, era gerando uma corrente elétrica [40, 41].

Foi observado que outros materiais cristalinos apresentam propriedades piezoelétricas, por exemplo, a turmalina e o titanato acumulam cargas elétricas em certas áreas da estrutura cristalina, quando sofrem uma deformação física, por ação de uma pressão. São elementos pequenos e de construção robusta. Seu sinal de resposta é linear com a variação de pressão, são capazes de fornecer sinais de altíssimas frequências de milhões de ciclos por segundo.

A primeira aplicação utilizando os princípios da piezoelectricidade foi feita por Paul Langevin no desenvolvimento de sonares durante a primeira guerra mundial. Langevin utilizou cristais de quartzo acoplados a massas metálicas (inventado o transdutor tipo Langevin) para gerar ultra-som na faixa de algumas dezenas de kHz's [42].

### 2.3.2 Cerâmicas

Após a primeira guerra mundial, devido à dificuldade de se excitar transdutores construídos com cristais de quartzo por estes demandarem geradores de alta tensão, iniciou-se o desenvolvimento de materiais piezoelétricos sintéticos. Estes esforços levaram à descoberta e aperfeiçoamento nas décadas de 40 e 50, das cerâmicas piezoelétricas de Titanato de Bário pela então URSS e Japão, e das cerâmicas piezoelétricas de Titanato Zirconato de Chumbo (PZT's) pelos EUA [43].

A criação das cerâmicas piezoelétricas foi um feito para a época e revolucionou as aplicações até então desenvolvidas com cristais de quartzo. Além de apresentarem melhores propriedades que os cristais após polarizadas, também oferecem geometrias e dimensões flexíveis por serem fabricadas através da sinterização de pós cerâmicos conformados via prensagem ou extrusão. Atualmente as cerâmicas piezoelétricas tipo PZT, em suas diversas variações, são as cerâmicas predominantes no mercado. Também podemos encontrar outros materiais, como por exemplo, o PT e o PMN, utilizados em dispositivos que exigem propriedades especiais e muito específicas, como transdutores para alta temperatura [39].

As cerâmicas piezoelétricas são corpos maciços semelhantes às utilizadas em isoladores elétricos; são constituídas de inúmeros cristais ferroelétricos microscópicos, sendo inclusive denominadas como policristalinas. Quando a temperatura do material está abaixo da temperatura crítica, conhecida como temperatura de Curie, a estrutura da cerâmica apresenta uma simetria diferente em que o centro de simetria das cargas elétricas positivas não coincide com o centro de simetria das cargas negativas, dando origem a um dipolo elétrico. A existência deste dipolo faz com que a estrutura cristalina se deforme na presença de um campo elétrico e gere um deslocamento elétrico quando submetida a uma deformação mecânica, o que caracteriza o efeito piezoelétrico inverso e direto respectivamente. A deformação mecânica ou a variação do dipolo elétrico da estrutura cristalina da cerâmica não implica necessariamente em efeitos macroscópicos, visto que os dipolos se arranjam em domínios, que por sua vez se distribuem aleatoriamente no material policristalino. Para que ocorram manifestações macroscópicas é necessária uma orientação preferencial destes domínios, conhecida como polarização. Inclusive esta polarização se esvaece com o tempo e uso, inutilizando o material para a transformação de energia elétrica em mecânica [44, 45].

Nos sistemas de solda e limpeza por ultra-som, por exemplo, é explorado o efeito piezoelétrico inverso. Com a aplicação de um campo elétrico alternado em uma cerâmica piezoelétrica devidamente polarizada, ocorre a transdução de uma parte considerável da energia da excitação elétrica em energia mecânica, através da deformação da cerâmica e conseqüente geração de ultra-som [45].

### 2.3.3 Polímeros

O descobrimento da piezoelectricidade em polímeros se deve a Kawai [46], que observou que o polyvinylidene fluoride (PVDF o PVF2) tracionado e polarizado em altos campos elétricos (  $300 \text{ kVcm}^{-1}$  ) apresenta coeficientes piezoelétricos superiores aos do quartzo. Ele observou que polímeros são materiais menos densos, mais flexíveis e mais fáceis de serem produzidos do que as cerâmicas [47].

As propriedades dos polímeros são tão diferentes em comparação com os materiais inorgânicos que são qualificados de forma exclusiva para preencher áreas de nicho onde materiais cristalinos e cerâmicas são incapazes de atuarem tão efetivamente. A constante de deformação piezoelétrica ( $d_{31}$ ) para o polímero é menor do que a da cerâmica. No entanto, os polímeros piezoelétricos têm constantes de estresse piezoelétrico muito maiores ( $g_{31}$ ), indicando que são sensores muito melhores que a cerâmica. Os sensores e atuadores de polímero piezoelétrico oferecem a vantagem de flexibilidade de manuseio porque são leves, resistentes, fáceis de fabricar em grandes áreas e podem ser cortados e construídos em formas complexas [39].

Os polímeros também apresentam alta resistência a impacto. Outras características notáveis dos polímeros são baixa constante dielétrica, baixa rigidez elástica e baixa densidade, o que resulta em sensibilidade de alta tensão (excelente característica do sensor) e baixa impedância acústica e mecânica (crucial para aplicações médicas e subaquáticas) [48]. Os polímeros também possuem tipicamente uma alta degradação dielétrica e uma intensidade de campo de operação elevada, o que significa que eles podem suportar campos de condução muito maiores do que a cerâmica. Os polímeros oferecem a habilidade de modelar eletrodos na superfície de filme, e as regiões selecionadas apenas para pólos. Com base nessas características, os polímeros piezoelétricos possuem sua própria área estabelecida para aplicações técnicas e configurações de dispositivos úteis [39].

Embora a ideia de polímeros piezoelétricos tenha sido introduzida há cerca de 40 anos, os polímeros piezoelétricos só ganharam atenção no início de 2000 da pesquisa pela sociedade devido a possíveis aplicações biomédicas [49, 50]. Tradicionalmente, as cerâmicas piezoelétricas eram usadas em diversas aplicações, como a medicina, aeroespacial, eletrônicos e indústria automotiva. No entanto, o polímero piezoelétrico PVDF é leve, flexível, tem baixa impedância acústica e alta constante piezoelétrica, tornando-se um bom candidato para sensores acústicos ou biomédicos. [51].

#### **2.3.4 Compósitos**

Compósitos piezoelétricos tornaram-se o material de escolha para fabricação de muitos transdutores de ultra-som de alto desempenho, uma vez que foram inventados por Newnham e Cross no final da década de 1970 [52].

Ao longo dos anos, novas pesquisas com materiais piezoelétricos surgiram com o objetivo de sanar o problema do baixo coeficiente piezoelétrico nos polímeros. À medida que as pesquisas avançaram foram produzidos compósitos formados pela junção de vários materiais poliméricos. Uma dessas pesquisas produziu um compósito formado por PZT e PVDF utilizados no desenvolvimento de aplicações envolvendo transdutores flexíveis [53].

O Compósito 1-3 é consistindo por fibras PZT incorporadas em uma matriz polimérica. Essas estruturas foram feitas por extrusão e mais recentemente por moldagem por injeção e técnicas litográficas de cera. As aplicações típicas para 1-3 compósitos piezo são: Ultrassom de diagnóstico médico, hidrofones e sonares [52, 53].

#### **2.3.5 Filmes poliméricos**

O principal material utilizado na fabricação de filmes poliméricos é o PVDF. O PVDF é particularmente adequado para a fabricação de tais filmes devido à sua estrutura molecular (material polar), a sua pureza, que permite produzir filmes finos e regulares. O

PVDF tem sido amplamente estudado devido à sua resposta piezoelétrica e piroelétrica relativamente grande e à abundância de suas formas polimórficas que foram exploradas no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos [54, 55].

Muitas investigações foram realizadas para caracterizar a estrutura do PVDF [56]. Estes estudos são importantes porque as propriedades elétricas extraordinárias do PVDF são um resultado direto de sua estrutura cristalina.

Em estudos recentes [57], muitos grupos de pesquisa estão desenvolvendo nanofibras de material polimérico. As nanofibras Electrospun são úteis para aplicações biomédicas portáteis devido à sua natureza flexível e esticável de material. Com isso, estudos vêm sendo realizados a fim de desenvolver sensores táteis para sistemas micro eletromecânicos baseados em silício (MEMS) [58, 59]. Esses sensores mostram resposta confiável, boa sensibilidade, alta resolução espacial devido à precisão dos processos de semicondutores e baixa diafonia devido à estrutura celular isolada habilitada pelos processos MEMS. No entanto, eles não são flexíveis e seu tamanho é limitado.

Outra importante pesquisa que vem sendo realizada para resolver o problema do MEMS é a utilização de filmes de PVDF na criação de uma pele artificial eletrônica [60]. A pele é composta por transistores orgânicos impressos em finas camadas de filmes poliméricos, formando grandes áreas flexíveis sensíveis à pressão [60, 57].

## 2.4 Aplicações de Piezoletretos

O mundo que nos rodeia é analógico e a conversão de fenômenos físicos em sinais eletrônicos requer uma multiplicidade de tecnologia de sensores. A utilização de sensores na eletrônica surgiu com o objetivo de capturar os sinais advindos do mundo. A criação do primeiro sensor pode ser atribuída à descoberta do efeito fotovoltaico do físico francês A. E. Becquerel em 1839, juntamente com a exploração dos efeitos piroelétricos e piezoelétricos ao longo dos séculos XVIII e XIX [61]. À medida que a eletrônica amadureceu no início do século 20, esses efeitos foram criados em sensores acoplados a sistemas analógicos para medir e monitorar fenômenos físico-químicos [62].

Os piezoletretos possuem uma vasta gama de aplicações. Dependendo do material piezoelétrico aplicado, pode-se ser construídos sensores e/ou atuadores a fim de medir pressão, aceleração, tensão ou força, convertendo-os num sinal elétrico. Uma aplicação comum é em microfones, quando a força exercida por ondas de som é convertida em sinais elétricos e gravado ou amplificado. Estes componentes devem ser flexíveis e de materiais piezoelétricos leves como o fluoreto de polivinilideno, que pode ser usado em telas sensíveis ao toque em celulares e tablets, e até transdutores ultrassônicos utilizados em sistemas de radar e sonar. Novos estudos científicos vêm sendo desenvolvidos com a utilização de nanotecnologia buscando por formas sustentáveis de se aproveitar e maximizar a ener-

gia que pode ser gerada pelos materiais piezoelétricos. Por exemplo, pequenos sensores podem ser anexados a pequenos animais e até insetos para monitorar sua atividade e comportamento utilizando fontes de energia recarregáveis através do conceito de energy harvesting [63].

Algumas das principais aplicações existentes atualmente apresentadas pelos trabalhos [39, 64, 65, 66, 67] são descritas abaixo:

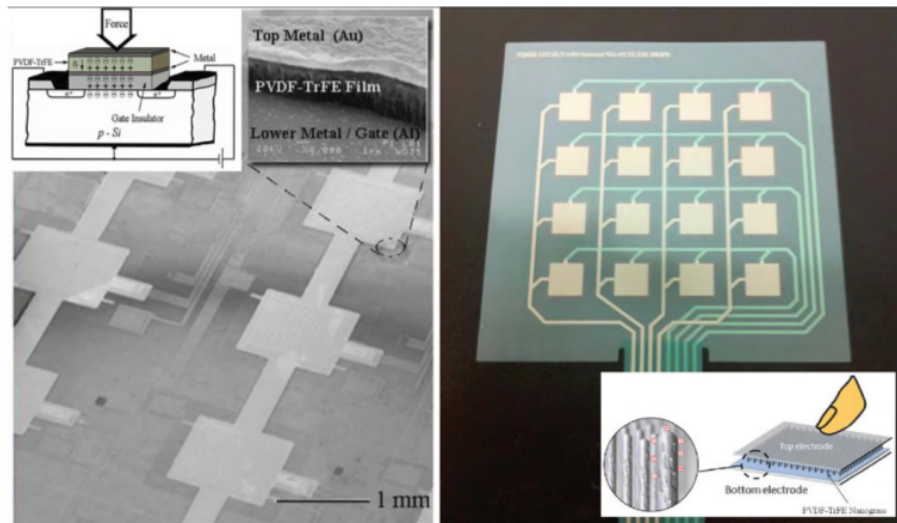
- **Automotiva** - Air bag, sensor de fluxo de ar, alarmes sonoros, atomizador de combustível, entrada de porta sem chave, agulhas do cinto de segurança, sensores de estacionamento.
- **Computador** - Unidades de disco, impressoras a jato de tinta, touchpad, displays.
- **Consumidor** - Isqueiros, localizadores de profundidade, aquecedores de peixes, umidificadores, limpadores de jóias, instrumentos musicais, falantes, telefones.
- **Médicas** - Monitoramento de pacientes, monitores de coração fetal, imagens ultrassônicas, nanogeradores para transdutores médicos.
- **Militar** - Sondas de profundidade, sistemas de orientação, hidrofones, sonar.

A seguir é descrito e ilustrado algumas dessas aplicações de sensores utilizando o conceito da piezoelectricidade.

#### 2.4.1 Sensores Táteis

Um sensor tátil é definido como um dispositivo que pode medir um fenômeno físico através do contato e tocar. Este fenômeno medido pode ser a temperatura, forma, suavidade, pressão ou força. Este tipo de sensor tem potencial para ser usado na robótica e medicina [68]. Os polímeros piezoelétricos são relevantes para tais aplicações na medição de força ou pressão. Apesar da alta sensibilidade dos sensores táteis piezoelétricos, seu uso é limitado a apenas forças dinâmicas e pressões, uma vez que a carga gerada pelo estresse estático do material piezoelétrico se dissipa, dependendo da constante dielétrica e da resistividade do material [69].

A Figura 4 mostra diferentes exemplos de sensores táteis baseados em piezopolímeros flexíveis. A detecção tátil piezoelétrica é uma aplicação única da piezoelectricidade que requer o uso de polímeros sobre os materiais inorgânicos devido à flexibilidade e maciez mecânica necessárias para a aplicação. Mesmo quando um material piezoelétrico inorgânico é usado em tal aplicação, ele está na forma de um composto inorgânico/polímero [70] ou uma película fina depositada sobre um substrato flexível [71].



**Figura 4: Sensores táteis utilizando o conceito da piezoelectricidade [71].**

O sensor tátil é basicamente um capacitor de duas placas de material metálico com o polímero piezoelétrico como material dielétrico, onde a força aplicada induz uma carga através do capacitor que é detectado por um circuito amplificador de tensão ou carga [71]. Essa abordagem não é adequada para uma matriz de sensores de alta densidade que é uma exigência de detecção tátil eficaz. Existe uma outra abordagem de design que pode permitir o conjunto de sensores de alta densidade, que é a fabricação do filme de polímero piezoelétrico em cima da base de um transistor. O sinal piezoelétrico altera a tensão da base modulando a corrente de drenagem [68, 69].

O sensor à esquerda da figura 4 é composto por um transistor de efeito de campo de óxido semicondutor piezoelétrico (POSFET). A alta sensibilidade e a menor resolução espacial tornam o sensor tátil POSFET a melhor escolha para aplicações na robótica [72]. No entanto, uma grande limitação do dispositivo apresentado é que ele ainda é fabricado em um substrato rígido de silício. Já o sensor localizado a direita da figura 4 mostra uma matriz de sensores táteis com base no polímero PVDF. O sensor PVDF apresenta uma sensibilidade de 0,56 V quando atingido com uma força de 98 mN, uma resposta 2,8 vezes maior do que os filmes finos planos planos [73]. Outros pesquisadores implantaram uma matriz de detecção tátil usando apenas materiais poliméricos por jato de tinta ou serigrafia [74]. Estes exemplos mostram o significado de piezopolímeros flexíveis para aplicações em sensores de detecção tátil.

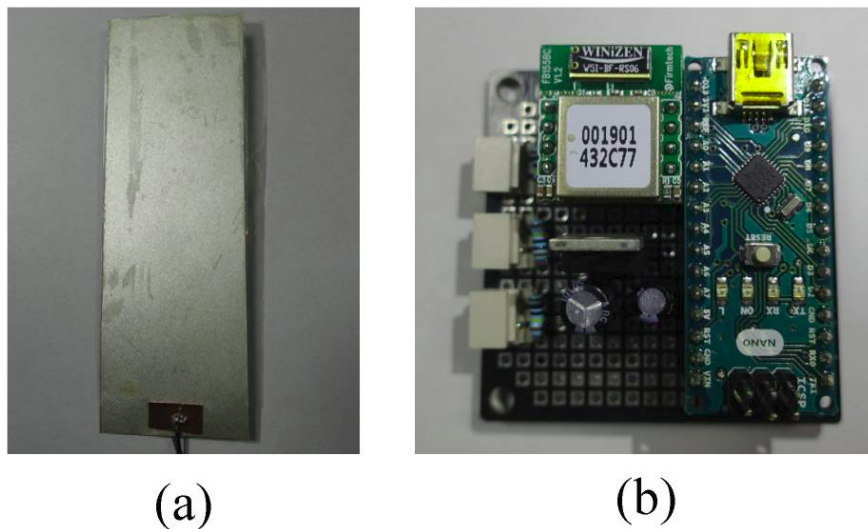
#### **2.4.2 Sensores Flexíveis para monitorar movimentos**

O trabalho [75] realizou um estudo para a criação de um sensor capaz de monitorar a postura de pacientes em hospitais com base em sensores flexíveis. A maneira mais fácil de monitorar as pessoas é usar câmeras de visão. Pode ser usado para detecção de queda,



monitoramento do sono, detecção de respiração, detecção de depressão, medindo sinais vitais e detecção de postura. No entanto, eles podem ter pontos cegos por causa da posição da câmera. Além disso, os sistemas de monitoramento baseados na visão têm um problema de privacidade.

Foi utilizado sensores piezoelétricos flexíveis constituídos por fluoreto de polivinilideno (PVDF), que é um dos materiais piezoelétricos mais flexíveis [75]. Os sensores piezoelétricos foram instalados nas partes próximas do joelho e quadril na roupa do paciente. Quando o joelho e o quadril são dobrados, os sensores geram sinais de tensão que são medidos pelo conversor analógico-digital em um microcontrolador. Os sinais medidos são enviados sem fio para um computador com um programa de monitoramento de postura. Foi usado um algoritmo baseado em inteligência artificial e nas saídas processadas do sensor, detectou-se movimentos humanos ocorridos no leito hospitalar. A Figura 5 mostra o sensor flexível em PVDF e o módulo de detecção fabricados. A imagem (a) representa o sensor flexível que foi preso a roupa do paciente, já a imagem (b) diz respeito ao microcontrolador utilizado para captar os sinais e enviar para o computador.



**Figura 5:** Sensor piezoelétrico utilizado para detecção de movimentos de pacientes no leito hospitalar. A imagem (a) representa o sensor flexível e a imagem (b) o microcontrolador [75].

### 2.4.3 Transdutores Acústicos

Os transdutores acústicos são transdutores eletromecânicos baseados em vibrações que operam na faixa do espectro acústico, incluindo faixas de frequência de áudio e ultrassom [76]. Os transdutores acústicos baseados em piezopolímeros incluem microfones, alto-falantes e transdutores ultra-sônicos. A sensibilidade do microfone MEMS relatada é definida como a variação de tensão por pressão de som aplicada no Parylene-C [77].

Esta é uma aplicação ideal devido ao alto volume de microfones utilizados em dispositivos móveis, câmeras digitais, celulares e tablets. Em todos esses dispositivos, os sistemas de chip acústico em miniatura, como os microfones, são integrados monoliticamente com circuitos microeletrônicos, o que é ideal para um microfone fabricado com MEMS.

Outro exemplo de transdutor acústico são os sensores de emissão acústica (AES) são sensores eletromecânicos que detectam passivamente o sinal acústico devido a uma mudança mecânica ou forma no sistema em que é utilizado. A principal diferença entre AES e um transdutor ultrassônico é que ele detecta o sinal acústico passivamente enquanto um ultrassom, o transdutor transmite um sinal e recebe o sinal refletido para detectar qualquer alteração. Os AES geralmente são implementados em aplicações onde é necessário monitoramento contínuo, como falha de material ou falha no dispositivo. Por outro lado, os transdutores ultrassônicos são utilizados em outras aplicações, como imagens médicas e máquinas automatizadas [6]. A figura 6 ilustrado um transdutor acústico.

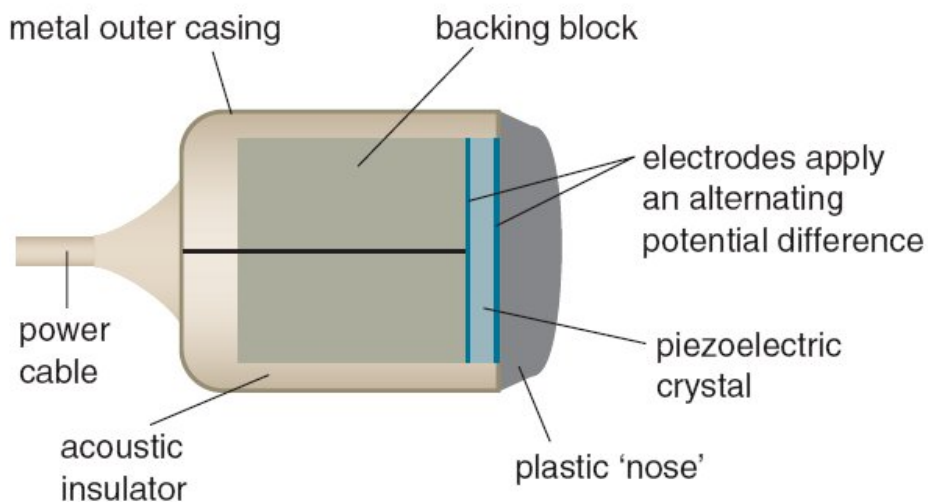


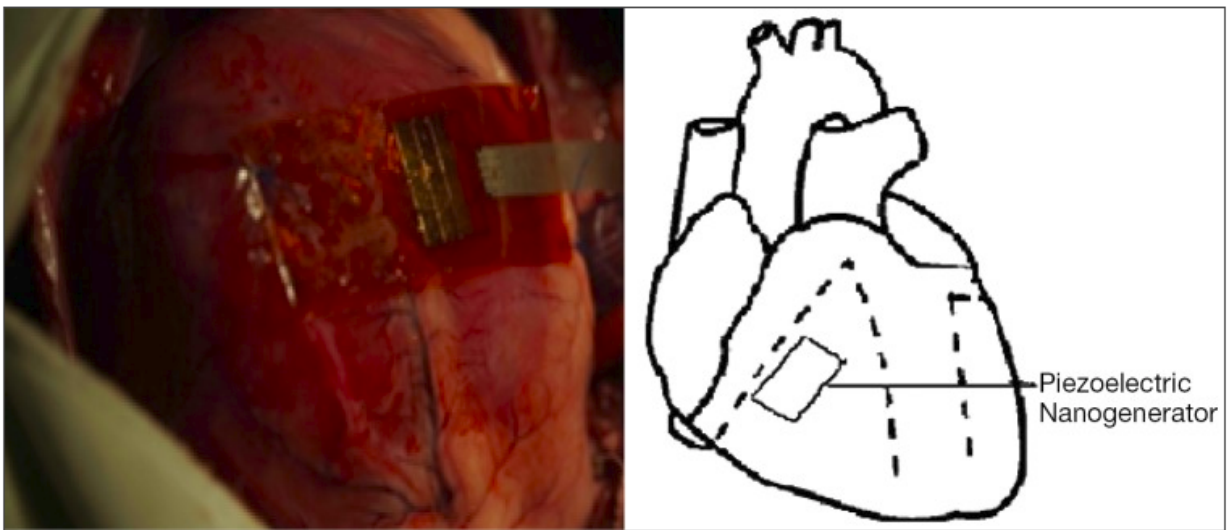
Figura 6: Transdutor acústico [6].

#### 2.4.4 Nanogeradores

O pesquisador Zhong-Lin Wang desenvolveu uma abordagem para converter energia cinética em energia elétrica com o uso de nanofios de óxido de zinco alinhados (ZnO) [78]. O experimento consistiu na combinação da característica semicondutora e piezoelétrica do ZnO, bem como a barreira de Schottky formada entre os contatos de metal e ZnO [79]. O nanogenerador piezoelétrico pode converter a energia cinética da contração muscular e do movimento das juntas para a produção de energia elétrica. Ou seja, tem potencial para colher energia mecânica do meio ambiente para dispositivos médicos eletrônicos auto-recarregáveis.

Um estudo realizado por [80] utilizou nanogeradores piezoelétricos retangulares

(9cmx10cm) fornecidos pelo Laboratório de Engenharia Mecânica e Materiais da Universidade Tsinghua. Foi realizado cinco implantes em corações de porcos chineses para realizar os testes conforme a figura 7. O experimento tentou explorar se um nanogenerador piezoelétrico pode ser uma fonte de energia estável e confiável para dispositivos médicos eletrônicos implantáveis. A tensão de saída foi estável em três posições na superfície do coração. A maior tensão apareceu na superfície do ventrículo direito, perto do sulco atrioventricular, paralelo à direção do eixo longo do coração, que pode ser a nova fonte de energia potencial para os pacemakers. O nanogenerador piezoelétrico pode ser usado como monitor de função cardíaca no futuro, pois sua saída de tensão está positivamente correlacionada com a força contrátil do miocárdio.



**Figura 7: Nanogenerador piezoelétrico fabricado utilizando o conceito de energy harvesting [80].**

No entanto, mais recentemente, outros materiais bem conhecidos foram investigados para nanogeneradores, incluindo titanato de zirconato de chumbo (PZT) e titanato de bário, com potencial para gerar mais energia devido aos seus coeficientes piezoelétricos mais altos [63].

## 2.5 Métodos de fabricação de piezoeletretos

Os processos para fabricação de piezoeletretos consistem em técnicas físico-químicas para extrair o máximo coeficiente piezoelétrico do material usado na fabricação. Basicamente, os métodos partem do princípio de que qualquer material cristalino apresenta fortes tendências para fabricação de piezoeletretos devido suas propriedades físicas. Entretanto, muitos materiais apresentam baixo coeficiente piezoelétrico. Para isso, surgiram diversos processos de fabricação que ao longo dos anos vêm se aprimorando a fim de obter piezoeletretos com um bom coeficiente piezoelétrico.

O desenvolvimento de polímeros com maiores coeficiente piezoelétricos tornou-se um dos principais objetivos de estudo nas pesquisas sobre piezoelectricidade. Para isso, foram criadas diversas técnicas de fabricação ao longo dos anos, utilizadas em aplicações de sensores e atuadores [3]. A Figura 8 mostra um resumo simplificado sobre as principais técnicas de fabricação de piezoeletretos atualmente.

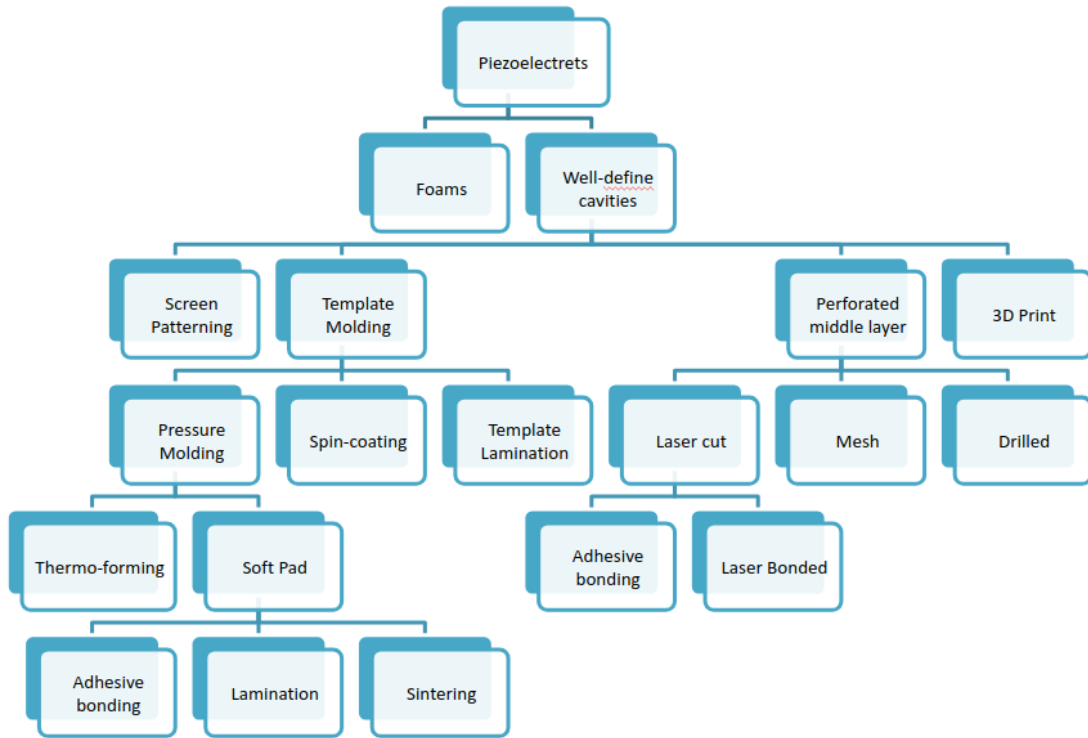


Figura 8: Principais metodologias usadas na fabricação de piezoeletretos [25].

As principais técnicas usadas atualmente para fabricação de piezoeletretos são:

- **Processo de extrusão** - Filmes celulares são produzidos através de injeção de gases, por exemplo nitrogênio e dióxido de carbono, ao material derretido para que forme bolhas em seu interior. Logo após, o polímero é extrudado e estirado para que as cavidades elípticas sejam produzidas formando filmes porosos [81].
- **Técnica de laminação por 3 camadas** - As cavidades de ar foram feitas usando um laser. Com isso, é possível produzir furos pequenos nos filmes do material polimérico. Após ser feita a perfuração do filme, o mesmo é inserido entre outros dois filmes. Em seguida é feita a laminação para a fusão dos 3 filmes. Os piezoeletretos laminados tem como vantagem as cavidades bem definidas e padronizadas [82].
- **Termomodelagem** - Utiliza uma grade metálica aquecida para gerar as cavidades de ar. Sendo que isso ocorre ao mesmo tempo em que a fusão dos filmes é feita. No entanto, as cavidades de ar não ficam uniformes, mas altos coeficientes piezoelétricos

são obtidos. Além disso, esse método pode ser utilizado aplicando-se várias camadas de material polimérico [7, 83].

- **Modelagem e fusão de filmes com concavidades a base de ar** - Constrói-se estruturas piezoelétricas moldando termicamente uma camada de filme com pequenos domos. Essa camada é colada a outro filme formando pequenas bolhas de ar, ao carregá-las, transformam-se em macro dipolos elétricos, semelhante ao encontrado no métodos com espumas [26].
- **Modelagem e fusão de filmes com concavidades a base de água** - Utiliza o mesmo conceito da modelagem com concavidades a base de ar, mas ao invés de ar é usado a água. Com isso, é formado um colchão de água. Em seguida é usada matrizes de alumínio para fazer pressão sobre o colchão e aquecido para eliminar a água por ebulição. Ao final, tem-se as canaletas formas. As amostras fabricadas por esse método apresentou um ótimo coeficiente piezoelétrico [25, 84].

## 2.6 Processo de produção de piezoletretos impressos

A impressão 3D atraiu muita atenção do público e da mídia nos últimos anos e, com isso, novas técnicas de impressão 3D surgirão nesse espaço de tempo. A impressão em 3D é o processo de unir materiais para fazer objetos a partir de moldes de um modelo 3D, geralmente o processo é feito camada por camada [85], que foi descrito pela primeira vez em 1986 por Charles Hull [86]. Essa tecnologia cria objetos, adicionando materiais para reduzir o desperdício, alcançando uma satisfatória precisão geométrica [87]. Começa com um modelo de computador desenhado em 3D que pode ser criado por modelos de imagem adquiridos ou estruturas construídas em software de design em computador (CAD). Um arquivo STL (Surface Tessellation Language) é comumente criado nesse processo. O modelo gerado em STL é compilado e enviado para a máquina de impressão em 3D.

Essas técnicas envolvem a fabricação de componentes 3D usando jato de material, fusão de pó, extrusão de material, laminação de folhas, deposição de energia direcionada, fotopolimerização e jato de material aglutinante. Esses métodos criam objetos imprimindo-o em camadas e oferecem várias opções em relação ao custo, detalhes e materiais. Os materiais mais populares são polímeros, metais, compósitos e cerâmicas. A impressão em 3D permite a criação de formas geométricas complexas e a fusão de vários materiais em qualquer configuração, fornecendo assim uma nova abordagem para a fabricação de dispositivos multifuncionais de uso final que possam ser utilizados na confecção de sensores ópticos, químicos, eletrônicos, eletromagnéticos, fluidicos, térmicos e acústicos.

Há um crescente interesse no uso da tecnologia de impressão 3D para a fabricação de sensores. O processo de impressão 3D pode ser iniciado e interrompido para incorporar

processos de fabricação complementares ou embutir subcomponentes de materiais fabricados com métodos tradicionais. Assim, o processo de fabricação de sensores impressos em 3D tanto pode incorporar um material previamente fabricado a outro impresso em 3D, bem como realizar todo o processo de fabricação do sensor utilizando apenas a impressão 3D [87]. Nos últimos anos, uma quantidade considerável de pesquisas sobre sensores impressos em 3D se concentraram nas áreas de eletrônica, força, movimento, áudio, óptica, etc. Os módulos eletrônicos e de detecção de força são particularmente adequados para impressão em 3D e outras categorias de sensores tendem a ser fabricadas pela integração de componentes comerciais em estruturas impressas em 3D.

O processo de fabricação de sensores usando impressão 3D devem incluir os seguintes componentes: filme de material, contatos metálicos e técnicas para modelagem e impressão [88]. Os primeiros dispositivos eletrônicos impressos em 3D foi inicialmente proposto no início da década de 1990. Em 1994, Francis Garnier fabricou um transistor de efeito de campo totalmente polimérico usando técnicas de impressão 3D [89]. Bao e Feng usaram uma tecnologia de serigrafia para produzir um transistor pela primeira vez [90]. Jacobson e colegas imprimiram um transistor orgânico em 1999 [91]. Os circuitos impressos a jato de tinta foram demonstrados por Siringhaus e colegas em 2000 [92]. A fabricação desses dispositivos eletrônicos básicos que usam tecnologia de impressão em 3D oferece novas abordagens para a fabricação de sensores. Os avanços na impressão 3D está levando à fabricação de sensores que são geometricamente complexos, funcionalmente complexos e facilmente montáveis.

Com esse crescente avanço da tecnologia de impressão 3D, seu uso vem sendo difundido em diversas áreas, proporcionando a redução do custo de uma impressora 3D e tornando a tecnologia mais barata. Com isso, a seguir, será apresentado de forma breve as principais técnicas de impressão em 3D, discutindo os avanços e limitações nos diferentes processos de fabricação.

A Figura 9 ilustra o funcionamento de cada uma das metodologias de impressão 3D. O funcionamento e características de cada tipo de modelagem são:

- **Modelagem por Difusão e Deposição (FDM)** - A Modelagem por Fusão e Deposição foi introduzido pela primeira vez por Crump [93]. Essa técnica é a mais simples comparando com as demais técnicas de impressão. Essa tecnologia utiliza como matéria prima um filamento plástico composto por um polímero termoplástico. Materiais termoplásticos como poliamida (PA), ácido polilático (PLA), acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), policarbonato (PC), etc., geralmente são empregados e fornecidos como um filamento para impressoras FDM 3D. Ela realiza a extrusão do material por meio de um bico extrusor aquecido e deposita-o sobre uma base em regiões determinadas em camadas conforme ilustra a Figura 9(a). O bico de

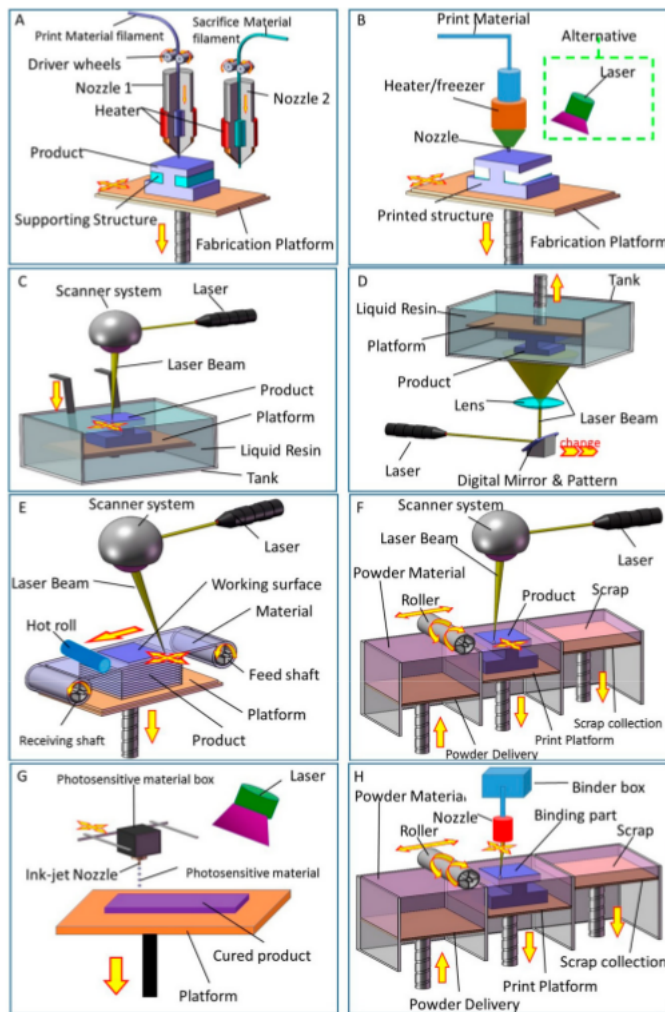


Figura 9: As tecnologias de impressão 3D. (A) Modelagem por Fusão e Deposição (FDM); (B) Impressão Direta com Tinta (DIW); (C) Estereolitografia (SLA); (D) Processamento por luz digital (DLP); (E) Laminação (LOM); (F) Sintetização Seletiva a Laser(SLS); (G) Jato de Fotopolímero (Polyjet); (H) Binder Jetting (3DP).

extrusão faz movimento nos eixos de X e Z formada camada por camada. Terminada a camada, a base desce no eixo Y em alguns milímetros e o processo de fusão e deposição é realizado novamente para formar uma nova camada, uma sobre a outra, até que se construa a forma desejada. O FDM tem sido amplamente utilizado por seu baixo custo de material e natureza de código aberto, mas é limitado pela baixa resolução de impressão e velocidade de impressão lenta.

- **Sintetização Seletiva a Laser (SLS)** - Diferente da técnica por difusão e deposição, a tecnologia de Sintetização Seletiva a Laser [94] faz uso de materiais em pó, principalmente plásticos, metais, cerâmicas e ceras. Uma camada de pó é colocada na mesa de trabalho. Um laser de alta resistência é usado para escanear o perfil para derreter e revestir uma camada de pó sobre uma plataforma de fabricação, Figura

9(f). Após a sinterização de uma camada, a plataforma de fabricação é abaixada e o pó é revestido sobre a camada anterior antes de sinterizar a próxima camada. Ao repetir este processo, as camadas da estrutura 3D são construídas na plataforma de fabricação. As tecnologias SLS pode imprimir objetos com força e densidade suficientemente altas para atender aos padrões aeroespaciais ou militares.

- **Estereolitografia (SLA)** - Essa técnica [95] faz uso como matéria prima um tipo de resina que ao ser polimerizada sob a luz ultravioleta entram em estado sólido. Ao invés de uma base, a tecnologia de estereolitografia usa um tanque onde a resina é depositada e a plataforma de construção fica mergulhada nesse material. Um laser de luz ultravioleta de alta potência é lançado sobre a resina, fazendo com que a temperatura do material eleve e solidifique nas regiões definidas pelo modelo. A varredura a laser da seção transversal em camadas sob o controle de um computador deixa a camada curada. A camada curada é coberta com uma camada de resina líquida após a plataforma reduzir a altura de uma camada [96]. Em seguida, uma nova camada está pronta para ser digitalizada e a nova camada curada está firmemente colada na camada anterior. As etapas acima são repetidas até que todas as partes do modelo digital sejam completadas e um modelo 3D seja obtido [97]. A Figura 9(c) mostra o princípio fundamental do SLA. Um tanque é preenchido com uma resina fotossensível líquida, que muda de líquido para sólido quando exposto a um certo comprimento de onda da luz ultravioleta. SLA cura a resina fotossensível por meio de um laser em movimento diretamente, enquanto a DLP usa uma lâmpada laser ou UV como fonte de luz. A luz brilha através de padrões especiais em um dispositivo de espelho digital, então as partes expostas são curadas e uma camada está terminada. A plataforma aumenta a altura de uma camada e o próximo período de exposição começa. Um modelo sólido 3D é obtido quando todas as camadas foram expostas à luz [98]. A Figura 9(d) mostra o princípio fundamental da DLP. O espelho digital usado como uma máscara dinâmica é a principal diferença entre SLA e DLP. SLA e DLP podem produzir estruturas altamente precisas com características internas complexas, mas têm a desvantagem de se limitar ao uso de um único material.
- **Impressão direta com tinta (DIW)** - Os diferentes impressoras de tinta usam bocais que extrudam diretamente materiais para uma plataforma de fabricação conforme pode ser visto na Figura 9(b). Esta tecnologia permite a deposição controlada de materiais em um estado líquido altamente viscoso, o que lhes permite reter sua forma após a deposição. A tecnologia direta de escrita de tinta é extremamente versátil porque uma grande variedade de materiais podem ser depositados, que vão desde cerâmica, plásticos, hidrogéis e até células vivas [99, 100]. O tamanho do bocal, a viscosidade e a densidade do material, a velocidade de varredura, a veloci-



dade de ejeção e outros parâmetros podem ser ajustados para obter um objeto de deposição ideal. Um processo de pós-fabricação pode ser necessário endurecer o objeto criado e melhorar suas propriedades mecânicas através de cortes de sinterização, aquecimento, cura UV e secagem.

- **Laminação - LOW** - A fabricação de objetos laminados (LOM) [101] usa lasers ou facas para cortar materiais em folha. Quando uma camada é cortada, uma outra folha é adicionada. A nova camada pode ser firmemente aderida às peças concluídas por um rolo que compacta e aquece / cola as folhas juntas. Os passos acima são repetidos até o processo ser concluído. Finalmente, um modelo sólido 3D é concluído depois de remover as seções inúteis [102]. A Figura 9(e) mostra a base fundamental da LOM.
- **Jato de Fotopolímero (Ployjet)** - O jato de fotopolímero foi originalmente introduzido por Gothait [103]. Para Ployjet, uma resina fotossensível é usada como material de impressão. Esta resina fotossensível é ejetada de um bico de jato de tinta e depositada em uma plataforma móvel, depois curada por luz UV e solidificada (Figura 9(g)). Esta abordagem permite a fabricação camada a camada. Um produto 3D pode ser obtido após curar todas as camadas de todo o modelo. Este método pode imprimir produtos com vários materiais e cores simultaneamente. Ployjet é adequado para imprimir objetos pequenos e delicados devido à sua alta resolução. A força das peças produzidas por este processo é, no entanto, fraca.
- **Binder Jetting (3DP)** - Nesta técnica, os adesivos especiais são ejetados de um bico de jato de tinta e depositados em camadas finas de pó. Este processo liga a camada de materiais em pó e produz uma estrutura sólida. Quando repetido, uma estrutura 3D pode ser construída camada por camada na plataforma de impressão (Figura 9 (h)). Esta abordagem não precisa de estruturas de suporte, pois os pós podem se sustentar. As impressoras 3DP podem trabalhar com uma variedade de materiais em pó, como cerâmica, gesso e açúcar. Esta tecnologia pode imprimir vários materiais, mas a força e a rugosidade superficial dos objetos não são boas.

### 3 METODOLOGIA

Neste trabalho, é proposto um estudo sobre as características e propriedades dos materiais piezoelétricos para fabricação de sensores piezoelétricos a partir da impressão 3D. Para isso, se fez necessário conhecer a piezoeletricidade, processo de impressão 3D e as principais técnicas usadas.

Sensores piezoelétricos podem ser facilmente fabricados, no entanto, o resultado do teste pode ser influenciado pela temperatura ambiente. Portanto, a plataforma para produzi-los e testa-los precisam ser cuidadosamente projetada para superar esse problema. Além disso, a seletividade desses sensores é ruim, já que a seletividade só pode ser aumentada pela modificação da camada sensível a gás, incluindo MOFs, cerâmicas ou polímeros. Devidos esses fatores o custo para produção de sensores piezoelétricos em escala comercial é relativamente alto.

Com o avançar da tecnologia de impressão 3D e, ao mesmo tempo, a redução dos custos da tecnologia, a hipótese de fabricação de sensores através da impressão 3D vem ganhando espaço entre os vários métodos já existentes para fabricação de sensores. Com isso, a escolha desse método é motivada devido ao baixo custo para fabricação se comparado aos métodos já difundidos no mercado e nas pesquisas científicas.

Atualmente, já existem diversos métodos de fabricação de sensores piezoelétricos que utilizam o conceito de ferroeletretos ou piezoeletretos. A maioria dessas técnicas utilizam como métricas para fabricação a estabilidade térmica e o controle e organização estrutural. À medida que isso é feito ocorre uma perda da precisão sobre os parâmetros geométricos das concavidades dificultando a produção de várias camadas para um mesmo eletreto, o qual é facilmente corrigido utilizando essa nova metodologia de impressão 3D.

Através dos métodos de fabricação de sensores estudados, percebe-se que as maiores dificuldades na fabricação dos piezoeletretos é na formação das concavidades no filme polimérico. Uma forma de solucionar esse problema é utilizando uma nova metodologia de impressão 3D. Através da impressão 3D é possível modelar e fabricar as concavidades de forma simples. Com isso, tem-se um maior controle sobre a estrutura geométrica das concavidades possibilitando modificá-las para diferentes formas geométricas, tais como: circulares, quadradas, colmeia, entre outros. Essas alterações tem efeito direto no coeficiente piezoelétrico devido a possibilidade de se ter um controle sobre as cavidades onde os eletros ficam aprisionados.

Nesse trabalho, será usado a impressora 3D CubePRO fabricada pela empresa 3D Systems. Esse modelo foi escolhido devido seu custo baixo visto que utiliza a técnica de modelagem por difusão e deposição. Essa impressora consegue produzir objetos com elevada resistência mecânica utilizando ABS, PLA e Nylon como matérias prima. A

tecnologia FDM permite realizar diferentes configurações para produção dos objetos. Ela permite definir a altura da camada entre 70 um e 200 um. Isso será de suma importância durante o processo de criação das concavidades dos piezoeletretos. Dentre esses materiais disponíveis para impressão, será usado ABS e PLA por possuir excelentes propriedades elétricas, em especial a capacidade de armazenar cargas elétricas.

## 4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

As recentes aplicações com materiais piezoelétricos mostram que a área está em crescente ascensão. Por outro lado, são necessários novos métodos de fabricação de piezoeletretos capazes de abstrair o máximo coeficiente piezoelétrico dos materiais. Desta forma, os resultados descritos a seguir foram obtidos através do uso de uma nova metodologia de fabricação de filmes poliméricos em uma impressora 3D.

Com o estudo das tecnologias de impressão 3D e o conhecimento sobre os tipos de materiais piezoelétricos, foram realizados vários testes com a tecnologia de impressão 3D. A impressora 3D utilizada neste trabalho foi da fabricante 3D Systems, modelo CubePro. Durante o processo de impressão 3D foi usado a Modelagem do Fusão e Deposição (FDM).

O princípio de funcionamento envolve a fusão e extrusão de um filamento termoplástico de polímero através de uma ponta de extrusão. O material foi derretido ao passar pela ponta de extrusão e depositado na base fixa da impressora. O objeto confeccionado esfria-se e solidifica-se ao entrar em contato com essa base. Esse processo é repetido inúmeras vezes para construir camada por camada da estrutura 3D. A Figura 10 mostra o momento exato em que estava sendo impresso um filme polimérico na impressora 3D.

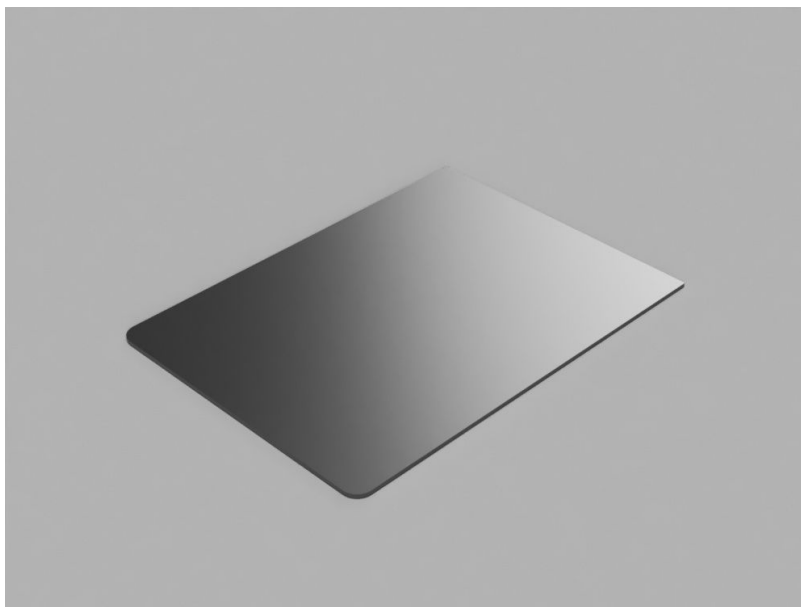


**Figura 10: Impressora 3D CubPro imprimindo uma amostra de filme PLA.**

Os experimentos foram feitos com dois tipos de materiais: ABS e PLA. Inicialmente, foi utilizado o ABS como material para confeccionar os filmes. O material é simples de se trabalhar e apresenta uma ótima resistência a temperaturas de até 105 °C. Posteriormente, foi usado o material PLA para fazer os demais testes na confecção de filmes para construir o sensor piezoelétrico com propriedades mais flexíveis devido este material apresentar um excelente módulo de elasticidade.

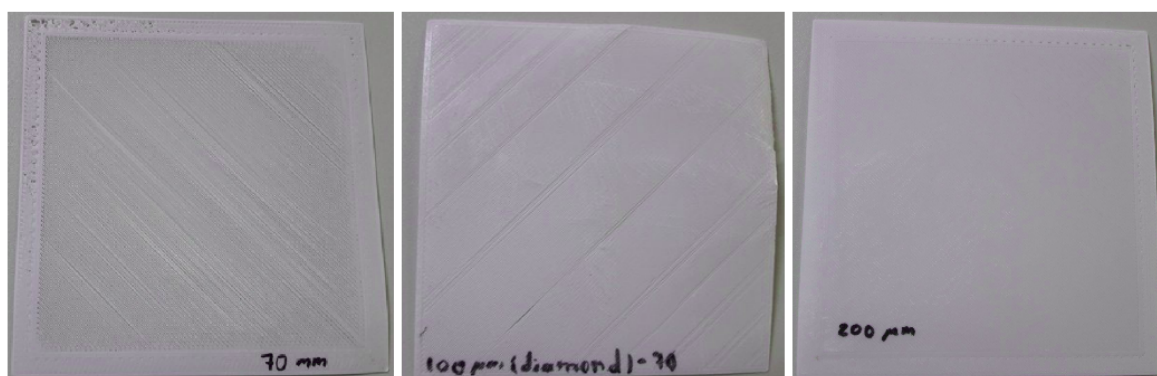
A ferramenta usada para modelar os filmes em 3D foi o Autodesk Fusion 360. Com

ela foi modelado os filmes em 3D conforme pode ser observado na Figura 11. É possível controlar a altura da camada, o percentual de preenchimento do filme, a velocidade de impressão e a temperatura do bico de extrusão na etapa inicial do processo de impressão.



**Figura 11: Filme 3D modelado no Software AutoDesk Fusion 360.**

Foram feitas três tipos de amostras para cada material. Cada amostra possui propriedades físicas diferentes: a amostra 1 possui 70  $\mu\text{m}$  de altura, a amostra 2 possui 100  $\mu\text{m}$  de altura e a amostra 3 possui 200  $\mu\text{m}$  de altura. A Figura 12 mostra as três amostras após a impressão.



**Figura 12: Amostras dos filmes impressas em ABS.**

Com os três filmes impressas, foi observado que a segunda amostra de 100 mm apresentou as melhores características para ser adotado como material base para produzir o piezoelétrico. Essa escolha foi tomada devido apresentar uma excelente flexibilidade e uma razoável rigidez.

O mesmo processo foi adotado para o material PLA. A Figura 13 mostra duas amostras produzidas uma em estado sólido semelhante a anterior de ABS e a outra com

cavidades definidas. A versatilidade da impressão 3D possibilita produzir filmes com cavidade de diferentes formas e tamanhos. As cavidades apresentam 1 mm m de diâmetro.



**Figura 13: Amostras dos filmes impressas em PLA.**

Foi escolhido uma amostra de cada material, cada uma com 10 cm de largura e 210  $\mu\text{m}$  de altura. Em seguida, foi feito os procedimentos experimentais para medição do coeficiente piezoelétrico. Foi realizado um teste de estabilidade temporal nas duas amostras de filmes 3D. Através desse teste, foi possível verificar a influência do tempo no coeficiente piezoelétricos dos filmes impressos.

O coeficiente piezoelétrico  $d_{33}$  alcança o valor máximo quando a tensão aplicada aplicada ao material atinge o dobro da tensão de ruptura. A partir desta tensão, ocorre a estabilidade das cargas geradas e não há mais mudança do coeficiente piezoelétrico. Assim, foi definido para esse trabalho que a tensão de carregamento dos filmes 3D é de  $+12\text{kV}$ . Esse experimento foi realizado no laboratório de alta tensão da Universidade de Potsdam na Alemanha.

Os filmes impressos em 3D foram eletricamente carregados por meio de descargas corona na configuração de eletrodos ponta-plano e com uma tensão na ponta de  $+12\text{kV}$ . As amostras foram em seguida submetidas ao processo de descarga termo-estimulada, no qual ela é aquecida a uma taxa de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  e o potencial elétrico na superfície monitorado durante o período de aquecimento por meio de um eletrômetro. Durante essa análise, foi constatado que as amostras não apresentavam mais nenhum potencial elétrico na superfície após 3 minutos de exposição térmica, ou seja, ao atingirem a temperatura de  $40^\circ\text{C}$  os filmes estavam inteiramente descarregados.

Os filmes impressos em 3D apresentaram uma drástica queda nas cargas elétricas armazenadas após o carregamento. Esse comportamento foi causado pela perda das cargas elétricas aprisionadas em armadilhas na superfície do filme que foram neutralizadas por

cargas ionizadas do ar. As cargas aprisionadas na superfícis dos filmes impresso em 3D, geram um campo elétrico inverso ao campo elétrico externo e quando a tensão de carregamento foi retirada, o campo elétrico interno gera uma nova descarga contrária, a qual eliminou todas as cargas aprisionadas, reduzindo as cargas elétricas armazenadas à zero.

Os filmes com o material ABS não mantiveram as cargas armazenadas. Isso pode ser causado em consequência das propriedades físicas do material. O ABS é um material amorfo, o que significa que não exibe as características ordenadas dos materiais com estruturas cristalinas. Com isso, foi comprovado que esse material nessas condições é inadequado para aplicações piezoelétricas. Já o filme com PLA manteve as cargas armazenadas por um curto período de tempo. Com mais estudos e um refinamento na metodologia adotada é possível melhorar os resultados e conseguir um melhor coeficiente piezoelétrico.

## 5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Apesar da piezoelectricidade ser um conceito conhecido há mais de um século, ainda há um grande campo a ser explorado, pois pouco foi investido em termos de pesquisa, perante os grandes benefícios que esta tecnologia pode trazer. Assim, investimentos devem ser feitos, visando um conhecimento mais profundo da piezoelectricidade, para possíveis descobertas de novos materiais que contenham esta a peculiaridade da piezoelectricidade; também estudos mais profundo sobre os materiais que já são de conhecimento contendo esta característica tão única. Em consequência, aplicações diversas se tornarão efetivas, com certeza. Devido a essa propriedade ímpar de converter energia mecânica em elétrica e o inverso, os materiais piezoelétricos possuem grande potencial na produção de energia limpa e renovável, como alguns estudos que visam utilizar asfalto piezoelétrico para geração de energia. Este trabalho realizou uma extensa revisão bibliográfica sobre a teoria da piezoelectricidade para fabricação de sensores piezoelétricos.

Inicialmente, foi estudado os principais conceitos da fabricação de eletretos em que foi analisado os materiais piezoelétricos utilizados na confecção de sensores e suas consequentes aplicações. Em seguida, foi realizado um estudo das metodologias usadas na fabricação desses sensores destacando os processos mais usados e os mais recentes. os quais a metodologia de impressão 3D faz parte.

A metodologia de impressão 3D utilizando a técnica de Modelagem por Fusão e Deposição se mostrou uma boa alternativa em relação as atuais metodologias. O custo das impressoras tem se tornado cada vez menor contribuindo de forma direta para redução de custo no processo de produção dos filmes poliméricos para confecção de sensores piezoelétricos.

Os materiais poliméricos testados são fáceis de serem trabalhados. Por outro lado, apenas o PLA apresentou potencial para ser utilizado na fabricação de piezoeletretos. Apesar do material ter se mantido polarizado por apenas 3 minutos, observou-se que a partir de uma nova estrutura de filme utilizando cavidades pode-se manter o material carregado por mais tempo. No entanto, essa hipótese não chegou a ser testada.

Futuramente, novos estudos serão realizados no laboratório para aplicação de novas formas na construção de piezoeletretos a fim de melhorar o coeficiente piezoeletrico e a retenção de cargas elétricas pelo material. Contudo, estudos sobre modificação de polímeros, por meio de tratamentos químicos sugerem que a estabilidade de cargas elétricas pode ser melhorada possibilitando uma nova porta de investigação. Assim, o trabalho mostrou a viabilidade de se produzir filmes com cavidades bem controladas na construção de piezoeletretos. Através do conhecimento adquirido já é possível fazer testes para projetar sensores utilizando os piezoeletretos impressos em 3D.



## REFERÊNCIAS

- [1] ADAMOWSKI, J. C. *Sensores - tecnologias e aplicações*. São Paulo: AlphaMidia Assessoria Fonografica, 2011.
- [2] GERHARD-MULTHAUPT, R. Less can be more - holes in polymer lead to a new paradigm of piezoelectric materials for electret transducers. *IEEE Transactions on Dielectric and Electrical Insulation*, v. 9, p. 850–859, 2002.
- [3] FURUKAWA, T. Piezoelectricity and pyroelectricity in polymers. *IEEE Transactions on Electrical Insulations*, v. 24, p. 375–394, 1989.
- [4] HUI, Y.; GOMEZ-DIAZ, J. S.; ALU, A.; RINALDI, M. Plasmonic piezoelectric nanomechanical resonator for spectrally selective infrared sensing. *Nature Communications*, v. 7, 2016.
- [5] KATZIR, S. The discovery of the piezoelectric effect. *Archive for History of Exact Sciences*, v. 57, p. 61–91, 2003.
- [6] ZHOU, Q.; LAU, S.; WU, D.; KIRK, S. K. Piezoelectric films for high frequency ultrasonic transducers in biomedical applications. *Prog. Mater. Sci.*, v. 56, p. 139, 2011.
- [7] ZHANG, X.; HILLENBRAND, J.; SESSLER, G. M. Ferroelectrets with improved thermal stability made from fused fluorocarbon layers. *Journal of Applied Physics*, v. 101, p. 054114–1–8, 2007.
- [8] SESSLER, G. M. Electrets. *Springer-Verlag*, Berlin, p. 453, 1987.
- [9] HILCZER, B.; MALECKI, J. Electrets. *Warszawa: PWN-Polish Scientific Publishers*, Berlin, p. 406, 1986.
- [10] KAO, K. C. Dielectric phenomena in solids. *Academic Press*, 2004.
- [11] FUKADA, E. History and recent progress in piezoelectric polymers. *IEEE Transactions on Ultrasonics*. *Ferroelectrics and Frequency Control*, v. 47, p. 1277–1290, 2000.
- [12] GROSS, B. Static charges on dielectrics. *Ferroelectrics and Frequency Control*, v. 1, p. 259–267, 1950.
- [13] MIKOLA, S. Über die permanente polarisation der festen dielektrika. *Zeitschrift für Physik*. *Ferroelectrics and Frequency Control*, v. 32, p. 476–488, 1925.

- [14] GEMANT, A. Recent investigations on electrets. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, v. 20, p. 929–952, 1935.
- [15] SESSLER, G. M. Bernhard gross and the evolution of modern electret research. *Brazilian Journal of Physics*, São Paulo, v. 9, p. 220–225, 1999.
- [16] GOEL, M. Electret sensores, filters and mems devices: New challenges in materials research. *Current Science*, v. 85, p. 443–453, 2003.
- [17] SESSLER, G. M. Electrets. *Berlin: Springer-Verlag*, 1987.
- [18] LANG, S. B. Pyroelectricity: From ancient curiosity to modern imaging tool. *Physics Today*, v. 58, p. 31–36, 2005.
- [19] TRAINER, M. Kelvin and piezoelectricity. *IEEE Transactions on Dielectric and Electrical Insulation*, v. 10, p. 842–861, 2003.
- [20] MARAUSKA, S.; HRKAC, V.; DANKWORT, T.; ANDJAHNS, R.; QUENZER, H. J.; KNÖCHEL, R.; KIENLE, L.; WAGNER, B. Sputtered thin film piezoelectric aluminum nitride as a functional mems material. *Microsystem Technologies*, 2012.
- [21] HARRISON, J. S.; OUNAIES, Z. Piezoelectric polymers, encyclopedia of polymer science and technology. *New York: Wiley*, p. 98–474.
- [22] SETTER, N.; DAMJANOVIC, D.; ENG, L.; FOX, G.; GEVORGIAN, S.; HONG, S.; KINGON, A.; KOHLSTEDT, H.; STEPHENSON, G. Ferroelectric thin films: review of materials, properties, and applications. *Appl. Physics*, 2006.
- [23] MISTRAL, C.; BASROUR, S.; CHAILLOUT, J. Comparison of electroactive polymers for energy scavenging applications. *Smart Mater. Struct.*, 2010.
- [24] CAPRON, B. A.; HESS, D. W. Microscopic models of piezoelectric polymers. *IEEE Transducers on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, v. 33, p. 33–40, 1986.
- [25] ALTAFIM, R. A. P. New piezoelectrets: Manufacturing process and characterization. *Qualification process for Doctoral degree - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos*, 2010.
- [26] ASSAGRA, Y. A. O. New technologies for the manufacture of piezoelectrets thermoformed. *Thesis (Ph.D.Degree) - Engineering School of São Carlos, University fo São Paulo, São Carlos*, 2015.
- [27] KACPRZYK, R.; MOTYL, E. Properties of pp-ps double layer electrets. *8th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTRETS, Paris, Piscataway: IEEE Service Center*, p. 703–708, 1994.

- [28] WADA, Y.; HAYAKAWA, R. Piezoelectricity and pyroelectricity of polymer. *Japanese Journal of Applied Physisc*, v. 15, p. 2041–2057, 1976.
- [29] BAUER, S.; GERHARD, M. R.; SESSLER, G. M. Ferroelectrets: soft electroactive foams for transducers. *Physics Today*, v. 57, p. 37–43, 2004.
- [30] WEGENER, M.; BAUER, S. Microstorms in cellular polymers: a route to soft piezoelectric transducer materials with engineered macroscopic dipoles. *ChemPhys-Chem*, v. 6, p. 1014–1025, 2005.
- [31] FANG, P.; WEI, Z.; LI, G. Piezoelectrets: Polymer foams for transducer applications. p. 105–108, 2012.
- [32] Ire standards on piezoelectric crystals. v. Proc. IRE 46, p. 764–778, 1958.
- [33] Ire standards on piezoelectric ceramics. v. Proc. IRE 49, p. 1161, 1961.
- [34] WADA, Y.; HAYAKAWA, R. Ieee standards on piezoelectricity. *Japanese Journal of Applied Physisc*, v. IEEE Trans. on Sonics and Ultrasonics, p. 31, 1984.
- [35] HARRISON, J. S.; OUNAIES, Z. Piezoelectric polymers encyclopedia of polymer science and technology. *New York: Wiley*, p. 474, 2002.
- [36] TADIGADAPA, S.; MATERI, K. Piezoelectric mems sensors: state-of-the-art and perspectives. *Meas. Sci. Technol*, p. 20, 2009.
- [37] IKEDA, T. Fundamemntals of piezoelectricity. *Oxford University Press – Oxford, N. York and Tokio*, 1990.
- [38] Ieee standards on piezoelectricity. *IEEE Trans. on Sonics and Ultrasonics*, v. 31, 1984.
- [39] RAMADAN, K. S.; SAMEOTO, D.; EVOY, S. A review of piezoelectric polymers as functional materials for electromechanical transducers. *Smart Mater. Struct*, v. 23, 2014.
- [40] LANG, S. B. Pyroelectricity: From ancient curiosity to modern imaging tool. *Physics Today*, v. 58, p. 31–36, 2005.
- [41] TRAINER, M. Kelvin and piezoelectricity. ieee transactions on dielectric and electrical insulation. *IEEE Transactions on Dielectric and Electrical Insulation*, v. 10, p. 842–861, 2003.
- [42] SUSLICK, K. S. The chemical effects of ultrasound. *Scientific American February*, 1989.

- [43] PEREIRA, A. H. A. Cerâmicas piezoelétricas: funcionamento e propriedades. 2011.
- [44] JAFFE, B. Piezoelectric ceramics. *Academic Press*, 1971.
- [45] MORGAN, L. Piezoelectric ceramics: Properties and applications. *Electro Ceramics Inc. technical publication*, 2001.
- [46] VEST, C. M. Holographic interferometry. *Wiley, New York*, 1979.
- [47] CAPRON, B. A.; HESS, D. W. Microscopic models of piezoelectric polymers. *IEEE Transactions on Ultrasonics, FerroElectrics and Frequency Control*, v. 33, p. 33–40, 1986.
- [48] AVIS, G. T. D. Piezoelectric and pyroelectric polymers. *Polymers for Electronic and Photonic Applications*, C.P. Wong, ed., *Academic Press, Inc.: Boston*, p. 435, 1993.
- [49] RAO, M. B.; BHAT, M. R.; MURTHY, C. R.; MADHAV, K. V.; ASOKAN, S. Structural health monitoring (shm) using strain gauges, pvdf film and fiber bragg grating (fbg). *Sensors: A Comparative Study*, 2006.
- [50] CHOI, S.; JIANG, Z. A novel wearable sensor device with conductive fabric and pvdf film for monitoring cardiorespiratory signals. *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 128, p. 317–326, 2006.
- [51] HIPPI, A.; PARTANER, G.; FAN, X. Safety limitations of mrhifu treatment near interfaces: a phantom validation. *Appl Clin Med Phys*, v. 13, p. 3739, 2012.
- [52] GURURAJA, T. R.; NEWNHAM, R. E.; KLICKER, K. A.; LYNN, S. Y.; SCHULZE, W. A.; SHROUT, T. R.; BOWER, L. J. Safety limitations of mrhifu treatment near interfaces: a phantom validation. *Proceedings of the IEEE Ultrasonics Symposium*, v. 2, p. 576–581, 1980.
- [53] NOORI, F. T.; RAMOO, N. N. Structural and dielectrical study of pzt/pvdf film composites. *Appl. or Innovation in Eng. Manage*, 2013.
- [54] XIAO, D. Q.; LANG, S. B. Measurement applications based on pyroelectric properties of ferroelectric polymers. *IEEE Trans. Electr. Insul*, 1989.
- [55] GRANZ, B. Pvdv hydrophone for the measurement of shock waves. *IEEE Trans. Electr. Insul*, 1989.
- [56] LU, F. J.; HSU, S. L. Spectroscopic study of the electric field induced microstructural changes in poly(vinylidene fluoride). *Polymer*, Oxford, 1984.

- [57] MOHAMMADI, B.; YOUSEFI, A. A.; BELLAH, S. M. Effect of tensile strain rate and elongation on crystalline structure and piezoelectric properties of pvdf thin films. *Polymer Testing*, 2007.
- [58] ASADNIA, M.; KOTTAPALLI, A. G. P.; MIAO, J. M.; TRIANTAFYLLOU, M. S. Ultra-sensitive and stretchable strain sensor based on piezoelectric polymeric nanofibers. *Micro Electro Mechanical Systems (MEMS), 28th IEEE International Conference*, p. 678–681, 2015.
- [59] SOMEYA, T.; KATO, Y.; SEKITANI, T.; INA, S.; NOGUCHI, Y.; MURASE, Y.; KAWAGUCHI, H.; SAKURAI, T. Conformable, flexible, large-area networks of pressure and thermal sensors with organic transistor active matrices. *Micro Electro Mechanical Systems (MEMS), 28th IEEE International Conference*, v. 102, p. 12321–12325, 2015.
- [60] SALO, T.; KIRSTEIN, K. U.; SEDIV, J.; GRUNERFELD, J.; VANCURA, T.; ZUND, G.; BALTES, H. Continuous blood pressure monitoring utilizing a cmos tactile sensor. *26th Annu. Int. Conf. IEEE EMBS*, p. 2326–2329, 2004.
- [61] BECQUEREL, A. E. Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumiere solaire au moyen des courants electriques. *Comptes Rendus de LAcademie des Sciences*, v. 9, p. 145–149, 1839.
- [62] BECQUEREL, A. E. Memoire sur les effets delectriques produits sous linfluence des rayons solaires. *Annalen der Physik und Chemie*, v. 54, p. 35–42, 1841.
- [63] BRISCOE, J.; DUNN, S. Piezoelectric nanogenerators – a review of nanostructured piezoelectric energy harvesters. *Nano Energy*, v. 17, p. 584, 2015.
- [64] SHARMA, P. K.; VAREDAR, P. V. Analysis on piezoelectric energy harvesting small scale device – a review. *Journal of King Saud University - Science*, 2017.
- [65] NUFFER, J.; BEIN, T. Application of piezoelectric materials in transportation industry. *Global Symposium on Innovative Solutions for the Advancement of the Transport Industry*, v. 6, 2006.
- [66] MEHROTRA, P. Biosensors and their applications – a review. *J Oral Biol Craniofac Res*, v. 6, 2016.
- [67] POHANKA, M. The piezoelectric biosensors: Principles and applications, a review. *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, v. 12, p. 496–506, 2017.
- [68] LINDAHL, O. A.; CONSTATINOU, C. E.; EKLUND, A.; MURAYAMA, Y.; HALLBERG, P.; OMATA, S. Tactile resonance sensors. *Medicine J. Med. Eng. Technol*, 2009.

- [69] TIWANA, M. I.; REDMOUND, S. J.; LOVELL, N. H. A review of tactile sensing technologies with applications in biomedical engineering. *Annalen der Physik und Chemie*, v. 179, p. 17–31, 2012.
- [70] YONGBIAO, W.; YAN, W.; CHUAN, F. G. Recent progresses on flexible tactile sensors. *Materials Today Physics*, v. 1, p. 61–73, 2017.
- [71] AKIYAMA, M.; MOROFUJI, Y.; KAMOHARA, T.; NISHIKUBO.; OOISHI, Y.; TSUBAI, M.; FUKADA, O.; UENO, N. Preparation of oriented aluminum nitride thin films on polyimide films and piezoelectric response with high thermal stability and flexibility. *Advanced Functional Materials*, v. 17, p. 458–462, 2007.
- [72] DAHIYA, R.; CATTIN, A.; ADAMI, C.; COLLINI, L.; BARBONI, M.; VALLE, L.; LORENZELLI, R.; OBOE, G.; BRUNETTI, F. Towards tactile sensing system on chip for robotic applications. *IEEE Sensors Journal*, v. 11, p. 3216–3226, 2011.
- [73] HONG, C.; HUANG, S.; SHIEH, J.; CHEN, S. Enhanced piezoelectricity of nanoimprinted sub-20-nm poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer nanograin. *Macromolecules*, Washington, v. 45, p. 1580–1586, 2012.
- [74] ZIRKL, M.; SAWATDEE, A.; HELBIG, U.; KRAUSE, M.; SCHEIPL, G.; KRAKER, E.; ERSMAN, P.; NILSSON, D.; PLATT, D.; BODO, P. An all printed ferroelectric active matrix sensor network based on only five functional materials forming a touchless control interface. *IEEE Sensors Journal*, v. 23, p. 2069–2074, 2011.
- [75] YOUNGSU, C.; HYUK, N.; DOIK, K. Patient posture monitoring system based on flexible sensors. *Sensors*, v. 17, p. 584, 2017.
- [76] ROSSING, T. D. Handbook of acoustics. *Springer*, 2007.
- [77] KIM, J. Y. Parylene-c as a new piezoelectric material. *PhD Thesis California Institute of Technology*, 2013.
- [78] WANG, Z. L.; SONG, J. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays. *Science*, Washington, 2016.
- [79] ZHU, G.; YANG, R.; WANG, S. Flexible high-output nanogenerator based on lateral zno nanowire array. *Nano Lett*, 2010.
- [80] THORAC, J. Retraction: Application of piezoelectric nanogenerator in medicine: bio-experiment and theoretical exploration. *medicine: bio-experiment and theoretical exploration*, v. 6, p. 1300, 2015.

- [81] ZIRKEL, L.; MUNSTEDT, H. Influence of different process and material parameters on chemical foaming of fluorinated ethylene propylene copolymers. *Polymer Engineering and Science*, v. 47, p. 1740–1749, 2007.
- [82] FANG, P.; WANG, F.; WIRGES, W.; GERHARD, R.; BASSO, R. C. Three-layer piezoelectrets from fluorinated ethylene-propylene (fep) copolymer films. *Applied Physics A*, Berlin, v. 103, p. 455–461, 2011.
- [83] ALTAFIM, R. A. P. New piezoelectrets: Manufacturing process and characterization. *Qualification process for Doctoral degree - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos*, 2010.
- [84] ASSAGRA, Y. A. O. New technologies for the manufacture of piezoelectrets thermoformed. *Thesis (Ph.D.Degree) - Engineering School of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos*, 2015.
- [85] STANDARD, A. Standard terminology for additive manufacturing technologies. *ASTM International, West Conshohocken, Pa, USA*, 2012.
- [86] HULL, C. W. Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography. *Google Patents*, 1986.
- [87] LEVY, G. N.; SCHINDER, R.; KRUTH, J. P. Rapid manufacturing and rapid tooling with layer manufacturing (lm) technologies, state of the art and future perspectives. *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, v. 52, p. 589–609, 2003.
- [88] MACDONALD, E.; WICKER, R. Multiprocess 3d printing for increasing component functionality. *Science*, Washington, p. 353, 2016.
- [89] RYM, Y. S.; BAE, S. H.; CHEN, H.; DE MARCO, N.; YANG, Y. Recent progress in materials and devices toward printable and flexible sensors. *Adv. Mater.*, v. 28, p. 4415–4440, 2016.
- [90] GARNIER, F.; HAJLAOUI, R.; YASSAR, A.; SRIVASTAVA, P. All-polymer field-effect transistor realized by printing techniques. *Science*, Washington, v. 256, p. 1684–1686, 1994.
- [91] BAO, Z.; FENG, Y.; DODABALAPUR, A.; RAJU, V. R.; LOVINGER, A. J. High-performance plastic transistors fabricated by printing techniques. *Chem. Mater.*, v. 9, p. 1299–1301, 1997.
- [92] RIDLEY, B. A.; NIVI, B.; JACOBSON, J. M. All-inorganic field effect transistors fabricated by printing. *Science*, Washington, v. 286, p. 746–749, 1999.

- [93] CRUMP, S. S. Apparatus and method for creating three dimensional objects google patents. *U.S. Patent*, v. 121, p. 329, 1992.
- [94] KO, S. H.; PAN, H.; GRIGOROPOULOS, C. P.; LUSCOMBE, C. K.; FRECHET, J. M. J.; POULIKAKOS, D. All-inkjet-printed flexible electronics fabrication on a polymer substrate by low-temperature high-resolution selective laser sintering of metal nanoparticles. *Nanotechnology*, v. 18, 2007.
- [95] HULL, C. W. Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography. *U.S. Patent*, 1986.
- [96] HE, Y.; WU, Y.; FU, J.; GAO, Q.; QIU, J. Developments of 3d printing microfluidics and applications in chemistry and biology: A review. *Electroanalysis*, v. 28, p. 1658–1678, 2016.
- [97] GROSS, B. C.; ERKAL, J. L.; LOCKWOOD, S. Y.; CHEN, C.; SPENCE, D. M. Evaluation of 3d printing and its potential impact on biotechnology and the chemical sciences. *Anal. Chem.*, v. 86, p. 3240–3253, 2014.
- [98] CHOI, J. W.; WICKER, R.; LEE, S. H.; CHOI, K. H.; HA, C. S.; CHUNG, I. Fabrication of 3d biocompatible/biodegradable micro-scaffolds using dynamic mask projection microstereolithography. *J. Mater. Process. Technol.*, v. 209, p. 5494–5503, 2009.
- [99] WEGST, U. G. K.; BAL, H.; SAIZ, E.; TOMSIA, A. P.; RITCHIE, R. O. Bioinspired structural materials. *Nat. Mater.*, v. 14, p. 23–36, 2015.
- [100] ZHU, C.; HAN, T. Y.; DUOSS, E. B.; GOLOBIC, A. M.; KUNTZ, J. D.; SPADACCINI, C. M.; WOESLEY, M. A. Highly compressible 3d periodic graphene aerogel microlattices. *Nat. Commun.*, v. 6, p. 6962, 2015.
- [101] FEYGIN, M. Apparatus and method for forming an integral object from laminations. *U.S. Patent*, 1988.
- [102] DUTTA, D.; PRINZ, F. B.; ROSEN, D.; WEISS, L. Layered manufacturing: Current status and future trends. *J. Comput. Inf. Sci. Eng.*, v. 1, p. 60–71, 2001.
- [103] GOTHAITH, H. Apparatus and method for three-dimensional model printing. *U.S. Patent*, 2001.