



# **CARACTERIZAÇÃO DE TINTAS FUNCIONAIS E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE IMPRESSÃO**

**DANIELA CRISTINA RODRIGUES CAMPANHÃ**  
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA  
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM  
ENGENHARIA QUÍMICA



Mestrado Integrado em Engenharia Química

***Caracterização de Tintas Funcionais e  
Otimização do Processo de Impressão***

**Dissertação de Mestrado**

de

**Daniela Cristina Rodrigues Campanhã**

**Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação**

realizado em

**CeNTI - Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes**



Orientador na FEUP: Prof. Fernando Pereira

Orientador no CeNTI: Dr. José Gonçalves



**Departamento de Engenharia Química**

**Julho de 2018**



## Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao *CeNTI* a oportunidade que me concederam de desenvolver o projeto da presente dissertação assim como a todos os colaboradores que de forma direta e indireta me ajudaram com os seus conhecimentos e auxílio prestado.

Ao meu orientador do *CeNTI*, José Gonçalves, gostaria de deixar o meu agradecimento pelo seu apoio e disponibilidade de orientação ao longo deste período e pela oportunidade de desenvolvimento pessoal que me proporcionou durante a realização da dissertação. Ao meu orientador da FEUP, Fernando Pereira, pela disponibilidade de me orientar assim como pelo acompanhamento prestado.

O meu enorme agradecimento à equipa de *Smart Materials* por todo o conhecimento passado, por todas as opiniões e por todo o auxílio e acompanhamento prestado. Em particular, ao Kevin Rodrigues pelos seus conhecimentos/ensinamentos de processamento de materiais e pelo seu apoio e dedicação. À Juliana Dias pela sua ajuda, apoio e dedicação. À Agnieszka Joskowiak pelos conhecimentos que me permitiu adquirir, pelo tempo disponibilizado e por todas as conversas que me fizeram refletir e aprender sempre mais. Um enorme agradecimento à Joana Silva por, nesta reta final, me ter apoiado de forma incansável e dedicada, por todos os ensinamentos e força que me deu assim como por todo o tempo disponibilizado e sobretudo por ter acreditado, um obrigada gigante.

A toda a minha família, e em particular à minha mãe por todo o companheirismo e acima de tudo por me ter proporcionado desde sempre todas as condições de poder singrar na vida e ser o que sou hoje.

Um agradecimento especial ao João Mesquita por ser um exemplo, por acreditar sempre em mim e acompanhar-me de forma incansável com todo o seu apoio, incentivo e motivação em todas as etapas da minha vida.

Por último, e não menos importante, gostaria de agradecer a todos os meus amigos pela amizade e apoio incondicional ao longo destes anos.

A todos o meu agradecimento!

Daniela Campanhã

---



## Resumo

Ao longo dos anos tem-se assistido a um acelerado progresso no desenvolvimento e investigação de materiais inteligentes, particularmente, na área da eletrónica impressa e com recurso a substratos flexíveis. A acompanhar este progresso existe uma crescente procura por processos industriais caracterizados por elevadas taxas de produção e baixo custo, nomeadamente técnicas de impressão.

Nesse contexto, o objetivo da presente dissertação foi a formulação de tintas e dispositivos baseados no polímero poli(fluoreto de vinilideno trifluoroetileno). O processamento de tintas funcionais, piezoelétricas e condutoras, foi realizado por métodos de impressão, recorrendo-se à otimização dos parâmetros necessários.

Este trabalho dividiu-se assim em três etapas importantes e distintas: 1) formulação de tintas piezoelétricas e sua caracterização; 2) impressão por serigrafia das mesmas e fabrico do dispositivo; e 3) polarização. A estrutura do dispositivo engloba dois elétrodos impressos, separados por uma camada dielétrica de P(VDF-TrFE), estrutura sanduiche. A impressão das tintas funcionais foi otimizada, variando os parâmetros de cura, as tintas condutoras dos elétrodos (prata e PEDOT:PSS), bem como a espessura da camada dielétrica. Para a elaboração dos dispositivos piezoelétricos utilizaram-se, também, três substratos diferentes: PET, Poliimida e papel.

Após este trabalho verificou-se que as tintas piezoelétricas formuladas são processáveis por serigrafia; conclui-se que o processo otimizado de cura é fundamental para obter uma camada piezoelétrica uniforme e homogénea; determinou-se que os elétrodos não devem ter os contornos alinhados de modo a evitar a heterogeneidades no filme. Foi possível fabricar um dispositivo piezoelétrico funcional, isto é, um dispositivo que gera sinais elétricos quando estimulado mecanicamente, com uma resposta elétrica de aproximadamente 15 V.

**Palavras Chave:** Piezoelétrico, Tintas, Elétrodos, P(VDF-TrFE), Tecnologias de Impressão

---



## Abstract

Over the last few years there has been a rapid progress in the development and research of intelligent materials, particularly in the field of printed electronics using flexible substrates. Accompanying this progress, there is also an increasing demand for new industrial processes, like new printing techniques, that allow higher production rates and lower costs.

In this context, the main objective of this dissertation was the formulation of piezoelectric inks, based on poly(vinylidene fluoride trifluoroethylene), and the development of a device based on functional inks. The processing of the functional, piezoelectric and conductive inks was performed adopting different printing methods and using the optimization of the necessary parameters.

This work was divided in three different main stages: 1) formulation and characterization of piezoelectric inks; 2) printing the formulated inks using screen printing and development of the device; 3) polarization. The structure of the device comprises two printed electrodes, separated by a dielectric layer of P(VDF-TrFE) within a sandwich structure. The printing of the functional inks was optimized changing the curing parameters, using different conductive inks (silver and PEDOT:PSS) and also by employing different substrates (PET, polyimide and paper).

After this work it was found that the formulated piezoelectric inks are processable by screen printing; it can be also concluded that an optimized curing process is fundamental to obtain a uniform and homogeneous piezoelectric layer; it has also been determined that the electrodes should not have the contours aligned to avoid heterogeneities in the film. After all, it was possible to fabricate a functional piezoelectric device, i.e., a device that generates electrical signals when mechanically stimulated.

**Key-words:** Piezoelectric, inks, electrodes; P(VDF-TrFE), Printing Technologies

---



## Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Data: 27/07/2018

Assinatura:

---

(Daniela Campanhã)

---



# Índice

<b>1</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto .....	1
1.2	Apresentação da Empresa .....	1
1.3	Contributos do Trabalho.....	2
1.4	Organização da Tese .....	2
<b>2</b>	<b>Contexto e Estado da Arte .....</b>	<b>3</b>
2.1	Propriedades Eletroativas .....	4
2.1.1	Piroeletricidade .....	5
2.1.2	Piezoelasticidade .....	5
2.1.3	Ferroeletricidade .....	6
2.2	Polímeros Eletroativos .....	7
2.2.1	Polímeros Piezoelétricos e Ferroelétricos .....	8
2.2.2	Processamento dos materiais e Fabrico de Dispositivos .....	12
<b>3</b>	<b>Materiais e Métodos .....</b>	<b>13</b>
3.1	Materiais.....	13
3.1.1	Tintas Condutoras.....	13
3.1.2	Tintas Piezoelétricas .....	14
3.1.3	Substratos .....	15
3.2	Processamento de Materiais .....	16
3.2.1	Serigrafia .....	16
3.2.2	Cura térmica / Cura UV .....	18
3.2.3	Polarização.....	18
3.3	Técnicas de Caracterização.....	19
3.3.1	Microscopia Ótica .....	19
3.3.2	Perfilometria.....	19
3.3.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada .....	19

3.3.4	Viscosimetria.....	20
3.3.5	Análise Termogravimétrica.....	20
3.3.6	Calorimetria Diferencial de Varrimento .....	20
3.3.7	Determinação da Resistência .....	21
3.3.8	Determinação da Capacidade Elétrica .....	22
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão.....</b>	<b>23</b>
<b>4.1</b>	<b>Caracterização das Tintas Funcionais.....</b>	<b>23</b>
4.1.1	Caracterização Reológica das Tintas Piezoelétricas .....	23
4.1.2	Caracterização Físico-química das Tintas Piezoelétricas .....	24
4.1.3	Caracterização Térmica.....	26
4.1.4	Caracterização Morfológica das Tintas Funcionais .....	30
4.1.5	Caracterização Elétrica das Camadas Condutoras - Elérodos .....	32
<b>4.2</b>	<b>Processamento dos Materiais e Fabrico dos Dispositivos .....</b>	<b>33</b>
4.2.1	Impressão dos Elérodos .....	34
4.2.2	Piezoelétrico impresso por serigrafia em PET .....	35
4.2.3	Piezoelétrico Impresso por <i>stencil</i> em PET .....	36
4.2.4	Piezoelétrico Impresso por <i>stencil</i> em Poliimida .....	37
4.2.5	Otimização do Processo de Cura .....	39
<b>4.3</b>	<b>Polarização.....</b>	<b>40</b>
4.3.1	Polarização da Membrana P(VDF-TrFE) .....	41
4.3.2	Polarização do Dispositivo Piezoelétrico.....	42
<b>5</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>45</b>
<b>6</b>	<b>Avaliação do trabalho realizado.....</b>	<b>47</b>
<b>6.1</b>	<b>Objetivos Realizados .....</b>	<b>47</b>
<b>6.2</b>	<b>Limitações e Trabalho Futuro .....</b>	<b>47</b>
<b>6.3</b>	<b>Apreciação Final .....</b>	<b>48</b>
Anexo 1	FTIR-ATR.....	51
Anexo 2	Caracterização morfológica .....	55
Anexo 3	Caracterização Térmica .....	56

## Lista de Figuras

Figura 1. Relação entre a simetria e as propriedades eletroativas dos materiais, adaptado de (Sencadas, 2005).....	5
Figura 2. Diagrama esquemático do efeito piezoelétrico direto (A) e do efeito piezoelétrico indireto (B), adaptado de (Nair, 2017)). .....	6
Figura 3. Representação dos dois modos de coeficientes piezoelétricos. D33(esquerda) e D31(direita), adaptado de (Nair, 2017).....	6
Figura 4. Comportamento histerético de um material ferroelétrico, adaptado de (Nair, 2017). .....	7
Figura 5. Estrutura da fase $\alpha$ - PVDF(esquerda) e fase $\beta$ - PVDF(direita), adaptado de (Esterly, 2002)) .....	9
Figura 6. Conformação da fase $\alpha$ e fase $\beta$ do PVDF, adaptado de (Sencadas, 2005). .....	9
Figura 7. Orientação dos dipolos. A- Antes de ser polarizado. B - Durante a polarização, com a aplicação de um campo elétrico. C - Após a polarização. ....	10
Figura 8. Diagrama fásico do P(VDF-TrFE) (Sencadas, 2005). .....	11
Figura 9. Representação ilustrativa da deposição de camada por impressão por serigrafia, adaptado de (Emamian et al., 2016). .....	12
Figura 10. Esquema representativo da preparação das diferentes tintas piezoelétricas, adaptada de (Nunes-Pereira et al., 2016).....	15
Figura 11. Esquema representativo do processo de impressão por serigrafia. ....	16
Figura 12. Fotografia dos equipamentos de impressão por serigrafia, a) Folha a folha, b) Rolo a rolo. ....	17
Figura 13. a) distância snap-off, distância entre a tela e o equipamento, b) regulação da pressão da raclete, (Krupa, 2015).....	17
Figura 14. a) Espetros de FTIR-ATR das fases $\alpha$ , $\gamma$ e $\beta$ - PVDF com identificação dos picos características das respetivas fases e um detalhe do pico característico da fase $\beta$ e $\gamma$ comumente usado na literatura para identificação das fases, b), adaptado de (Martins et al., 2014). ....	25

Figura 15. Espectro de FTIR-ATR das fases presentes nas diferentes curas dos filmes impressos da tinta piezoelétrica de P(VDF-TrFE), S250 - 18 %, em substrato de PET, com identificação dos picos correspondentes de cada fase. ....	25
Figura 16. A) Impressão por stencil da tinta comercial, a espessura é formada pela quantidade de fita adesiva aplicada e, também pela evaporação do solvente. O processo de cura foi de 60 minutos a 110 °C. B) Filme obtido e removido do substrato de PET. ....	26
Figura 17. Comparação dos termogramas obtidos por TGA dos filmes impressos de P(VDF-TrFE) para a tinta piezoelétrica comercial e S250 - 18 %. ....	27
Figura 18. Comparação dos termogramas obtidos da análise térmica por calorimetria diferencial de varrimento da tinta comercial piezoelétrica para os dois métodos de cura. ....	29
Figura 19. Termogramas da análise de calorimetria diferencial de varrimento das formulações S250 e S200. ....	29
Figura 20. Imagens obtidas por microscopia ótica na ampliação de 10× da tinta piezoelétrica S250 - 18 %, nos três processos de cura diferentes. ....	30
Figura 21. Imagens obtidas por microscopia ótica na ampliação de 10× da tinta piezoelétrica comercial dos três processos de cura diferentes. ....	30
Figura 22. Imagens obtidas por microscopia ótica na ampliação de 10× da tinta S250 - 25 % dos três processos de cura diferentes. ....	31
Figura 23. Imagens obtidas por microscopia ótica na ampliação de 10 × dos filmes impressos por serigrafia dos elétrodos de PEDOT:PSS. Deposição de uma camada de tinta condutora (à esquerda) e de duas camadas da mesma (à direita). ....	31
Figura 24. Imagens obtidas por microscopia ótica na ampliação de 10 × dos filmes impressos por serigrafia dos elétrodos de Prata, deposição de uma camada de tinta condutora. ....	32
Figura 25. Representação esquemática do estudo da reação das tintas condutoras com as tintas piezoelétricas. ....	34
Figura 26. Impressão por serigrafia dos elétrodos de PEDOT:PSS, camada inferior. A) Impressão em substrato de PET. B) Impressão em substrato de papel. ....	34
Figura 27. Impressão por serigrafia dos elétrodos de prata, camada inferior. A) Impressão em substrato de PET. B) Impressão em substrato de papel. ....	35
Figura 28. Fotografias das impressões por camadas com elétrodos de prata e de PEDOT:PSS, em substrato de PET. A) Ambos elétrodos de PEDOT:PSS. B) Ambos os elétrodos de Prata. C) Eléctrodo inferior de PEDOT:PSS e superior de Prata. ....	35

- Figura 29. Esquema representativo do processo de impressão por stencil. A - A máscara de vinil é colada ao substrato de PET. B - A tinta condutora de prata é aplicada com recurso a espátula, de modo a cobrir o desenho pretendido. E desta forma é colocada a amostra na estufa para cura do filme. C - Resultado após a cura e remoção do vinil, obtém-se assim o filme impresso do eletrodo. D - Sobre esta camada é aplicado um vinil para aplicação da tinta comercial piezoelétrica e posteriormente, cura da mesma. E - Resultado da impressão por máscara do eletrodo inferior e camada de P(VDF-TrFE). .....36
- Figura 30. Fotografia da impressão por camadas. A camada inferior é de tinta condutora de prata, impressa por serigrafia e a camada piezoelétrica é processada por impressão por stencil. ....37
- Figura 31. Esquema Representativo das impressões realizadas em substrato de Poliimida. Os eletrodos são compostos por tinta condutora de prata e variações na espessura da camada piezoelétrica. ....38
- Figura 32. Impressão por serigrafia do eletrodo inferior de prata e impressão de duas camadas de P(VDF-TrFE), por stencil. ....38
- Figura 33. Dispositivo impresso por camadas. Eletrodo inferior e superior de prata, impresso por serigrafia, e camada piezoelétrica de P(VDF-TrFE), impressa por stencil com espessura entre 10 - 15  $\mu\text{m}$ . ....39
- Figura 34. Comparação dos termogramas obtidos por TGA dos filmes impressos da tinta comercial I com processo de cura recomendada pelo fornecedor e da tinta comercial II com o processo de cura otimizado. ....40
- Figura 35. Dispositivo impresso por camadas. À esquerda, eletrodos de prata, impresso por serigrafia, e camada piezoelétrica de P(VDF-TrFE), impressa por stencil com espessura entre 25 - 30  $\mu\text{m}$ , similarmente, mas com eletrodos de PEDOT:PSS, imagem da direita. ....40
- Figura 36. Representação esquemática dos parâmetros variados no processo de polarização das membranas e dos dispositivos piezoelétricos. ....41
- Figura 37. Representação gráfica da Polarização por Corona das membranas de P(VDF-TrFE). Através do gráfico A é comparado o número de passagens para a mesma velocidade e do gráfico B é comparado velocidades de passagem diferentes. ....41
- Figura 38. Representação gráfica da Polarização por Contacto da membrana de P(VDF-TrFE), aplicação de tensão em alternado com incrementos de 500 V no intervalo de 500 até 1500 V, a 0.5 Hz e durante 10 segundos. ....42

---

Figura 39. Medição da capacidade elétrica em função da frequência do dispositivo de P(VDF-TrFE) com espessura de 25 - 30 $\mu\text{m}$ de dielétrico e elétrodos de prata. ....	44
Figura 40. Representação esquemática do dispositivo piezoelétrico. ....	44
Figura 41. Números de onda, modos vibracionais e fases cristalinas característicos do PVDF, (Lanceros-Méndez et al., 2001).....	51
Figura 42. Espectro de FTIR-ATR das fases presentes nas diferentes curas dos filmes impressos da tinta piezoelétrica de P(VDF-TrFE), S200 - 18 %, em substrato de PET, com identificação dos picos correspondentes de cada fase. ....	52
Figura 43. Espectro de FTIR-ATR das fases presentes nas diferentes curas dos filmes impressos da tinta piezoelétrica de P(VDF-TrFE), S200 - 25 %, em substrato de PET, com identificação dos picos correspondentes de cada fase. ....	52
Figura 44. Espectro de FTIR-ATR das fases presentes nas diferentes curas dos filmes impressos da tinta piezoelétrica de P(VDF-TrFE), S250 - 18%, em substrato de PET, com identificação dos picos correspondentes de cada fase. ....	53
Figura 45. Espectro de FTIR-ATR das fases presentes nas diferentes curas dos filmes impressos da tinta piezoelétrica de P(VDF-TrFE), S250 - 25 %, em substrato de PET, com identificação dos picos correspondentes de cada fase. ....	53
Figura 46. Espectro de FTIR-ATR das fases presentes nas diferentes curas dos filmes impressos da tinta piezoelétrica de P(VDF-TrFE), S300 - 18 %, em substrato de PET, com identificação dos picos correspondentes de cada fase. ....	54
Figura 47. Espectro de FTIR-ATR das fases presentes nas diferentes curas dos filmes impressos da tinta piezoelétrica de P(VDF-TrFE), S300 - 25 %, em substrato de PET, com identificação dos picos correspondentes de cada fase. ....	54
Figura 48. Imagens obtidas por microscopia ótica na ampliação de 10 $\times$ da tinta piezoelétrica S200 - 18 %, nos três processos de cura diferentes. ....	55
Figura 49. Imagens obtidas por microscopia ótica na ampliação de 10 $\times$ da tinta piezoelétrica S300 - 18 %, nos três processos de cura diferentes. ....	55
Figura 50. Imagens obtidas por microscopia ótica na ampliação de 10 $\times$ da tinta piezoelétrica S300 - 25 %, nos três processos de cura diferentes. ....	55
Figura 51. Termograma obtido a partir do software do equipamento para a tinta piezoelétrica comercial curada segundo a recomendação do fornecedor. ....	56

Figura 52. Termograma obtido a partir do software do equipamento para a formulação S200 - 18 % curada segundo a recomendação do fornecedor. ....	57
Figura 53. Termograma obtido a partir do software do equipamento para a formulação S200 - 25 % curada segundo a recomendação do fornecedor. ....	57
Figura 54. Termograma obtido a partir do software do equipamento para a formulação S250 - 18 % curada segundo a recomendação do fornecedor. ....	57
Figura 55. Termograma obtido a partir do software do equipamento para a formulação S250 - 25 % curada segundo a recomendação do fornecedor. ....	58
Figura 56. Termograma obtido a partir do software do equipamento para a formulação S200 - 18 % curada segundo o processo de cura otimizado. ....	58
Figura 57. Termograma obtido a partir do software do equipamento para a formulação S200 - 25 % curada segundo o processo de cura otimizado. ....	58
Figura 58. Termograma obtido a partir do software do equipamento para a formulação S250 - 18 % curada segundo o processo de cura otimizado. ....	59
Figura 59. Termograma obtido a partir do software do equipamento para a formulação S250 - 25 % curada segundo o processo de cura otimizado. ....	59
Figura 60. Termograma obtido a partir do software do equipamento para a tinta piezoelétrica comercial curada segundo o processo de cura otimizado. ....	59
Figura 61. Termograma obtido da análise térmica por calorimetria diferencial de varrimento da tinta piezoelétrica comercial curada segundo recomendação do fornecedor. ....	60
Figura 62. Termograma obtido da análise térmica por calorimetria diferencial de varrimento da tinta piezoelétrica comercial curada segundo otimização do processo de cura. ....	60
Figura 63. Termograma obtido da análise térmica por calorimetria diferencial de varrimento da formulação S200 - 18 % curada segundo o processo de cura otimizado. ....	60
Figura 64. Termograma obtido da análise térmica por calorimetria diferencial de varrimento da formulação S200 - 25 % curada segundo o processo de cura otimizado. ....	61
Figura 65. Termograma obtido da análise térmica por calorimetria diferencial de varrimento da formulação S250 - 18 % curada segundo o processo de cura otimizado. ....	61
Figura 66. Termograma obtido da análise térmica por calorimetria diferencial de varrimento da formulação S250 - 25 % curada segundo o processo de cura otimizado. ....	61



---

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Características das tintas condutoras adquiridas comercialmente de prata e de PEDOT: PSS. ....	14
Tabela 2. Percentagens de copolímeros (VDF-TrFE) que constituem as tintas piezoelétricas.	14
Tabela 3. Vantagens e Desvantagens dos substratos utilizados para impressão por serigrafia de tintas condutoras e piezoelétricas. ....	15
Tabela 4. Vantagens e desvantagens da cura térmica e por UV. ....	18
Tabela 5. Valores de viscosidade das tintas piezoelétricas preparadas e a adquirida comercialmente.....	23
Tabela 6. Resultados da espessura das tintas piezoelétricas preparadas e adquirida comercialmente para cada método de cura e a respetiva viscosidade. ....	24
Tabela 7. Síntese dos valores obtidos relativos à perda de massa das tintas piezoelétricas. ..	27
Tabela 8. Resultados obtidos por DSC para as tintas piezoelétricas. A tinta comercial I é referente ao processo de cura recomendado pelo fornecedor e as restantes relativas ao processo de cura otimizado. ....	28
Tabela 9. Resultados da medição da resistividade elétrica dos filmes impressos de prata e de PEDOT: PSS em substrato de PET, papel e Poliimida. ....	33
Tabela 10. Parâmetros otimizados da impressão dos elétrodos .....	34
Tabela 11. Resultados da análise termogravimétrica das tintas piezoelétricas curados sob os dois processos estudados. ....	56



## Notação e Glossário

C	Capacidade	F
E	Campo Elétrico	V $\mu\text{m}$
P	Polarização	$\mu\text{m cm}^{-2}$
T	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$
$T_c$	Temperatura de Curie	$^{\circ}\text{C}$
$T_f$	Temperatura de Fusão	$^{\circ}\text{C}$

### Letras gregas

$\alpha$	Fase Apolar do PVDF
$\beta$	Fase Polar do PVDF
$\gamma$	Fase Polar do PVDF
$\delta$	Fase Polar do PVDF
$\epsilon$	Fase Apolar do PVDF

### Lista de Siglas

AC	Tensão Elétrica em Corrente Alternada
CeNTI	Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes
d	Coeficiente Piezoelétrico
DC	Tensão Elétrica em Corrente Contínua
DMF	N,N - Dimetilformamida
DSC	Calorimetria Diferencial de Varrimento
EAP	Polímeros Eletroativos
$E_c$	Campo Coercivo
FTIR - ATR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada
NMP	Metilpirrolidona
MEK	Metiletilacetona
PANI	Polianilina
PEDOT:PSS	Poli(3,4 - etilenodioxitiofeno)poli(estireno sulfonato)
PET	Polietileno tereftalato
PPy	Polipirrole
Pr	Polarização Remanescente
$P_s$	Polarização de Saturação

TEP	Fosfato de trietilo
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
P(VDF-TrFE)	Poli(fluoreto de vinilideno - co - trifluoroetileno)
P(VDF-HFP)	Poli(fluoreto de vinilideno - co - hexafluoropropileno)
P(VDF-CTFE)	Poli(fluoreto de vinilideno - co - clorotrifluoroetileno)
UV	Ultravioleta
VCDN	Cianeto de vinilideno

# 1 Introdução

## 1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Atualmente o mundo digital tem evoluído de forma galopante tornando a sociedade “mais inteligente”. A interação entre as indústrias e a ciência tem sido realizada de novas e diferentes formas, onde a pesquisa de materiais inteligentes tem sido fundamental. Esta pesquisa inclui diversos conhecimentos, entre os quais, a química, a ciência dos materiais e a nanotecnologia. Portanto, deparamo-nos, hoje em dia, com o desenvolvimento e a implementação de materiais inteligentes inovadores como, por exemplo, os eletroativos. Estes materiais são utilizados em estruturas inteligentes utilizando todo o seu potencial com o objetivo de melhorar a nossa saúde e o estilo de vida atendendo aos desafios económicos, sociais e ambientais. De modo a acrescentar valor aos materiais inteligentes é necessário incentivar o desenvolvimento dos princípios de engenharia sustentável e da química verde. Neste contexto, a impressão de materiais inteligentes oferece uma produção e implementação mais amiga do ambiente e, também, uma produção rápida e de baixo custo e a capacidade de padronização e uso de substratos flexíveis.

É nesta área, da eletrónica impressa, que se insere o projeto apresentado que consiste no desenvolvimento de tintas funcionais baseadas em polímeros orgânicos, piezoelétricos, para impressão por camadas em substratos flexíveis. O desafio prende-se com a obtenção de um dispositivo que responda a uma força mecânica exercida sobre o mesmo na forma de energia elétrica. A capacidade de resposta dos dispositivos processados por eletrónica impressa será estudada, assim como a sua caracterização reológica, físico-química, térmica, elétrica e morfológica.

## 1.2 Apresentação da Empresa

O *CeNTI* - Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes foi fundado em 2006. É um Instituto de Novas Tecnologias de orientação multissetorial, que envolve atividades de Investigação, Desenvolvimento Tecnológico, Inovação e Engenharia nos domínios dos materiais e sistemas inteligentes e funcionais. A missão e a atividade do *CeNTI* têm-se destacado pelo dinamismo e pelo apoio de proximidade aos setores industriais, tanto a nível nacional como internacional, no sentido de desenvolver e validar novas tecnologias que têm por base o desenvolvimento de novos materiais, novos revestimentos, novas tecnologias interativas e novos sistemas de sensorização, em áreas multissetoriais e multi-tecnológicas, com foco em áreas como, “Automóvel e Aeronáutica”, “Construção, Arquitetura e Espaços Inteligentes” e “Saúde, Proteção e Bem-Estar”. O seu ponto forte é a Investigação e o

Desenvolvimento desde a escala laboratorial até à produção de pré-séries e protótipos de forma a viabilizar a integração de novas tecnologias no processo produtivo, tendo por base o desenvolvimento de produtos inovadores.

### **1.3 Contributos do Trabalho**

Nos últimos anos tem-se assistido a um acelerado progresso no desenvolvimento e investigação na área da eletrónica impressa em substratos flexíveis recorrendo a processos industriais caracterizados por elevadas taxas de produção e baixo custo, nomeadamente técnicas de impressão roll-to-roll, de utilização comum em aplicações gráficas, como a serigrafia rotativa e a rotogravura. O recurso a tintas funcionais orgânicas/inorgânicas/híbridas com diferentes propriedades elétricas ou mecânicas possibilitam a construção de dispositivos e circuitos eletrónicos em diferentes produtos ou substratos finais. A eletrónica impressa tem potenciado o desenvolvimento de produtos, não equacionados há uns anos atrás, dos quais se destacam os sensores, atuadores, baterias flexíveis, painéis fotovoltaicos flexíveis, circuitos integrados RFID, antenas e biossensores. O mercado de dispositivos de eletrónica impressa tem dado provas de que se trata de um mercado em franca expansão.

A eletrónica impressa permite a produção em série deste tipo de estruturas nos mais diversos substratos, em particular o fabrico dos elétrodos, possibilitando a montagem dos sensores durante o processo de fabrico, o que é particularmente vantajoso.

Os desenvolvimentos permitiram aplicar e aprofundar competências e experiência que o CeNTI detém numa das suas principais áreas de atuação, novas tecnologias e materiais de impressão que possibilitarão a criação de novos produtos interativos.

### **1.4 Organização da Tese**

A presente dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos nomeadamente, introdução, contexto e estado da arte, materiais e métodos, resultados e discussão e, por último, conclusão e trabalho futuro.

No primeiro capítulo é apresentado o enquadramento, a apresentação do projeto e uma breve apresentação da empresa, assim como as contribuições do trabalho na empresa.

De seguida, no capítulo do contexto e estado da arte é ostentado os conceitos teóricos que suportam o trabalho prático desenvolvido.

O terceiro capítulo é relativo aos materiais e métodos onde são descritos os principais materiais e técnicas utilizadas.

O capítulo seguinte é relativo aos resultados e discussão onde é exposto os resultados obtidos. Por fim, os dois últimos capítulos são relativos à conclusão e trabalho futuro, respetivamente.

## 2 Contexto e Estado da Arte

Nos dias de hoje, a evolução da tecnologia, o desenvolvimento da interatividade nos produtos, o aproveitamento energético e a biomedicina estão a obter uma crescente relevância social e económica. Desta forma, o desenvolvimento de novos materiais revela-se fundamental de modo a sustentar a evolução tecnológica constante. Neste contexto, a eletrónica impressa adquire uma atenção especial para o desenvolvimento de dispositivos portáteis e flexíveis com recurso a materiais inteligentes e funcionais (Khan and Lorenzelli, 2014; Persano et al., 2013).

Neste seguimento, os materiais eletroativos e, especialmente, os polímeros eletroativos, EAP têm sido evidenciados, uma vez que estes são capazes de realizar a conversão entre a energia elétrica e a energia mecânica. Além disso combinam as propriedades atrativas dos polímeros como, por exemplo, leveza, baixo custo e fácil processamento, ao invés dos materiais inorgânicos, como por exemplo piezocerâmicos, antes usados para esta finalidade. Estes polímeros eletroativos adquirem funcionalidades adicionais quando introduzidos agentes/elementos específicos que permitem obter uma resposta ativa do polímero. Isto traduz-se em materiais inteligentes que respondem a estímulos externos como campo elétrico, pH, campo magnético, etc. Os EAP podem ser aplicados em áreas de microssensores, robótica, músculos artificiais, displays eletrónicos, displays de grande área e aplicações biomédicas (Dias et al., 2016; Lopes and Martins, n.d.; Nunes-Pereira et al., 2016).

Os EAP podem ser divididos em dois grandes grupos, de acordo com o mecanismo de ativação: polímeros eletroativos iónicos, em que se enquadram os polímeros gel iónicos, os compósitos polímero-metal ionómeros, os polímeros condutores, entre outros e caracterizam-se por a deformação do material ser originada pela mobilidade ou difusão dos iões através do polímero quando é aplicado um campo elétrico. A outra classe trata-se dos polímeros eletroativos eletrónicos, em que nestes enquadram-se os polímeros ferroelétricos, os polímeros eletroativos dielétricos, os elastómeros eletrostritivos e os polímeros piezoelétricos. Neste tipo de materiais, tipicamente isoladores elétricos, ocorre a orientação dos momentos dipolares pela aplicação de um campo elétrico, o que leva à alteração da sua forma. Em geral, estes polímeros atuam rapidamente (na ordem dos milissegundos), e à temperatura ambiente mantêm a deformação sob a aplicação de um campo elétrico e são capazes de aplicar forças com intensidade superior à dos polímeros eletroativos iónicos (Dias et al., 2016).

É nesta classe dos polímeros eletroativos eletrónicos que se centraliza a atenção, pois os materiais piezoelétricos são os elementos-chave em várias aplicações e dispositivos por possuírem transdução mecânica reversível. Assim um sinal elétrico é gerado por aplicação de uma força mecânica e vice-versa (Oliveira et al., 2018).

Os polímeros piezoelétricos têm emergido como a classe de materiais inteligentes a serem desenvolvidos devido às propriedades piro-, piezo- e ferroelétricas que os caracterizam. Estes podem ser usados numa grande variedade de aplicações e combinações de estímulos e respostas. Estes materiais estão a ser aliados às tecnologias de impressão de modo a assentar no desenvolvimento da engenharia sustentável e da química com o objetivo de responder aos desafios sociais, económicos e ambientais (Emamian et al., 2016; Oliveira et al., 2018; Persano et al., 2013).

Do ponto de vista tecnológico, a impressão de polímeros piezoelétricos tem sido desenvolvida no âmbito da eletrónica impressa, o que permite criar dispositivos inteligentes flexíveis tais como sensores e atuadores. Estes dispositivos são constituídos por uma camada ativa piezoelétrica, como dielétrica, entre dois elétrodos. É de notar que o polímero piezoelétrico com melhores propriedades eletroativas é o poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) e os seus copolímeros. Assim sendo encontram-se aplicações do PVDF e dos seus copolímeros nas áreas de biomédicas devido à sua elevada resposta eletroativa. Tendo em conta que é um piezoelétrico (capacidade de converter sinais mecânicos em elétricos e vice-versa) permite o desenvolvimento de dispositivos inteligentes como biossensores, sensores e atuadores mecânicos, para estimular o crescimento celular e a diferenciação de tecidos específicos submetidos a estímulos eletromecânicos como ossos e tecidos musculares. Os ossos, nervos e o músculo cardíaco e esquelético respondem a campos e estímulos elétricos. Devido às propriedades piezoelétricas, dispositivos baseados em PVDF têm interesse significativo devido à sua precisão e capacidade de medir eventos dinâmicos, sendo utilizado em sensores de pressão, atuadores e conversão e armazenamento de energia. Na literatura é considerado essencial o desenvolvimento de sensores de toque baseados em polímeros piezoelétricos usando processos de impressão, em substratos flexíveis. Sendo crucial o desenvolvimento de tintas baseadas em polímeros piezoelétricos de PVDF e impressão das mesmas, por camadas, em substratos flexíveis (Emamian et al., 2016; Lopes and Martins, n.d.; Martins et al., 2014; Oliveira et al., 2018; Persano et al., 2013).

## 2.1 Propriedades Eletroativas

Os polímeros eletroativos eletrónicos têm diversas propriedades, particularmente, os polímeros piezoelétricos, nomeadamente, o PVDF e os seus copolímeros. Estes apresentam piroeletricidade, piezoeletricidade e ferroeletricidade como características eletroativas que estão associadas às suas estruturas cristalinas e químicas (Anousheh and Soldera, 2017).

Os materiais cristalinos estão divididos em trinta e dois grupos pontuais de simetria, em que onze possuem centro de simetria e designam-se de centrossimétricos e vinte e um desses não possuem centro de simetria, dizem-se não centrossimétricos. Vinte materiais dos não centrossimétricos apresentam piezoeletricidade e onze destes permitem a existência de

piezoelectricidade (materiais cristalinos polares). Estes materiais cristalinos polares não centrossimétricos apresentam um único eixo polar o que por consequência se reflete numa polarização espontânea na direção desse eixo, Figura 1 (Nair, 2017; Sencadas, 2005).

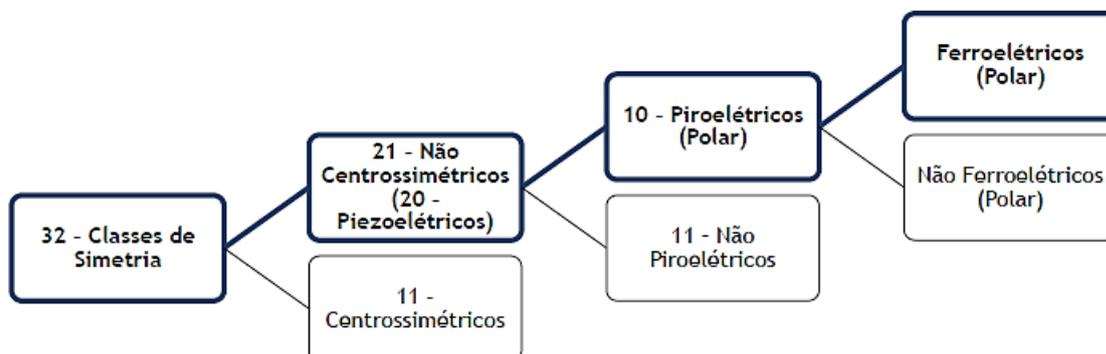


Figura 1. Relação entre a simetria e as propriedades eletroativas dos materiais, adaptado de (Sencadas, 2005).

### 2.1.1 Piroelectricidade

O efeito piezoelétrico consiste na conversão de energia calorífica em energia elétrica sob variações de temperatura. A temperatura influencia a posição dos átomos na estrutura cristalina, isto é, variações de temperatura provocam uma mudança na orientação dos dipolos refletindo-se na criação de um potencial elétrico temporário, polarização espontânea.

No caso do PVDF e dos seus copolímeros, a diferença de eletronegatividades entre os átomos de flúor e de hidrogénio constituem dipolos. Tipicamente o PVDF apresenta uma polarização espontânea, que varia com alterações de temperatura. Diz-se assim que o material apresenta piezoelectricidade, (Mahdi et al., 2018; Nair, 2017)

Os efeitos da polarização espontânea dependentes da temperatura podem ser divididos entre dois efeitos: primário e secundário. No efeito primário o material está dependente das propriedades térmicas mantendo a dimensão e a forma. Por outro lado, no efeito secundário está dependente das propriedades elásticas do material, permitindo a contração ou expansão térmica da amostra. O efeito piezoelétrico secundário é resultado de um efeito piezoelétrico. A separação dos efeitos é difícil de obter, sendo o efeito piezoelétrico resultado do somatório do primário e secundário, (Nair, 2017).

### 2.1.2 Piezoelectricidade

A piezoelectricidade é um fenómeno que ocorre em materiais com estrutura cristalina polar. Consiste na geração de uma diferença de potencial quando o material é sujeito a uma tensão mecânica. Este efeito ocorre em materiais dielétricos, e é recíproco, Figura 2, (Esterly, 2002; Lopes and Martins, n.d.; Russell-schulz, 2011).

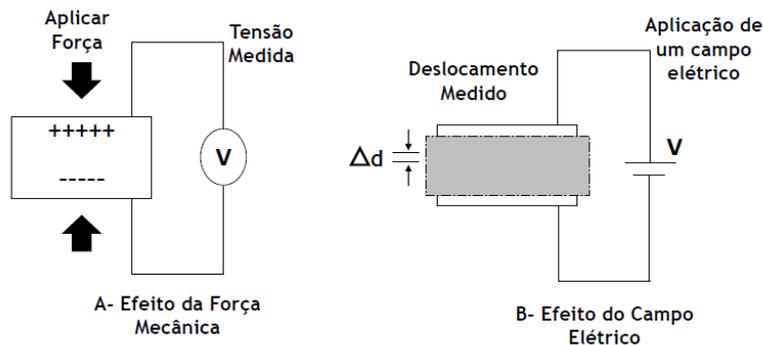


Figura 2. Diagrama esquemático do efeito piezoelétrico direto (A) e do efeito piezoelétrico indireto (B), adaptado de (Nair, 2017)).

A grandeza que mede esta propriedade elétrica, piezoeletricidade, é designada de coeficiente piezoelétrico ou Módulo Piezoelétrico,  $d$ . Este diz respeito à quantificação da mudança volumétrica sofrida pelo material piezoelétrico quando submetido a um campo elétrico ou corresponde à polarização que ocorre no material piezoelétrico quando a este é aplicado uma força mecânica. Geralmente, os coeficientes piezoelétricos mais utilizados são o modo  $d_{33}$ , deformação paralela à direção de polarização, e o modo  $d_{31}$ , deformação perpendicular à direção de polarização. A unidade S.I do coeficiente piezoelétrico é C/N (Coulomb/Newton). Na Figura 3 estão esquematizados os dois tipos de coeficientes piezoelétricos mais utilizados. Os materiais piezoelétricos, geralmente, respondem apenas numa ou nas duas direções devido à sua natureza assimétrica. (Esterly, 2002; Nair, 2017)

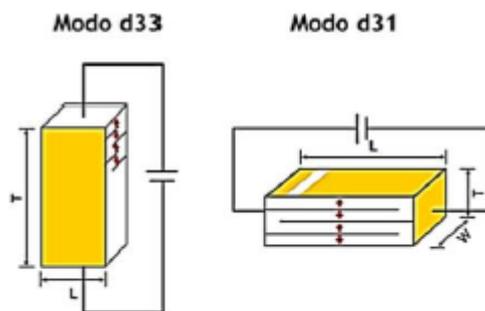


Figura 3. Representação dos dois modos de coeficientes piezoelétricos.  $D_{33}$ (esquerda) e  $D_{31}$ (direita), adaptado de (Nair, 2017).

### 2.1.3 Ferroeletricidade

Um material ferroelétrico é um material piroelétrico cuja aplicação de um campo elétrico pode inverter a polarização espontânea. Os materiais ferroelétricos são todos piezoelétricos, mas nem todos os materiais piezoelétricos são ferroelétricos. As características mais importantes de um material ferroelétrico (Esterly, 2002; Hou et al., 2018; Julin, 2011; Nair, 2017):

- ❖ Uma curva de histerese elétrica;
- ❖ Uma constante dielétrica geralmente elevada;
- ❖ A presença de uma polarização espontânea sem a presença de um campo elétrico externo;

- ❖ Por aplicação de um campo elétrico ocorre a inversão da direção de polarização espontânea, confere o modo reversível ao material.

A presença de ferroeletricidade nos polímeros piezoelétricos, nomeadamente do PVDF, é confirmada pela histerese da polarização,  $P$ , do campo elétrico,  $E$ . A histerese resulta da memória do material relativamente à sua polarização. A curva do comportamento histerético é ilustrada na Figura 4, onde se observa a dependência da polarização no campo elétrico aplicado.

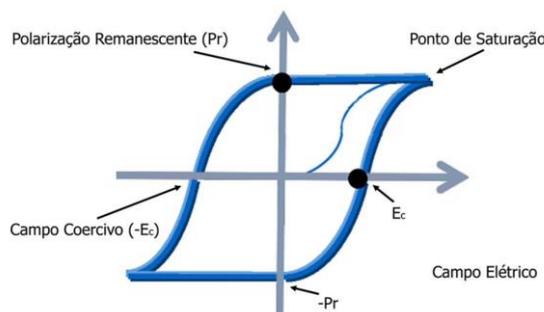


Figura 4. Comportamento histerético de um material ferroelétrico, adaptado de (Nair, 2017).

A polarização de um material ferroelétrico aumenta com o campo elétrico até atingir a sua polarização de saturação,  $P_s$ . Este ponto é definido como o ponto em que a polarização não aumenta mais, mesmo com o aumento do campo elétrico aplicado externamente. Ao diminuir o campo elétrico até zero, alguma polarização será perdida, no entanto parte dessa prevalecerá mesmo após ser removido o campo elétrico. A polarização que o material conserva designa-se de polarização remanescente e o valor correspondente é retirado pela interseção do ciclo de histerese com o eixo das ordenadas. O valor do campo elétrico necessário para reverter a direção de polarização designa-se de campo coercivo,  $E_c$ . O ciclo histerético apresenta uma simetria na origem (simetria ímpar), (Sencadas, 2005).

## 2.2 Polímeros Eletroativos

Os polímeros apresentam vantagens relativamente aos materiais inorgânicos, em específico a sua elevada versatilidade. Por este motivo e tendo em consideração que um dos pontos fortes das tecnologias de impressão é a versatilidade, os polímeros são, por isso, cada vez mais utilizados em detrimento dos materiais inorgânicos convencionais. Para além desta característica a sua facilidade de processamento permite a produção de dispositivos em formas e cortes bastantes distintos e invulgares. Os polímeros orgânicos apresentam, ainda, características físico-químicas importantes que permite o seu uso como materiais inteligentes, alargando o leque de aplicações. Por outro lado, têm como desvantagem apresentar uma baixa

temperatura de fusão/degradação, o que pode limitar as aplicações. (Maia, 2008; Oliveira et al., 2018)

### 2.2.1 Polímeros Piezoelétricos e Ferroelétricos

A presença de piezoeletricidade em polímeros já é conhecida há algum tempo. Os ossos, tendões e a madeira são exemplos de materiais que apresentam, naturalmente, o fenómeno de piezoeletricidade. Os polímeros piezoelétricos, ao contrário dos cerâmicos piezoelétricos, apresentam maleabilidade e resistência mecânica superior, o que faz com que sejam largamente usados como materiais piezoelétricos flexíveis. O PVDF, os nylons e o cianeto de vinilideno (VCDN) são os polímeros piezoelétricos mais conhecidos e utilizados (Martins et al., 2014; Nair, 2017; Persano et al., 2013).

Estes polímeros exibem, também, propriedades ferroelétricas. Esta é uma característica importante, uma vez que estes materiais apresentam polarização espontânea, o que facilita a sua utilização como piezoelétricos. Dos polímeros referidos o PVDF é o que exhibe propriedades piezoelétricas mais acentuadas (Lopes and Martins, n.d.; Melilli et al., 2018; Nair, 2017; Song et al., 2017).

#### 2.2.1.1 Polifluoreto de Vinilideno

O poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um fluoropolímero semicristalino com extraordinárias propriedades piezo, piro e ferroelétricas derivadas da sua polarização macroscópica. O PVDF é um polímero de adição, ou seja, é sintetizado pela polimerização dos radicais livres de 1,1-difluoroetileno,  $C_2H_2F_2$ . As propriedades ferroelétricas características do polímero colocam-no como o melhor em termos de resposta piezoelétrica quando comparado com outros. Além desta propriedade também apresenta outras particularidades como resistência a solventes orgânicos, elevado módulo de elasticidade (Módulo de *Young*), estabilidade à radiação (Ultravioleta (UV); Raio X) e é quimicamente estável e inerte, (Anousheh and Soldera, 2017; Chiu et al., 2018; Esterly, 2002; Julin, 2011; Mahadeva et al., 2013; Song et al., 2017; Wang et al., 2011).

O PVDF apresenta dipolos elétricos permanentes perpendiculares à direção das cadeias poliméricas. Estes dipolos são formados pela diferença de eletronegatividade entre os átomos de flúor e os de hidrogénio. Tendo em conta o facto de o raio atómico do flúor ser pequeno ocorrem rearranjos conformacionais das macromoléculas, o que favorece a ocorrência de diferentes tipos de conformações e, conseqüentemente, de diferentes estruturas cristalinas. (Cardoso et al., 2012; Esterly, 2002; Tan et al., 2018; Xu et al., 2017)

O efeito piezoelétrico do PVDF está relacionado com a sua estrutura cristalina, tipicamente de 50 a 60 %, sendo que apresenta 5 fases na sua estrutura cristalina,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  e  $\epsilon$ . As conformações das diferentes fases determinam quais destas exibem resposta piezoelétrica. A presença de cada uma das fases que compõem o material dependem das condições de processamento do mesmo. Podem ocorrer transições estruturais entre as diferentes fases

dependendo dos métodos de processamento. Métodos como o tratamento térmico e mecânico, pressão e polarização podem influenciar as proporções das diferentes fases. As fases  $\alpha$  e  $\epsilon$  são as fases não polares, enquanto que as fases  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  contribuem para a polaridade do PVDF. As fases  $\alpha$  e  $\beta$  são consideradas as mais comuns, e apresentam propriedades elétricas bastantes distintas entre si. A estrutura das fases  $\alpha$  e  $\beta$  encontra-se representada na Figura 5 (Anousheh and Soldera, 2017; Cardoso et al., 2012; Jia et al., 2017; Julin, 2011; Mahadeva et al., 2013; Martins et al., 2014; Xu et al., 2017).

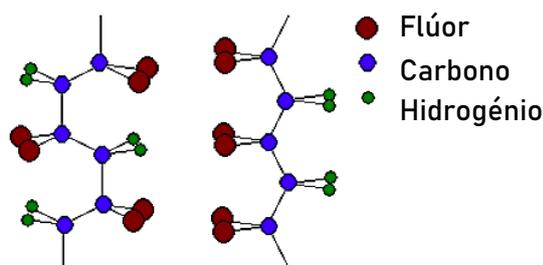


Figura 5. Estrutura da fase  $\alpha$  - PVDF(esquerda) e fase  $\beta$  - PVDF(direita), adaptado de (Esterly, 2002).

A fase  $\alpha$  é termodinamicamente estável à temperatura ambiente com fases cristalinas não polares. As cadeias estão organizadas numa estrutura conformacional do tipo *trans-cis* ( $TCTC^{\cdot}$ ), Figura 6, parte superior. As moléculas estão dispostas numa configuração helicoidal, permitindo um maior afastamento entre os átomos de flúor dispostos ao longo da cadeia. Esta configuração reflete-se na célula unitária, uma vez que esta é constituída por duas macromoléculas e é apolar devido ao empacotamento das cadeias, que resulta numa disposição dos dipolos de forma desorganizada. Este arranjo antiparalelo dos dipolos traduz-se na inatividade elétrica da célula unitária, razão pela qual esta fase não exhibe resposta piezoelétrica. (Cardoso et al., 2012; Jia et al., 2017; Mohammadi et al., 2007; Nunes-Pereira et al., 2015)

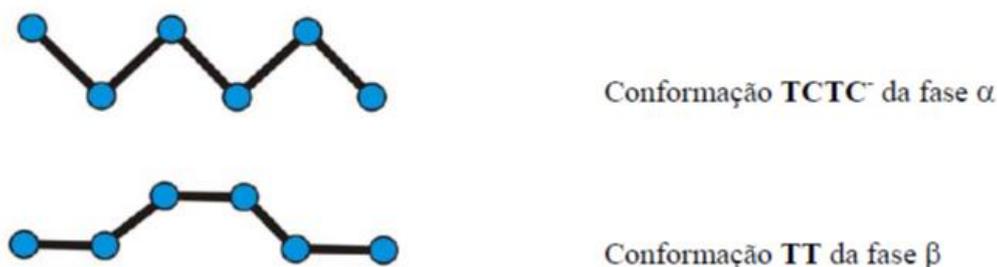


Figura 6. Conformação da fase  $\alpha$  e fase  $\beta$  do PVDF, adaptado de (Sencadas, 2005).

A fase  $\beta$  é a que apresenta mais interesse para aplicações tecnológicas (sensores, atuadores e transdutores) devido às propriedades elétricas que possui. As cadeias são dispostas em pares adotando uma conformação em *zig-zag transplanar* ( $TT$ ), Figura 6, parte inferior. Todos os átomos de flúor estão do mesmo lado da cadeia e os de hidrogénio do outro. Esta estrutura permite uma maior densidade de empacotamento reduzindo a tensão intermolecular. Tal possibilita um maior movimento de corrente, ou seja, permite o alinhamento dos átomos de flúor e hidrogénio. A célula unitária desta fase é polar e constituída por duas macromoléculas

numa estrutura ortorrômbica. A estrutura apresentada por esta fase é a chave para as propriedades piezo e piroelétricas apresentadas pelo material, pois o momento dipolar por monómero é bastante elevado, à volta de  $8 \times 10^{-30}$  Cm (Anousheh and Soldner, 2017; Esterly, 2002; Martins et al., 2014; Melilli et al., 2018; Mohammadi et al., 2007; Nunes-Pereira et al., 2015; Xu et al., 2017).

Quando a fase B é formada naturalmente, a polarização global é zero porque os dipolos estão distribuídos de forma aleatória. De modo a alinhar os dipolos é necessário a aplicação de um campo elétrico de forma a obter polarização espontânea, Figura 7, (Cardoso et al., 2012; Esterly, 2002).

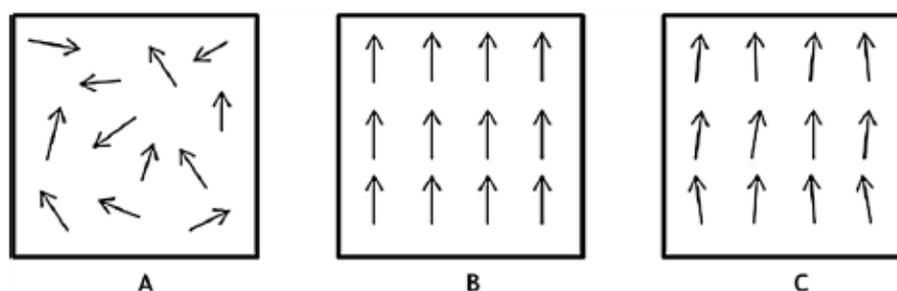


Figura 7. Orientação dos dipolos. A- Antes de ser polarizado. B - Durante a polarização, com a aplicação de um campo elétrico. C - Após a polarização, adaptado de (Julin, 2011).

Habitualmente, a fase B é obtida por estiramento mecânico e/ou tratamento térmico da fase  $\alpha$ . Quando se converte  $\alpha$  em B o material adquire propriedades eletroativas características da fase polar. Por outro lado, é possível obter a fase B diretamente da solução quando a temperatura de cristalização é inferior a 70 °C. Para temperaturas superiores a 120 °C só se obtém, praticamente, fase  $\alpha$ . Para temperaturas intermédias, dá origem a um misto das duas fases, (Bae and Chang, 2015; Martins et al., 2014; Mohammadi et al., 2007; Sencadas, 2005; Şimşek et al., 2018).

Apesar do PVDF apresentar resistências química e mecânica bem como ótimas características piezoelétricas na fase B, a uma resposta piezoelétrica mantém-se inferior à dos materiais piezo-cerâmicos. Nesse seguimento e de modo a melhorar as propriedades ferroelétricas, foram desenvolvidos copolímeros de PVDF, o poli (fluoreto de vinilideno-co-trifluoroetileno) (P(VDF-TrFE)), o poli (fluoreto de vinilideno-co-hexafluoropropileno) (P(VDF-HFP)) e o poli (fluoreto de vinilideno-co-clorotrifluoroetileno) (P(VDF-CTFE)), (Bae and Chang, 2015; Jia et al., 2017; Kim et al., 2008).

#### 2.2.1.2 Poli (fluoreto de vinilideno - co - trifluoroetileno) PVDF-TrFE

A copolimerização do fluoreto de vinilideno com trifluoroetileno consiste na introdução de mais átomos de flúor na cadeia do polímero. Quando em conveniente relação molar de VDF e TrFE, os copolímeros cristalizam, diretamente numa fase polar e ferroelétrica de conformação transplanar (TT) idêntica à estrutura da fase B do PVDF. Nestas condições, e devido ao maior

volume de átomos de flúor em relação aos de hidrogénio, o P(VDF-TrFE) apresenta propriedades piezoelétricas, piroelétricas e ferroelétricas semelhantes às da fase  $\beta$  - PVDF (Mahdi et al., 2018; Sencadas, 2005).

A copolimerização apresenta temperaturas de transição de fase ferroelétrica, temperatura de curie,  $T_c$ , e ponto de fusão inferiores ao PVDF, isto é, a transição FE-PE ocorre abaixo da temperatura de fusão,  $T_f$ , (o que não ocorre com o PVDF). Tal permite o estudo dos principais mecanismos responsáveis pelo comportamento ferroelétrico destes materiais. Por outro lado o intervalo de temperaturas em que as transições ocorrem e a intensidade de cada transição depende fortemente da relação molar de VDF - TrFE e das condições de processamento das amostras (Jia et al., 2017; Nair, 2017; Sencadas, 2005).

A relação molecular monomérica entre o VDF e o TrFE é um fator extremamente importante para a formação da fase  $\beta$ . De acordo com (Jia et al., 2017) o P(VDF-TrFE) pode ser cristalizado diretamente na fase desejada quando o teor molar de TrFE for superior a 20 %, independentemente do método de processo. Na Figura 8 é apresentado o diagrama fásico para as misturas de VDF com TrFE. Por outro lado, o momento dipolar é reduzido pelas unidades de TrFE quando comparado com o PVDF, devido à introdução de um terceiro átomo de flúor por monómero (Aliane et al., 2015; Bae and Chang, 2015; Jia et al., 2017; Nair, 2017).

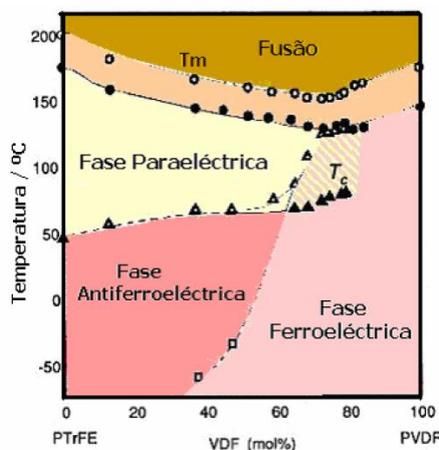


Figura 8. Diagrama fásico do P(VDF-TrFE), (Sencadas, 2005).

Do ponto de vista tecnológico destacam-se aplicações do P(VDF-TrFE) como camada ativa, em dispositivos como sensores de pressão, memórias ferroelétricas, sensores de temperatura, células solares, transdutores de pressão integrados, aplicado em estruturas compostas para medir tensões que cobrem grandes áreas, para monitoramento de saúde em tempo real, entre outros (Aliane et al., 2015; Nair, 2017; Oliveira et al., 2018).

Com recurso a técnicas de deposição, o copolímero pode ser depositado sob a forma de filmes em diferentes substratos, que podem ser utilizados nas aplicações acima referidas. Depois da deposição do filme, a estrutura cristalina pode ser melhorada com recurso à cura do filme, geralmente, cura térmica. Além disso, para serem totalmente funcionais, é necessária a

polarização do filme de modo a exibir propriedades piezoelétricas espontâneas (Faddoul et al., 2012; Song et al., 2017).

## 2.2.2 Processamento dos materiais e Fabrico de Dispositivos

Tendo em conta o campo de aplicações do P(VDF-TrFE) a eletrónica impressa apresenta-se promissora para o processamento deste material, através deste processo é possível obter a deposição de filmes de forma rápida, de baixo custo, com elevada flexibilidade mecânica e com uma ampla adaptabilidade a diferentes tipos de substratos e geometrias (Correia et al., 2018; Faddoul et al., 2012).

Pretende-se fabricar um dispositivo piezoelétrico utilizando técnicas de impressão. O dispositivo consiste numa estrutura sanduiche, em que a camada ativa piezoelétrica se situará entre dois eléctrodos, Figura 9. Os eléctrodos deverão ser constituídos por um material condutor (prata ou PEDOT:PSS) que não deverá reagir com a tinta piezoelétrica. O modo de processamento consiste em impressão por camadas num substrato (polietileno de tereftalato (PET), Poliimida ou papel) começando pela impressão de um eléctrodo, seguido da camada piezoelétrica e finalizado com o segundo eléctrodo. A camada piezoelétrica é responsável pelo isolamento entre os dois eléctrodos, que de resto, são essenciais para o funcionamento do dispositivo, (Emamian et al., 2017; Khan et al., 2012; Khan and Lorenzelli, 2014).

As técnicas de impressão mais usadas são a rotogravura, a flexografia, a *offset*, a impressão por *stencil*, a impressão a jato de tinta e a impressão por serigrafia. Para a elaboração do dispositivo recorreu-se a impressão por serigrafia. A tecnologia de serigrafia consiste na deposição da tinta no substrato com um determinado padrão. O procedimento de impressão é descrito detalhadamente na 3.2.1 (De Vos et al., 2014; Khan et al., 2012; Nair, 2017; Oliveira et al., 2018).

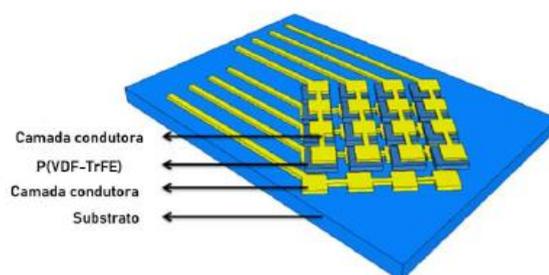


Figura 9. Representação ilustrativa da deposição de camada por impressão por serigrafia, adaptado de (Emamian et al., 2016).

## 3 Materiais e Métodos

### 3.1 Materiais

#### 3.1.1 Tintas Condutoras

No âmbito deste trabalho foi realizada a impressão de tintas condutoras para o fabrico de elétrodos. As tintas condutoras têm partículas condutoras na sua composição e a sua impressão deve ser homogénea para facilitar o transporte de eletrões. Os materiais que, por norma, constituem as tintas condutoras são os solventes, que dissolvem os materiais que constituem a tinta e são responsáveis por fornecer a viscosidade apropriada para o processo de impressão, a volatilidade para o processo de cura; as resinas/polímeros, também designados por agentes ligantes, que têm como objetivo aumentar a resistência mecânica da tinta e a sua aderência ao substrato; e o pigmento que atribui a característica desejada à tinta, neste caso são as partículas condutoras (Julin, 2011; Khan and Lorenzelli, 2014; Pekarovicova and Husovska, 2015; Persano et al., 2013).

As tintas condutoras podem ser de metais condutores como a prata, o cobre, o níquel e o alumínio, de estrutura de carbono, por exemplo os nanotubos de carbono, e em polímeros condutores, como a polianilina (PANI), o polipirrole (PPy) e o poli(3,4-etilenodioxítiofeno) poli (estireno sulfonato) (PEDOT: PSS). Na escolha da tinta deve ser considerada a sua viscosidade. Uma vez que a sua fluidez elevada diminui a precisão da impressão. No entanto, é essencial que as tintas apresentem fluidez suficiente para atravessarem a malha (Electronic and Based, 2017; Julin, 2011; Patil et al., 2016; Wu et al., 2014).

A prata é o material condutor mais utilizado devido à sua elevada condutividade elétrica e, é também, a tinta, por comparação com outros metais usados em tintas funcionais, a que apresenta uma condutividade superior. Por outro lado, o polímero PEDOT tem sido muito requisitado como material condutor devido à sua transparência e ausência de elementos inorgânicos. As tintas condutoras usadas no presente trabalho são à base de prata e de PEDOT para comparar a eficiência dos dispositivos e verificar a reação do P(VDF-TrFE) com os elétrodos. As características de temperatura e tempo de cura são definidas consoante o fornecedor. Estas e outras propriedades das tintas condutoras de prata e de PEDOT: PSS encontram-se na Tabela 1. Depois de impresso, o material depositado necessita de cura térmica ou por UV, (Blayo and Pineaux, 2005; Cochrane et al., 2016; Duc et al., 2018; Horii et al., 2018; Jiang et al., 2016; Julin, 2011; Meng et al., 2017; Morais et al., 2018; Patil et al., 2016; Pudas et al., 2005; Wang et al., 2018; Zirkl et al., 2011).

Tabela 1. Características das tintas condutoras adquiridas comercialmente de prata e de PEDOT: PSS

Tintas	Tempo de Cura	Temperatura de Cura	Características	Resistência superficial elétrica
Prata	15 minutos	130 °C	Elevada condutividade; Apresenta como vantagem o seu óxido ser, também, condutor; Desvantagem a temperatura de cura (Pode restringir o uso de substratos termicamente sensíveis).	<10 - 100 mΩ sq
PEDOT:PSS	15 minutos	100 °C	Elevada condutividade e transparência; Estabilidade Térmica; Baixo potencial oxidativo;	125-700 Ω sq

### 3.1.2 Tintas Piezoelétricas

As tintas piezoelétricas foram adquiridas comercialmente, adquiriu-se uma tinta comercial piezoelétrica, designada de comercial, e quatro amostras em pó de P(VDF-TrFE) para formulações, com diferentes proporções de copolímero. Estas formulações são designadas de S200, S250 e S300. As percentagens de monómeros de VDF e de TrFE que constituem os pós encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2. Percentagens de copolímeros (VDF-TrFE) que constituem as tintas piezoelétricas

Tinta	% VDF	% TrFE
S200	80	20
S250	75	25
S300	70	30
Comercial	80	20

Para cada pó foram preparadas tintas correspondentes com duas concentrações diferentes, 18 %, concentração apontada como a ideal, e 25 % (% m/m) de P(VDF-TrFE). As concentrações definidas acima foram determinadas de acordo com a literatura e informação de fornecedor, (Zirkel et al., 2011).

A formulação das tintas consistiu na dissolução do pó em 50,00 mL de solvente, fosfato de trietilo, TEP (99,8 % de pureza, 215 °C de temperatura de ebulição, da marca *Sigma-Aldrich*). A dissolução foi realizada com agitação magnética à temperatura de 50 °C. O esquema de preparação encontra-se apresentado na Figura 10. As condições de operação foram definidas de acordo com a literatura, tendo em conta o solvente a utilizar e o método de processamento da tinta (Baniasadi et al., 2017; Nunes-Pereira et al., 2016).

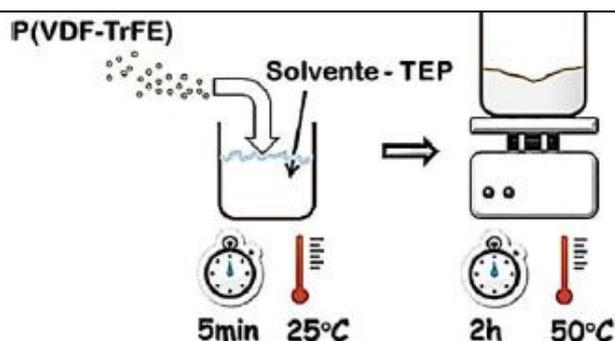


Figura 10. Esquema representativo da preparação das diferentes tintas piezoelétricas, adaptado de (Nunes-Pereira et al., 2016).

Este solvente foi utilizado por ser o mesmo da tinta comercial, mas, sobretudo, porque é um solvente não nocivo para o ambiente e para os organismos vivos. Ao contrário dos solventes habitualmente utilizados para preparar tintas de P(VDF-TrFE) como o N, N - Dimetilformamida (DMF), o metiletilacetona (MEK) e, o Metilpirrolidona (NMP), entre outros que são tóxicos e perigosos para usar em larga escala e para a exposição humana. O TEP considera os princípios da química verde e tem como objetivo melhorar as propriedades de solubilização, a biodegradabilidade, a segurança e a saúde, (Chang et al., 2017; Nunes-Pereira et al., 2016).

### 3.1.3 Substratos

As tintas funcionais são depositadas/ impressas em substratos inertes. Os substratos podem ser rígidos, como vidro e cerâmicos, ou flexíveis, por exemplo, papel e filmes poliméricos. Em substratos flexíveis a adesão da tinta é um fator crucial. No presente trabalho, são usados substratos flexíveis, particularmente, substratos de papel e filmes poliméricos (PET, Poliimida). Na Tabela 3 são apresentadas as vantagens e desvantagens relativamente a cada substrato. Geralmente, o processo de cura das tintas é realizado termicamente, pelo que é necessário conhecer as características térmicas e mecânicas dos substratos para garantir a sua compatibilidade, (Şimşek et al., 2018).

Tabela 3. Vantagens e Desvantagens dos substratos utilizados para impressão por serigrafia de tintas condutoras e piezoelétricas

Substrato	Vantagens	Desvantagens
Papel	Elevada flexibilidade; Química e termicamente estável; Cor branca	Devido à elevada absorção pode provocar um efeito indireto na espessura e na rugosidade do filme;
PET	Transparência; Baixo custo; Elevada flexibilidade; Diferentes gamas de espessura; Boa resistência mecânica e química;	Possibilidade de deformação do material devido à temperatura de cura

Poliimida	Elevada Flexibilidade; Diferentes gamas de espessura; Boa resistência térmica;	Custo elevado;
-----------	--------------------------------------------------------------------------------	----------------

## 3.2 Processamento de Materiais

### 3.2.1 Serigrafia

A serigrafia é das técnicas de impressão mais versáteis com aplicações na área de eletrónica impressa, com recurso à deposição de camadas de tintas funcionais. Permite a impressão numa grande variedade de substratos, rígidos e/ou flexíveis e, também, a impressão/deposição da tinta numa configuração uniforme e com perdas de tinta residuais. Na Figura 11 é possível observar um esquema representativo da técnica.

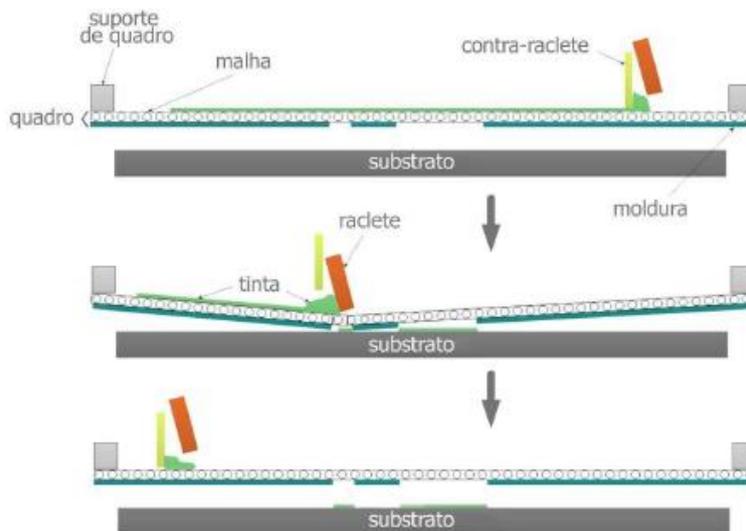


Figura 11. Esquema representativo do processo de impressão por serigrafia.

A tinta é aplicada sobre o quadro, constituído por uma tela flexível (malha) fixada a uma moldura. A tela é revestida por uma moldura, esta tem uma imagem com o desenho/padrão a ser impresso. Quando o quadro é pressionado pela raclete, a tinta passa pelas zonas abertas, não bloqueadas, da malha sendo transferida para o substrato com o determinado padrão (desenho) escolhido. Os filmes impressos podem ser caracterizados consoante a espessura apresentada, eficiência de impressão e resistência elétrica, no caso de impressão de tintas condutoras, rugosidade e resolução (Chu et al., 2017; Khan et al., 2012; Ramadan et al., 2014).

A impressão por serigrafia permite obter filmes de reduzida e elevada espessura e nos mais variados substratos. A impressão por serigrafia permite a produção de filmes impressos em duas formas distintas, folha a folha, *flatbed* (Figura 12-A), ou rolo a rolo, *rol-to-roll* (Figura 12-B). A impressão folha a folha é tradicionalmente usada quando o objetivo é o teste de materiais, estudo e caracterização das impressões. De outra forma, a técnica de rolo a rolo permite a

produção em grande volume e é utilizada quando os parâmetros já foram otimizados na técnica anterior e o objetivo é a produção a grande escala, (Wu et al., 2014).

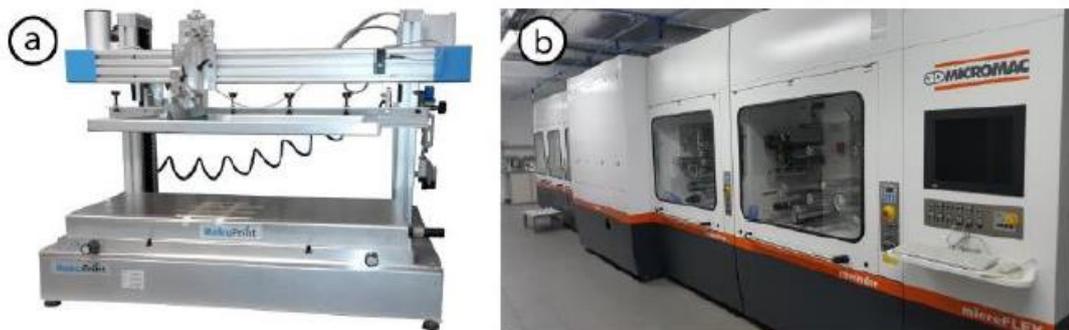


Figura 12. Fotografia dos equipamentos de impressão por serigrafia, a) Folha a folha, b) Rolo a rolo.

Na presente dissertação, a técnica de serigrafia *flatbed* foi utilizada para a impressão de tintas funcionais (condutoras e piezoelétricas) em diferentes tipos de substratos. O equipamento, R.P 2.2. da RokuPrint, usado nas instalações do CeNTI é composto por quatro partes fundamentais: quadro, raclete, contra-raclete e uma mesa plana onde é colocado o substrato para a impressão.

Neste processo é necessário o ajuste de alguns parâmetros nomeadamente a distância *snap-off*, altura entre o quadro e o substrato, a direção da impressão e a pressão na tela. Na Figura 13 é representado como são definidos os parâmetros de impressão. A pressão da raclete é regulada alterando a altura em relação à tela (parâmetro  $h$ ). O parâmetro da direção de impressão depende da orientação do desenho pretendido.

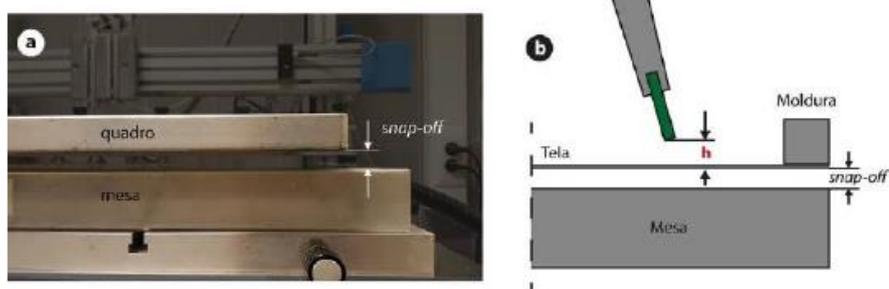


Figura 13. a) distância *snap-off*, distância entre a tela e o equipamento, b) regulação da pressão da raclete, (Krupa, 2015).

A espessura da camada impressa é influenciada pela pressão da raclete, pelas características do quadro (malha), distância *snap-off* e pela reologia da tinta impressa (Fasolt et al., 2017; Zi et al., 2018). Outra questão importante na impressão por serigrafia é o alinhamento da tela com o substrato, que pode ser feito utilizando elementos de referência na máscara utilizada.

A fase seguinte à impressão do filme é a cura deste. O processo de cura baseia-se na secagem e fixação da tinta no substrato, por evaporação de solvente, cura térmica ou cura UV. O objetivo é a evaporação do solvente que compõe a tinta e, também, a promoção da adesão ao substrato e a obtenção de propriedades mecânicas e elétricas desejadas, pode também haver um processo químico durante a cura para promover a adesão da tinta.

### 3.2.2 Cura térmica / Cura UV

O processo de cura das tintas impressas por serigrafia pode ser térmico ou por radiação ultravioleta. As duas curas têm processos distintos e devem ser adequadas face à tinta utilizada. As vantagens e desvantagens dos dois métodos de cura, encontram-se na Tabela 4, (Hanuhov et al., 2017; Kunwong et al., 2011; Wei et al., 2013).

Tabela 4. Vantagens e desvantagens da cura térmica e por UV

Cura	Vantagens	Desvantagens
Térmica	Amostras com maior mobilidade e flexibilidade;	Limita o uso do substrato por causa da temperatura; Cura com temperatura e lenta
UV	Não há limitação do uso de substrato; Cura rápida; Não destruição da camada molecular.	A cura pode não ser uniforme; incompatibilidade com tintas de partículas metálicas.

### 3.2.3 Polarização

A polarização é um processo fundamental para induzir comportamento piezoelétrico espontâneo, através da reorientação unidirecional dos dipolos do material. Consiste na aplicação de um campo elétrico forte, que pode ser acompanhado de aquecimento. Existem diferentes processos de polarização que devem ser selecionados de acordo com a geometria do material a polarizar.

A polarização por descarga de corona baseia-se na aplicação de uma descarga elétrica em ar atmosférico sobre um material dielétrico, criando um campo elétrico sobre o mesmo. Este processo apresenta limitações a nível de reprodutibilidade uma vez que não é possível controlar a temperatura nem o gás utilizado. O aquecimento do material facilita a polarização, no entanto, quando a descarga é interrompida, o material arrefece gradualmente, o que pode provocar despolarização térmica. Idealmente o aquecimento e o arrefecimento devem ocorrer sob um campo elétrico de modo a evitar a despolarização. O equipamento utilizado permite a variação da potência aplicada bem como o tempo de polarização. Através deste método foram polarizadas membranas de P(VDF-TrFE) (Mahadeva et al., 2013).

A polarização por contacto consiste na aplicação de uma diferença de potencial entre os dois elétrodos, entre os quais se situa o material piezoelétrico, podendo esta ser aquecida durante o processo. Apresenta como vantagens, uma orientação dos dipolos mais uniforme e um controlo mais rigoroso da temperatura, sendo um processo com maior repetibilidade, de acordo com (Khan et al., 2012). Por outro lado, a geometria desta abordagem favorece a ocorrência de arcos, o que pode resultar na degradação do dielétrico. A tensão a ser aplicada varia consoante alguns parâmetros como a espessura do material, a constante dielétrica, entre outros. O equipamento utilizado foi o *GLASSMAN HIGH VOLTAGE, INC.*, no intervalo de tensão aplicada em corrente contínua, DC, de 500 V a 5000 V, a temperatura de 20 °C a 80 °C, (Ramadan et al., 2014). Foi também realizado polarização em corrente alternada, AC, utilizando uma fonte de tensão *Precision Premium II*, em incrementos de 500 V, até a um máximo de 4000 V.

### 3.3 Técnicas de Caracterização

#### 3.3.1 Microscopia Ótica

O microscópio ótico foi usado na caracterização morfológica dos filmes impressos: condutores e piezoelétrico. É constituído pela fonte de luz e um sistema de lentes de vidro que ampliam a imagem das amostras. Esta caracterização permite avaliar defeitos nas camadas piezoelétricas impressas e nas camadas condutoras. Foi utilizado um microscópio *Leica DM 2500 M* nas ampliações de 5× e 10×, (Krupa, 2015; Nair, 2017).

#### 3.3.2 Perfilometria

O perfilómetro foi usado para determinar a espessura dos materiais. Pode ser de contacto e de não contacto (amostras biológicas). Esta técnica é usada para caracterizar os filmes impressos das tintas piezoelétricas, prata e de PEDOT:PSS.

O equipamento utilizado, perfilómetro *Alpha-Step® D-100*, é um perfilómetro de contacto em que a agulha, normalmente com a ponta de diamante, move-se lateralmente sobre a superfície da amostra com uma determinada força de contacto. O varrimento realizado pela agulha fornece informações relativas à topografia ou espessura da amostra e percorre zonas diferentes da superfície da camada impressa, (Bauza et al., 2006; Lushnikov and Lushnikov, 2017).

#### 3.3.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de *Fourier* (FTIR) é uma análise quantitativa e fornece informações diretas sobre os modos vibracionais das moléculas de uma substância. Estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, ou seja, absorção

vibracional das moléculas quando absorvem uma radiação. No caso em estudo, os espectros vão permitir identificar as fases cristalinas presentes, fases  $\alpha$  e  $\beta$ , nos filmes impressos.

Os espectros de infravermelho foram obtidos no espectrofotómetro FTIR, *Perkin-Elmer 100*, equipado com um acessório de ATR universal (Refletância Total Atenuada), com um cristal de seleneto de zinco. Foram efetuados 8 ciclos de varrimento no intervalo de números de onda de 650 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  (Lanceros-Méndez et al., 2001; Mahdi et al., 2018; Wang et al., 2011).

### 3.3.4 Viscosimetria

A caracterização reológica de uma tinta consiste na determinação da sua viscosidade. Esta propriedade caracteriza a resistência de um fluido ao escoamento a uma dada temperatura. A viscosidade pode influenciar a resposta mecânica dos filmes impressos bem como a qualidade da sua impressão. É recomendado que a viscosidade das tintas piezoelétricas se encontre entre 0,1 e 20 Pa s e, idealmente, no intervalo de 0,1 a 10 Pa s, (Blayo and Pineaux, 2005; Lu et al., 2017; Wang et al., 2017).

Foi utilizado o viscosímetro, *ONE FUNGILAB*, que permite leituras rápidas e precisas. Contém 4 spindles em aço inox AISI 316 para o modelo L, sendo a faixa de medição para este entre os 0,015 e os 12 000 Pa s e a gama de velocidade entre os 0,3 e os 100 rpm. Após agitação, a formulação é colocada no viscosímetro de forma a ser medida a viscosidade. É recomendável que a percentagem de medição se encontre na gama dos 50 - 75 % e que as leituras sejam realizadas às velocidades mais elevadas possíveis.

### 3.3.5 Análise Termogravimétrica

O princípio da análise termogravimétrica (TGA) permite a análise quantitativa de qualquer perda de massa associada a um processo de transição ou de degradação térmica enquanto a substância é sujeita a uma variação de temperatura controlado (Nunes-Pereira et al., 2016; Sencadas, 2005).

A técnica consiste no aquecimento lento da amostra colocada numa microbalança que, ao longo do tempo, regista as alterações da massa com a variação da temperatura. O equipamento utilizado foi o *Pyris 1 TGA (Perkin Elmer)* em atmosfera de azoto com uma rampa de aquecimento de 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  numa gama de temperaturas de 18  $^{\circ}\text{C}$  a 850  $^{\circ}\text{C}$ .

### 3.3.6 Calorimetria Diferencial de Varrimento

A técnica de calorimetria diferencial de Varrimento (DSC) baseia-se na medição do fluxo de calor, associado a transições de fase nos materiais, em função do tempo ou da temperatura. A partir desta obtém-se dados qualitativos e quantitativos durante o aquecimento da amostra, sobre processos endotérmicos (absorção de energia calorífica) e durante o arrefecimento, sobre

processos exotérmicos (libertação de energia calorífica). Esta técnica permite obter informações acerca das alterações das propriedades físicas e/ou químicas, como, por exemplo, temperaturas características (fusão, cristalização, transição vítrea), grau de cristalinidade de um polímero, grau de decomposição, grau de pureza, grau de cura, entre outros (Lanceros-Méndez et al., 2001; Sencadas, 2005). Através da análise dos picos endotérmicos obtidos, é possível determinar a temperatura de fusão e de Curie e medir o grau de cristalinidade das tintas piezoelétricas. O grau de cristalinidade das amostras é calculado através da Equação 1.

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100}} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Em que,  $X_c$  é o grau de cristalinidade,  $\Delta H_f$  é a entalpia de fusão determinada e  $\Delta H_{100}$  é a entalpia de fusão do polímero 100 % cristalino. O valor da entalpia de fusão do P(VDF-TrFE) 100 % cristalino é de  $103,4 \text{ J g}^{-1}$  de acordo com (Nunes-Pereira et al., 2016).

O equipamento utilizado foi o *Diamond DSC* de compensação de potência (*Perkin Elmer*), com um controlador de temperatura (ILP), em atmosfera de azoto com uma rampa de aquecimento de  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  numa gama de temperaturas de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.3.7 Determinação da Resistência

A resistência elétrica é a capacidade que um material condutor tem de se opor à corrente elétrica e é medida em ohms,  $\Omega$ , utilizando a lei de Ohm  $V = RI$ . Estes valores variam consoante o material, comprimento, largura e espessura do mesmo. A análise da resistência foi realizada através do **método de quatro pontas** para a caracterização dos elétrodos e do **método de duas pontas** para a caracterização dispositivo piezoelétrico - elétrodos e dielétrico.

O método de quatro pontas foi usado para medir a resistência superficial dos elétrodos. Para este método foi utilizado um amperímetro *Keithley 6487* e um voltímetro *Agilent 34420A* e o método consiste em utilizar 4 pontas em que duas medem a corrente e as outras duas a tensão. As possíveis fontes de erro associadas a este método podem ser devido à dimensão da amostra, tensão aplicada e à pressão excessiva sobre a amostra (AJSC Monteiro, 1982).

O método de duas pontas foi usado para caracterizar eletricamente o dispositivo piezoelétrico após a deposição de todas as camadas que o constituem. Esta abordagem consiste na medição da corrente no mesmo terminal em que é aplicado a tensão. Este método é menos rigoroso que o método de quatro pontas porque contabiliza a resistência adicional das ligações e dos contactos. Contudo, essa contribuição não influencia os resultados em amostras com resistências muito elevadas, pelo que é um método válido para a caracterização do dispositivo piezoelétrico, o equipamento utilizado para este método foi o amperímetro/fonte de tensão *Keithley 6487*.

### 3.3.8 Determinação da Capacidade Elétrica

A determinação da capacidade elétrica ( $C$ ) permite obter informações sobre o efeito de polarização. Para avaliar o efeito de polarização é aplicada uma tensão elétrica em corrente alternada com diferentes frequências e é medida a capacidade da amostra. Este método é realizado antes e depois da polarização para avaliar o seu efeito/impacto na capacidade das amostras. A capacidade do material aumenta com a sua polarização espontânea, Equação 2, considerando um condensador de pratos planos. O equipamento utilizado foi o *WAYNE KERR 6440B* no intervalo de frequência de 1 KHz-1 MHz com uma tensão aplicada, em corrente alternada, de 1 V.

$$P = (\varepsilon - \varepsilon_0)E = \left(\frac{Cd}{A} - \varepsilon_0\right)E$$

$$, \text{ considerando que } C = \varepsilon \frac{A}{d} \text{ e } P = (\varepsilon - \varepsilon_0)E$$

Equação 2

Em que,  $P$  é a polarização em  $\mu\text{C cm}^{-2}$ ,  $\varepsilon$  permitividade,  $C$  a capacidade em F,  $d$  a espessura, em  $\mu\text{m}$ , e  $E$  em  $\text{V } \mu\text{m}$  é referente ao campo elétrico, razão entre a tensão elétrica e a distância.

## 4 Resultados e Discussão

### 4.1 Caracterização das Tintas Funcionais

A caracterização de tintas permite obter informações sobre as propriedades físicas e químicas das mesmas, de modo a otimizar os parâmetros necessários ao desenvolvimento do dispositivo. A caracterização das tintas funcionais divide-se na caracterização das tintas piezoelétricas e das tintas condutoras. As tintas de P(VDF-TrFE) foram caracterizadas segundo as suas propriedades reológicas, físico-químicas, térmicas e morfológicas, e as tintas condutoras (elétrodos) foram caracterizados morfológica e eletricamente. O objetivo passa por verificar se as propriedades do dielétrico são semelhantes entre as formulações realizadas, a tinta comercial e os valores presentes na literatura. O procedimento das formulações encontra-se descrito na secção 3.1.2. Relativamente às tintas piezoelétricas, na caracterização reológica a amostra está sob a forma de tinta e para as restantes caracterizações sob a forma de filme impresso. Refere-se, ainda, que as formulações são designadas de S200, S250 e S300 e a tinta comercial de comercial.

#### 4.1.1 Caracterização Reológica das Tintas Piezoelétricas

Para analisar e comparar a reologia das formulações com a tinta piezoelétrica comercial foi utilizado o viscosímetro *ONE FUNGILAB*. Pretende-se, a partir desta caracterização, verificar se a viscosidade das tintas se encontra dentro dos padrões de tintas destinadas à impressão por serigrafia. Conforme descrito na secção 3.3.4, idealmente o intervalo de valores de viscosidade deve ser de 0,1 a 100 Pa s. Este intervalo permite obter filmes de espessura entre 20 nm e 100 µm, dependendo da mesh do quadro. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5. Valores de viscosidade das tintas piezoelétricas preparadas e a adquirida comercialmente

Tinta	Viscosidade Pa s
S200 - 18 %	1,75
S200 - 25 %	7,69
S250 - 18 %	7,93
S250 - 25 %	42,98
S300 - 18 %	0,47
S300 - 25 %	1,52

Analisando os dados da Tabela 5, verifica-se que as tintas são viscosas e encontram-se dentro dos parâmetros necessários para impressão por serigrafia. Dado o intervalo de viscosidades de 0,1 a 43 Pa s, as tintas podem ser curadas por evaporação do solvente, cura térmica, ou por cura UV. A viscosidade da tinta comercial é 23 Pa s, tabelada pelo fornecedor, e de igual forma

procedeu-se à análise reológica desta para o qual se obteve uma viscosidade de 29,35 Pa s, esta diferença pode ocorrer devido vários parâmetros, como por exemplo a condições ambientais.

#### 4.1.2 Caracterização Físico-química das Tintas Piezoelétricas

A caracterização físico-química das tintas piezoelétricas foi efetuada sob a forma de filmes. Os filmes, todos de igual geometria, foram impressos por serigrafia num substrato de PET. Foram impressos 14 filmes de cada uma das 6 tintas piezoelétricas e utilizados métodos de cura distintos. Para cada uma das tintas, foram realizados três processos: a) cura UV, b) cura térmica na estufa (110 °C durante 30 minutos) e c) cura combinada, evaporação de solvente durante 30 minutos à temperatura ambiente e 30 minutos nas condições da cura térmica, para avaliar possíveis diferenças nas propriedades das tintas.

##### 4.1.2.1 Perfilometria

A espessura dos filmes das tintas piezoelétricas foi analisada com recurso a um perfilómetro, conforme descrito na secção 3.3.2. Os resultados encontram-se apresentados na Tabela 6. Adicionalmente de forma a estabelecer uma relação entre a viscosidade e a espessura, é também apresentado o valor da viscosidade para cada uma das tintas.

Tabela 6. Resultados da espessura das tintas piezoelétricas preparadas e adquirida comercialmente para cada método de cura e a respetiva viscosidade

Amostras	Espessura				Viscosidade / Pa s
	a)/nm	b)/nm	c)/nm	Média / nm	
S200 - 18 %	620	770	620	670	1,76
S200 - 25 %	1500	1140	1400	1347	7,69
S250 - 18 %	1090	840	1070	1000	7,93
S250 - 25 %	1900	1930	1900	1910	42,98
S300 - 18 %	560	480	620	553	0,47
S300 - 25 %	590	530	640	587	1,52
Comercial	1250	1250	1140	1213	29,35

Através da análise da Tabela 6, observa-se um aumento de espessura com o aumento de viscosidade. Salienta-se que para uma viscosidade de 0,47 Pa s se obtém uma espessura média de 553 nm e para uma viscosidade mais elevada de 42,98 Pa s tem-se um filme com uma espessura média de 1,9 µm.

##### 4.1.2.2 FTIR-ATR

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada é uma análise quantitativa que permite obter os modos vibracionais relativos à amostra em estudo, o copolímero, P(VDF-TrFE). Tendo em conta que os modos vibracionais são

localizados e específicos para cada elemento, recorrendo a tabelas de referência de números de ondas característicos de ligações individuais ou grupos funcionais, é possível obter as bandas características de cada uma das fases mencionadas,  $\alpha$  e  $\beta$ .

Os picos 530, 615, 763, 795 e 976  $\text{cm}^{-1}$  são referentes à fase  $\alpha$ . Por outro lado, os picos 510, 840, 1280 e 1431  $\text{cm}^{-1}$  são relativos à fase  $\beta$ . É também assumido que o pico 840  $\text{cm}^{-1}$  é exclusivamente característico da fase  $\beta$  e o 763  $\text{cm}^{-1}$  próprio da fase  $\alpha$ , (Adiani et al., 2018; Baniyadi et al., 2017; Jia et al., 2017; Lanceros-Méndez et al., 2001; Mahadeva et al., 2013; Martins et al., 2014; Mohammadi et al., 2007; Nunes-Pereira et al., 2016; Persano et al., 2013).

Por FTIR-ATR analisaram-se as amostras dos filmes impressos de cada um dos métodos de cura realizados. Nas figuras 14 e 15 é possível observar os espectros relativos ao PVDF, dados presentes na literatura, e P(VDF-TrFE), espectros obtidos da formulação S250, respetivamente.

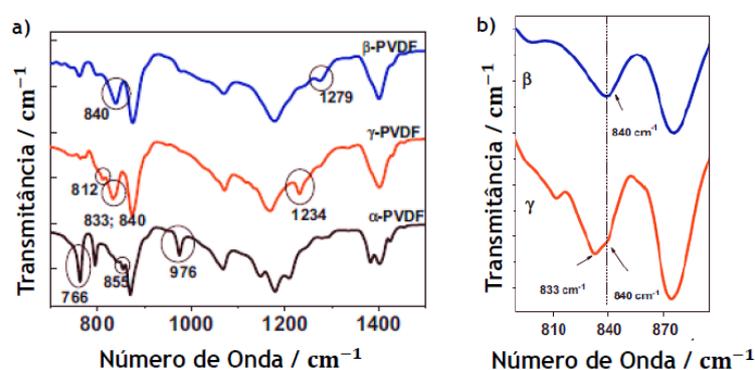


Figura 14. a) Espectros de FTIR-ATR das fases  $\alpha$ ,  $\gamma$  e  $\beta$  - PVDF com identificação dos picos características das respetivas fases e um detalhe do pico característico da fase  $\beta$  e  $\gamma$  comumente usado na literatura para identificação das fases, b), adaptado de (Martins et al., 2014).

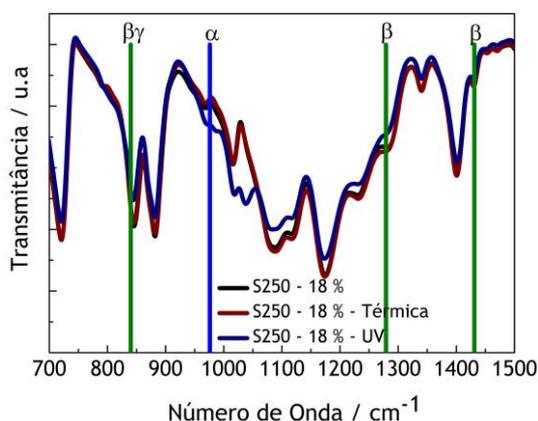


Figura 15. Espectro de FTIR-ATR das fases presentes nas diferentes curas dos filmes impressos da tinta piezoelétrica de P(VDF-TrFE), S250 - 18 %, em substrato de PET, com identificação dos picos correspondentes de cada fase.

As figuras 14 e 15 permitem comparar as bandas de ligação de cada fase ( $\alpha$  e  $\beta$ ) com as bandas características obtidas na análise das tintas piezoelétricas. O caso apresentado é relativo à formulação S250 - 18 %.

O pico  $976\text{ cm}^{-1}$  característico da fase  $\alpha$  não é considerado por alguns autores, (Jia et al., 2017; Lanceros-Méndez et al., 2001; Mohammadi et al., 2007), como um pico característico. Porém, este é observado em todas as amostras, exceto nas formulações S200 - 18 % e S250 - 25 %, que foram curadas por UV assim como na formulação S250 - 25 % curada pelo método c). Desta forma, não existindo qualquer uniformidade na existência do pico  $976\text{ cm}^{-1}$  com base no método de cura, não é possível afirmar que a escolha do método de cura tem influência no aparecimento da banda característica.

O pico  $763\text{ cm}^{-1}$  característico da fase  $\alpha$  não é apreciável em nenhuma amostra, independentemente do processo de cura. Os picos  $840$  e  $1431\text{ cm}^{-1}$  característicos da fase  $\beta$  estão presentes em todas as amostras analisadas. A análise dos dados obtidos por FTIR - ATR permite confirmar que a fase  $\beta$  está presente em todas as tintas. É confirmado, também, que a cristalização na preparação das tintas foi efetuada corretamente. Encontra-se no Anexo 1 uma tabela com as bandas características e modos vibracionais específicos para o PVDF e as fases cristalinas correspondentes bem como os restantes espectros das formulações.

#### 4.1.3 Caracterização Térmica

Para a realização dos ensaios de caracterização térmica, os filmes impressos foram processados por *stencil*. Pretendia-se que estes tivessem uma espessura considerável na ordem das dezenas de micrómetros, para ser possível remover as membranas do substrato utilizado e porque a análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varrimento assim o exigiam, de acordo com as normas. Na Figura 16 encontra-se esquematizado o processo. A espessura do filme impresso foi obtida para todas as tintas, exceto para as formulações S300 - 18 % e S300 - 25 %. A viscosidade destas tintas é tão baixa que a barreira formada pela fita adesiva não foi suficiente para remoção do filme, o que impediu a caracterização térmica dessas formulações.

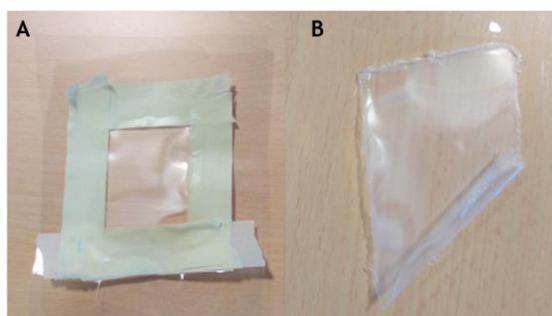


Figura 16. A) Impressão por stencil da tinta comercial, a espessura é formada pela quantidade de fita adesiva aplicada e, também pela evaporação solvente. O processo de cura foi de 60 minutos a  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ . B) Filme obtido e removido do substrato de PET.

##### 4.1.3.1 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica permite analisar líquidos ou sólidos. Esta caracterização foi necessária para quantificar a perda de massa com o aumento da temperatura. Uma vez que as

tintas são curadas termicamente, no intervalo entre os 100 e os 200 °C durante um determinado tempo, pode ocorrer uma perda de massa parcial ou total de massa da camada impressa. (Wei et al., 2013). Estando a espessura do filme compreendida entre 5 e 10 µm. Toda a informação e cálculos realizados basearam-se na *ISO 11358 - "Plastics Thermogravimetry (TG) of polymers-General principles"*. Os ensaios foram realizados conforme descrito na secção 3.3.5. Os resultados obtidos, valor de perda de massa e temperatura à qual esta ocorre, encontram-se apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Síntese dos valores obtidos relativos à perda de massa das tintas piezoelétricas

Tintas	Perda de massa / %	Temperatura média de degradação / °C
S200 - 18 %	4,82	494
S200 - 25 %	8,56	495
S250 - 18 %	7,42	504
S250 - 25 %	4,50	513
Comercial	4,82	517

Através da análise da Tabela 7 verifica-se que as tintas S200 apresentam uma temperatura de degradação inferior às restantes, o que pode sugerir uma evaporação deficiente do solvente durante o processo da cura, refletindo-se numa maior percentagem de perda de massa. Os termogramas obtidos para a tinta comercial e S250 - 18 % encontram-se na Figura 17. Por similaridade, os restantes termogramas encontram-se no Anexo 3.

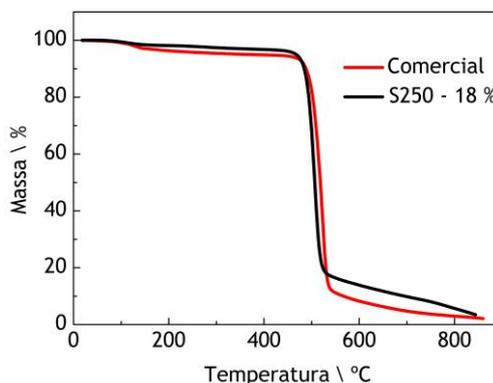


Figura 17. Comparação dos termogramas obtidos por TGA dos filmes impressos de P(VDF-TrFE) para a tinta piezoelétrica comercial e S250 - 18 %.

Por análise da Figura 17 é possível observar que as tintas, comercial e S250 - 18 %, têm comportamentos semelhantes entre si. É de referir que ambas apresentam uma única zona de perda de massa durante toda a gama de temperaturas tal como observado por (Nunes-Pereira et al., 2016). No entanto, a tinta comercial e a formulação S250 - 25 % apresentam perdas de massa de aproximadamente 8 % na gama de temperaturas 100 - 150 °C. A perda de massa neste intervalo de temperatura coincide com temperatura de cura de 110 °C, tal indicia que a cura

das amostras durante o ensaio não tenha ocorrido na totalidade. A existência desta perda aponta para a necessidade de otimizar o processo de cura das amostras.

Outro objetivo da análise por TGA é a definição da gama de temperaturas a utilizar na técnica de caracterização de calorimetria diferencial de varrimento. É necessário que a amostra não degrade durante a análise por DSC em virtude de obter um resultado confiável e prevenir qualquer danificação no forno do equipamento.

#### 4.1.3.2 Calorimetria Diferencial de Varrimento

Os ensaios de calorimetria diferencial de varrimento foram realizados conforme descrito na secção 3.3.6. Os resultados de DSC são relativos aos filmes impressos por *stencil* com os parâmetros de tempo e temperatura de cura otimizados. A otimização destes parâmetros advém de conclusões obtidas com base nos resultados do processamento dos materiais apresentados na secção 4.2. Porém, para confirmar a eficiência da otimização dos parâmetros de cura, procedeu-se também à análise do filme da tinta comercial, Comercial I, com o tempo e temperatura de cura recomendados pelo fornecedor. Foi também analisado o filme desta tinta com o processo de cura otimizado, definida assim de Comercial II. O grau de cristalinidade foi calculado utilizando a Equação 1 e os parâmetros apresentados na secção 3.3.6. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8. Resultados obtidos por DSC para as tintas piezoelétricas. A tinta comercial I é referente ao processo de cura recomendado pelo fornecedor e as restantes relativas ao processo de cura otimizado

Tintas	Temperatura de Curie / °C		Temperatura de Fusão / °C		Grau de cristalinidade / %
	Prática	Teórica	Prática	Teórica	
Comercial I	122	135	150,3	150	25,14
Comercial II	123		150,9		27,96
S200 - 18 %	135	133	142,8	145	60,40
S200 - 25 %	137		141,5		62,50
S250 - 18 %	124	116	142,2	146	50,25
S250 - 25 %	126				-

Por análise dos resultados apresentados na Tabela 8, verifica-se a existência de dois picos endotérmicos,  $T_c$  e  $T_f$  tal como observado por (Nunes-Pereira et al., 2016). A temperatura de Curie é uma transição imprescindível, em virtude de esta representar a temperatura em que o P(VDF-TrFE) transita da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica e confirma a presença de ferroeletricidade, (Nair, 2017; Sencadas, 2005). Através de resultados verifica-se que as  $T_c$ , da tinta comercial estão abaixo do valor tabelado pelo fornecedor, esta diferença pode ter origem

em diferentes causas como degradação da tinta e espessura da amostra. As temperaturas de fusão,  $T_f$ , são idênticas e o grau de cristalinidade é ligeiramente superior para o filme curado nos parâmetros de otimização do processo de cura. É, também, através das análises à tinta comercial I e II que é perceptível que o processo de cura por passos é mais eficiente. Conforme apresentado na Figura 18, é possível observar que os picos endotérmicos da tinta comercial II apresentam maior definição, indicando maior uniformidade na amostra.

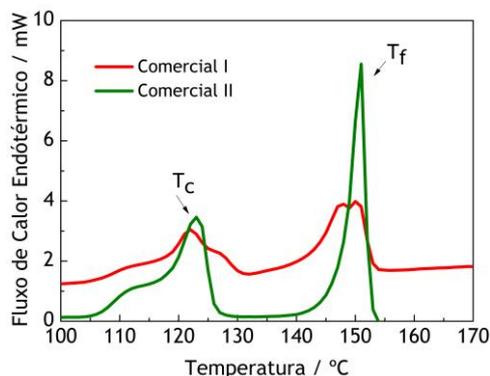


Figura 18. Comparação dos termogramas obtidos da análise térmica por calorimetria diferencial de varrimento da tinta comercial piezoelétrica para os dois métodos de cura.

No que se refere às tintas S200, tanto as temperaturas de Curie como de fusão são próximas do valor teórico, confirmando que a cristalização/preparação das tintas foi realizada eficazmente. Estas formulações são as que apresentam maior grau de cristalinidade quando comparadas com as restantes, ou seja, melhores respostas piezoelétricas.

Acerca das tintas S250, em particular, a S250 - 25 % é observado um pico endotérmico que coincide com o pico esperado correspondente à  $T_c$ . Por outro lado, o pico endotérmico relativo à temperatura de fusão não é definido, Figura 19 - B. Atendendo às condições de processamento das formulações, a cristalização da formulação S250 - 25 % não foi totalmente bem sucedida, pelo que se sugere modificar algumas condições, como por exemplo a temperatura e o tempo de dissolução. Na Figura 19 encontram-se apresentados os termogramas das formulações, S200 e S250, obtidos por análise de calorimetria diferencial de varrimento.

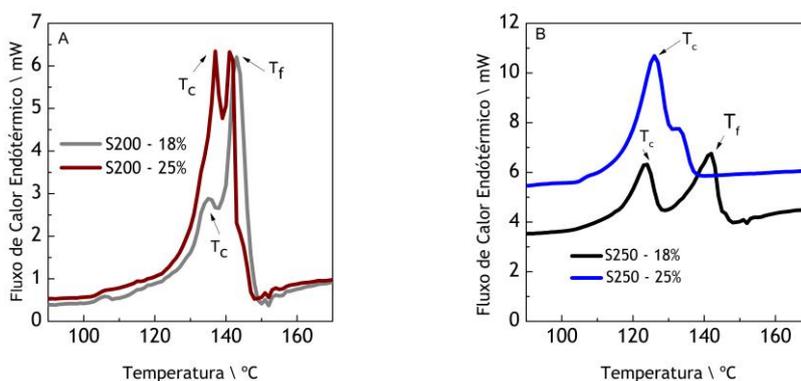


Figura 19. Termogramas da análise de calorimetria diferencial de varrimento das formulações S250 e S200.

#### 4.1.4 Caracterização Morfológica das Tintas Funcionais

A caracterização morfológica baseia-se na análise ótica das camadas piezoelétricas e das camadas condutoras. As amostras das tintas piezoelétricas encontravam-se na forma de filme, curados pelos três processos mencionados anteriormente. Foi utilizado um microscópio ótico nas ampliações de 5× e 10×, conforme descrito na secção 3.3.1.

Nas figuras 20 e 21 são apresentadas as imagens da análise microscópica relativa aos filmes da tinta comercial e da S250 - 18 %, para os três processos de cura. As restantes imagens encontram-se no Anexo 2, uma vez que as observações são similares.

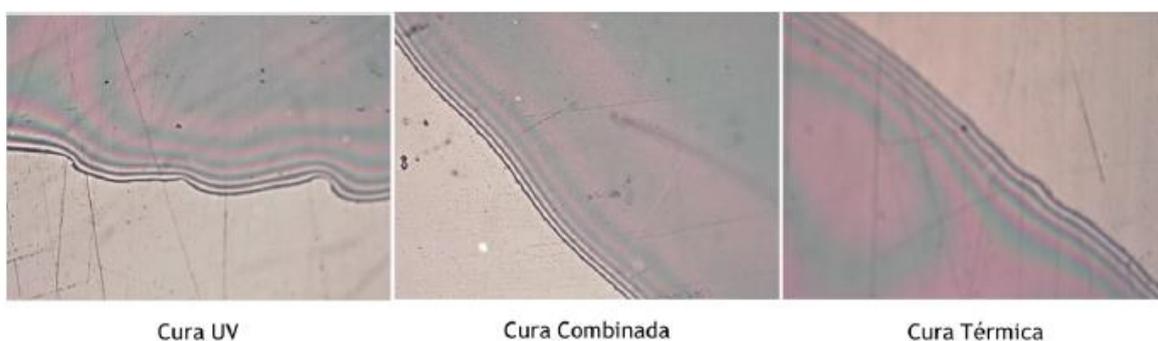


Figura 20. Imagens obtidas por microscopia ótica na ampliação de 10× da tinta piezoelétrica S250 - 18 %, nos três processos de cura diferentes.

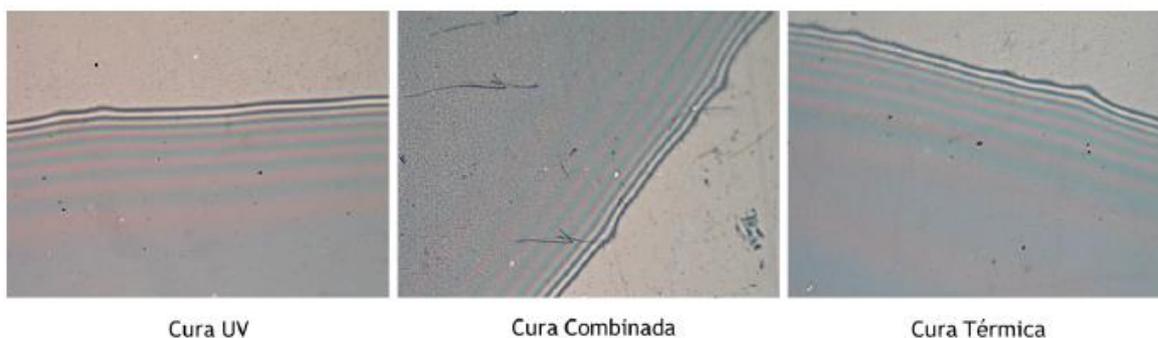


Figura 21. Imagens obtidas por microscopia ótica na ampliação de 10× da tinta piezoelétrica comercial dos três processos de cura diferentes.

Através das figuras 20 e 21 é possível verificar que há diferenças microscópicas nos três tipos de cura. Relativamente ao contorno do filme impresso visível nas figuras, o processo de cura combinada é o que apresenta maior uniformidade neste aspeto, seguindo-se a cura térmica e por último, a cura UV. Por outro lado, verifica-se que existem diferenças no contorno entre as imagens da tinta S250 - 18 % com a comercial, o que pode ser explicado pela diferença de viscosidade. A tinta comercial apresenta uma viscosidade de aproximadamente 30 Pa s enquanto que a S250 - 18 % apresenta uma viscosidade a rondar os 8 Pa s. Através das imagens microscópicas da tinta S250 - 25 %, Figura 22, que apresenta uma viscosidade de aproximadamente 42 Pa s, é possível observar um contorno bem definido. Assim sendo, conclui-se que uma menor viscosidade proporciona um contorno com muitas irregularidades. A ausência

de definição no contorno pode refletir-se na integração dos elétrodos, uma vez que estes podem entrar em contacto entre si. A camada piezoelétrica pode não apresentar total isolamento por causa do contorno. As tintas que exibem mais viscosidade apresentam um contorno mais definido.

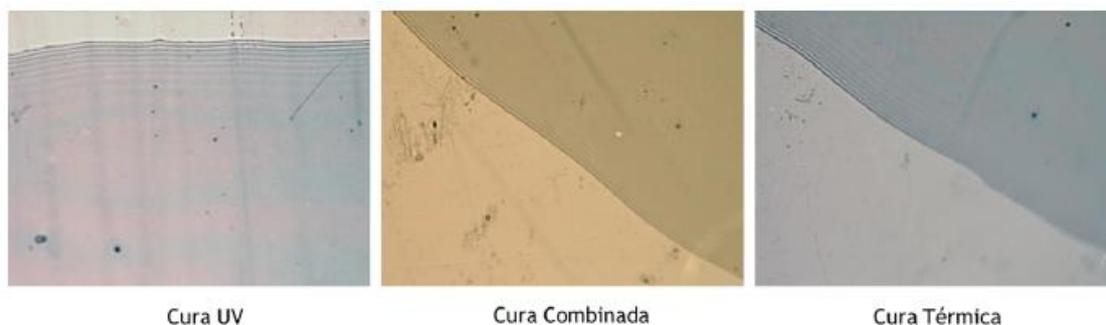


Figura 22. Imagens obtidas por microscopia ótica na ampliação de 10× da tinta S250 - 25 % dos três processos de cura diferentes.

Pela análise das figuras 20, 21 e 22 verifica-se o aparecimento de umas manchas não lineares. Esta cor de reflexão está relacionada com a espessura do filme, demonstrando assim variabilidade de espessura no filme. As variações de cor ocorrem perpendicularmente ao contorno. Esta não uniformidade pode traduzir-se num dispositivo não homogéneo, dando origem à ocorrência de curto-circuito ou de arcos elétricos.

A caracterização morfológica das camadas condutoras foi realizada nas mesmas condições que a camada piezoelétrica. Nas figuras 23 e 24 são apresentadas imagens microscópicas na ampliação de 10× dos filmes impressos por serigrafia da tinta de prata e de PEDOT:PSS, curadas termicamente nas condições apresentadas na secção 3.1.1. O filme de prata resulta de uma única camada impressa e os filmes de PEDOT:PSS resultam da impressão de uma ou sobreposição de duas camadas de tinta. No caso do PEDOT:PSS, a impressão de dupla camada tem como objetivo comparar a morfologia e, mais tarde, de averiguar a resistência superficial elétrica do elétrodo.

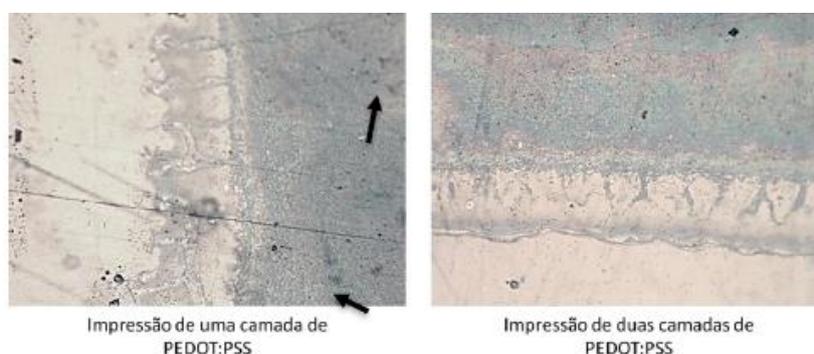
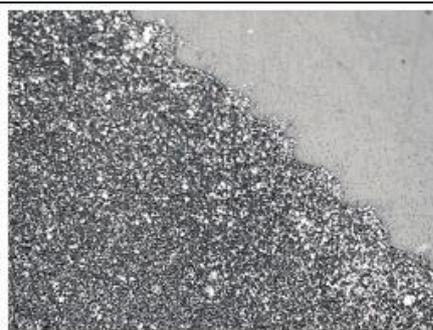


Figura 23. Imagens obtidas por microscopia ótica na ampliação de 10 × dos filmes impressos por serigrafia dos elétrodos de PEDOT:PSS. Deposição de uma camada de tinta condutora (à esquerda) e de duas camadas da mesma (à direita).



Impressão de uma camada de Prata

Figura 24. Imagens obtidas por microscopia ótica na ampliação de 10 × dos filmes impressos por serigrafia dos eléttodos de Prata, deposição de uma camada de tinta condutora.

Os resultados da Figura 23 permitem observar pela imagem da direita, que a deposição de uma camada condutora da tinta de PEDOT:PSS compõe uma fina espessura da mesma. Esta espessura resulta numa camada em que, através do microscópio, é possível ver o substrato (observação assinalada com setas na figura), o que significa que a camada não é uniforme. Esta falta de uniformidade da camada pode colocar em causa a eficiência de um dispositivo, uma vez que este é composto pela deposição de camadas de tintas condutoras e dielétrica, e no intermédio desta, uma camada ativa. Se as camadas dos eléttodos não forem uniformes, estas podem entrar em contacto entre si e provocar um curto-circuito ou gerar um campo elétrico não uniforme, uma vez que existe passagem de corrente entre os filmes, (Khan and Lorenzelli, 2014; Nair, 2017). Por outro lado, por observação da imagem da esquerda, relativa à deposição de duas camadas desta tinta, já não é possível ver o substrato, embora o contorno do filme não seja perfeitamente delineado. O PEDOT:PSS tem uma viscosidade muito particular e uma tensão superficial elevada o que pode dar origem a este comportamento de acordo com a literatura (Meng et al., 2017; Morais et al., 2018).

Relativamente à Figura 24, observa-se a imagem microscópica da deposição de uma camada de prata, e onde é possível verificar que o filme é bastante uniforme assim como o contorno bem definido.

#### 4.1.5 Caracterização Elétrica das Camadas Condutoras – Eléttodos

A caracterização elétrica dos eléttodos baseou-se na medição da resistência superficial pelo método de quatro pontas dos filmes de prata e PEDOT:PSS impressos em substratos de PET, Papel e de Poliimida. Relativamente aos eléttodos de PEDOT:PSS, estes foram impressos em filme monocamada em substratos de PET e papel, bem como em filme de duas camadas em substrato de PET. Os filmes de prata são referentes a uma camada impressa em ambos os substratos. Refere-se, ainda, que foi feito um estudo da degradação dos eléttodos, através da medição da resistência superficial, 3 horas e quatro semanas após a impressão. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Resultados da medição da resistividade elétrica dos filmes impressos de prata e de PEDOT: PSS em substrato de PET, papel e Poliimida

Elérodos	Resistência Superficial / $\Omega \text{ sq}^{-1}$			
	Após 3 horas da impressão			Após 4 semanas da impressão
	PET	Papel	Poliimida	PET
Prata	0,106	0,065	0,073	0,073
PEDOT: PSS (1 camada)	362	389	-	339
PEDOT: PSS (2 camada)	165	-	12,0	144

Pelos resultados apresentados na Tabela 9 é possível constatar que na medição da resistência superficial elétrica após quatro semanas de impressão, ocorre uma ligeira diminuição do valor, o que significa um aumento de condutividade, tanto a prata como o PEDOT:PSS. Esta observação não era esperada, uma vez que, por exemplo, a prata oxida com o decorrer do tempo. Este fenómeno sugere-se estar relacionado com a evaporação de vestígios residuais do solvente que tenham ficado cativos no filme após a cura.

## 4.2 Processamento dos Materiais e Fabrico dos Dispositivos

Os materiais foram processados por impressão por serigrafia, conforme descrito na secção 3.2.1. Os parâmetros de impressão como pressão da raclete no quadro, distância snap-off e a direção de impressão foram ajustados em todas as impressões. A tinta piezoelétrica utilizada para impressão foi a comercial e os substratos de PET, papel e Poliimida. A finalidade foi a otimização dos parâmetros de impressão, espessura das camadas, tempos de cura e geometria da impressão, de modo a obter-se um dispositivo impresso por camadas com funcionalidades piezoelétricas. A otimização desses parâmetros irá permitir, posteriormente, processar também as formulações S200, S250 e S300. Para verificar e selecionar corretamente os materiais procedeu-se a um estudo das tintas condutoras disponíveis no laboratório para serigrafia e observou-se a reação destas com a tinta piezoelétrica, Figura 25. Verificou-se que das tintas disponíveis só a tinta de PEDOT:PSS e a tinta de prata 825 apresentavam a menor reação com a tinta piezoelétrica, sendo estes os materiais escolhidos.



Figura 25. Representação esquemática do estudo da reação das tintas condutoras com as tintas piezoelétricas.

#### 4.2.1 Impressão dos Eléttodos

Inicialmente, utilizou-se um quadro com uma *mesh*  $100\text{ cm}^{-1}$  e fios de  $44\text{ }\mu\text{m}$  de diâmetro. Os substratos utilizados foram de PET e papel e nestes impressos eléctrodos de prata e de PEDOT:PSS. Relativamente aos parâmetros de impressão das tintas condutoras, a distância *snap-off* é dependente da tinta condutora em uso. Os valores otimizados e utilizados dos parâmetros encontram-se sintetizados na Tabela 10.

Tabela 10. Parâmetros otimizados da impressão dos eléctrodos

Eléttodos	Distância <i>snap-off</i> / cm	Pressão Raclete /cm
Prata	5 - 6	1
PEDOT:PSS	6 - 7 (com sistema de vácuo do equipamento ligado)	1

As impressões dos eléctrodos foram realizadas nas condições acima referidas, e a temperatura e o tempo de cura utilizados foram os recomendados pelo fornecedor, tal como descrito na secção 3.1.1. Nas figuras 26 e 27 é apresentado o design impresso dos eléctrodos de PEDOT:PSS e de Prata, respetivamente, nos substratos de PET e Papel.

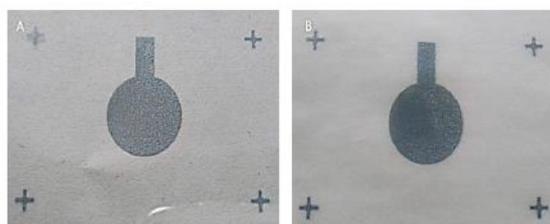


Figura 26. Impressão por serigrafia dos eléctrodos de PEDOT:PSS, camada inferior. A) Impressão em substrato de PET. B) Impressão em substrato de papel.

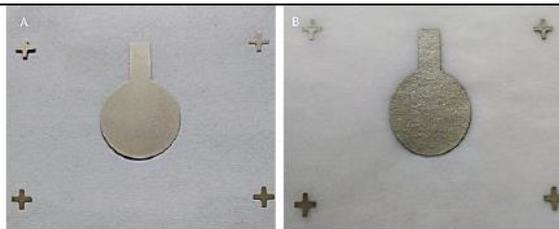


Figura 27. Impressão por serigrafia dos eléttodos de prata, camada inferior. A) Impressão em substrato de PET. B) Impressão em substrato de papel.

#### 4.2.2 Piezoelétrico impresso por serigrafia em PET

Após a cura dos eléttodos, uma camada da tinta comercial piezoelétrica foi depositada por serigrafia. Os parâmetros de impressão uma distância *snap-off* entre 6 - 7 cm e posição de raclete de 1 cm. O tempo de cura foi de 30 minutos e à temperatura de 110 °C, de acordo com a recomendação do fornecedor. O filme impresso tem um *design* circular com um diâmetro superior aos dos eléttodos. O diâmetro do filme da camada dielétrica deve ser superior ao dos eléttodos, de forma a evitar o contacto entre estes, (Khan et al., 2012; Khan and Lorenzelli, 2014; Ko et al., 2007; Nair, 2017). A Figura 28 representa a estrutura final, isto é, camada inferior e superior da tinta condutora e camada intermédia da tinta piezoelétrica.

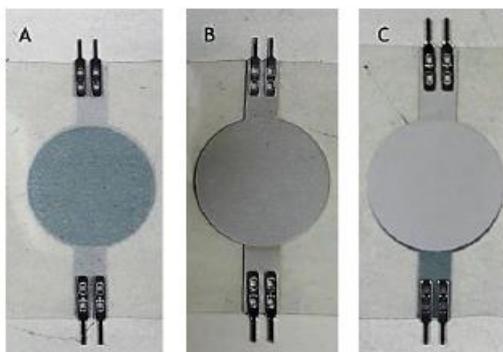


Figura 28. Fotografias das impressões por camadas com eléttodos de prata e de PEDOT:PSS, em substrato de PET. A) Ambos eléttodos de PEDOT:PSS. B) Ambos os eléttodos de Prata. C) Eléttodo inferior de PEDOT:PSS e superior de Prata.

Através da Figura 28 é possível observar as impressões realizadas, em substrato de PET. Uma impressão semelhante em substrato de papel foi realizada com o objetivo de comparar eventuais diferenças. Tal como esperado o substrato de papel absorve mais tinta sugerindo a produção de uma camada com uma espessura variável. Em todas as impressões foi impressa uma única camada de cada tinta. A espessura da camada piezoelétrica é de aproximadamente 1,3  $\mu\text{m}$ .

Sequencialmente, após a impressão por camadas é necessário proceder à polarização das amostras e à sua caracterização, antes e depois da polarização, conforme descrito na secção 3.3.8. Nesse seguimento, a camada piezoelétrica deve apresentar a menor rugosidade possível

para que os elétrodos possuam um afastamento constante em toda a sua área, de tal modo que, não possam entrar em contacto. Se existir contacto entre os elétrodos, ocorre curto-circuito e é impossível polarizar o dielétrico. Esta caracterização prévia é realizada com recurso a um multímetro, sendo a condutividade elétrica medida nas extremidades do eletrodo superior e inferior. Verificou-se, em todas as amostras que havia condução entre os elétrodos impossibilitando o passo seguinte, a polarização. As possíveis razões para ocorrer contacto, podem ser:

- Espessura da camada;
- Rugosidade da camada.

#### 4.2.3 Piezoelétrico Impresso por *stencil* em PET

Para aumentar a espessura do dielétrico procedeu-se à impressão por *stencil*. Este método de impressão permite obter espessuras de maiores dimensões, na ordem das dezenas de  $\mu\text{m}$ . Este método é, contudo, menos rigoroso pois existem possíveis erros de utilizador, como por exemplo, a pressão na espátula, o número e as direções das passagens. As camadas condutoras e piezoelétrica foram impressas usando um único vinil. O processo encontra-se esquematizado na Figura 29.

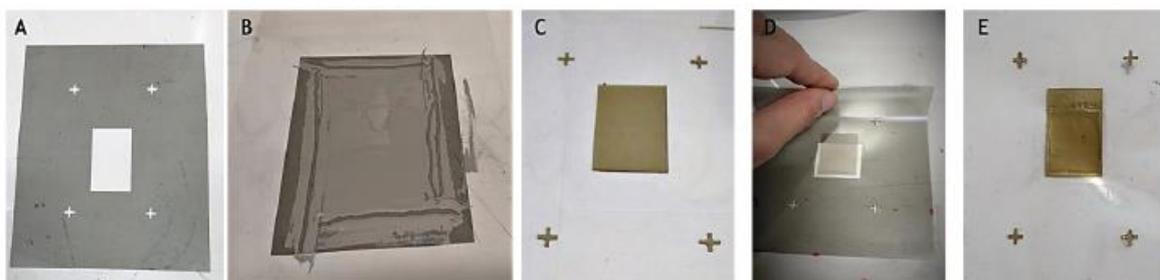


Figura 29. Esquema representativo do processo de impressão por stencil. A - A máscara de vinil é colada ao substrato de PET. B - A tinta condutora de prata é aplicada com recurso a espátula, de modo a cobrir o desenho pretendido. E desta forma é colocada a amostra na estufa para cura do filme. C - Resultado após a cura e remoção do vinil, obtém-se assim o filme impresso do eletrodo. D - Sobre esta camada é aplicado um vinil para aplicação da tinta comercial piezoelétrica e posteriormente, cura da mesma. E - Resultado da impressão por mascara do eletrodo inferior e camada de P(VDF-TrFE).

Tendo em consideração o problema anteriormente identificado na camada piezoelétrica, após a impressão da camada de P(VDF-TrFE), foi medida a resistência entre esta e a camada condutora. Verificou-se a existência de contacto do dielétrico com o eletrodo inferior, pelo que não se procedeu à continuação do fabrico do dispositivo. Uma possível razão para não haver isolamento é dada pela possibilidade de a camada dielétrico não cobrir totalmente e com espessura suficiente o eletrodo. Considerou-se assim, que a espessura da camada dielétrica deve ser muito superior à espessura dos elétrodos.

### Três máscaras de vinil

Posto isto, e com o objetivo de rentabilizar o tempo e obter a espessura desejada, os elétrodos foram impressos por serigrafia, enquanto que a camada de P(VDF-TrFE) foi depositada por *stencil*. Nesta impressão foram usadas três máscaras em vinil com o objetivo de aumentar a espessura desta camada. Na Figura 30 encontra-se uma representação da impressão combinada das camadas.

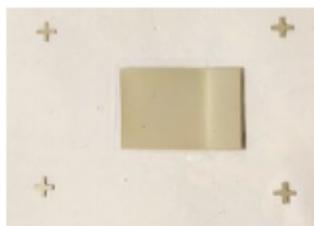


Figura 30. Fotografia da impressão por camadas. A camada inferior é de tinta condutora de prata, impressa por serigrafia e a camada piezoelétrica é processada por impressão por stencil.

Por comparação da Figura 29 - E com a Figura 30, é possível verificar que a impressão combinada das camadas valoriza o aspeto visual do dispositivo. No entanto, foi verificado que também ocorre condução entre os elétrodos.

Tendo em consideração o tempo e a temperatura de cura da camada de prata, 130 °C durante 15 minutos, pode ocorrer um ligeiro encolhimento do substrato de PET, uma vez que a temperatura de transição vítrea do PET é perto dos 70 °C. Este encolhimento pode ser a razão para a falta de uniformidade da camada piezoelétrica, resultando em regiões deficientes onde os elétrodos entram em contacto. É de salientar que a temperatura de cura é um fator muito importante porque durante a sinterização da tinta, a resina é vaporizada podendo resultar no aparecimento de tensões e pressões no filme de prata que, por conseguinte, resulta no encolhimento do filme, prejudicando a condutividade e a uniformidade da superfície. Visualmente, observou-se que o ligeiro encolhimento do substrato provoca uma saliência no contorno do “desenho” da prata. Posteriormente, verificou-se que era zona dessas saliências que apresentava condutividade através da camada dielétrica.

#### 4.2.4 Piezoelétrico Impresso por stencil em Poliimida

Com base nas observações da secção anterior, foi realizada uma impressão semelhante em substrato de Poliimida. Este substrato tem uma elevada estabilidade dimensional até aos 400 °C, pelo que se apresenta como um bom candidato para essa aplicação.

Nas impressões em Poliimida, a tinta condutora utilizada para os todos os ensaios foi de prata. Não foram realizadas amostras com tinta condutora de PEDOT:PSS, porque este apresenta uma menor condutividade comparativamente à tinta de prata. Tal como anteriormente os elétrodos foram impressos por serigrafia, enquanto que a camada piezoelétrica foi processada por *stencil* e serigrafia. Para determinar os parâmetros ótimos a espessura da camada piezoelétrica foi

variada assim como o método de cura. Na Figura 31 encontra-se um esquema representativo das impressões realizadas em substrato de Poliimida.

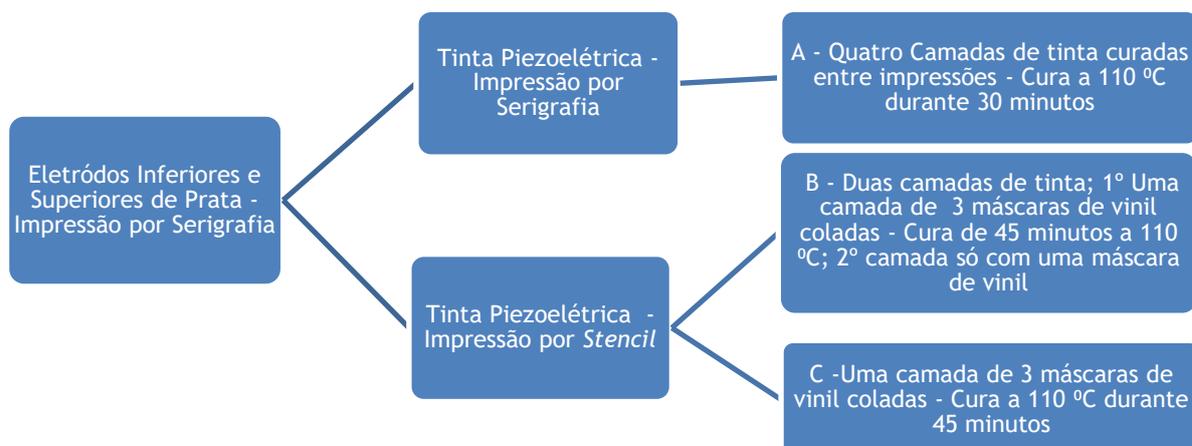


Figura 31. Esquema Representativo das impressões realizadas em substrato de Poliimida. Os elétrodos são compostos por tinta condutora de prata e variações na espessura da camada piezoelétrica.

Para cada conjunto de impressões, foram impressas 5 amostras, esquematizadas na Figura 31. Verificou-se que as amostras do conjunto A apresentavam curto-circuito entre elétrodos. As quatro camadas de tinta piezoelétrica impressa por serigrafia não foram suficientes para evitar o contacto dos elétrodos, pelo que se conclui que a camada dielétrica deverá ter uma espessura superior a 4  $\mu\text{m}$ .

### Duas Impressões com máscara de vinil

Relativamente ao conjunto B, observou-se uma particularidade, aquando da deposição da segunda camada, por *stencil*, a tinta piezoelétrica formou lamelas na superfície do elétrodo inferior, Figura 32.

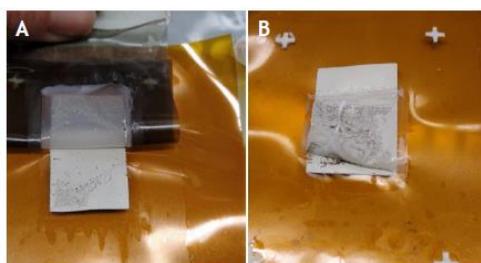


Figura 32. Impressão por serigrafia do elétrodo inferior de prata e impressão de duas camadas de P(VDF-TrFE), por *stencil*.

Como se observa pela Figura 32, as amostras apresentam diferentes aspetos. Sugere-se pela análise das amostras as seguintes possibilidades:

- O solvente do P(VDF-TrFE) pode infiltrar-se no elétrodo de prata;
- Falta de uniformidade da camada ativa;
- Cura insuficiente.

### Três máscaras de vinil

De forma a evitar a infiltração do solvente no elétrodo de prata procedeu-se à deposição da tinta piezoelétrica num único passo, conjunto C. Neste conjunto as amostras são constituídas por elétrodos de tinta de prata depositados por serigrafia e uma camada piezoelétrica impressa por *stencil* com três máscaras de vinil, aproximadamente 10 - 15  $\mu\text{m}$ , Figura 33.



Figura 33. Dispositivo impresso por camadas. Elétrodo inferior e superior de prata, impresso por serigrafia, e camada piezoelétrica de P(VDF-TrFE), impressa por *stencil* com espessura entre 10 - 15  $\mu\text{m}$ .

As amostras processadas pelo método do conjunto C, Figura 33, não apresentaram curto-circuito entre os elétrodos, exceto as amostras em que os elétrodos inferiores e superiores tinham os contornos alinhados. Conclui-se que os contornos dos elétrodos não devem ser alinhados, visto que é a zona em que apresentam maior potencial para fazer curto-circuito devido à heterogeneidade no filme. A camada de P(VDF-TrFE) é isoladora e apresenta uma espessura compreendida entre 10 - 15  $\mu\text{m}$ .

#### 4.2.5 Otimização do Processo de Cura

Adicionalmente e de acordo com (Nair, 2017) a cura da camada piezoelétrica pode estar a ser desadequada aos objetivos em questão. Foi então proposto um novo processo de cura, utilizando passos incrementais, de modo a evitar choques térmicos e assim garantir a evaporação gradual e uniforme do solvente, garantindo uma cura mais homogénea da camada. Os tempos de cada passo de temperatura são definidos tendo em conta a espessura apresentada. Procedeu-se à preparação de membranas de P(VDF-TrFE) onde o processo de cura consistiu em 30 minutos no intervalo de temperaturas de 80 a 110  $^{\circ}\text{C}$  e após atingido este último valor, permaneceu a essa temperatura durante 90 minutos. Para confirmar se a cura era mais eficiente efetuou-se uma análise termogravimétrica para confirmar que não existia qualquer perda de massa no intervalo de 100 - 150  $^{\circ}\text{C}$  como ocorria no processo da cura recomendada pelo fornecedor. Os ensaios foram realizados conforme descrito na secção 3.3.5. Na Figura 34 é apresentada uma comparação dos termogramas referentes à tinta comercial I e II obtidos com a cura recomenda e com a cura otimizada. Os valores de perda de massa e respetiva temperatura de degradação encontram-se apresentados no Anexo 3 bem como os restantes termogramas.

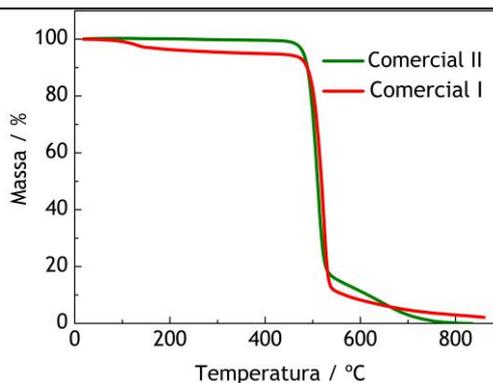


Figura 34. Comparação dos termogramas obtidos por TGA dos filmes impressos da tinta comercial I com processo de cura recomendada pelo fornecedor e da tinta comercial II com o processo de cura otimizado.

Por análise da Figura 34, verifica-se que entre os 100 °C e os 200 °C a tinta comercial I perde massa enquanto que a comercial II só perde massa na sua temperatura de degradação, 506,6 °C. Concluindo-se, que a cura por passos é mais eficiente do que a recomendada. Com base na otimização do processo de cura, na espessura da camada dielétrica e no alinhamento dos elétrodos, e para, obter uma relação entre espessura e polarização, procedeu-se à produção de um dispositivo processado de igual forma ao anterior, mas com o dobro de espessura da camada piezoelétrica. Na Figura 35 são apresentados os dispositivos fabricados nestas condições e com diferentes elétrodos. De igual forma, procedeu-se, também, ao fabrico de dispositivos com camada dielétrica da formulação S200 - 25 %, com elétrodos de prata.



Figura 35. Dispositivo impresso por camadas. À esquerda, elétrodos de prata, impresso por serigrafia, e camada piezoelétrica de P(VDF-TrFE), impressa por *stencil* com espessura entre 25 - 30  $\mu\text{m}$ , similarmente, mas com elétrodos de PEDOT:PSS, imagem da direita.

### 4.3 Polarização

A polarização consiste na reorientação dos dipolos elétricos para que a camada de P(VDF-TrFE) exiba polarização espontânea e consequentemente, propriedades piezoelétricas. A polarização deve ser realizada em amostras com resistência elétrica na ordem dos G $\Omega$ . Embora garantida uma resistência na ordem desta grandeza pode ocorrer curto-circuito ou arcos elétricos. A ocorrência de curto-circuito acontece quando os elétrodos estão em contacto, enquanto que um arco elétrico é um curto circuito pontual causado pelo *breakdown* do dielétrico.

Na Figura 36 é apresentado um esquema representativo dos diferentes métodos de polarização que foram utilizados. Estes dividem-se em aplicação de tensão elétrica em corrente alternada, AC e em corrente contínua, DC. As alterações dos parâmetros foram definidas de acordo com a literatura, (Emamian et al., 2017; Khan et al., 2012; Khan and Lorenzelli, 2014) bem como com os resultados que se obtiveram no decorrer dos ensaios. Para a caracterização qualitativa das amostras foi utilizado um osciloscópio, e através deste é verificado se o dispositivo tem resposta piezoelétrica.

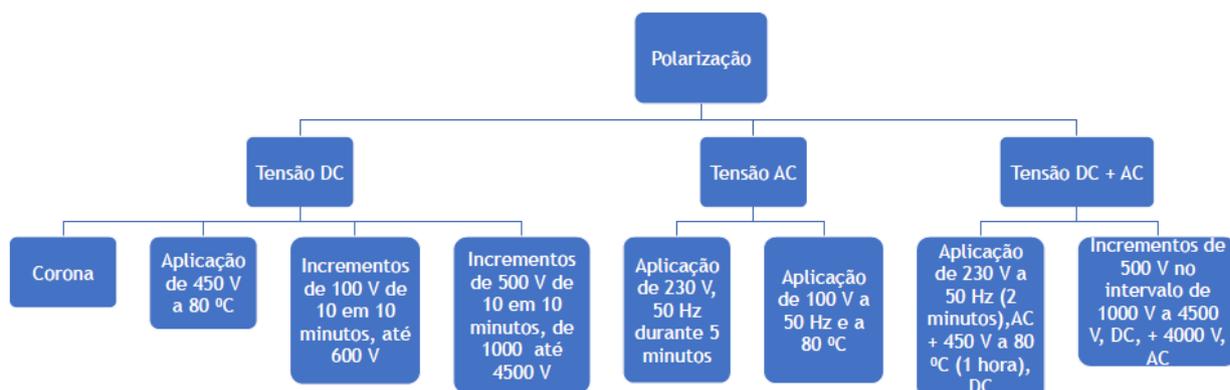


Figura 36. Representação esquemática dos parâmetros variados no processo de polarização das membranas e dos dispositivos piezoelétricos.

#### 4.3.1 Polarização da Membrana P(VDF-TrFE)

O processo iniciou-se pela polarização das membranas de P(VDF-TrFE). Recorreu-se ao método de corona, conforme descrito na secção 3.2.3 e à polarização por contacto em AC. Durante o processo de polarização por corona, os parâmetros de velocidade de passagem e o número de passagens foram variados. A temperatura e a humidade relativa também foram registadas. No primeiro e segundo dias de ensaios a temperatura e a humidade relativa foram de 20 e 22 °C e 43 e 40 %, respetivamente. Na Figura 37 são apresentadas as representações gráficas da polarização por corona das membranas piezoelétricas.

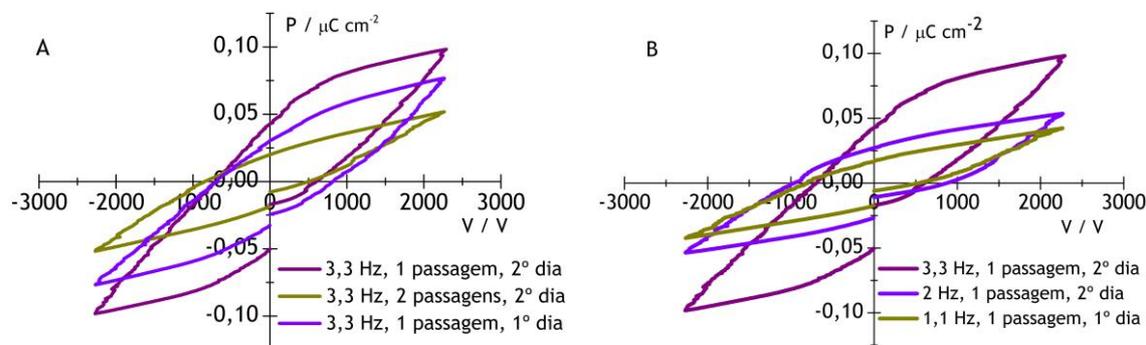


Figura 37. Representação gráfica da Polarização por Corona das membranas de P(VDF-TrFE). Através do gráfico A é comparado o número de passagens para a mesma velocidade e do gráfico B é comparado velocidades de passagem diferentes.

Através da análise da Figura 37 A, é possível comparar as histereses elétricas à mesma velocidade de passagem em dias diferentes, em que, através destas, se conclui que a temperatura influencia diretamente a polarização e confirma a exibição de piroeletricidade por parte do P(VDF-TrFE), de acordo com (Zirkl et al., 2011). Relativamente ao número de passagens, nota-se uma variação negativa na histerese, concluindo-se que não se justifica uma segunda passagem. Quanto à Figura 37 - B é de referir que uma passagem a uma velocidade superior beneficia o processo de polarização, uma vez que a amostra não aquece tanto e não ocorre despolarização térmica.

Foi ainda realizada polarização por contacto de membranas. Utilizou-se o equipamento *Precision Premier* no modo *Waveform*, aplicando uma frequência de 0,5 Hz durante 10 segundos e com incrementos de tensão de 500 V, no intervalo de 500 a 1500 V. A Figura 38 apresenta o comportamento histerético da membrana que se esperava após a sua polarização.

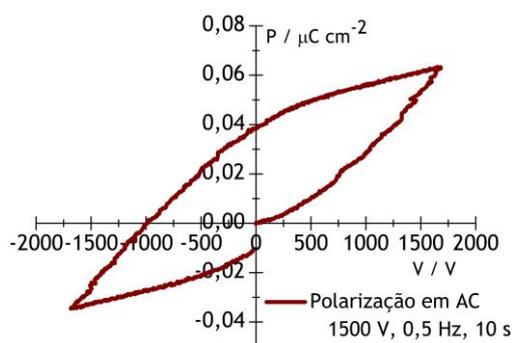


Figura 38. Representação gráfica da Polarização por Contacto da membrana de P(VDF-TrFE), aplicação de tensão em alternado com incrementos de 500 V no intervalo de 500 até 1500 V, a 0.5 Hz e durante 10 segundos.

#### 4.3.2 Polarização do Dispositivo Piezoelétrico

A polarização do dispositivo piezoelétrico (com ambos os eléttodos impressos) não pôde ser realizada por corona, porque o equipamento não está preparado para receber amostras condutoras. Assim sendo a polarização foi realizada por contacto utilizando os eléttodos já presentes nas amostras e procedeu-se conforme descrito na secção 3.2.3. O objetivo é a otimização do processo de polarização para que o dispositivo atinja a sua polarização remanescente máxima. A otimização do processo consistiu na aplicação de tensão elétrica em corrente contínua, em corrente alternada e a combinação de ambas.

##### Tensão AC

Relativamente à tensão elétrica em corrente alternada foi aplicado à amostra 230 V frequência de 50 Hz durante 5 minutos da qual não se obteve histerese ferroelétrica, o que indicia que o dispositivo não se encontrava polarizado. Assim, noutro ensaio aplicou-se 100 V com a amostra à temperatura de 80 °C, conforme descrito na secção 3.2.3, e verificou-se que as mesmas entraram em curto-circuito. A temperatura foi aplicada devido às propriedades piezoelétricas.

Nesse seguimento, iniciou-se o processo de polarização com aplicação de tensão elétrica em corrente contínua.

### Tensão DC

Considerando a ocorrência de curto-circuito quando as amostras foram polarizadas com aplicação de temperatura e para perceber se a temperatura influenciava negativamente os dispositivos, após aplicação de uma tensão até 3000 V, em DC, com incrementos de 500 V durante 10 minutos aplicou-se temperatura, 50 °C, à amostra e, observou-se que a tensão oscilava entre 0 V e 2000 V. Em todas as amostras que manifestaram curto-circuito observou-se que certos pontos eram comuns entre si e coincidiam com os limites em que as camadas estavam sobrepostas. As razões evidenciadas como as causas possíveis são apresentadas de seguida:

- Reação química entre o solvente da camada piezoelétrica e o eletrodo de prata;
- Rugosidade da camada dielétrica, resultando em pontos de maior proximidade entre eletrodos, e como tal, um campo elétrico não uniforme;

Por outro lado, as amostras polarizadas à temperatura ambiente com incrementos de 500 V de 10 em 10 minutos, foram polarizadas até ao máximo de 4500 V. A partir deste valor, ocorriam arcos elétricos localizados na amostra. Algumas amostras que apresentaram exceções tinham em comum uma camada de P(VDF-TrFE) com diferentes rugosidades. As rugosidades eram visíveis a olho nu e eram referentes a locais onde os eletrodos estão mais próximos facilitando a ocorrência de arcos elétricos. É de referir que só as amostras polarizadas até 4500 V, e de espessura de P(VDF-TrFE) na ordem dos 25 - 30  $\mu\text{m}$ , exibiam resposta piezoelétrica no osciloscópio, com uma resposta na ordem dos 10 - 15 V.

Nos dispositivos da formulação S200 - 25 %, de espessura de P(VDF-TrFE) na ordem dos 25 - 30  $\mu\text{m}$ , após atingida a tensão de 300 V verificou-se, similarmente, às restantes amostras os mesmos constrangimentos que nas anteriores amostras. Esta observação reforça a hipótese de que a rugosidade da camada é fator crítico para o sucesso do dispositivo. Relativamente aos dispositivos que continham eletrodos de PEDOT:PSS observou-se que ao fim de 10 minutos à temperatura de 80 °C e com aplicação de tensão elétrica de 3000 V as amostras apresentavam arcos elétricos, o facto de não ter entrado logo em curto-circuito como observado anteriormente sustenta a hipótese da não uniformidade da camada de dielétrico.

### Tensão DC + AC

Atendendo aos resultados obtidos quando aplicado tensão em DC e AC considerou-se promissor proceder à polarização combinada. Para amostras com espessura entre 10 - 15  $\mu\text{m}$ , aplicou-se uma tensão DC e AC, 230 V a 50 Hz e 450 V a 80 °C, respetivamente. Esta apresentou resposta piezoelétrica. Por outro lado, só as amostras polarizadas até 4500 V, e espessura de P(VDF-TrFE)

na ordem dos 25 - 30  $\mu\text{m}$ , exibiam resposta piezoelétrica, exceto a amostra referida anteriormente. Na Figura 39 é apresentada a medição da capacidade elétrica antes e depois da polarização do dispositivo de P(VDF-TrFE) com espessura de dielétrico compreendida entre 25 e 30  $\mu\text{m}$ . Nesta amostra estudou-se a polarização combinada com aplicação de tensão AC e tensão DC, ambas com incrementos de 500 V durante 10 minutos no intervalo de 1000 V a 4500 V.

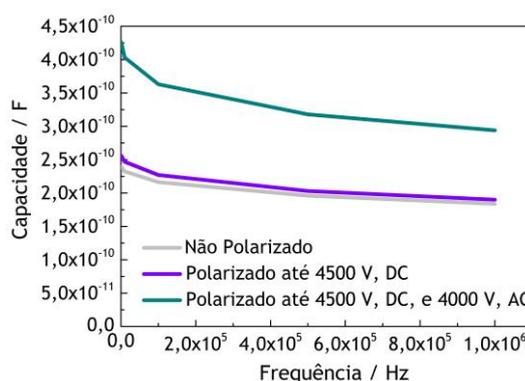


Figura 39. Medição da capacidade elétrica em função da frequência do dispositivo de P(VDF-TrFE) com espessura de 25 - 30  $\mu\text{m}$  de dielétrico e elétrodos de prata.

Através da Figura 39 é possível verificar que a amostra foi polarizada, uma vez que se verifica um aumento da capacidade elétrica, conforme descrito na secção 3.3.8, e pela Equação 2. Este aumento vai de encontro ao observado na literatura (Emamian et al., 2017; Khan et al., 2012; Khan and Lorenzelli, 2014), assim como o intervalo de frequências (Khan et al., 2012).

Em suma, a ocorrência de arcos elétricos no processo de polarização sustenta a hipótese de que a camada dielétrica não é suficientemente uniforme, devido ao método de processamento. Tal como referido por (Khan and Lorenzelli, 2014) a camada deve ser o mais uniforme possível e é fundamental para se obter um dispositivo funcional. Na Figura 40 é apresentado uma sugestão de simulação do dispositivo aquando do processo de polarização. Devido às desigualdades ao longo da camada piezoelétrica, existem regiões onde o campo elétrico pode ser o dobro relativamente a outras, levando à ocorrência de arcos elétricos nas zonas mais frágeis.

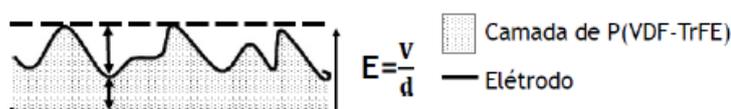


Figura 40. Representação esquemática do dispositivo piezoelétrico.

Sugere-se então, que para obter um dispositivo com as características ideais, o mesmo deveria ser totalmente processado por serigrafia com uma espessura de P(VDF-TrFE) na ordem dos 20 - 30  $\mu\text{m}$ , isto é, 20 ou 30 passagens curadas entre si, utilizando o método de cura por passos, em substrato de Poliimida.

## 5 Conclusões

O presente trabalho consistiu na formulação, caracterização e impressão de tintas funcionais, bem como na elaboração de um dispositivo piezoelétrico. Nas etapas iniciais foram estudadas e caracterizadas tintas funcionais, piezoelétricas e condutoras, assim como os seus métodos de processamento. Seguidamente, o desafio consistiu no fabrico de dispositivos impressos baseados nas mesmas, utilizando duas técnicas de impressão: impressão por serigrafia e impressão por *stencil*. Por último, o desafio consistiu na polarização dos dispositivos impressos.

Após o levantamento do Estado da Arte, foram preparadas formulações para o desenvolvimento de tintas piezoelétricas com diferentes composições de polímero piezoelétrico, P(VDF-TrFE). Para cada composição procedeu-se à preparação de duas formulações de concentrações distintas, 18 e 25 %, em massa. A sua preparação teve em consideração a sustentabilidade ambiental usando como solvente das tintas piezoelétricas, trietilo de fosfato. As condições de processamento foram definidas com base em dados bibliográficos. Embora não tenha sido encontrada informação com o uso deste solvente na dissolução do P(VDF-TrFE) para o desenvolvimento de tintas piezoelétricas destinadas ao processamento por impressão, as condições foram determinadas com base em tintas com solventes de propriedades idênticas. Adquiriu-se, também, uma tinta piezoelétrica como referência para comparação com as formulações. Relativamente, às tintas condutoras utilizadas, estas foram de prata e de PEDOT:PSS.

Seguidamente, procedeu-se ao processamento das várias tintas piezoelétricas por impressão através de serigrafia e à sua caracterização. Foram estudados parâmetros de cura distintos com o objetivo de analisar a qualidade de cura e evaporação do solvente ao nível da obtenção da camada de dielétrico mais uniforme/homogénea. As formulações piezoelétricas foram caracterizadas segundo as suas propriedades reológicas, físico-químicas, térmicas e morfológicas. Esta é uma etapa fundamental, visto que o processamento do P(VDF-TrFE) por impressão é apresentado na literatura ainda de forma escassa. No caso particular das tintas condutoras, estas foram caracterizadas segundo a morfologia apresentada pelos seus filmes impressos, assim como através da resistência elétrica superficial apresentada nos substratos de PET, papel e Poliimida. A partir desta caracterização foi possível determinar o melhor processo de cura das tintas piezoelétricas, compreender que a viscosidade destas interfere na sua impressão e a espessura mínima necessária para garantir uma camada dielétrica uniforme entre os elétrodos.

A segunda etapa consistiu no fabrico de um dispositivo baseado nas tintas funcionais. Numa primeira fase, utilizou-se a tinta piezoelétrica comercial. Processada através de técnicas de

impressão de serigrafia e *stencil*, construiu-se uma estrutura sanduiche em que a camada piezoelétrica se situa entre os dois elétrodos. Dada a limitação temporal do projeto, as otimizações dos parâmetros de impressão foram realizadas em simultâneo com o processo de polarização. Este último consiste na reorientação dos dipolos da camada de P(VDF-TrFE) para que o dispositivo exiba propriedades piezoelétricas. A estrutura sanduiche foi testada em substratos de PET, papel e Poliimida, concluindo-se que a melhor opção seria o substrato de Poliimida, por apresentar estabilidade dimensional durante o processo de cura. Em paralelo definiu-se que a impressão dos elétrodos seria por serigrafia e que a camada de P(VDF-TrFE) seria impressa por *stencil*. A impressão por *stencil* foi usada para se obter uma espessura de maiores dimensões com uma única passagem e por conseguinte um único passo de cura, apesar das desvantagens que o processo acarreta, como, por exemplo, não uniformidade da camada depositada. Uma grande dificuldade na fase inicial de fabrico do dispositivo consistiu em obter uma estrutura em que não ocorresse condução elétrica entre os dois elétrodos. Foi avaliada a possibilidade de o solvente do polímero piezoelétrico reagir com a tinta condutora de prata, pelo que foram realizados testes com diferentes tintas condutoras para identificar aquelas que apresentaram menor reação com a tinta piezoelétrica. Após este estudo, os dispositivos foram processados com PEDOT:PSS como eletrodo, contudo os resultados dos dispositivos foram semelhantes.

É de referir que, ao longo do processamento, também o processo de cura foi otimizado, concluindo-se que a cura por incrementos de temperatura traduz-se em camadas dielétricas mais uniformes. O processo de polarização também foi otimizado verificando-se que a tensão aplicada deve ser realizada por incrementos de tensão elétrica. No caso apresentado, os melhores resultados foram obtidos com incrementos de 500 V durante 10 minutos, no intervalo de 1000 V a 4500 V. Durante a polarização, observou-se que a aplicação de temperatura resultava em curto-circuito ou arcos elétricos sustentando as hipóteses de ocorrer reação química entre a tinta condutora e a piezoelétrica ou eventualmente a não uniformidade da camada.

Em suma, foram construídos dispositivos com resposta piezoelétrica, que foi medida através de um osciloscópio e da qual se verificou resposta elétrica aquando aplicado uma força mecânica. Os dispositivos com melhor desempenho eram constituídos por elétrodos de prata e uma espessura de 25 a 30  $\mu\text{m}$  de camada de P(VDF-TrFE), com processo de polarização combinada. De forma a verificar se o dispositivo também exibia resposta piezoelétrica sem ser composto pela tinta piezoelétrica adquirida, procedeu-se ao fabrico, nas condições apresentadas, de uma estrutura com uma das formulações preparadas, S200 - 25 %, em que após polarização exibiu resposta piezoelétrica. Considera-se assim que apesar de, ainda, necessitar de mais testes a etapa de fabrico de dispositivo os objetivos propostos foram cumpridos.

## 6 Avaliação do trabalho realizado

### 6.1 Objetivos Realizados

O objetivo da presente dissertação baseou-se no desenvolvimento de tintas funcionais baseadas em P(VDF-TrFE) e no fabrico de um dispositivo baseado nestas e em tintas condutoras, os elétrodos. Em paralelo, foi realizada a caracterização físico-química, morfológica e térmica das tintas piezoelétricas e caracterização morfológica e elétrica das tintas condutoras (tinta de prata e PEDOT:PSS). Após o fabrico do dispositivo, utilizando técnicas de impressão de serigrafia e *stencil*, procedeu-se à polarização dos mesmos de forma averiguar a resposta piezoelétrica, verificando-se que os dispositivos exibiram o efeito pretendido, efeito piezoelétrico. Assim sendo, os objetivos da dissertação foram cumpridos.

### 6.2 Limitações e Trabalho Futuro

Durante o trabalho decorrido, as principais limitações surgiram ao nível do fabrico dos dispositivos, uma vez que para a produção célere dos mesmos utilizou-se a técnica de impressão por *stencil*. Esta apresenta alguns inconvenientes, porém, é de rápido processamento, o que a torna vantajosa porque o tempo foi um fator limitante. No período que ocorreu este trabalho não foi também possível caracterizar quantitativamente o comportamento piezoelétrico relativamente a estímulos mecânicos, contudo foi possível observar a resposta piezoelétrica utilizando um osciloscópio.

Relativamente ao trabalho futuro, tendo em conta que o desenvolvimento de dispositivos piezoelétricos está ainda numa fase inicial, é necessário otimizar a rugosidade da camada de dielétrico. Esta otimização envolve a impressão da uma camada com espessura muito bem controlada, algo que não possível concretizar com a impressão por *stencil*. Esta limitação pode ser contornada com a seleção de uma tela de serigrafia com o tamanho de mesh adequada. Para valores ótimos de resposta piezoelétrica, sugere-se o fabrico de uma camada de P(VDF-TrFE) na ordem dos 25 - 30  $\mu\text{m}$ . Outro teste que deverá ser realizado é o desenvolvimento da estrutura sanduiche com elétrodos com uma tinta de prata recomendada pelo fornecedor das tintas piezoelétricas.

Após a obtenção de um dispositivo com as características supracitadas, é necessário realizar o estudo da polarização a diferentes temperaturas, assim como diferentes intervalos de campo elétrico, de forma a obter a polarização espontânea máxima. Consequentemente, deverá ser desenvolvido um *setup* para quantificar a resposta piezoelétrica. Este deverá ser constituído por um atuador, medidor de força e um equipamento de aquisição de dados, com respetivo *software*.

### 6.3 Apreciação Final

A realização deste projeto permitiu-me adquirir conhecimentos em diferentes áreas e aprendizagem de conceitos até então não muito explorados, como é o caso da eletrónica impressa e da polarização. Sendo uma área bastante inovadora e tendo como um dos objetivos o fabrico de um dispositivo piezoelétrico, este trabalho permitiu-me desenvolver novas aptidões. Iniciando o trabalho no desenvolvimento de tintas piezoelétricas e por conseguinte na caracterização das mesmas, tive a oportunidade de aprender e utilizar técnicas de caracterização como perfilometria, microscopia ótica, espectroscopia com transformada de Fourier com refletância total atenuada, análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varrimento. A fase seguinte, a impressão das tintas piezoelétricas e condutoras, permitiu o contacto com tecnologias de impressão como serigrafia e *stencil* assim como técnicas de polarização para obter um dispositivo funcional. O processamento dos materiais e a impressão foram as áreas de maior aprendizagem. Para além do conhecimento e devido à componente multidisciplinar do projeto, o contacto com diferentes profissionais e abordagens permitiu-me evoluir bastante. Como tal, considero que foi uma mais valia o desenvolvimento deste projeto para o meu crescimento pessoal e profissional.

# Referências

- Adiani, V., Gupta, S., Amboliar, R., Variyar, P.S., 2018. Development of rapid method to assess microbial quality of minimally processed pomegranate arils using FTIR. *Sensors Actuators, B Chem.* 260, 800-807. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.01.095>
- AJSC Monteiro, 1982. Capítulo 4 - Técnicas de Caracterização de Revestimentos. *Técnicas Caracter. Revestimentos* 26-56.
- Aliane, A., Benwadih, M., Bouthinon, B., Coppard, R., Domingues-Dos Santos, F., Daami, A., 2015. Impact of crystallization on ferro-, piezo- and pyro-electric characteristics in thin film P(VDF-TrFE). *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* 25, 92-98. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2015.06.007>
- Anousheh, N., Soldera, A., 2017. Influence of regio-irregular structures on thermal behaviour of PVDF. *Polym. (United Kingdom)* 125, 154-160. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.07.084>
- Bae, J.H., Chang, S.H., 2015. Characterization of an electroactive polymer (PVDF-TrFE) film-type sensor for health monitoring of composite structures. *Compos. Struct.* 131, 1090-1098. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2015.06.075>
- Baniasadi, M., Xu, Z., Cai, J., Daryadel, S., Quevedo-Lopez, M., Naraghi, M., Minary-Jolandan, M., 2017. Correlation of annealing temperature, morphology, and electro-mechanical properties of electrospun piezoelectric nanofibers. *Polym. (United Kingdom)* 127, 192-202. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.08.053>
- Bauza, M.B., Woody, S.C., Smith, S.T., Hocken, R.J., 2006. Development of a rapid profilometer with an application to roundness gauging. *Precis. Eng.* 30, 406-413. <https://doi.org/10.1016/j.precisioneng.2005.12.001>
- Blayo, A., Pineaux, B., 2005. Printing Processes and their Potential for RFID Printing. *Jt. Soc-EUSAI Conf.* 27-30. <https://doi.org/10.1145/1107548.1107559>
- Cardoso, V.F., Costa, C.M., Minas, G., Lanceros-Mendez, S., 2012. Improving the optical and electroactive response of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) spin-coated films for sensor and actuator applications. *Smart Mater. Struct.* 21. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/21/8/085020>
- Chang, J., Zuo, J., Zhang, L., O'Brien, G.S., Chung, T.S., 2017. Using green solvent, triethyl phosphate (TEP), to fabricate highly porous PVDF hollow fiber membranes for membrane distillation. *J. Memb. Sci.* 539, 295-304. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.06.002>
- Chiu, F.C., Chuang, Y.C., Liao, S.J., Chang, Y.H., 2018. Comparison of PVDF/PVAc/GNP and PVDF/PVAc/CNT ternary nanocomposites: Enhanced thermal/electrical properties and rigidity. *Polym. Test.* 65, 197-205. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.11.027>
- Chu, Z., Peng, J., Jin, W., 2017. Advanced nanomaterial inks for screen-printed chemical sensors. *Sensors Actuators, B Chem.* 243, 919-926. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.12.022>
- Cochrane, C., Hertleer, C., Schwarz-Pfeiffer, A., 2016. Smart textiles in health: An overview, *Smart Textiles and Their Applications*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100574-3.00002-3>
- Correia, V., Mitra, K.Y., Castro, H., Rocha, J.G., Sowade, E., Baumann, R.R., Lanceros-Mendez, S., 2018. Design and fabrication of multilayer inkjet-printed passive components for printed electronics circuit development. *J. Manuf. Process.* 31, 364-371. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2017.11.016>
- De Vos, M., Torah, R., Beeby, S., Tudor, J., 2014. Functional electronic screen-printing - Electroluminescent lamps on Fabric. *Procedia Eng.* 87, 1513-1516. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.11.586>
- Dias, J.C., Martins, M.S., Ribeiro, S., Silva, M.M., Esperança, J.M.S.S., Ribeiro, C., Botelho, G., Costa, C.M., Lanceros-Mendez, S., 2016. Electromechanical actuators based on poly(vinylidene fluoride) with [N1 1 1 2(OH)] [NTf2] and [C2mim] [C2SO4]. *J. Mater. Sci.* 51, 9490-9503. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0193-0>
- Duc, C., Malliaras, G.G., Senez, V., Vlandas, A., 2018. Long-term ageing of PEDOT:PSS: wettability Study. *Synth. Met.* 238, 14-21. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.02.003>
- Electronic, F., Based, D., 2017. Flexible Electronic Devices Based on Polymers. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811091-1/00009-4>
- Emamian, S., Narakathu, B.B., Chlaihawi, A.A., Atashbar, M.Z., 2016. Fabrication and Characterization of Piezoelectric Paper Based Device for Touch and Force Sensing Applications. *Procedia Eng.* 168, 688-691. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.248>
- Emamian, S., Narakathu, B.B., Chlaihawi, A.A., Bazuin, B.J., Atashbar, M.Z., 2017. Screen printing of flexible piezoelectric based device on polyethylene terephthalate (PET) and paper for touch and force sensing applications. *Sensors Actuators, A Phys.* 263, 639-647. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.07.045>
- Esterly, D., 2002. Manufacturing of Poly (vinylidene fluoride) and Evaluation of its Mechanical Properties 1-66.
- Faddoul, R., Reverdy-bruas, N., Blayo, A., 2012. Formulation and screen printing of water based conductive flake silver pastes onto green ceramic tapes for electronic applications 177, 1053-1066.
- Fasolt, B., Hodgins, M., Rizzello, G., Seelecke, S., 2017. Effect of screen printing parameters on sensor and actuator performance of dielectric elastomer (DE) membranes. *Sensors Actuators, A Phys.* 265, 10-19. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.08.028>
- Hanuhov, T., Asulin, E., Gvishi, R., 2017. Evaluation of opto-mechanical properties of UV-cured and thermally-cured sol-gel hybrids monoliths as a function of organic content and curing process. *J. Non. Cryst. Solids* 471, 301-311. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.043>
- Horii, T., Hikawa, H., Katsunuma, M., Okuzaki, H., 2018. Synthesis of highly conductive PEDOT:PSS and correlation with hierarchical structure. *Polym. (United Kingdom)* 140, 33-38. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.02.034>
- Hou, D., Zhao, C., Paterson, A.R., Li, S., Jones, J.L., 2018. Local structures of perovskite dielectrics and ferroelectrics via pair distribution function analyses. *J. Eur. Ceram. Soc.* 38, 971-987. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.003>
- Jia, N., He, Q., Sun, J., Xia, G., Song, R., 2017. Crystallization behavior and electroactive properties of PVDF, P(VDF-TrFE) and their blend films. *Polym. Test.* 57, 302-306. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.12.003>
- Jiang, J.S., Liang, J.E., Yi, H.L., Chen, S.H., Hua, C.C., 2016. Performances of screen-printing silver thick films: Rheology, morphology, mechanical and electronic properties. *Mater. Chem. Phys.* 176, 96-103. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.03.032>
- Julin, T., 2011. Flexo-Printed Piezoelectric PvdF Pressure Sensors 61.
- Khan, S., Dang, W., Lorenzelli, L., Dahiya, R., 2012. Flexible Pressure Sensors based on Screen-Printed 1-8.
- Khan, S., Lorenzelli, L., 2014. Screen Printed Flexible Pressure Sensors Skin 219-224.
- Kim, D.W., Kim, J.H., Kim, J.N., Park, H.J., Jeon, H.S., Park, B.E., 2008. Characterization of metal-ferroelectric-semiconductor structure using ferroelectric polymer polyvinylidene fluoride-trifluoroethylene (pvdf-trfe) (51/49). *Integr. Ferroelectr.* 98, 121-127. <https://doi.org/10.1080/10584580802092548>
- Ko, S.H., Pan, H., Grigoropoulos, C.P., Luscombe, C.K., Fréchet, J.M.J., Poulidakos, D., 2007. All-inkjet-printed flexible electronics fabrication on a polymer substrate by low-temperature high-resolution selective laser sintering of metal nanoparticles. *Nanotechnology* 18. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/34/345202>
- Krupa, R., 2015. Desenvolvimento e otimização de circuitos de aquecimento impressos.
- Kunwong, D., Sumanochitraporn, N., Kaewpirom, S., 2011. Curing behavior of a UV-curable coating based on urethane acrylate oligomer: The influence of reactive monomers. *Songklanakarin J. Sci. Technol.* 33, 201-207.
- Lanceros-Méndez, S., Mano, J.F., Costa, A.M., Schmidt, V.H., 2001. Ftir and Dsc Studies of Mechanically Deformed B-Pvdf Films. *J. Macromol. Sci. Part B* 40, 517-527. <https://doi.org/10.1081/MB-100106174>
- Lopes, A.C., Martins, P., n.d. Polímeros piezoelétricos : Caraterísticas , aplicações , perspetivas 8.
- Lu, X., Hou, L., Zhang, L., Tong, Y., Zhao, G., Cheng, Z.Y., 2017. Piezoelectric-excited membrane for liquids viscosity and mass density measurement.

- Sensors Actuators, A Phys. 261, 196-201. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.05.014>
- Lushnikov, N., Lushnikov, P., 2017. Methods of Assessment of Accuracy of Road Surface Roughness Measurement with Profilometer. *Transp. Res. Procedia* 20, 425-429. <https://doi.org/10.1016/j.trpro.2017.01.069>
- Mahadeva, S.K., Berring, J., Walus, K., Stoeber, B., 2013. Effect of poling time and grid voltage on phase transition and piezoelectricity of poly(vinylidene fluoride) thin films using corona poling. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 46. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/28/285305>
- Mahdi, R.I., Gan, W.C., Abd Majid, W.H., Mukri, N.I., Furukawa, T., 2018. Ferroelectric polarization and pyroelectric activity of functionalized P(VDF-TrFE) thin film lead free nanocomposites. *Polym. (United Kingdom)* 141, 184-193. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.03.004>
- Maia, F.J.R., 2008. Desenvolvimento de um sistema de polarização por contacto de materiais electroactivos Fernando José Ribeiro Maia.
- Martins, P., Lopes, A.C., Lanceros-mendez, S., 2014. Progress in Polymer Science Electroactive phases of poly (vinylidene fluoride): Determination, processing and applications. *Prog. Polym. Sci.* 39, 683-706. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.07.006>
- Melilli, G., Lairez, D., Gorse, D., Garcia-Caurel, E., Peinado, A., Cavani, O., Boizot, B., Clochard, M.C., 2018. Conservation of the piezoelectric response of PVDF films under irradiation. *Radiat. Phys. Chem.* 142, 54-59. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.03.035>
- Meng, J., Li, X., Qin, M., Pei, Y., Yang, S., Lan, Y., Wang, R., Chen, G., 2017. Effects of pore size of reverse opal structured PEDOT films on their electrochromic performances. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* 50, 16-24. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.07.018>
- Mohammadi, B., Yousefi, A.A., Bellah, S.M., 2007. Effect of tensile strain rate and elongation on crystalline structure and piezoelectric properties of PVDF thin films. *Polym. Test.* 26, 42-50. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2006.08.003>
- Morais, R.M., Klem, M.S., Ozório, M.S., Gomes, T.C., Alves, N., 2018. Roughness influence on the sheet resistance of the PEDOT:PSS printed on paper. *Curr. Appl. Phys.* 18, 254-260. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2017.11.008>
- Nair, N., 2017. Nikhil Nair Screen / Stencil printing of flexible polymer / composite based piezoelectric material for haptic feedback and ultrasound applications Screen / stencil printing of flexible polymer / composite based piezoelectric material for haptic feedback a.
- Nunes-Pereira, J., Martins, P., Cardoso, V.F., Costa, C.M., Lanceros-Méndez, S., 2016. A green solvent strategy for the development of piezoelectric poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) films for sensors and actuators applications. *Mater. Des.* 104, 183-189. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.05.023>
- Nunes-Pereira, J., Ribeiro, S., Ribeiro, C., Gombek, C.J., Gama, F.M., Gomes, A.C., Patterson, D.A., Lanceros-Méndez, S., 2015. Poly(vinylidene fluoride) and copolymers as porous membranes for tissue engineering applications. *Polym. Test.* 44, 234-241. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.05.001>
- Oliveira, J., Correia, V., Castro, H., Martins, P., Lanceros-Mendez, S., 2018. Polymer-based smart materials by printing technologies: Improving application and integration. *Addit. Manuf.* 21, 269-283. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.03.012>
- Patil, D.S., Pawar, S.A., Hwang, J., Kim, J.H., Patil, P.S., Shin, J.C., 2016. Silver incorporated PEDOT: PSS for enhanced electrochemical performance. *J. Ind. Eng. Chem.* 42, 113-120. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.07.034>
- Pekarovicova, A., Husovska, V., 2015. Printing Ink Formulations. *Print. Polym. Fundam. Appl.* 41-55. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-37468-2.00003-8>
- Persano, L., Dagdeviren, C., Su, Y., Zhang, Y., Girardo, S., Pisignano, D., Huang, Y., Rogers, J.A., 2013. High performance piezoelectric devices based on aligned arrays of nanofibers of poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene). *Nat. Commun.* 4, 1-10. <https://doi.org/10.1038/ncomms2639>
- Pudas, M., Halonen, N., Granat, P., Vähäkangas, J., 2005. Gravure printing of conductive particulate polymer inks on flexible substrates. *Prog. Org. Coatings* 54, 310-316. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2005.07.008>
- Ramadan, K.S., Sameoto, D., Evoy, S., 2014. A review of piezoelectric polymers as functional materials for electromechanical transducers. *Smart Mater. Struct.* 23. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/23/3/033001>
- Russell-schulz, B.A., 2011. a Thesis Submitted in Partial Fulfillment.
- Sencadas, V.J.G. da S., 2005. Influência das condições de processamento na morfologia e fases cristalinas do PVDF e nas transições de fase do copolímero P(VDF-TrFE).
- Şimşek, B., Uygunoğlu, T., Korucu, H., Kocakerim, M.M., 2018. Analysis of the effects of dioctyl terephthalate obtained from polyethylene terephthalate wastes on concrete mortar: A response surface methodology based desirability function approach application. *J. Clean. Prod.* 170, 437-445. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.176>
- Song, J., Zhao, G., Li, B., Wang, J., 2017. Design optimization of PVDF-based piezoelectric energy harvesters. *Heliyon* 3. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2017.e00377>
- Tan, Z., Wang, X., Fu, C., Chen, C., Ran, X., 2018. Effect of electron beam irradiation on structural and thermal properties of gamma poly (vinylidene fluoride) (γ-PVDF) films. *Radiat. Phys. Chem.* 144, 48-55. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.10.018>
- Wang, F., Zhang, X., Ma, Y., Yang, W., 2018. Synthesis of HNTs@PEDOT composites via in situ chemical oxidative polymerization and their application in electrode materials. *Appl. Surf. Sci.* 427, 1038-1045. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.155>
- Wang, G., Tan, C., Li, F., 2017. A contact resonance viscometer based on the electromechanical impedance of a piezoelectric cantilever. *Sensors Actuators, A Phys.* 267, 401-408. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.10.041>
- Wang, Y.R., Zheng, J.M., Ren, G.Y., Zhang, P.H., Xu, C., 2011. A flexible piezoelectric force sensor based on PVDF fabrics. *Smart Mater. Struct.* 20. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/20/4/045009>
- Wei, Y., Torah, R., Yang, K., Beeby, S., Tudor, J., 2013. Screen printing of a capacitive cantilever-based motion sensor on fabric using a novel sacrificial layer process for smart fabric applications. *Meas. Sci. Technol.* 24. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/24/7/075104>
- Wu, W., Yang, S., Zhang, S., Zhang, H., Jiang, C., 2014. Fabrication, characterization and screen printing of conductive ink based on carbon@Ag core-shell nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* 427, 15-19. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.10.064>
- Xu, P., Fu, W., Luo, X., Ding, Y., 2017. Enhanced dc conductivity and conductivity relaxation in PVDF/ionic liquid composites. *Mater. Lett.* 206, 60-63. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.06.104>
- Zi, W., Jin, Z., Liu, S., Xu, B., 2018. Flexible perovskite solar cells based on green, continuous roll-to-roll printing technology. *J. Energy Chem.* 0, 1-19. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.01.027>
- Zirkl, M., Sawatdee, A., Helbig, U., Krause, M., Scheipl, G., Kraker, E., Ersman, P.A., Nilsson, D., Platt, D., Bodö, P., Bauer, S., Domann, G., Stadlober, B., 2011. An all-printed ferroelectric active matrix sensor network based on only five functional materials forming a touchless control interface. *Adv. Mater.* 23, 2069-2074. <https://doi.org/10.1002/adma.201100054>

## Anexo 1 FTIR-ATR

Na presente secção encontra-se apresentado uma imagem em formato de tabela retirada de (Lanceros-Méndez et al., 2001) com os grupos funcionais e os respetivos números onda, assim como o número de onda que é características das fases cristalinos do PVDF. Nesta secção é, também, apresentado os restantes espectros das tintas piezoelétricas. Bandas características com os modos vibracionais específicos e fases cristalinas

Experimental Wavenumber, $\text{cm}^{-1}$	Group	Vibration	Comments	Ref.
3016	CH <sub>2</sub>	Symmetric stretching		5, 9
2978	CH <sub>2</sub>	Asymmetric stretching		5, 9
1453	CH <sub>2</sub>	In-plane bending or scissoring		8, 9
1335	CH <sub>2</sub>	Out-of-plane bending (wagging or twisting)		8
840	CH <sub>2</sub> , CF <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> rocking and CF <sub>2</sub> asymmetric stretching	$\beta$ -Phase (out-of-phase combination)	3, 4, 7
763		In-plane bending or rocking	$\alpha$ -Phase	5
745		In-plane bending or rocking	$\beta$ -Phase	4
677			Presence of head-to-head and tail-to-tail configurations	6
615	CF <sub>2</sub> , CCC	CF <sub>2</sub> bending and CCC skeletal vibration	$\alpha$ -Phase (out of phase)	5, 7
600			$\beta$ -Phase	4
510	CF <sub>2</sub>	Bending	$\beta$ -Phase	3, 4, 7
490	CF <sub>2</sub>	Bending and wagging	$\alpha$ -Phase (in-phase combination)	6, 7
445			$\beta$ -Phase	4

Figura 41. Números de onda, modos vibracionais e fases cristalinas característicos do PVDF, (Lanceros-Méndez et al., 2001).

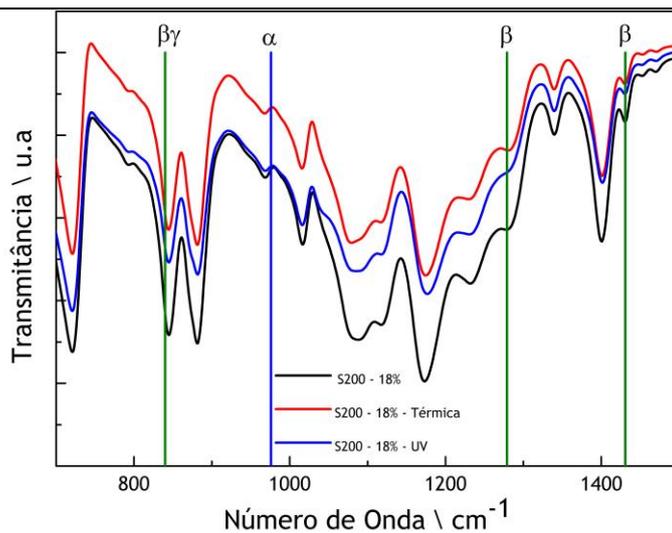


Figura 42. Espectro de FTIR-ATR das fases presentes nas diferentes curas dos filmes impressos da tinta piezoelétrica de P(VDF-TrFE), S200 - 18 %, em substrato de PET, com identificação dos picos correspondentes de cada fase.

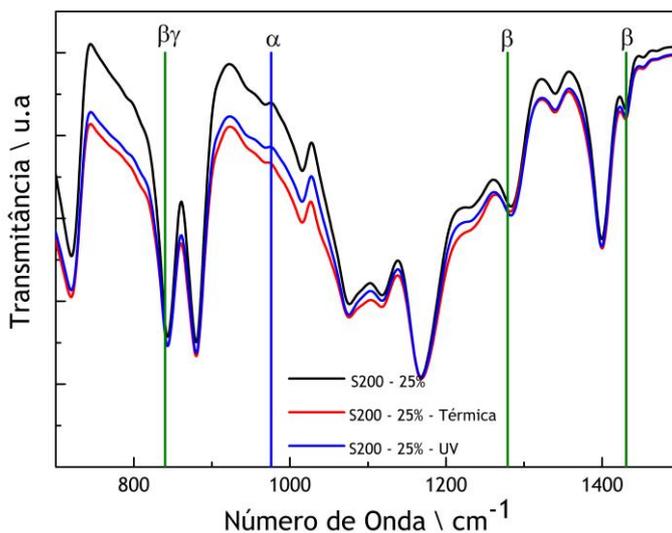


Figura 43. Espectro de FTIR-ATR das fases presentes nas diferentes curas dos filmes impressos da tinta piezoelétrica de P(VDF-TrFE), S200 - 25 %, em substrato de PET, com identificação dos picos correspondentes de cada fase.

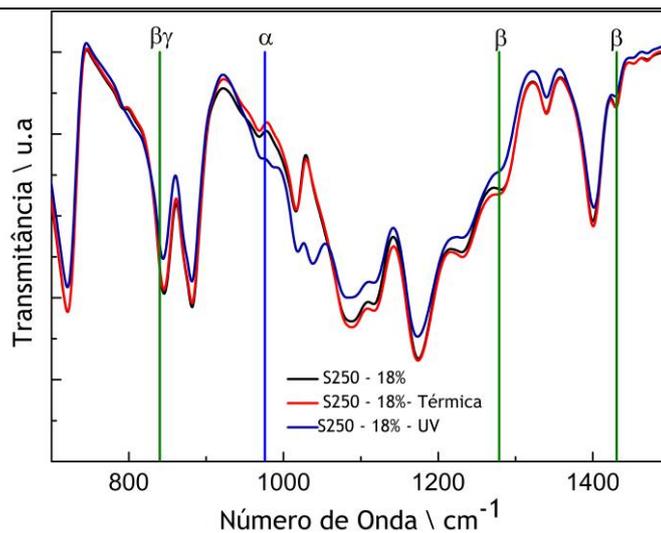


Figura 44. Espectro de FTIR-ATR das fases presentes nas diferentes curas dos filmes impressos da tinta piezoelétrica de P(VDF-TrFE), S250 - 18%, em substrato de PET, com identificação dos picos correspondentes de cada fase.

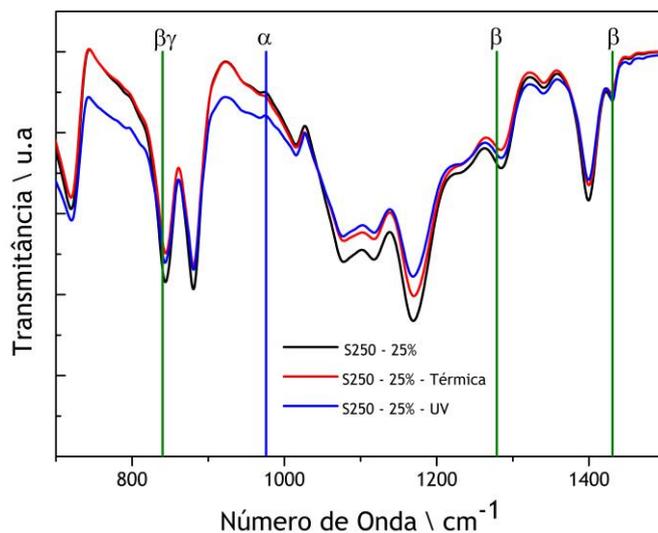


Figura 45. Espectro de FTIR-ATR das fases presentes nas diferentes curas dos filmes impressos da tinta piezoelétrica de P(VDF-TrFE), S250 - 25 %, em substrato de PET, com identificação dos picos correspondentes de cada fase.

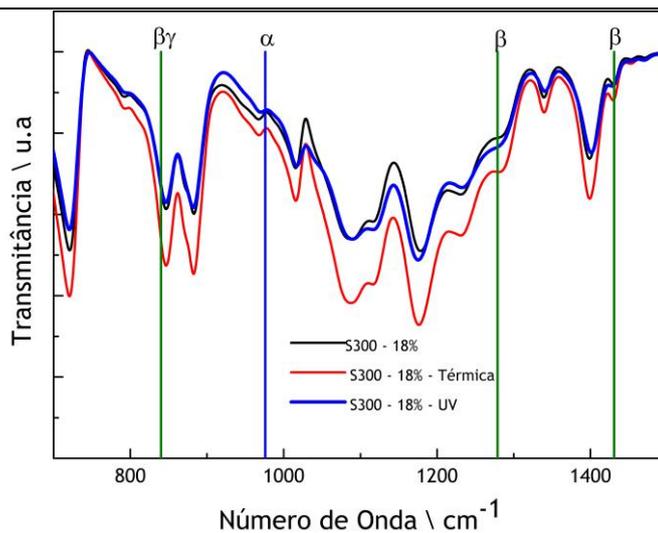


Figura 46. Espectro de FTIR-ATR das fases presentes nas diferentes curas dos filmes impressos da tinta piezoelétrica de P(VDF-TrFE), S300 - 18 %, em substrato de PET, com identificação dos picos correspondentes de cada fase.

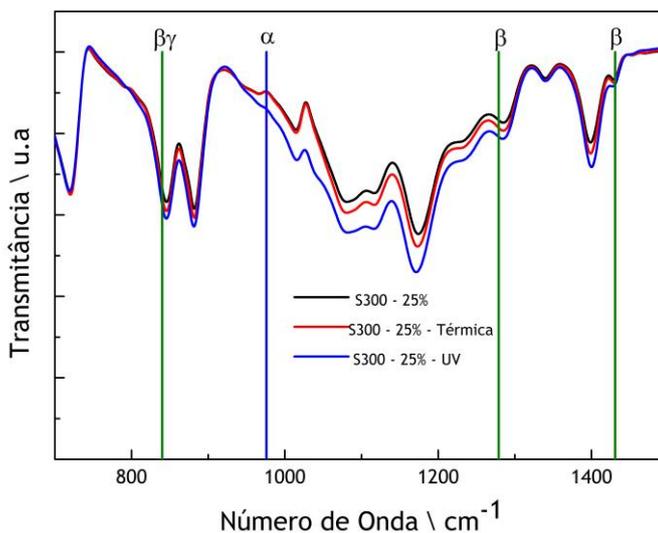


Figura 47. Espectro de FTIR-ATR das fases presentes nas diferentes curas dos filmes impressos da tinta piezoelétrica de P(VDF-TrFE), S300 - 25 %, em substrato de PET, com identificação dos picos correspondentes de cada fase.

## Anexo 2 Caracterização morfológica

Nesta secção são apresentadas as imagens microscópicas das formulações S200 - 25 %, S300 - 18% e S300 - 25 % na ampliação de 10× e nos três processos de cura.

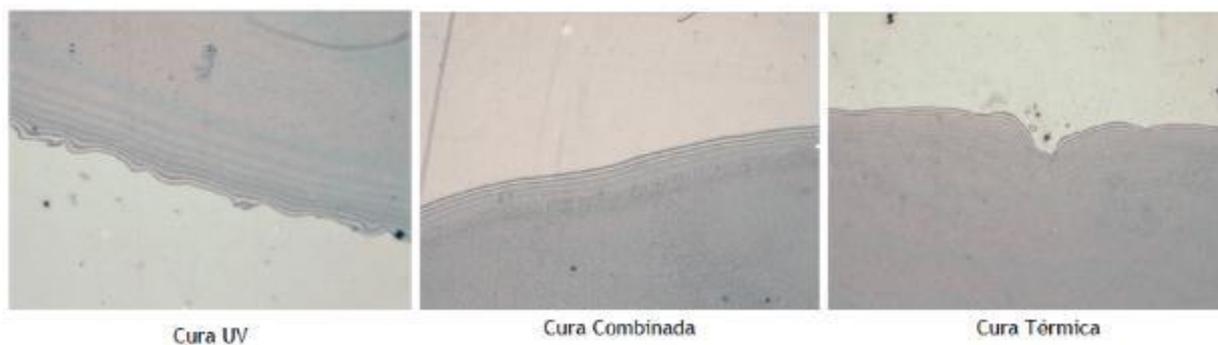


Figura 48. Imagens obtidas por microscopia ótica na ampliação de 10× da tinta piezoelétrica S200 - 18 %, nos três processos de cura diferentes.

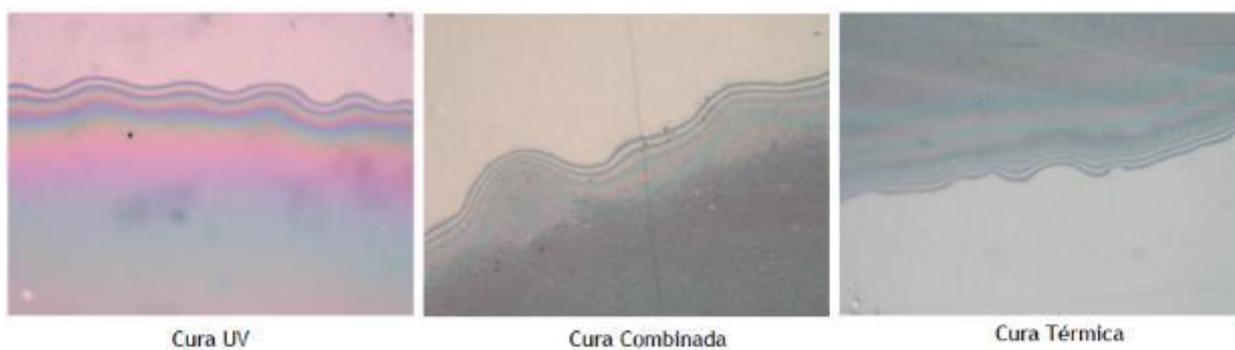


Figura 49. Imagens obtidas por microscopia ótica na ampliação de 10× da tinta piezoelétrica S300 - 18 %, nos três processos de cura diferentes.

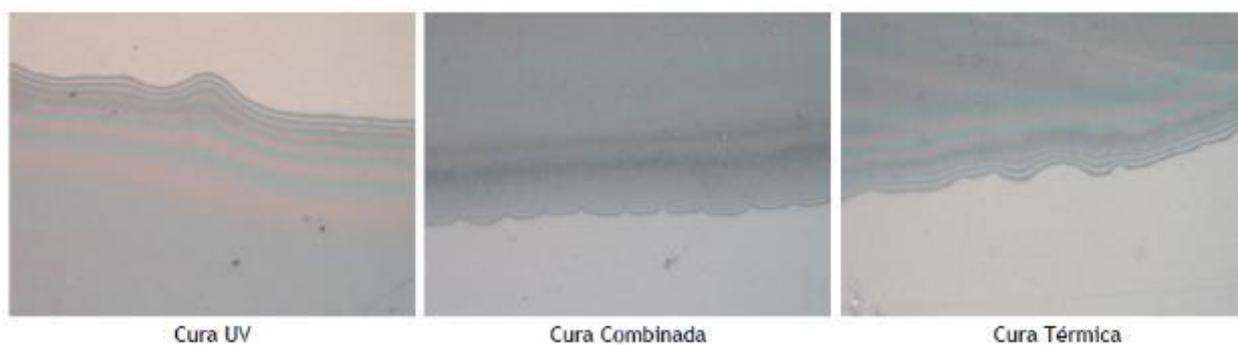


Figura 50. Imagens obtidas por microscopia ótica na ampliação de 10× da tinta piezoelétrica S300 - 25 %, nos três processos de cura diferentes.

## Anexo 3 Caracterização Térmica

Nesta secção são apresentados os restantes resultados da caracterização térmica, análise termogravimétrica e análise de calorimetria diferencial de varrimento.

### Análise Termogravimétrica

Para a análise termogravimétrica são apresentados os valores das perdas de massa e a temperatura de degradação correspondente das tintas piezoelétricas curadas sob os dois processos diferentes estudados. São, também, apresentados os termogramas obtidos a partir do software do equipamento, a partir destes é possível confirmar a informação apresentada na Tabela 11.

Tabela 11. Resultados da análise termogravimétrica das tintas piezoelétricas curados sob os dois processos estudados.

Tintas	Cura Recomendada		Cura por Passos	
	Perda de Massa / %	Temperatura de Degradação / °C	Perda de Massa / %	Temperatura de Degradação / °C
Comercial	4,82	517,43	9,33	506,64
S200 - 18 %	8,56	493,98	10,44	508,95
S200 - 25 %	7,42	494,54	8,63	511,19
S250 - 18 %	7,91	503,85	7,17	517,71
S250 - 25 %	4,50	512,73	5,84	522,08

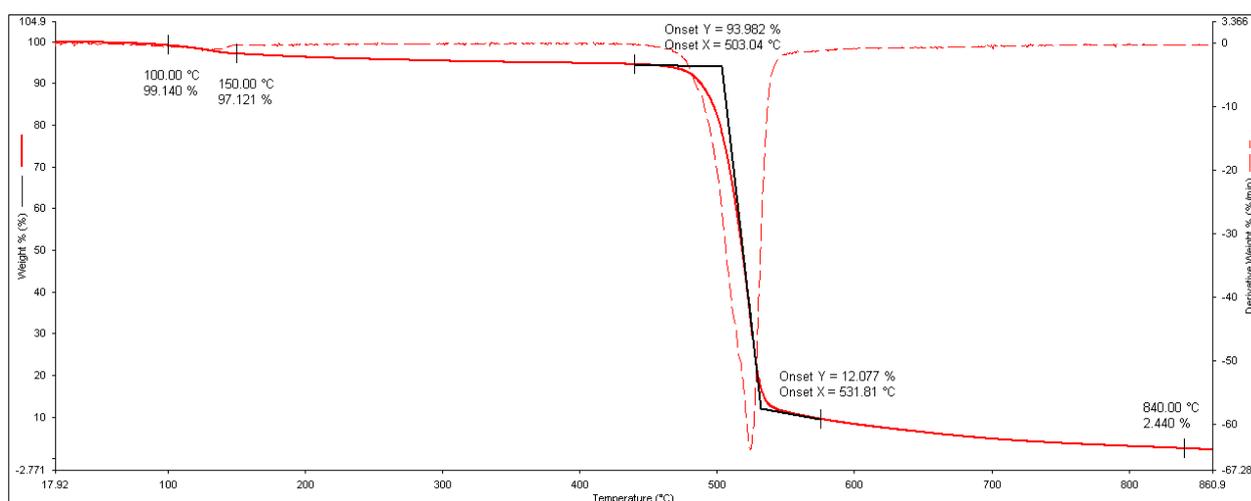


Figura 51. Termograma obtido a partir do software do equipamento para a tinta piezoelétrica comercial curada segundo a recomendação do fornecedor.

## Caracterização de Tintas Funcionais e Otimização do Processo de Impressão

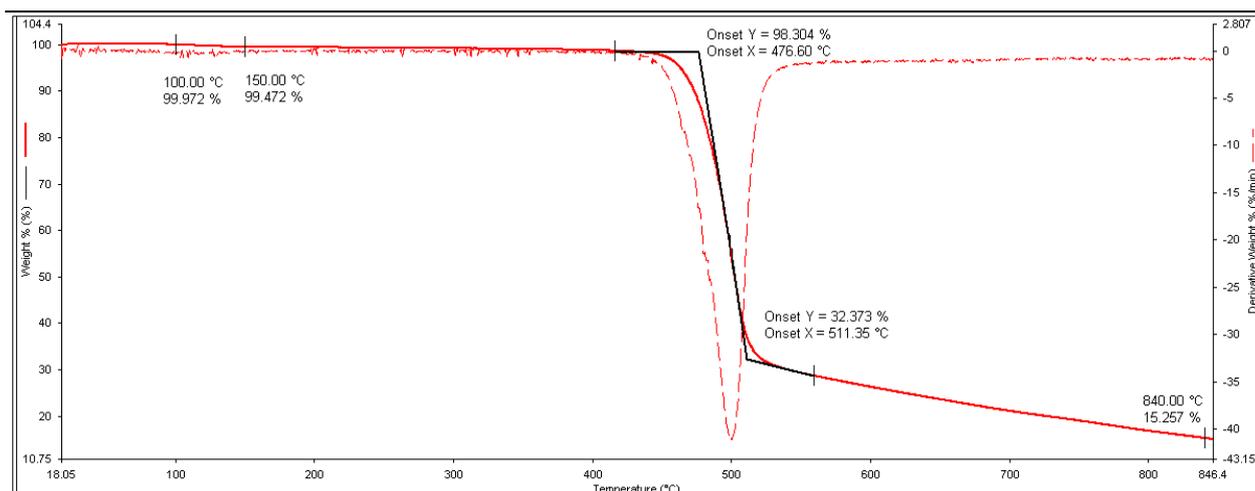


Figura 52. Termograma obtido a partir do software do equipamento para a formulação S200 - 18 % curada segundo a recomendação do fornecedor.

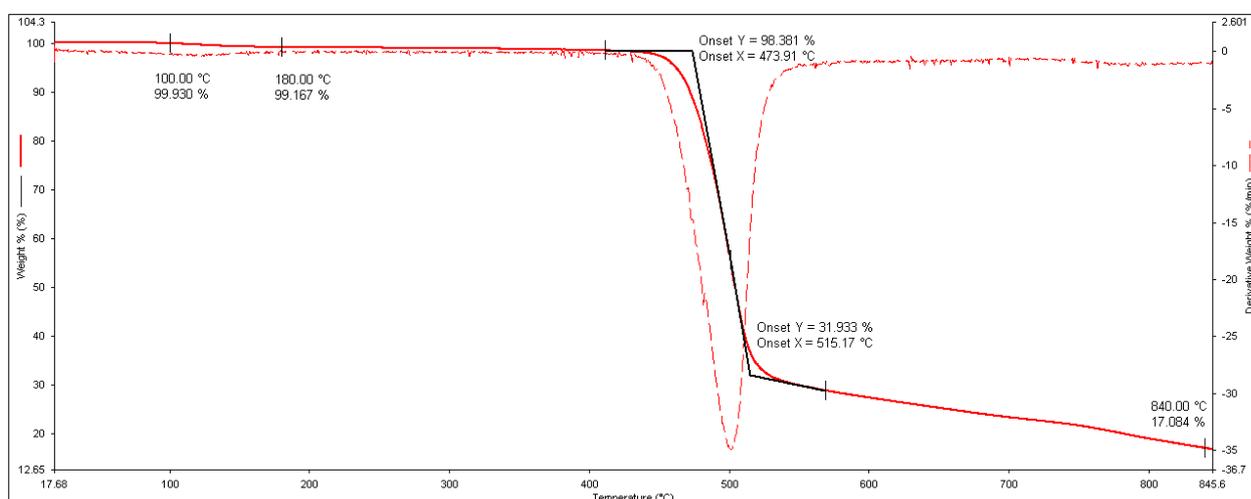


Figura 53. Termograma obtido a partir do software do equipamento para a formulação S200 - 25 % curada segundo a recomendação do fornecedor.

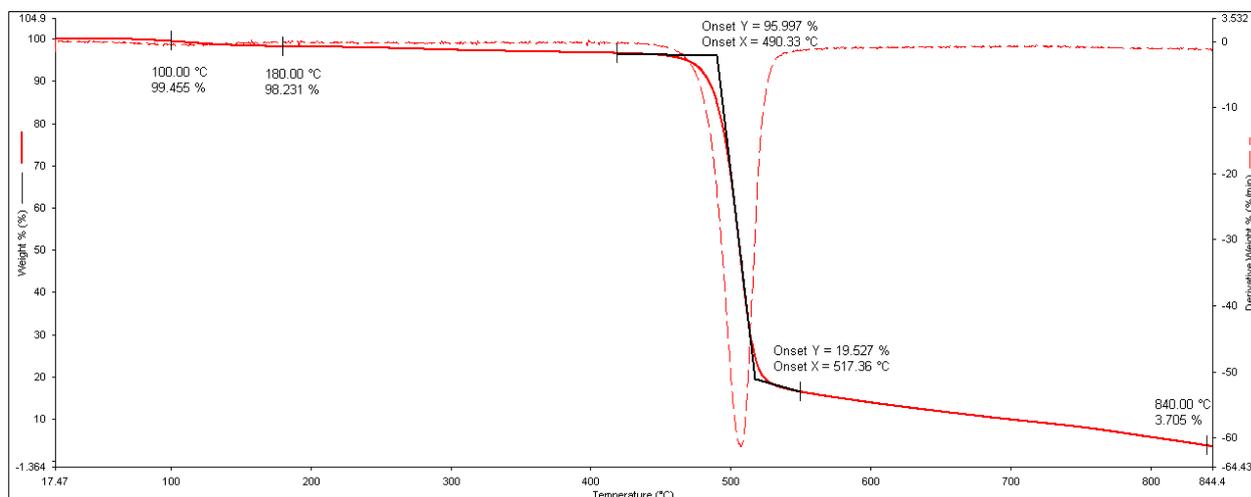


Figura 54. Termograma obtido a partir do software do equipamento para a formulação S250 - 18 % curada segundo a recomendação do fornecedor.

## Caracterização de Tintas Funcionais e Otimização do Processo de Impressão

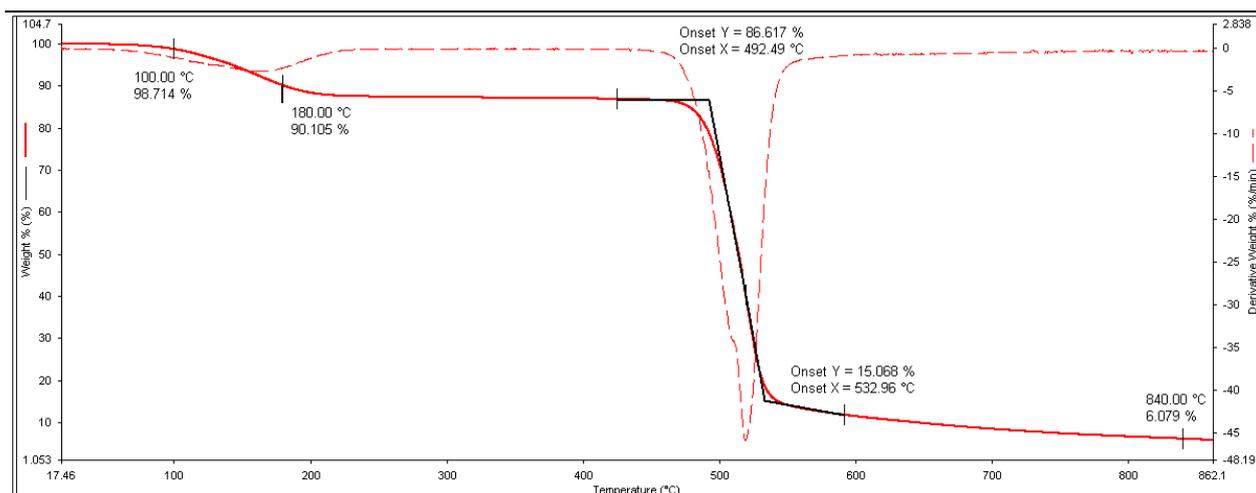


Figura 55. Termograma obtido a partir do software do equipamento para a formulação S250 - 25 % curada segundo a recomendação do fornecedor.

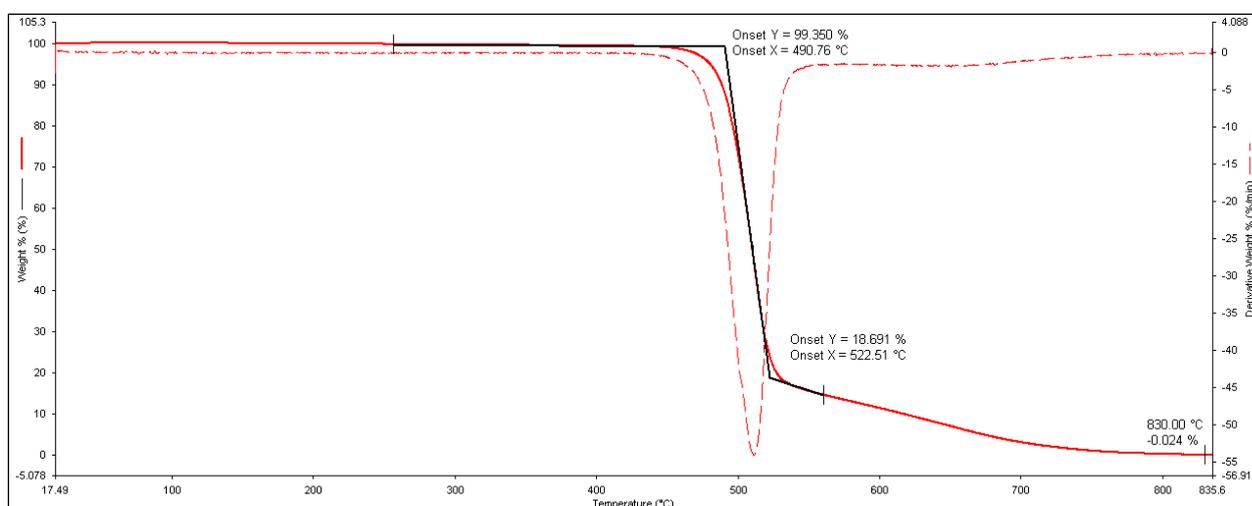


Figura 56. Termograma obtido a partir do software do equipamento para a formulação S200 - 18 % curada segundo o processo de cura otimizado.

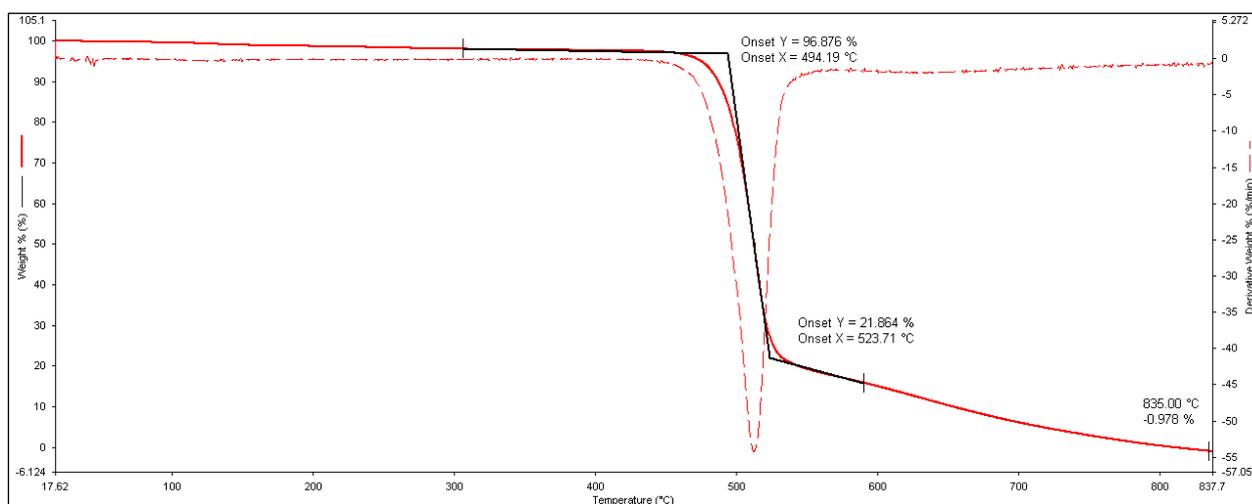


Figura 57. Termograma obtido a partir do software do equipamento para a formulação S200 - 25 % curada segundo o processo de cura otimizado.

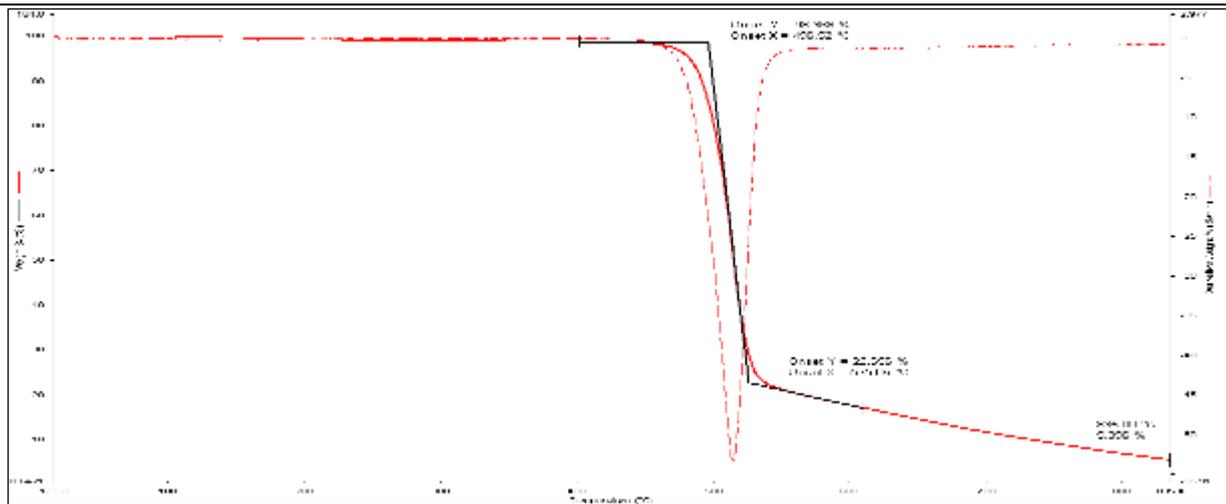


Figura 58. Termograma obtido a partir do software do equipamento para a formulação S250 - 18 % curada segundo o processo de cura otimizado.

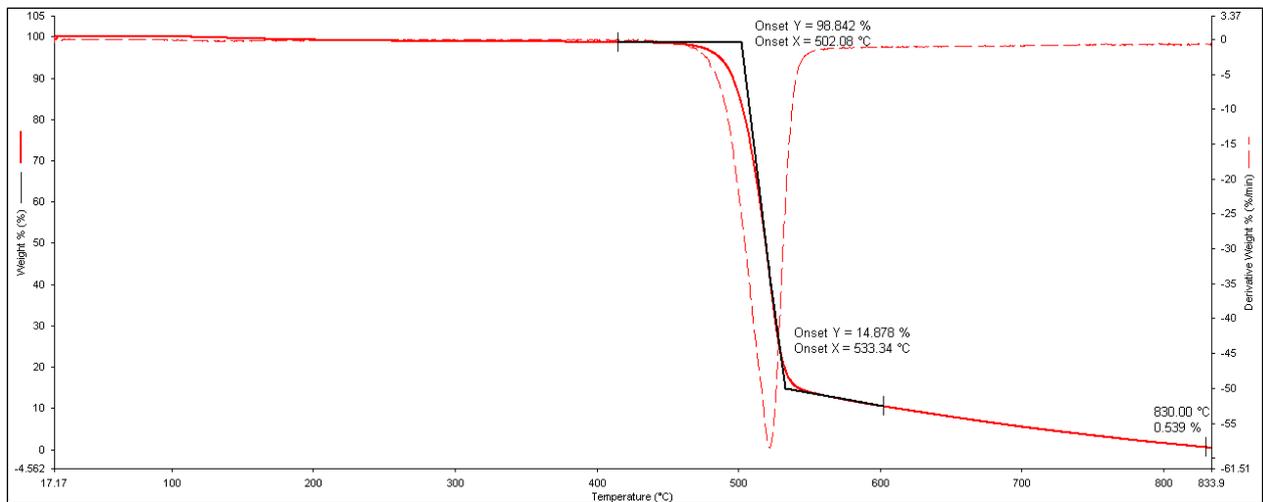


Figura 59. Termograma obtido a partir do software do equipamento para a formulação S250 - 25 % curada segundo o processo de cura otimizado.

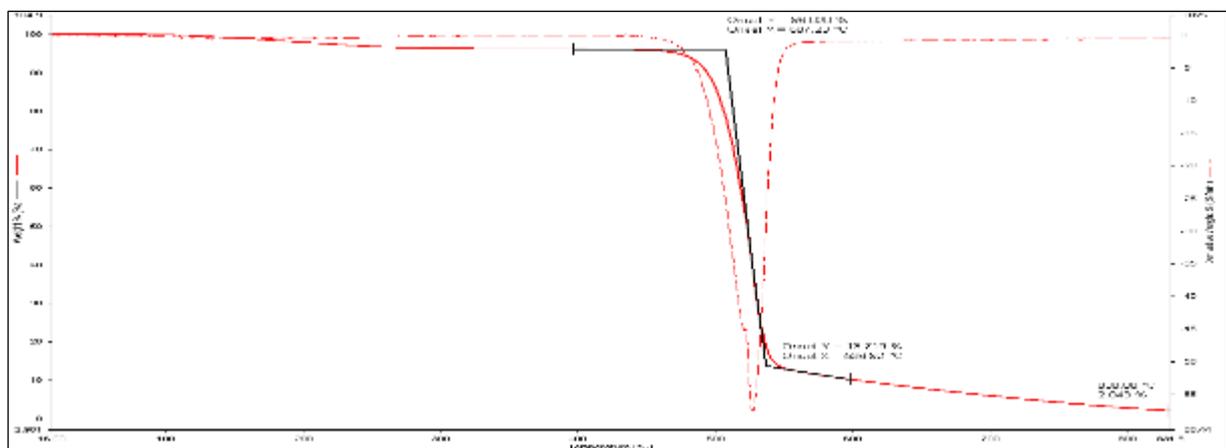


Figura 60. Termograma obtido a partir do software do equipamento para a tinta piezoelétrica comercial curada segundo o processo de cura otimizado.

## Calorimetria Diferencial de Varrimento

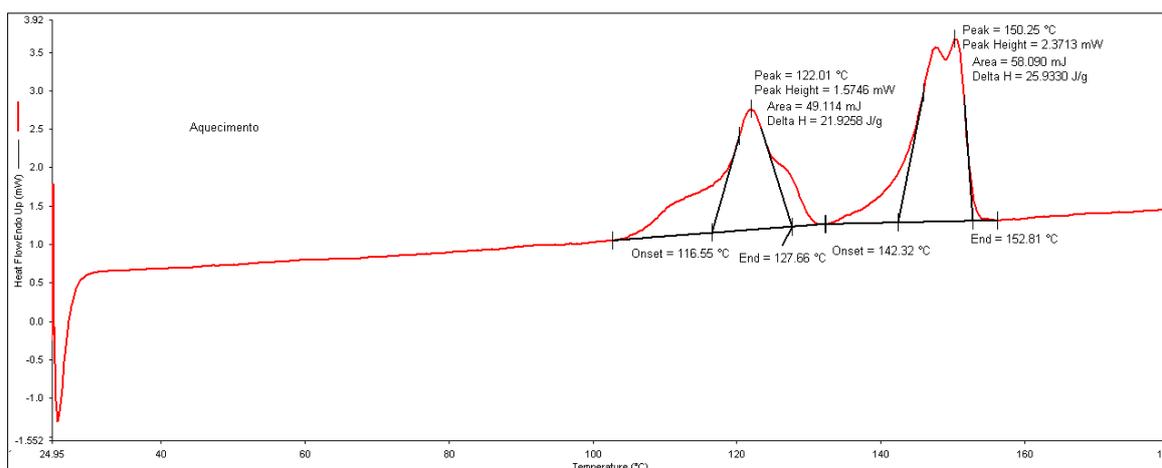


Figura 61. Termograma obtido da análise térmica por calorimetria diferencial de varrimento da tinta piezoelétrica comercial curada segundo recomendação do fornecedor.

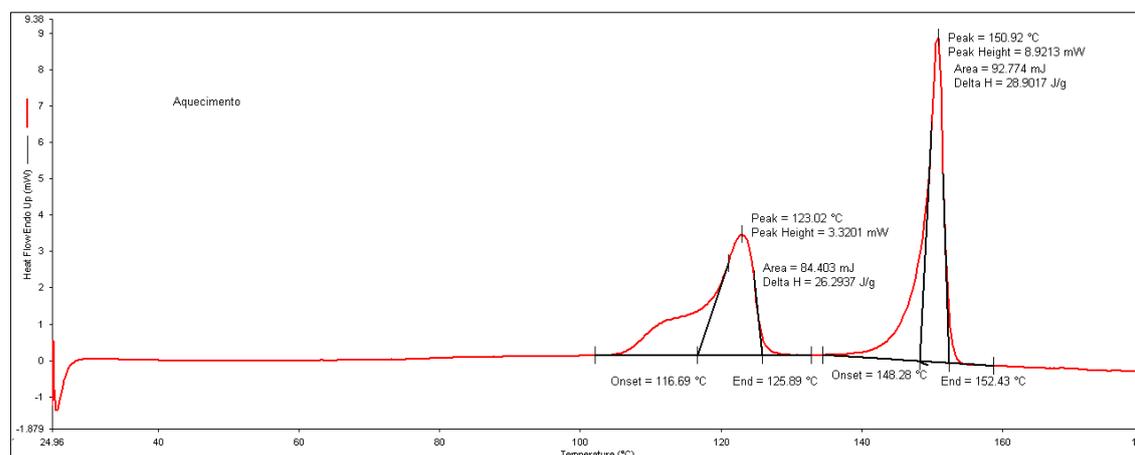


Figura 62. Termograma obtido da análise térmica por calorimetria diferencial de varrimento da tinta piezoelétrica comercial curada segundo otimização do processo de cura.

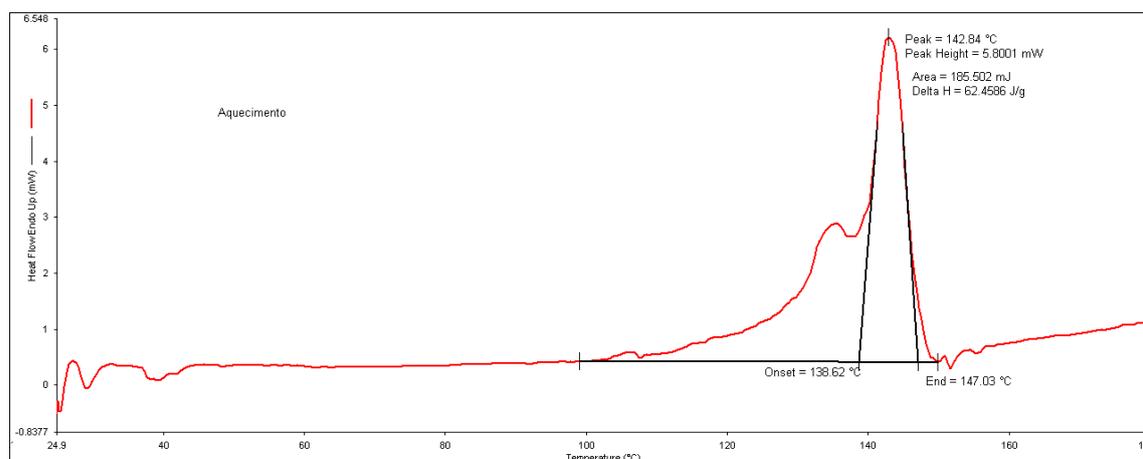


Figura 63. Termograma obtido da análise térmica por calorimetria diferencial de varrimento da formulação S200 - 18 % curada segundo o processo de cura otimizado.

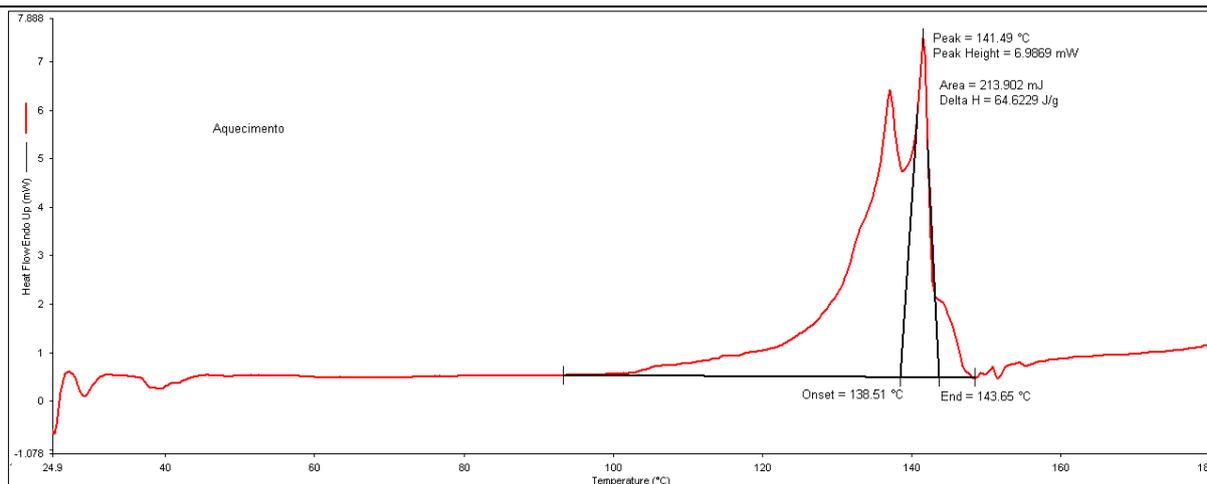


Figura 64. Termograma obtido da análise térmica por calorimetria diferencial de varrimento da formulação S200 - 25 % curada segundo o processo de cura otimizado.

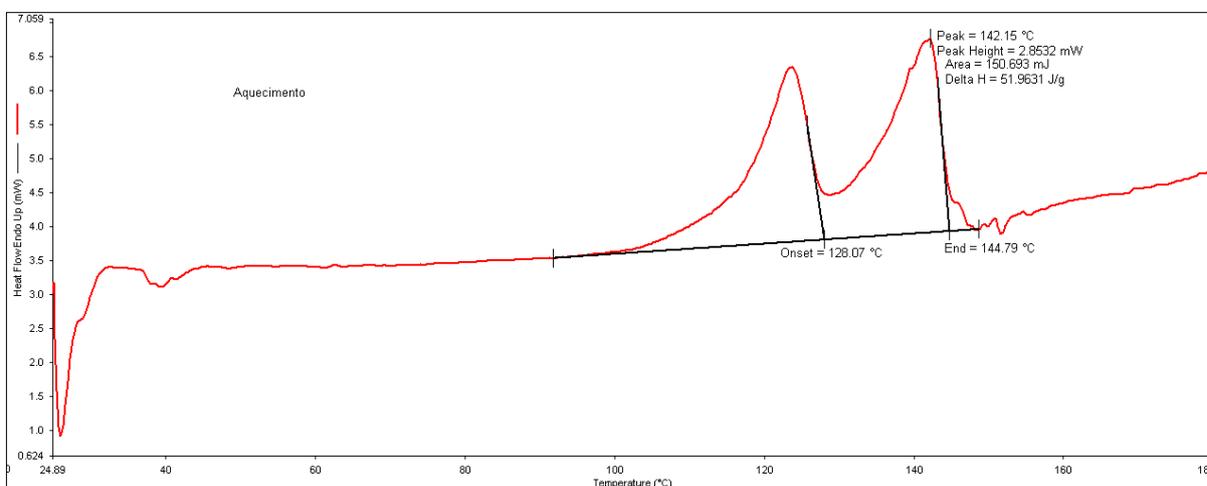


Figura 65. Termograma obtido da análise térmica por calorimetria diferencial de varrimento da formulação S250 - 18 % curada segundo o processo de cura otimizado.

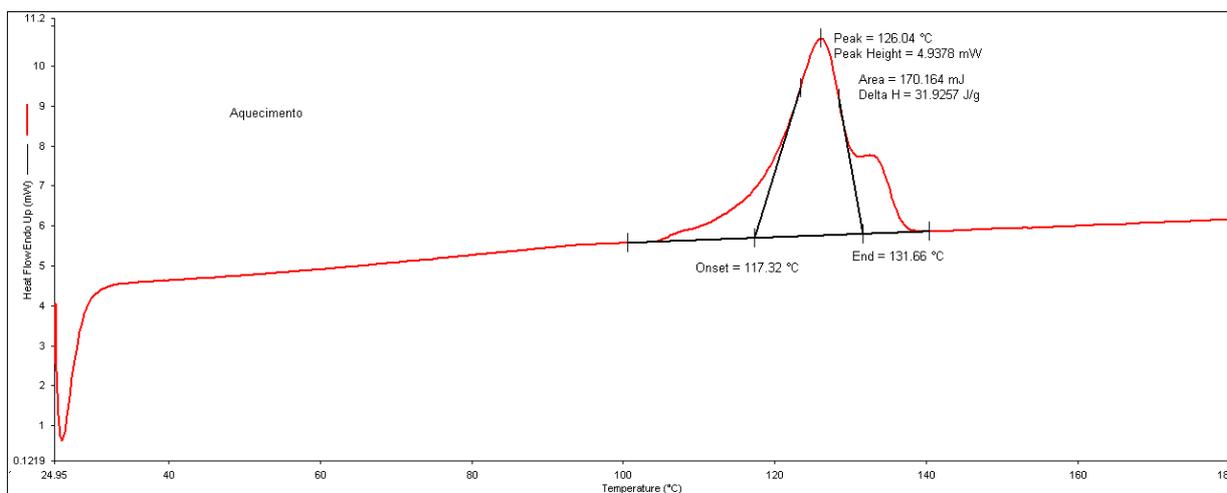


Figura 66. Termograma obtido da análise térmica por calorimetria diferencial de varrimento da formulação S250 - 25 % curada segundo o processo de cura otimizado.