Ruy Alberto Pisani Altafim

**Novos piezoeletretos: desenvolvimento e
caracterização**

Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para
obtenção do título de Doutor em Ciências, Programa de En-
genharia Elétrica

Área de Concentração: Sistemas Elétricos de Potência
Orientador: Prof. Dr. Heitor Cury Basso

São Carlos
2010

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato(a): Bacharel RUY ALBERTO PISANI ALTAFIM.

Tese defendida e julgada em 11/06/2010 perante a Comissão Julgadora:

Prof. Associado **HEITOR CURY BASSO** – (Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Aprovado

Prof. Dr. **DANTE LUIS CHINAGLIA**
(Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”/UNESP/Campus de Rio Claro)

Aprovado

Prof. Associado **JOÃO SINÉZIO DE CARVALHO CAMPOS**
(Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)

APROVADO

Prof. Dr. **ARNALDO GAKIYA KANASHIRO**
(Instituto de Eletrotécnica e Energia/USP)

Aprovado

Prof. Associado **DIOGENES PEREIRA GONZAGA**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Aprovado

Prof. Titular **GERALDO ROBERTO MARTINS DA COSTA**
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

Dedicatória

Este trabalho é dedicado a minha esposa Letícia Zanetti Marchi Altafim, pelo carinho e apoio, mas principalmente pela difícil escolha que fez ao me acompanhar por um ano durante a realização deste trabalho na Alemanha, abdicando de sua profissão como Terapeuta Ocupacional.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Heitor Cury Basso, pelo apoio, incentivo e orientação na concretização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Reimund Gerhard, pela atenção, apoio e oportunidade de realizar parte deste trabalho em seus laboratórios na Alemanha.

Ao Prof. Dr. Ruy Alberto Correa Altafim, meu pai, pelas discussões e esclarecimentos que foram fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Ao Prof. Dante Luis Chinaglia, por estimular discussões durante a realização deste trabalho.

Ao eng. Werner Wirges, pelos ensinamentos técnicos e de conduta nos laboratórios na Alemanha.

Ao técnico Rui Bertho, pelos trabalhos de oficina necessário.

Ao mestre Daniel Rodrigo Falconi, pelas discussões e pelo suporte no período de minha estadia na Alemanha.

À Universidade de São Paulo (Escola de Engenharia de São Carlos - Departamento de Engenharia Elétrica), pela oportunidade de realização do Doutorado.

À Universidade de Potsdam (Applied Condensed Matter Physics Department - Physics Institute - Alemanha), pela oportunidade de realização das pesquisas relacionadas a este trabalho.

Ao Instituto de Física da USP de São Carlos, por disponibilizar o sistema de metalização.

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), pela concessão da bolsa de doutorado e doutorado-sanduiche e ao DAAD (Deutscher Akademischer Austausch Dienst), órgão responsável pelos alunos que estudam na Alemanha, pelo curso de alemão e apoio financeiro para a realização desta pesquisa na Alemanha.

Gostaria de agradecer em especial a minha família, meus amigos e também todos aqueles que contribuiriam de forma direta ou indireta para o desenvolvimento deste trabalho.

Finalizando, agradeço a Deus, pela força espiritual e pelos momentos de iluminação e paz.

“Imagination is more important than knowledge. For knowledge is limited to all we now know and understand, while imagination embraces the entire world, and all there ever will be to know and understand”

Albert Einstein

Resumo

ALTAFIM, R. A. P. Novos piezoeletretos: desenvolvimento e caracterização. 2010. Tese de Doutorado - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

No final da década de 90, foi observado que filmes de espumas poliméricas carregadas eletricamente poderiam apresentar elevados coeficientes piezoelétricos, quando eletricamente carregados. Isso devido a macro dipolos elétricos, formados por cargas elétricas opostas aprisionadas nas superfícies internas das cavidades do material. Esses filmes porosos, receberam os nomes de *piezoeletretos* ou *ferroeletretos*. Inicialmente produzidos por microextrusão aerada a partir de polipropileno, esses piezoeletretos estimularam as pesquisas devido aos elevados coeficientes piezoelétricos apresentados. No entanto, à baixa estabilidade térmica desse material, limitou sua aplicação em temperaturas mais elevadas. Isso direcionou as pesquisas para técnicas de produção de espumas com outros materiais. Recentemente, uma nova abordagem com dois filmes de Teflon FEP moldados e colados por fusão, mostrou-se viável na produção de estruturas com cavidades fechadas. Por meio desse processo termo-moldado, não só estruturas termicamente mais estáveis foram produzidas mas também com elevados coeficientes piezoelétricos. Porém a principal vantagem desse processo foi a possibilidade de produzir estruturas com cavidades bem definidas, o que permite um carregamento mais uniforme e controle na frequência de ressonância. Contudo, todos os processos de produção de piezoeletretos apresentados, possuem algumas limitações, como, por exemplo, o controle efetivo das cavidades e limites quanto ao número de camadas, o que tem se observado aumenta a resposta elétrica. Neste trabalho, é apresentada uma nova técnica para a produção de piezoeletretos, baseada em um sistema de laminação. Este possibilita elaborar estruturas com total controle das cavidades, através da fusão de dois filmes poliméricos juntamente com um molde pré-fabricado. Os coeficientes piezoelétricos obtidos com essas estruturas foram similares aos encontrados nas espumas e termicamente mais estáveis quando produzidas com fluoropolímeros. Ainda neste trabalho foram analisadas a influência da altura e largura das cavidades no coeficiente piezoelétrico, o comportamento de estruturas formadas com diferentes polímeros, e também a versatilidade de estruturas com múltiplas camadas.

Palavras-Chave: Eletretos. piezoeletretos. ferroeletretos. polímeros porosos e celulares. polímeros eletromecânicos. sensores e transdutores poliméricos. filmes eletromecânicos (EMFi).

Abstract

ALTAFIM, R. A. P. New piezoelectrets: Manufacturing process and characterization. 2010. Qualification process for Doctoral degree - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

At the end of 90's, it was observed that electrically charged foams made from polymers films could exhibit very high piezoelectric coefficients, due to macro-dipoles formed by trapped charges in the inner surfaces of the internal voids of the film. This films with small cavities after has been electrically charged received the names of *piezoelectrets* or *ferroelectrets*. They were initially prepared from polypropylene grains extruded into films in a physical blow process. However, the low thermal stability of the piezoelectric coefficient presented by this voided films, motivated researches to explore different materials which were thermically more stables. Recently a new approach, where two Teflon FEP films were molded and fused to produce cavities with bubbles shapes was presented. These thermo-fused structures reveal also to present very high piezoelectric coefficients, after received properly charging. One of the major advantages of this molded structures piezoelectrets is the possibility to create piezoelectrets with well defined voids, which is supposed to provide a more homogeneous charging and a broadband frequency control. Nevertheless, the methods to produce homogenic structures developed so far are still facing problems to control the cavities and to create multi-layer structures. In this work a new process to produce piezoelectrets is presented. The method based on the lamination of two polymer films with a pre-fabricated template provides full control of the air cavities. After the template is removed, a well defined open channel structures is formed. Later when electrodes are deposited on both sides of the fused films the structure is electrically charged and a piezoelectret with piezoelectric coefficients similar to the foams is formed. With this new controlled process to prepare piezoelectrets several parameters of the cavities were investigated, including the comparison of ferroelectrets made from different materials and multi-layer samples.

Keywords: Electrets. piezoelectrets. ferroelectrets. porous and cellular polymers. electromechanical polymers. pressure sensors. polymeric transducers. electromechanical films (EMFi).

Lista de Figuras

2.1	Representação das bandas de valência e condução para os sólidos (a) condutores, (b) semicondutores e (c) isolantes	39
2.2	Modelo esquemático de bandas de um cristal, com a presença de armadilhas . . .	39
2.3	Modelo esquemático de banda de um polímero, com armadilhas produzidas por vários níveis	40
2.4	Implementação do método de carregamento direto com fonte de alta tensão V_c . .	41
2.5	Descarga corona em uma configuração de eletrodos do tipo ponta-plano	42
2.6	Sistema triodo-corona alimentado com uma fonte de alta tensão V_c	43
2.7	Diferenças entre polarização a) de um dielétrico não poroso e b) de um polímero celular com a formação de dipolos macroscópicos	43
2.8	(a) Modelo simplificado de cavidade em dielétrico, (b) disposição das cargas elétricas mediante aplicação de uma tensão de polaridade negativa e (c) momento de ruptura da camada de ar devido aumento da tensão	44
3.1	Imagem microscópica seccionada de um filme celular de PETP (a) antes do estiramento e (b) depois do estiramento	52
3.2	Representação esquemática das cargas aprisionadas nos polímeros celulares após carregamento e a deformação das cavidades quando a estrutura é submetida à pressão externa	52
3.3	(a) Imagem da estrutura de um filme celular de PP. (b) Modelo simplificado da estrutura do filme de PP. (c) Geometria simplificada do modelo com camadas paralelas de polímero e ar	53

3.4	Modelo simplificado dos polímeros porosos para uma estrutura com apenas três camadas	53
3.5	Resultado do processo para expandir as cavidades, em que se observa, na figura superior, um filme não expandido e, na inferior, um filme submetido a pressão de 5 MPa e tratamento térmico subsequente a 100 °C (Mesma escala para as duas imagens)	56
3.6	Imagens microscópicas de filmes poroso de FEP, formados por extrusão química em diferentes condições de velocidade e temperatura. (a) 17 s ⁻¹ a 350 °C, (b) 67 s ⁻¹ a 350 °C e (c) 67 s ⁻¹ a 370 °C	57
3.7	Imagem SEM de corte transversal de um filme de PP com adição de micro esferas	57
3.8	Método de produção de filmes porosos com imersão do polímero em ScCO ₂ . . .	58
3.9	Imagem microscópica de um filme poroso formado pela expansão e fusão de nano esferas poliméricas	59
3.10	Piezoeletreto montado com camadas de filmes não porosos com diferentes módulos de elasticidades	59
3.11	Representação da composição de polímeros polares e não polares em estrutura ABA	60
3.12	Esquema de distribuição de cargas em estrutura ABA com PTFE com 91% de porosidade	61
3.13	Estrutura ABA de PTFE formada por sinterização com tratamento térmico a 360 °C	62
3.14	Sistema de preparo de amostras com bolhas de ar distribuídas de forma homogênea	63
3.15	Montagem de um piezoeletreto com bolhas pré-moldadas seguidas de colagem por fita adesiva. Amostras com bolhas de vários tamanhos montadas com essa técnica	63
3.16	Método para moldar bolhas de ar em ambos os filmes e a representação esquemática em vista transversal da estrutura	64
3.17	Método para moldar bolhas de ar em múltiplas camadas de filmes e a imagem em corte transversal da fusão desses filmes	64
3.18	Camadas de filmes pré-moldados sobrepostas, formando uma estrutura de múltiplas camadas com cavidades organizadas	65

4.1	(a) Modelo conceitual do sistema de três camadas com estrutura organizada e (b) camada intermediária com furos	68
4.2	Modelo esquemático do processo de plastificação	69
4.3	Furos no filmes de PTFE, realizados com um vazador (a) e com o laser neodímio:YAG (b)	70
4.4	Modelo esquemático do sistema dinâmico de medida do coeficiente piezoelétrico d_{33}	71
4.5	Furos produzidos pela VersaLaser em filmes de Teflon FEP de 50 μm de espessura, na configuração de 25 e 30 % da velocidade máxima e da intensidade do laser. . .	73
4.6	Furos com imperfeições, realizados pelo processo a laser no Teflon FEP	74
4.7	Descargas elétricas dentro das cavidades dos polímeros celulares, representadas por pontos brancos nas figuras a) e b)	74
4.8	Representação gráfica do sistema montado para observar as descargas elétricas dentro das cavidades da amostra	75
4.9	Descargas elétricas nas bordas dos furos e no interior do material poroso	76
4.10	Descargas elétricas nas bordas dos furos para diferentes tensões elétricas aplicadas	76
4.11	Resíduo de material queimado pelo laser nas bordas dos furos formando pequenas pontas	76
4.12	Padrão da tela de PTFE utilizada nos ferroeletretos com três camadas	77
4.13	Amostra com a tela de PTFE e as descargas elétricas ocorrendo nos pontos de contato da malha	77
4.14	Trama da tela de Nylon utilizada na produção das amostras com filmes de polícarbonato	78
4.15	Amostra de policarbonato com tela de nylon com as respectivas descargas elétricas ocorrendo de forma organizada por toda a estrutura devido à tensão aplicada de 4 kV	78
4.16	Tela de nylon antes e depois de laminada com Teflon FEP (deformada pelo excesso de calor)	79
4.17	Tela de PEEK completamente coberta por Teflon FEP derretido	79
4.18	Corte transversal da estrutura com tela de PP colada com filmes de PE	80

4.19	Padrão da tela de PP (a) e as descargas elétricas uniformes por toda a estrutura devido à tensão aplicada de 4 kV (b)	80
4.20	Desenho utilizado para colar os filmes de Teflon FEP com laser	81
4.21	Camada de ar entre os dois filmes de Teflon FEP, após fusão a laser	81
4.22	Amostra preparada por abrasão a laser com dois filmes de Teflon FEP de 50 μm , unidos por diversos círculos	82
4.23	Exemplo de molde de PTFE utilizado na produção do piezoeletretos	83
4.24	Novo método de desenvolvimento de piezoeletretos com estruturas organizadas, com base em um sistema de produção em série	84
4.25	Amostra produzida com o molde apresentado na figura 4.23 e metalizada com alumínio	84
4.26	Ordem dos filmes e moldes para produção de piezoeletretos com múltiplas camadas de ar	85
4.27	Amostra com múltiplas camadas produzida com a adição de um molde e um filme	85
4.28	Diferentes alinhamentos para as canaletas em múltiplas camadas: (a) Sobreposto (b) Deslocado e (c) Cruzado	86
4.29	Moldes com canaletas de larguras de 1,4 e 2,8 mm, mas com pequenas variações entre as canaletas de mesmo molde	86
4.30	Modelo de equipamento proposto para produção dos piezoeletretos com canaletas em escala industrial	88
5.1	Coefficiente piezoelétrico em função de diversas tensões aplicadas para amostras com cavidade de 50 μm	91
5.2	Relação entre os coeficientes piezoelétricos médio e as diferentes tensões aplicadas nas amostras com cavidade de 50 μm	91
5.3	Coefficiente piezoelétrico em função de diversas tensões aplicadas para amostras com cavidade de 100 μm	93
5.4	Relação entre os coeficientes piezoelétricos médio e as diferentes tensões aplicadas nas amostras com cavidade de 100 μm	93

5.5	Evolução do coeficiente piezoelétrico para diversas tensões aplicadas em dez amostras diferentes com cavidade de 200 μm de espessura	93
5.6	Relação entre as médias dos coeficientes piezoelétricos e as diferentes tensões aplicadas nas amostras com cavidade de 200 μm de espessura	93
5.7	Comparação entre as médias dos coeficientes piezoelétricos e as diferentes tensões aplicadas nas amostras com cavidades de 50, 100 e 200 μm de espessura	95
5.8	Comparação entre os coeficientes piezoelétricos para amostras com cavidades de 25, 50, 70, 100, 200 e 300 μm de espessura	96
5.9	Descargas elétricas padronizadas após a aplicação de 3 kV	98
5.10	Descargas elétricas padronizadas após a aplicação de 2,8 kV	99
5.11	Descargas elétricas padronizadas após a aplicação de 3 kV	99
5.12	Moldes utilizados na produção das amostras com 100 μm de espessura e larguras de 1,2, 2,9, 4,1, 5,9 e 7,3 mm	100
5.13	Imagem de corte transversal de amostras preparadas com canaletas em diversos tamanhos	101
5.14	Relação entre a largura da canaleta e o coeficiente piezoelétrico médio de cinco amostras	102
5.15	Relação entre a pressão estática e o coeficiente piezoelétrico	103
5.16	Relação entre os valores médios de cada pressão estática e o coeficiente piezoelétrico	103
5.17	Relação entre o coeficiente piezoelétrico de cada amostra no período de 6 horas .	104
5.18	Relação entre a média do coeficiente piezoelétrico das amostras no período de 6 horas	104
5.19	Relação entre o coeficiente piezoelétrico de cada amostra no tempo	105
5.20	Relação entre a média do coeficiente piezoelétrico das amostras no tempo	105
5.21	Relação entre o coeficiente piezoelétrico em cada temperatura a que as amostras sem tratamento térmico foram submetidas	107
5.22	Relação entre a média dos coeficientes piezoelétricos em cada temperatura a que as amostras sem tratamento térmico foram submetidas e o ajuste polinomial da curva resultante	107

5.23	Relação entre o coeficiente piezoelétrico em cada temperatura a que as amostras com tratamento térmico a 100 °C foram submetidas	107
5.24	Relação entre a média dos coeficientes piezoelétricos em cada temperatura a que as amostras com tratamento térmico a 100 °C foram submetidas e o ajuste polinomial da curva resultante	107
5.25	Comparação entre a média dos coeficientes piezoelétricos em cada temperatura, para amostras com e sem tratamento térmico	108
5.26	Relação entre os coeficientes piezoelétricos e a temperatura para amostras carregadas sob influência da temperatura e amostras sem tratamento térmico e com tratamento térmico	110
5.27	Relação entre o coeficientes piezoelétricos e a temperatura para amostras carregadas sob influência da temperatura e amostras sem tratamento térmico e com tratamento térmico	111
5.28	Relação entre o coeficiente piezoelétrico e a temperatura para amostras carregadas sob influência da temperatura e amostras sem tratamento térmico e com tratamento térmico	112
5.29	Relação entre o coeficiente piezoelétrico e a temperatura para amostras carregadas sob influência da temperatura e amostras sem tratamento térmico e com tratamento térmico	113
5.30	Comparação dos coeficientes piezoelétricos em amostras preparadas com vários polímeros	115
5.31	Relação entre a média dos coeficientes piezoelétricos e as tensões de carregamento de cada temperatura a que as amostras com e sem tratamento térmico foram submetidas	117
5.32	Representação do coeficiente piezoelétrico em função da frequência para amostras com três e cinco camadas	117
5.33	Amostra com cinco camadas com canaletas deslocadas, indicando uma provável rigidez na estrutura.	118
5.34	Modelo de suporte para amostra utilizado nas medidas de espectroscopia dielétrica	119
5.35	Relação da capacitância pela frequência para amostras com diferentes alturas . .	120

5.36	Relação do fator de dissipação pela frequência para amostras com diferentes alturas	120
5.37	Relação do fator de dissipação pela frequência na comparação entre as amostras com diferentes alturas	121
5.38	Amostras com canaletas de diversas larguras: (a) canaletas de 1,1 mm, (b) canaletas de 1,5 mm e (c) canaletas de 1,9 mm	122
5.39	Imagens transversal das canaletas com diferentes larguras	122
5.40	Relação da capacitância pela frequência na comparação entre as amostras com canaletas de diferentes larguras	123
5.41	Relação do fator de dissipação pela frequência na comparação entre as amostras com canaletas de diferentes larguras	123
5.42	Comparação em frequência entre amostras com canaletas com camadas de ar com 100 μm	124

Lista de Tabelas

2.1	Tensão mínima de ruptura para diversos gases	45
4.1	Resultados obtidos nas cinco medidas com a cerâmica PZT no SSD	72
4.2	Resultados obtidos em três medidas com a cerâmica PZT após três horas de intervalo	72
4.3	Diferentes combinações analisadas com filmes e telas à base de polímeros	78
5.1	Valores obtidos em cada tensão para dez amostras diferentes com cavidade de 50 μm de espessura	91
5.2	Valores obtidos em cada tensão para dez amostras diferentes com cavidade de 100 μm de espessura	94
5.3	Valores obtidos em cada tensão para dez amostras diferentes com cavidade de 200 μm de espessura	94
5.4	Valores obtidos em cada tensão para dez amostras diferentes com cavidade de 200 μm de espessura	96
5.5	Intensidade do campo elétrico necessária para iniciar as descargas elétricas dado um espaçamento de ar	97
5.6	Valores obtidos nas amostras com diferentes larguras	101
5.7	Valores obtidos para diferentes pressões em dez amostras diferentes	102
5.8	Resultado do monitoramento do coeficiente piezoelétrico no intervalo de tempo de horas	104
5.9	Resultado do monitoramento do coeficiente piezoelétrico no intervalo de tempo de dias	105

5.10	Resultado do coeficiente piezoelétrico em função da temperatura de exposição nas amostras sem tratamento térmico	106
5.11	Resultado do coeficiente piezoelétrico em função da temperatura de exposição nas amostras com tratamento térmico	107
5.12	Resultado do coeficiente piezoelétrico em função da medida térmica com carregamento a 140 °C	109
5.13	Resultado do coeficiente piezoelétrico em função da medida térmica com carregamento a 165 °C	109
5.14	Resultado do coeficiente piezoelétrico em função da temperatura de carregamento na medida térmica	110
5.15	Resultado do coeficiente piezoelétrico em função da temperatura de carregamento na medida térmica com amostras carregadas pelo terceiro procedimento	111
5.16	Resultado do coeficiente piezoelétrico em função da temperatura de carregamento na medida térmica com amostras carregadas com tensão positiva	112
5.17	Diferentes polímeros utilizados no preparo de amostras e as respectivas temperaturas em que foram laminados	114
5.18	Resultado do coeficiente piezoelétrico em função da frequência para amostras preparadas com diferentes polímeros	114
5.19	Resultado do coeficiente piezoelétrico em função da tensão de carregamento em amostras com 5 camadas	116
5.20	Resultado do coeficiente piezoelétrico em função da frequência para amostras com diferentes camadas	117
5.21	Constante elástica das diferentes combinações de múltiplas camadas	118

Lista de Abreviaturas e Siglas

AA	Tipo de estrutura polimérica em camadas
ABA	Tipo de estrutura polimérica em camadas
CCD	Dispositivo de Carga Acoplado
ECM	Microfone condensador de eletreto
EMFi	Filme eletromecânico
FEP	Poli(Tetrafluoretile-co-hexapropileno)
MEMS	Sistema microeletromecânico
Neodímio:YAG	<i>neodímio ítrio alumínio garnet</i>
PA11	Poliamida 11 (<i>Náilon</i>)
PC	Policarbonato
PE	Polietileno
PEEK	Poli-éter-éter-cetona
PEN	Naftalato de polietileno

PEI	Poliéterimida
PES	Polietersulfona
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PFA	Perfluoroalcoxialcano
PMMA	Polimetilmetacrilato
PP	Polipropileno
PPSU	Polifenilsulfona
PS	Poliestireno
PSU	Polisulfona
PTFE	Politetrafluoretileno
PVDF	Polifluoreto de vinilideno
PVF₂	Polifluoreto de vinilideno
PU	Poliuretano
PZT	Titanato-zirconato de chumbo
RLC	Resistor-Indutor-Capacitor
scCO₂	Fluido supercrítico de gás carbônico

SDD	Sistema dinâmico direto
SEM	Microscopia elétrica exploratória
SF₆	Hexafluoreto de enxofre
TSC	Medida de corrente termo estimulada
VAc	Vinilacetato
VDCN	Cianeto de vinilideno

Lista de Símbolos

σ densidade superficial de carga elétrica (C/m^2)

ϵ permissividade do material (F/m)

γ segundo coeficiente de ionização de Townsend

d_{33}, cp Coeficiente piezoelétrico (pC/N)

$\vec{E}$ Campo elétrico (V/m)

Y Módulo de elasticidade (Pa)

Sumário

1	Introdução	33
2	Conceitos Teóricos	37
2.1	Teoria de banda em sólidos	37
2.2	Métodos de carregamento	41
2.2.1	Carregamento direto	41
2.2.2	Carregamento Corona	42
2.3	Descarga elétrica nos gases	43
3	Revisão Bibliográfica	47
3.1	Eletretos	47
3.2	A piezoeletricidade: dos cristais aos polímeros celulares	49
3.3	Piezoeletricidade nos polímeros porosos	51
3.4	Combinação entre filmes porosos e não porosos	59
3.5	Piezoeletricidade em estruturas organizadas	62
4	Novos piezoeletretos	67
4.1	Piezoeletretos com três camadas	67
4.1.1	Sistema dinâmico direto	70
4.1.2	Camada perfurada por laser	72
4.1.3	Carregamento padronizado em estruturas com cavidades regulares	74
4.2	Piezoeletreto com duas camadas - Fusão a laser	81
4.3	Piezoeletretos com canaletas	82
4.3.1	Estrutura de canaletas com múltiplas camadas	85
4.3.2	Detalhes do processo de laminação	87
4.3.3	Outras contribuições	87
5	Resultados e Discussões	89
5.1	Influência da tensão elétrica no carregamento dos novos piezoeletretos	90

5.2	Influência da espessura das canaletas no efeito piezoelétrico	95
5.3	Visualização das descargas elétricas no interior das canaletas	98
5.4	Limites da largura das canaletas	100
5.5	Influência da pressão estática na medida do coeficiente piezoelétrico	102
5.6	Influência do tempo no coeficiente piezoelétrico dos novos piezoeletretos	103
5.7	Influência da temperatura no coeficiente piezoelétrico	105
5.8	Carregamento em diferentes condições de temperatura	109
5.9	Piezoeletretos com diversos materiais	113
5.10	Influência do aumento do número de camadas no coeficiente piezoelétrico	116
5.11	Influência da largura e da altura das canaletas na frequência de ressonância	119
5.12	Semelhança das estruturas piezoelétricas	123
6	Conclusões e Trabalhos Futuros	125
	Referências	128

Capítulo 1

Introdução

Visando o desenvolvimento de sensores de baixo custo com vasta possibilidades de aplicações na engenharia elétrica, como dispositivos eletromecânicos, transdutores acústicos, conversores de energia, etc. Foi realizada uma análise com as principais pesquisas desenvolvidas nos últimos anos que apresentam essas características. Dentre algumas possibilidades encontrou-se o tema desta pesquisa *piezoeletricidade em espumas poliméricas*.

Este iniciado no começo dos anos 80, quando um grupo de pesquisa da Universidade Tecnológica de Tampere, na Finlândia, desenvolveu um processo para produção de espumas de polipropileno (PP), visando à fabricação de sensores capacitivos e transdutores eletromecânicos, devido a fácil deformação dessas estruturas, quando uma força externa ou um campo elétrico elevado é aplicado.

Ao submeter as espumas a um campo elétrico elevado, foi observado o surgimento de uma polarização remanescente e contrária ao campo aplicado, efeito característicos de dipolos permanentes. A presença de polarização nas espumas permitiu a comparação com os eletretos (materiais dielétricos com polarização quase-permanente), dando origem aos *eletretos celulares*.

No início, as pesquisas com esses novos eletretos celulares foram focadas na área acústica, seguindo aos já tradicionais eletretos. Logo se percebeu que os eletretos celulares de PP apresentavam coeficientes piezoelétricos superiores aos polímeros piezoelétricos conhecidos, como o polifluoreto de vinilideno (PVDF), viabilizando sua aplicação como sensores piezoelétricos.

Os elevados coeficientes piezoelétricos dos polímeros celulares têm sua explicação no aprisionamento de cargas elétricas com polaridades distintas nas superfícies internas às cavidades da espuma. As cargas elétricas assim posicionadas criam macro dipolos elétricos, que, ao sofrerem

a ação de uma força mecânica externa variável, produzem uma variação das cargas induzidas na superfície externa. Esse fenômeno, equivalente à piezeletricidade direta dos polímeros polares, cerâmicas e cristais, também se apresenta na forma inversa, quando uma tensão elétrica variável no tempo é aplicada sobre a estrutura, produzindo uma deformação mecânica no material.

As diversas possibilidades de aplicações dos polímeros celulares despertaram o interesse da comunidade científica e da indústria para novas pesquisas na área. Delas resultaram outros nomes para se referir a esses materiais, como, por exemplo, *ferroeletretos*, devido às características ferroelétricas, como polarização reversa e a presença do efeito piezoelétrico direto e inverso ou *piezoeletretos*, dado o elevado coeficiente piezoelétrico apresentado por essas estruturas. Este último termo é adotado neste trabalho.

Contudo, logo foi percebido que os eletretos celulares de PP apresentavam baixa estabilidade térmica, perdendo suas propriedades piezoelétricas quando submetidos à temperatura acima de 60 °C. Essa deficiência reduziu em parte o interesse da indústria, principalmente aquelas ligadas ao setor automotivo, que demandam dispositivos capazes de suportar temperaturas superiores a 80 °C, e também direcionou as pesquisas para polímeros celulares termicamente mais estáveis.

Embora, como dito acima, as espumas sejam a base estrutural dos eletretos celulares, elas não são a única forma na qual é possível obter o efeito piezoelétrico em polímeros celulares. Uma mudança de perspectiva apresentada por um trabalho recente baseado na modelagem e fusão de filmes poliméricos mostrou que é possível construir estruturas piezoelétricas moldando termicamente uma camada de filme com pequenos domos; esta camada colada a outro filme regular, forma pequenas bolhas de ar, que, quando carregadas, transformam-se em macro dipolos elétricos, semelhantes aos encontrados nas espumas.

A técnica descrita no parágrafo anterior foi inicialmente implementada com filmes de poli(tetrafluoretileno-co-hexapropileno) (FEP), que, por ser um material termicamente mais estável do que o PP, melhorou as propriedades térmicas dos piezoeletretos. No entanto, a maior contribuição dessa técnica foi a possibilidade de se produzir piezoeletretos com estruturas organizadas que facilitam o desenvolvimento de modelos matemáticos e proporcionam um carregamento elétrico mais homogêneo, suscetível a estudos mais avançados.

Apesar das vantagens do método de moldagem e fusão, o controle das bolhas e a fusão das camadas ainda era um processo em desenvolvimento que necessitava ser aprimorado. A impossibilidade da técnica produzir piezoeletretos com mais de uma camada de bolhas também reforçava a idéia de que o processo deveria ser revisto e reestruturado, para que piezoeletretos

melhores pudessem ser produzidos.

As vantagens e limitações do método de termo-moldagem, apresentadas neste trabalho foram elementos motivadores para a proposta de uma nova técnica de fabricação de piezoeletretos, que permite melhorar a estabilidade térmica dos eletretos celulares através dos materiais utilizados, controlar todos os parâmetros geométricos das cavidades, como altura, largura e distância das cavidades, e produzir piezoeletretos com diversas camadas, intensificando o efeito piezoelétrico.

Porém, antes que essa nova técnica para produção de piezoeletretos seja apresentada de forma detalhada, é necessária uma revisão teórica sobre os principais conceitos que envolvem os piezoeletretos, tais como: aprisionamento de cargas elétricas nos polímeros, métodos de carregamento elétrico e o modelo matemático das espumas piezoelétricas. Tal estudo é apresentado no capítulo dois.

No terceiro capítulo, é descrita, de forma cronológica, uma análise bibliográfica sobre a evolução dos eletretos e da piezoelectricidade que levaram ao desenvolvimento dos eletretos celulares até as mais novas pesquisas sobre os piezoeletretos.

No quarto capítulo, além da descrição do novo método de produção de piezoeletretos, são apresentados em detalhes outros métodos que foram desenvolvidos neste trabalho e que contribuíram para a obtenção de um processo estável e de baixo custo. Também fazem parte desse capítulo alguns resultados importantes para o estudo dos piezoeletretos e as técnicas utilizadas nas medições do coeficiente piezoelétrico e do carregamento elétrico.

No capítulo cinco, uma análise com os parâmetros geométricos das cavidades dos novos piezoeletretos é descrita, juntamente com os resultados da caracterização térmica, mecânica e temporal dessas estruturas. Nesse capítulo, também são apresentados os resultados obtidos com piezoeletretos preparados com múltiplas camadas e com diferentes polímeros.

No capítulo final, as principais conclusões e proposta de trabalhos futuros são detalhadas.

Capítulo 2

Conceitos Teóricos

As explicações para o efeito piezoelétrico encontrado nos piezoeletretos envolvem conceitos de formação de armadilhas para o aprisionamento de elétrons e descargas elétricas parciais. Para uma melhor compreensão deste trabalho, esses fenômenos físicos serão detalhados nos itens subsequentes.

2.1 Teoria de banda em sólidos

A piezoelectricidade encontrada nos polímeros bipolares, como o polifluoreto de vinilideno (PVDF), é resultado da assimetria molecular da estrutura do material. Nos eletretos celulares, o efeito piezoelétrico ocorre devido a uma polarização elétrica, proveniente de cargas elétricas com diferentes polaridades aprisionadas em superfícies opostas das cavidades do material. Essas cargas aprisionadas formam grandes dipolos elétricos que são responsáveis por induzir cargas elétricas na superfície do polímero poroso.

O aprisionamento das cargas nas superfícies internas das cavidades tem sido explicado pela teoria de bandas em sólidos, a qual se baseia em armadilhas produzidas por imperfeições na estrutura molecular do material.

Nos sólidos, a distância média entre as moléculas e os átomos que compõem a estrutura molecular do material é relativamente pequena, o que permite que forças de interação atuem por toda estrutura, diferente do que ocorre nos gases, nos quais as distâncias são grandes o suficiente para que as moléculas sejam consideradas isoladas.

Essa proximidade das moléculas nos sólidos faz com que cada átomo em particular seja

influenciado por suas moléculas vizinhas, definindo uma ligação entre eles [1]. Essas ligações moleculares podem ser de dois tipos: iônicas ou covalentes. Nas ligações iônicas, dois íons com cargas elétricas opostas são atraídos por uma força eletrostática e, durante a aproximação desses íons, ocorre a transferência de elétron(s) de um para o outro, completando suas camadas de valência. Nas ligações covalentes, os átomos compartilham um ou mais elétrons para completarem sua camada de valência.

Através dessas ligações covalentes e da força de atração entre os elétrons e o núcleo do átomo, pode-se classificar os sólidos como sendo: condutor, semicondutor ou isolante. Nos materiais condutores, como o cobre, o ouro e a prata, a ligação entre os elétrons de valência e o núcleo do átomo é considerada fraca, pois permite que os elétrons se desprendam da órbita com facilidade, produzindo grande quantidade de elétrons livres. Nos semicondutores, essa produção de elétrons livres somente ocorre quando uma quantidade mínima de energia é fornecida ao material. Já nos isolantes, as ligações químicas entre as estruturas moleculares são mais fortes e a energia necessária para desprender um elétron é relativamente maior do que nos semicondutores, o que dificulta a liberação de elétrons.

Nos polímeros, assim como em diversos outros materiais, as ligações químicas são influenciadas por imperfeições na estrutura molecular causadas por cadeias moleculares incompletas, monômeros não polimerizados ou partículas de contaminação. Essa formação heterogênea do material contribui para a formação de armadilhas para portadores positivos e negativos.

Para compreender como as imperfeições influenciam no desenvolvimento de armadilhas, considere um sólido ideal, no qual toda estrutura molecular é bem definida (sem falhas) e organizada. Em um material dessa natureza, a energia necessária para deslocar um elétron da camada de valência para a camada de condução se aplica igualmente por todo material e, portanto, pode-se considerar que os níveis de energia desse material apresentam uma distribuição homogênea, como mostra a figura 2.1, com os níveis de energia da camada de valência e de condução sendo representados por E_v e E_c respectivamente.

Na figura 2.1 (a), os níveis de energia de um condutor estão representadas com a banda de condução diretamente ligada à banda de valência, indicando que, nesta estrutura, os elétrons percorrem livremente de uma camada para outra. Na figura 2.1 (b), que mostra as bandas de um semicondutor, existe uma camada definida como banda proibida ou banda de *gap*, cuja energia E_{gap} deve ser fornecida ao material para que os elétrons se desloquem da camada de valência para a camada de condução. Nos isolantes, a mesma representação com a camada de *gap* é

Figura 2.1: Representação das bandas de valência e condução para os sólidos (a) condutores, (b) semicondutores e (c) isolantes

apresentada na figura 2.1 (c), mas com a diferença de que a energia necessária para deslocar os elétrons é superior à dos semicondutores, podendo atingir entre 4 e 6 elétronVolt (eV) [2].

Essa representação da figura 2.1 aborda apenas sólidos ideais, nos quais as ligações atômicas e moleculares se comportam de forma homogênea e bem organizada. No entanto, ao lidarmos com materiais isolantes reais, essa representação sofre algumas modificações devido às imperfeições da estrutura molecular previamente apresentada. Essas deformações produzem regiões com diferentes valores, como mostra o modelo de bandas de um cristal, na figura 2.2 [2].

Figura 2.2: Modelo esquemático de bandas de um cristal, com a presença de armadilhas

As regiões com valores de energia distintos, apresentadas nesta figura, atuam como armadilhas que aprisionam os elétrons, dificultando sua condução. No caso dos polímeros, a estrutura de bandas é ainda mais complexa pois esses materiais são compostos por diferentes cadeias moleculares misturadas a diversos tipos de impurezas, como partículas de poeira e cadeias de moléculas incompletas, que diminuem as regiões de condução ou até mesmo dividem essas regiões em áreas de condução isoladas. A figura 2.3 mostra uma possível representação das bandas desses materiais, no qual cada nível representa uma unidade molecular [2].

Figura 2.3: Modelo esquemático de banda de um polímero, com armadilhas produzidas por vários níveis

Dessa forma, pode-se observar, pelo modelo da figura 2.3, que o número de armadilhas tende a ser maior e mais complexo nos polímeros do que nos isolantes mais puros, como os cristais. Isso os torna excelentes isolantes, com capacidade de aprisionar cargas elétricas por longos períodos de tempo.

Essa característica de aprisionamento de cargas elétricas através de armadilhas permite criar polarização elétrica em diversos polímeros não polares e, conseqüentemente, desenvolver novas estruturas piezoelétricas. Para polarizar os polímeros não polares, diferentes técnicas de carregamento podem ser empregadas, como, por exemplo, o carregamento direto, o por corona, por injeção de cargas, por feixe de elétrons [3] e o por tensões impulsivas [4].

Os diversos métodos de carregamento, apresentados na literatura, já foram mais bem abordados em outros trabalhos e, portanto, fogem do escopo presente [5]. Contudo, nos itens subseqüentes, descrevem-se os métodos por contato direto e por descarga corona, que foram empregados neste trabalho.

2.2 Métodos de carregamento

2.2.1 Carregamento direto

O carregamento elétrico por contato direto pode ser considerado o método padrão na polarização dos piezoeletretos, devido à sua simplicidade de implementação e eficiência. Essa técnica consiste em posicionar o dielétrico entre dois eletrodos planos, um superior e um inferior, de forma que os eletrodos não ultrapassem o tamanho da amostra. Normalmente, o eletrodo inferior é aterrado e o superior conectado a uma fonte de alta-tensão contínua (V_c), como mostra o esquema da figura 2.4. Para garantir o contato entre o dielétrico e os eletrodos do sistema, uma camada metálica (normalmente de alumínio ou ouro) é depositada na superfície do material.

Figura 2.4: Implementação do método de carregamento direto com fonte de alta tensão V_c

Quando o sistema é acionado, cargas elétricas migram dos eletrodos para a superfície de contato do dielétrico, produzindo uma polarização no material. Sabe-se que cargas elétricas livres no dielétrico também se movimentam por condução para direções opostas a sua polarização, numa tentativa de cancelar o campo elétrico aplicado. Essas cargas podem permanecer nas interfaces ou no volume dos dielétricos, influenciando na polarização final do material [6, 7]. Maiores detalhes sobre a diferença entre as cargas livres e as cargas injetadas serão apresentados no capítulo três.

No entanto, apesar da simplicidade do sistema, falhas estruturais internas, como fissuras e micro cavidades no material isolante, podem causar danos permanentes na amostra quando esta for submetida ao carregamento. Essas regiões de falhas normalmente apresentam uma rigidez dielétrica menor, que facilitam o surgimento de correntes parasitas, o que distorce o campo elétrico interno e facilitam sua ruptura [8].

Como falhas estruturais são comuns em processos de grande escala, esse aspecto negativo do carregamento direto fez com que o carregamento corona se disseminasse na indústria de filmes de eletretos, permitindo polarizar amostras com pequenas irregularidades superficiais.

2.2.2 Carregamento Corona

No carregamento corona, o material dielétrico é inserido entre dois eletrodos, um superior em formato de ponta e outro inferior, geralmente plano e aterrado, sobre o qual o filme isolante é colocado. O formato de ponta do eletrodo superior facilita a formação da descarga corona, quando uma tensão elétrica capaz de produzir campos elétricos superiores a 17 kV/cm é aplicada. Esse campo ioniza toda a região próxima do eletrodo superior, com cargas, positivas ou negativas dependendo da polaridade da tensão aplicada. Os íons assim produzidos aceleram-se, também pela ação do campo aplicado, na direção do eletrodo inferior e, ao encontrarem o dielétrico, que opera como uma barreira, são aprisionados nas armadilhas superficiais ou volumétricas desse material [9]. Para garantir o contato elétrico na interface do dielétrico com eletrodo inferior, é comum depositar uma camada metálica no dielétrico nessa superfície de contato. A figura 2.5 mostra uma representação esquemática desse processo [10].

Figura 2.5: Descarga corona em uma configuração de eletrodos do tipo ponta-plano

Normalmente, o filme isolante é carregado expondo-o diretamente à descarga de ionização, obtendo, com isso, elevadas densidades de cargas elétricas na superfície do material. Contudo, nesse processo não é possível precisar a quantidade de cargas depositadas [10]. Para realizar esse controle, foi acrescentada ao sistema uma grade metálica conectada a outra fonte de alta tensão, posicionada entre o eletrodo superior e o dielétrico, como mostra a figura 2.6 [10]. Nesse sistema, conhecido como *triado-corona*, um potencial elétrico é aplicado na grade (V_g), limitando o potencial de superfície do dielétrico, enquanto a corrente de carregamento (I) é monitorada [9].

Uma das vantagens desse método, além da simplicidade, é a possibilidade de carregar amostras sem que haja deposição prévia de eletrodos, permitindo, com isso, polarizar filmes extremamente finos e/ou com a presença de imperfeições e fissuras [9].

Figura 2.6: Sistema triodo-corona alimentado com uma fonte de alta tensão V_c

2.3 Descarga elétrica nos gases

Como visto, nos métodos de carregamento apresentados, cargas elétricas são depositadas e/ou deslocadas para as superfícies do dielétrico devido à intensidade do campo elétrico, polarizando-o. Nos piezoeletretos, a polarização ocorre devido ao aprisionamento de cargas elétricas com polaridades distintas nas superfícies das cavidades internas, produzindo dipolos elétricos macroscópicos. Essa diferença de polarização visualizada na figura 2.7 é explicada pela existência das cavidades nos piezoeletretos, que permite que descargas elétricas parciais ou até mesmo a ruptura dos gases presentes nas cavidades ocorra.

Figura 2.7: Diferenças entre polarização a) de um dielétrico não poroso e b) de um polímero celular com a formação de dipolos macroscópicos

As descargas parciais e a ruptura dos gases dentro de fissuras e cavidades têm sido amplamente estudadas por causarem a deterioração de cabos e equipamentos nas linhas de transmissão [11, 12]. No entanto, atualmente, esforços foram concentrados para compreender como esses fenômenos têm influenciado no carregamento dos piezoeletretos.

Para entender como as descargas parciais contribuem para o carregamento elétrico dos piezoeletretos, considera-se um modelo de cavidade, composto por duas camadas de um mesmo dielétrico, separadas por uma camada de um gás, como mostra a figura 2.8 (a).

Figura 2.8: (a) Modelo simplificado de cavidade em dielétrico, (b) disposição das cargas elétricas mediante aplicação de uma tensão de polaridade negativa e (c) momento de ruptura da camada de ar devido aumento da tensão

O gás, neste caso representado pelo ar, em função da radiação ambiente e de raios cósmicos, apresenta moléculas ionizadas e elétrons livres que, ao serem submetidos a um campo elétrico, são acelerados, adquirindo energia cinética. Ao atingirem certa velocidade, esses portadores sofrem colisões com outras moléculas também presentes no ar. Ao intensificar o campo elétrico, os choques entre as moléculas e os portadores tornam-se mais intensos, podendo produzir novos portadores, desencadeando um efeito denominado avalanche, também conhecido como ruptura dielétrica. Esses novos portadores, ao atingirem as superfícies do dielétrico, podem ser aprisionados nas armadilhas, criando um campo elétrico contrário (E_c) ao que inicialmente os aceleraram (E_e), reduzindo o campo resultante presente na cavidade [13].

Com o aumento da tensão V_0 , aumenta-se o fenômeno de colisão entre partículas ionizadas e elétrons, intensificando ainda mais o campo elétrico E_e , como mostra a figura 2.8 (b). No entanto, um aumento excessivo na tensão V_0 para V_c pode intensificar o campo E_e em um nível crítico, provocando uma descarga elétrica no gás, representado na figura 2.8 (c) [14, 15, 16]. Esta, por sua vez, produz uma quantidade muito maior de íons e elétrons ocasionando um carregamento desordenado.

Com a ruptura, grandes quantidades de cargas são depositadas nas superfícies que podem, ao ser retirada a tensão V_0 , provocar uma descarga reversa, denominada *back discharge*. Essa descarga reversa tende a cancelar parte das cargas aprisionadas, diminuindo a densidade de cargas, como observado em [11]. Dessa forma, como foi identificado por Altafim et al. [17], existe um limite na quantidade de cargas ionizadas que levam à estabilização na densidade de cargas aprisionadas.

Outro fator importante do carregamento relaciona-se a tensões de ruptura severas que podem causar danos irreversíveis ao material. Essas rupturas normalmente ocorrem quando as tensões críticas são mantidas por vários ciclos de descargas, favorecendo modificações na superfície do dielétrico e, com isso, reduzindo o aprisionamento de cargas e, conseqüentemente, do coeficiente piezoelétrico em até 55 %, como observado por Qiu e Gerhard [18].

O fato de o gás inerte nas cavidades dos polímeros porosos ser preponderante na polarização dos piezoeletretos levou alguns pesquisadores a estudarem outros tipos de gases para preencher essa camada. Um dos trabalhos que aborda o uso de diferentes gases foi realizado por Qiu et al. [19], no qual o hexafluoreto de enxofre (SF_6) foi utilizado como gás inerte ao material para o preenchimento das cavidades. Nesse caso, observou-se um aumento na tensão de ruptura e também na densidade de cargas armazenadas, provocando um acréscimo no coeficiente piezoelétrico imediatamente após o carregamento. O nitrogênio (N_2), o argônio (Ar), o oxigênio (O_2) e o SF_6 também foram pesquisados em diferentes condições de pressão durante o carregamento corona de polímeros porosos [20].

A importância do gás durante a ocorrência de descargas parciais tem sua relação com a quantidade de cargas ionizadas e a sua rigidez dielétrica que determina a máxima tensão antes da ruptura. Essa tensão é definida para diversos gases pela lei de Paschen, através do produto da pressão do gás pela distância dos eletrodos [13, 21], como mostra a equação 2.1. Algumas dessas tensões relacionadas com os respectivos gases podem ser vistas na tabela 2.1 [13, 22].

Tabela 2.1: Tensão mínima de ruptura para diversos gases

Gás	Tensão mínima de ruptura (Volts)	pd (Torr cm)
Ar	352	0,55
Nitrogênio	240	0,65
Hidrogênio	230	1,05
Oxigênio	450	0,7
Hexafluoreto de enxofre	507	0,26
Dióxido de carbono	420	0,57
Neônio	245	4,0
Hélio	155	4,0

$$V = \frac{Bpd}{\ln\left(\frac{Apd}{\ln(1+1/\gamma)}\right)} \quad (2.1)$$

na qual V é a tensão de ruptura, p a pressão do gás e d a distância entre os eletrodos, A e B são constantes que dependem da composição do gás e γ é o segundo coeficiente de ionização¹. No entanto, resultados experimentais mostraram que o produto pd apresenta uma tensão de ruptura mínima V_{min} , que pode ser calculada pela equação 2.2 [13, 21].

$$V_{min} = 2,718 \frac{B}{A} \ln\left(\frac{1}{\gamma} + 1\right) \quad (2.2)$$

¹ O segundo coeficiente de ionização foi definido por Townsend após ter observado que a corrente elétrica produzida entre dois eletrodos separados por um espaço de ar aumentava a uma taxa maior do que era esperado em altas tensões. Para explicar esse aumento, Townsend propôs a ocorrência de uma segunda ionização que deveria ocorrer pelo desprendimento de íons do gás; para indicar essa ionização, ele atribuiu a letra grega γ [13]

Capítulo 3

Revisão Bibliográfica

Antes de abordar o tema polímeros porosos e celulares, deve-se ressaltar que, por este ser um tema recente e tratado por diversos pesquisadores, sua nomenclatura não está ainda consolidada. Portanto, nomes como espumas piezoelétricas, polímeros porosos e celulares ou filmes eletromecânicos (EMFi), são diversas vezes encontrados na literatura [23, 24]. Contudo, dois nomes têm se destacado para denominá-los: *piezoeletretos* e *ferroeletretos* [22, 25, 26, 27, 28]. Neste trabalho, para simplificar, será apenas adotado o termo piezoeletretos, que consiste da junção de dois importantes conceitos, a dos eletretos e da piezoeletricidade. Ambos mais bem descritos neste capítulo.

3.1 Eletretos

Embora existam relatos sobre materiais capazes de atrair outros materiais na Grécia antiga, ou seja, com propriedades elétricas, pode-se dizer que a história dos eletretos começa em 1732, com a descrição de Gray sobre materiais como ceras e resinas, capazes de exercerem um poder de atração permanente após serem derretidos e resfriados em conchas de ferro [3].

Entretanto, as pesquisas com os eletretos só tiveram início de fato em 1839, quando Michael Faraday publicou estudos que definiram os materiais nos quais atuavam forças elétricas como *dielétricos* e mostrou que, nestes, as cargas elétricas não se locomovem livremente quando estão sobre a influência de um campo elétrico externo, ficando aprisionadas no material mesmo após o campo ser removido [2].

Comparando os resultados obtidos por Faraday com os trabalhos apresentados sobre campo

magnético e materiais magnéticos (magnetos), o cientista inglês Oliver Heaviside, em 1892, designou o termo *eletreto* para os materiais dielétricos capazes de exibirem uma polarização permanente [2].

Contudo, a explicação para a polarização nos dielétricos só foi revelada em 1912, pela teoria proposta por Peter Debye, que fez uma comparação com os pólos magnéticos. Nessa teoria, Debye assume a existência de dipolos elétricos permanentes resultantes da distribuição de cargas elétricas nas moléculas. Esses dipolos explicariam o aumento da polarização dielétrica na presença de um campo elétrico e o seu decaimento após sua remoção [2].

Estimulado pelas descobertas anteriores e com base na teoria de Debye, Eguchi, em 1919, produziu os primeiros eletretos utilizando uma mistura de cera de carnaúba com cera de abelha, material similar aos descritos por Gray através do *método térmico*, que consiste em derreter e esfriar um dielétrico na presença de um campo elétrico [3].

Durante a fabricação dos eletretos, Eguchi observou que, após submeter o material dielétrico a um intenso campo elétrico e a altas temperaturas, surgiam dois tipos de cargas elétricas: as *homocargas*, que são as cargas elétricas injetadas no dielétrico com mesmo sinal elétrico que os eletrodos em contato com a superfície do material, e as *heterocargas*, com polaridade inversa as homocargas e provenientes da polarização dos dipolos e/ou da movimentação de íons impuros no material [3, 29, 30].

Embora Eguchi tenha observado diferenças entre as origens dos tipos de cargas, foi somente no início da década de 40 que os termos homocargas e heterogarcas foram definidos. Isso após Bernhard Gross aprimorar a técnica de corrente termo estimulada (TSC)² e utilizá-la pela primeira vez nos eletretos. Com essa técnica, Gross pôde demonstrar e diferenciar efetivamente a distribuição das cargas espaciais e da polarização, designando definitivamente os termos homocargas e heterocargas [32, 33, 34].

Os eletretos continuaram a ser estudados através de novas técnicas de polarização. Dentre elas, ressalta-se a fotopolarização, em que uma amostra fica submetida à ação de uma luz e um campo elétrico permanente. Dessa técnica, originaram os fotoeletretos de Nadjakoff e suas inúmeras aplicações práticas, tais como a eletrofotografia, precursora do xerox [2].

Em 1948, Dicken, Sharbaugh e Ham reportaram a possibilidade de criar eletretos a partir de materiais termoplásticos, dando início às pesquisas dos eletretos poliméricos e de novas técnicas

²A técnica de corrente termo estimulada consiste em aquecer um dielétrico previamente polarizado e medir a corrente elétrica produzida enquanto o material é aquecido a uma taxa constante [31].

de carregamento elétrico [35], entre as quais se destacam os carregamentos por corona e direto [2], mais bem descrito no capítulo dois.

No início dos anos 60, o conceito de eletretos foi estendido e passou não apenas a designar os dielétricos com polarização molecular, mas também os dielétricos com cargas elétricas injetadas, ou seja, contendo apenas homocargas [2].

Avanços nas pesquisas proporcionam materiais poliméricos com melhores características de retenção de cargas, a exemplo dos fluoropolímeros, politetrafluoretileno (PTFE) e seu copolímero o poli(tetrafluoretileno-co-hexapropileno) (FEP) [36]. Os eletretos, formados por esses novos materiais, viabilizaram comercialmente uma de suas mais importantes aplicações, o microfone de eletreto [35, 36]. Embora esse microfone tivesse sido inventado pelos japoneses, durante a Segunda Guerra Mundial, sua difusão como produto em escala mundial ocorreu em 1966, quando Gerhard M. Sessler trabalhando nos laboratórios da *Bell*, desenvolveu o microfone condensador de eletreto (ECM) com filmes de FEP. Atualmente, o microfone de eletreto pode ser encontrado em inúmeros aparelhos eletro-eletrônicos, como gravadores, telefones e aparelhos celulares [2, 3, 35].

Outras aplicações importantes, como os filtros de ar eletrostático, os dosímetros de eletreto [37], os transdutores acústicos [3, 38] e os micro geradores de energia [39], também foram desenvolvidas com esses polímeros.

Embora os fluoropolímeros tenham se tornado os principais materiais nas pesquisas dos eletretos, outro polímero que vem se destacando é o polifluoreto de vinilideno (PVDF ou PVF₂), cuja estrutura molecular bipolar, de fácil polarização, faz com que o PVDF exiba propriedades piezoelétricas relevantes [35, 36], base de estudo deste trabalho. Essa propriedade nos polímeros fez com que o foco das pesquisas fosse a eles direcionado, concentrando os estudos com os eletretos eletricamente polarizados a poucos grupos e aplicações específicas.

Contudo, uma nova abordagem da piezoelectricidade em eletretos celulares tem revigorado as pesquisas com eletretos.

3.2 A piezoelectricidade: dos cristais aos polímeros celulares

Em 1880, os irmãos Curie descobriram a piezoelectricidade em cristais, observando determinadas estruturas cristalinas, como o quartzo, que apresenta uma geometria molecular bipolar com alinhamento assimétrico. Essa característica produz uma polarização capaz de induzir cargas

elétricas na superfície do material. Ao sofrerem uma perturbação como, por exemplo, uma excitação mecânica as cargas induzidas tendem a se reorganizar, produzindo um fluxo de corrente que pode ser facilmente mensurada [40, 41]. Esse efeito conhecido como piezoeletricidade direta, também se apresenta de forma inversa quando uma excitação elétrica produz uma resposta mecânica. Neste último caso, a piezoeletricidade denomina-se indireta [42, 43, 44].

O efeito piezoelétrico permaneceu como curiosidade científica até o início da Primeira Guerra Mundial quando a primeira aplicação importante foi desenvolvida por Paul Langevin, com o sonar para detectar submarinos.

No final da Segunda Guerra, a piezoeletricidade foi observada em cerâmicas de titanato de bário (BaTiO_3) e estas permaneceram como principal material piezoelétrico até o começo dos anos 50, quando cerâmicas mais eficientes foram produzidas, a exemplo do PZT (titanato zirconato de chumbo) [41].

Trabalhos paralelos durante a década de 50 com biopolímeros, como celulose e fibras de colágeno, mostraram que esses materiais também apresentavam efeito piezoelétrico [29, 45, 46]. Esses resultados incentivaram as pesquisas da piezoeletricidade com polímeros e, em 1969, Kawai demonstrou que filmes de PVDF polarizados também poderiam atuar como materiais piezoelétricos [29]. Essa descoberta trouxe inúmeras vantagens, uma vez que os polímeros são materiais menos densos, mais flexíveis e mais fáceis de serem produzidos do que as cerâmicas [47].

Posteriormente, outros polímeros com estrutura molecular bipolar também foram polarizados através do método térmico, mas a grande maioria apresentou coeficientes piezoelétricos com pouca ou nenhuma possibilidade de aplicação, com exceção de alguns copolímeros, como *Nylon 11* e a mistura de cianeto de vinilideno (VDCN) com vinilacetato (VAc) [45].

O desenvolvimento de polímeros com coeficientes piezoelétricos maiores passou a ser o principal objetivo das pesquisas com piezoeletricidade. Uma solução encontrada foi a produção de compósitos, como, por exemplo, PZT/PVDF, utilizados no desenvolvimento de aplicações envolvendo transdutores flexíveis [45, 48].

As soluções apresentadas para o problema do baixo coeficiente piezoelétrico nos polímeros sempre enfatizaram que a piezoeletricidade estava vinculada à orientação da estrutura molecular assimétrica. Tal estrutura não é característica dos eletretos formados por cargas elétricas aprisionadas, mas por apresentar uma forma de polarização também poderia exibir efeito piezoelétrico.

Essa hipótese foi comprovada por Wada e Hayakawa em 1978, quando a piezoeletricidade

gerada pelo aprisionamento de cargas foi usada na construção de transdutores com camadas de eletretos sobrepostas [49, 50], embora o conceito envolvido nos ECMs já sugerisse a existência desse fenômeno.

A possibilidade de obter o efeito piezoelétrico em filmes não polares de maneira simples, permitiu o desenvolvimento de dispositivos miniaturizados e a integração com transistores, que permitiram o surgimento de aplicações, como os sistemas micro eletromecânicos (MEMS), cujas vantagens da miniaturização permitem a aplicação em diversas áreas da ciência, como mecatrônica, óptica e biológica [35, 51]. Outra aplicação que se beneficiou da versatilidade dos polímeros é a pele artificial eletrônica (*E-skins*), composta por transistores orgânicos impressos em finas camadas de filmes poliméricos, formando grandes áreas flexíveis sensíveis à pressão [52]. Essas aplicações ainda em fase de desenvolvimento.

3.3 Piezoeletricidade nos polímeros porosos

As espumas confeccionadas a partir de material polimérico vêm sendo produzidas desde a década de 30, para inúmeras aplicações, como embalagens plásticas, isolantes térmicos e elétricos ou como isolantes acústicos [53]. Elas também apresentam características como maior flexibilidade e menor densidade quando comparados com os polímeros não porosos. Essas propriedades despertaram o interesse para aplicações como atuadores acústicos, nos quais filmes de polímeros celulares são colocados entre dois filmes condutores e, quando excitados por um sinal elétrico, produzem uma resposta acústica [36].

Nos anos 80, uma nova técnica para produzir polímeros celulares com baixa densidade foi desenvolvida na Universidade Tecnológica de Tampere na Finlândia. Baseada no processo de extrusão, seguido de estiramento bidirecional, foi inicialmente utilizada na produção de filmes porosos de PP, visando a conversão de energia eletromagnética ou eletrostática em trabalho mecânico [54, 55].

O tratamento por estiramento tem por objetivo transformar o formato circular inicial das cavidades em elíptico, reduzindo de forma significativa o módulo de elasticidade das espumas. Durante esse processo, pequenas fibras poliméricas dentro da espuma também são destruídas, como se observa na figura 3.1 [56], contribuindo para a diminuição da rigidez elástica.

No entanto, ao carregar eletricamente essas estruturas celulares, observou-se uma resposta elétrica elevada, quando estimuladas mecanicamente. Embora esse efeito fosse esperado devido

Figura 3.1: Imagem microscópica seccionada de um filme celular de PETP (a) antes do estiramento e (b) depois do estiramento

ao aprisionamento de cargas elétricas nas espumas [57], a combinação dessa propriedade com a baixa densidade do material revelou um coeficiente piezoelétrico muito superior aos encontrados nos polímeros conhecidos [36, 58].

A explicação para os elevados coeficientes piezoelétricos apresentados pelas espumas é a de que, ao submeter o material celular à influência de um intenso campo elétrico, descargas elétricas ocorrem no interior das cavidades, como demonstrado em [59, 60, 61, 62]. Como consequência dessas descargas, cargas elétricas positivas e negativas são aprisionadas em superfícies opostas das cavidades, formando macro dipolos, conforme o esquema da figura 3.2 [63]. Ao exercer uma pressão externa negativa na mesma direção da polarização, a espessura do material diminui, aproximando as cargas aprisionadas nas superfícies internas das cavidades. Isso reduz a densidade de cargas induzidas nos eletrodos, produzindo uma resposta elétrica instantânea [22, 64, 65, 66].

Figura 3.2: Representação esquemática das cargas aprisionadas nos polímeros celulares após carregamento e a deformação das cavidades quando a estrutura é submetida à pressão externa

Como se observa na representação esquemática das cargas, após o carregamento elétrico dos polímeros celulares, os macro dipolos são alinhados na mesma direção em que o campo elétrico foi aplicado [64, 67]. Devido a essa orientação na polarização, a piezoeletricidade encontrada nos piezoeletretos é obtida quando uma excitação externa (mecânica ou elétrica) é aplicada

perpendicularmente ao polímero [51, 64, 68]. Essa forma de polarização tem levado muitos pesquisadores a adotarem o coeficiente piezoelétrico d_{33} como principal parâmetro de medida da piezoeletricidade, fazendo uma analogia com o coeficiente piezoelétrico utilizado nos cristais e cerâmicas [64, 69, 70]. Para evitar possíveis comparações com os efeitos apresentados por esses materiais, o coeficiente piezoelétrico dos piezoeletretos será representado neste trabalho apenas pela abreviação cp .

O cálculo do coeficiente piezoelétrico cp pode ser realizado com base em uma simplificação da estrutura celular, como mostra a figura 3.3 [71].

Figura 3.3: (a) Imagem da estrutura de um filme celular de PP. (b) Modelo simplificado da estrutura do filme de PP. (c) Geometria simplificada do modelo com camadas paralelas de polímero e ar

Por meio dessa estrutura de camadas de ar e polímero intercaladas, foi proposto por Hiltenbrand e Sessler um modelo matemático baseado na teoria dos microfones de eletretos para explicar o funcionamento dos piezoeletretos [72]. Com a finalidade de simplificar os cálculos, a estrutura da figura 3.3 foi reduzida a apenas duas camadas de polímeros separadas por uma camada de ar, como se observa na figura 3.4 [73].

Figura 3.4: Modelo simplificado dos polímeros porosos para uma estrutura com apenas três camadas

Nesse modelo, ϵ representa a permissividade relativa do material, ϵ_0 a permissividade relativa do ar, adotada como igual a 1, d_{11} e d_{12} as espessuras das camadas do material, d_2 a espessura da camada de ar, σ_0 e $-\sigma_0$ as densidades de carga positivas e negativas nos eletrodos, σ_1 e $-\sigma_1$ as densidades de cargas positivas e negativas aprisionadas nas superfícies do dielétrico e E_{11} , E_{12}

e E_2 os respectivos campos elétricos, definidos como:

$$E_{11} = \frac{\sigma_0}{\epsilon\epsilon_0} \quad E_2 = -\left(\frac{\sigma_1}{\epsilon_0} - \frac{\sigma_0}{\epsilon_0}\right) \quad E_{12} = \frac{\sigma_0}{\epsilon\epsilon_0}$$

Sendo que σ_0 são as densidades de carga do eletrodo e σ_1 , da interface. Se a diferença de potencial ΔV entre os eletrodos for igual a zero, a somatória dos produtos entre os campos elétricos pelas distâncias será igual a zero:

$$\frac{\sigma_0 d_{11}}{\epsilon\epsilon_0} - \left(\frac{\sigma_1}{\epsilon_0} - \frac{\sigma_0}{\epsilon_0}\right) d_2 + \frac{\sigma_0 d_{12}}{\epsilon\epsilon_0} = 0 \quad (3.1)$$

Assumindo que d_{11} e d_{12} sejam iguais e iguais a $d_1/2$, pode-se calcular a densidade de carga nos eletrodos σ_0 por:

$$\Rightarrow \frac{\sigma_0 d_1}{\epsilon} - (\sigma_1 - \sigma_0) d_2 = 0 \quad (3.2)$$

$$\Rightarrow \sigma_0 \left(\frac{d_1}{\epsilon} + d_2\right) - \sigma_1 d_2 = 0 \quad (3.3)$$

$$\Rightarrow \sigma_0 = \frac{\sigma_1 d_2 \epsilon}{d_1 + \epsilon d_2} \quad (3.4)$$

Quando uma pressão externa, na mesma direção da polarização, é aplicada sobre o piezoele-treto, ocorre uma deformação da estrutura. Essa deformação é ocasionada principalmente pela variação (δ) da espessura da camada de ar, que pode ser definida por:

$$\delta = \frac{\Delta p}{Y} d \quad (3.5)$$

na qual Δp é a variação da pressão aplicada, Y é o modulo de elasticidade³ e d é a espessura total ($d_1 + d_2$).

A deformação do material provocada pela pressão altera o equilíbrio das cargas induzidas nos eletrodos. Supondo que haja uma conexão entre os eletrodos, a variação de cargas induzidas definida por ΔQ pode ser calculada por meio da equação 3.6

³O módulo de elasticidade, ou módulo de Young, é definido como um parâmetro mecânico que determina a rigidez de um material. Ele é calculado por meio da equação $Y = \text{pressão}/\text{deformação}$ e, neste caso, aplica-se ao sistema filme mais camada de ar.

$$\Delta Q = A [\sigma_0 (d_2 - \delta) - \sigma_0 (d_2)] \quad (3.6)$$

na qual A é a área da superfície do eletrodo. No caso de pequenas deformações na estrutura, pode-se aproximar o termo $\sigma_0(d_2 - \delta) - \sigma_0(d_2)$ da equação 3.6, ao primeiro termo da série de Taylor em δ , resultando na equação 3.7.

$$\Delta Q = A \sigma_1 \epsilon \frac{d_1}{(d_1 + \epsilon d_2)^2} \delta \quad (3.7)$$

Simplificando a equação 3.7, com $\Delta Q/A$ igual à densidade de carga $\Delta \sigma$, substituindo δ pela equação 3.5, tem-se a equação final:

$$\frac{\Delta \sigma}{\Delta p} = \frac{\epsilon d}{Y} \frac{d_1 \sigma_1}{(d_1 + \epsilon d_2)^2} \quad (3.8)$$

na qual $\frac{\Delta \sigma}{\Delta p}$ é definido como o coeficiente piezoelétrico cp .

Como se observa na equação 3.8, o módulo de elasticidade Y está inversamente relacionado com os coeficientes piezoelétricos. Isso significa que, ao reduzir a rigidez elástica do material, é possível aumentar o coeficiente piezoelétrico do piezoeletreto.

Com base nessa relação, métodos vêm sendo desenvolvidos para diminuir o módulo de elasticidade dos polímeros celulares. Um desses métodos consiste em submeter o polímero celular a intensa pressão até que a pressão nas cavidades internas seja igual à externa. Ao retirar o polímero dessa condição de pressão, as cavidades se expandem rapidamente, diminuindo sua densidade. Para estabilizar essas mudanças na estrutura celular, o polímero é posteriormente submetido a um tratamento térmico [74, 75]. A figura 3.5 [75] mostra o resultado dessa técnica, antes e depois do tratamento.

Embora essa técnica seja simples e eficiente na obtenção de coeficientes piezoelétricos maiores, ela só pode ser utilizada em polímeros que já apresentam estrutura porosa. Um material que atende essa necessidade e está disponível comercialmente a preços acessíveis é PP, motivo pelo qual tem sido amplamente utilizado nas pesquisas com piezoeletretos [76].

Apesar de elevados coeficientes piezoelétricos terem sido obtidos em condições de temperatura ambiente [28], o PP possui baixa estabilidade térmica, apresentando um rápido decaimento no coeficiente piezoelétrico quando submetido a temperaturas superiores a 60 °C [77].

Figura 3.5: Resultado do processo para expandir as cavidades, em que se observa, na figura superior, um filme não expandido e, na inferior, um filme submetido a pressão de 5 MPa e tratamento térmico subsequente a 100 °C (Mesma escala para as duas imagens)

Essa baixa estabilidade térmica do PP tem sido um dos principais motivos para o surgimento de pesquisas com polímeros termicamente mais estáveis. E, como a maioria desses polímeros não são encontrados na forma de filmes porosos no mercado, pesquisadores têm utilizados técnicas convenientes de extrusão e até mesmo desenvolvido diferentes métodos para se obter esses filmes [7, 19, 22, 27, 53, 56, 66, 75].

Nos métodos clássicos de extrusão, filmes celulares são produzidos através da injeção de gases e.g. nitrogênio e dióxido de carbono ao material derretido para que as bolhas sejam formadas; em seguida esse, polímero é extrudado e estirado para que as cavidade elípticas sejam produzidas [7, 78]. Também se utilizam agentes químicos misturados ao polímero derretido, para que estes liberem gases quando submetidos a temperaturas elevadas. Mantendo essa mistura em condições de pressão e temperatura ideais por um determinado período, o gás liberado é dissolvido no material, formando diversas cavidades. Depois de dissolvido o gás no polímero, este passa por um processo de extrusão, que possibilita a formação de filmes porosos, como mostra a figura 3.6 [79].

Apesar de simples, essa técnica apresenta uma dificuldade em se encontrar um agente químico cuja temperatura necessária para liberação de gases seja compatível com a utilizada no processo de extrusão. Recentemente, esse método foi realizado com sucesso na produção de filmes celulares de FEP, no qual o hidróxido de magnésio foi utilizado como agente químico [79].

Figura 3.6: Imagens microscópicas de filmes poroso de FEP, formados por extrusão química em diferentes condições de velocidade e temperatura. (a) 17 s^{-1} a $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) 67 s^{-1} a $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e (c) 67 s^{-1} a $370 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Métodos similares consistem em adicionar partículas de minerais ou microesferas ocas de vidro ao polímero derretido. Após realizar a mistura desses componentes, o polímero com as partículas é extrudado e estirado, produzindo filmes porosos. No entanto, nesse caso, as micro partículas atuam como pontos de apoio e facilitam o rompimento do filme internamente, criando as cavidades, como mostra a figura 3.7 [22, 58, 80].

Figura 3.7: Imagem SEM de corte transversal de um filme de PP com adição de micro esferas

Outra técnica desenvolvida para a produção de polímeros porosos é por meio do tratamento com fluido supercrítico de gás carbônico (scCO_2) [81, 82]. O scCO_2 , conhecido por penetrar facilmente em diversos polímeros em condições ideais de pressão ($>73 \text{ bar}$) e temperatura ($>31 \text{ }^{\circ}\text{C}$) [83], expande-se rapidamente nas condições de pressão e temperatura ambientes. Dessa forma, ao submeter o polímero sob ação do scCO_2 por um determinado período, o fluido penetra no

material; após a imersão, o polímero é submetido a um tratamento térmico para que o fluido se expanda rapidamente, produzindo as cavidades no interior do material [82, 83, 84] e mantenha as mudanças na estrutura do polímero [85].

Por meio dessa técnica, foram desenvolvidos polímeros celulares de PVDF [86], naftalato de polietileno (PEN) [87], poliestireno (PS) [88], polimetilmetacrilato (PMMA) [89], poliuretano (PU) [90], politereftalato de etileno (PET) [91], poliéterimida (PEI) [53], polisulfona (PSU) [92], polietersulfona (PES) [92], polifenilsulfona (PPSU) [93] e poli-eter-eter-cetona (PEEK) [53]. Recomenda-se ainda submeter o filme poroso sob um processo de estiramento antes do carregamento elétrico, para intensificar o efeito piezoelétrico. A figura 3.8 mostra esses procedimentos passo a passo [82].

Figura 3.8: Método de produção de filmes porosos com imersão do polímero em ScCO_2

Recentemente, essa técnica foi utilizada com sucesso na produção de espumas de FEP, com a qual se espera obter maior estabilidade térmica [83, 84].

Em outra abordagem, filmes porosos foram produzidos com micro esferas de plástico contendo algum tipo de gás, como o isobutano ou isopropano. As esferas, devidamente posicionadas em um molde rígido de metal polido ou vidro, foram aquecidas a temperaturas entre 80 e 190 °C (dependendo da composição do polímero da esfera). Com o aquecimento, houve a expansão do gás e, conseqüentemente, das esferas que preencheram o molde; a temperatura elevada também favoreceu o derretimento das esferas, permitindo a fusão entre elas em determinados pontos de contato. Essa união possibilitou a formação de uma estrutura porosa em forma de filme, como se observa na figura 3.9 [94].

Figura 3.9: Imagem microscópica de um filme poroso formado pela expansão e fusão de nano esferas poliméricas

Apesar de as espumas desenvolvidas por meio dos métodos apresentados terem demonstrado bons coeficientes piezoelétricos, a superfície irregular que geralmente acompanha algumas dessas espumas é considerada um problema para a deposição de eletrodos uniformes, necessários em diversas aplicações [7]. Para produzir superfícies mais regulares, algumas espumas são produzidas durante o processo de extrusão com três camadas, sendo apenas a camada intermediária formada por material poroso [78]. Essa composição em camadas tem levado pesquisadores a realizarem diversos trabalhos com filmes porosos combinados com filmes não porosos (sólidos).

3.4 Combinação entre filmes porosos e não porosos

A idéia de combinar camadas de polímeros com diferentes módulos de elasticidade para se obter uma resposta piezoelétrica surgiu em meados dos anos 90, quando Kacprzyk et al. [95] colocaram filmes de poliuretano sobrepostos por filmes de polipropileno carregados por corona, como mostra a figura 3.10. Nesse arranjo, a diferença de elasticidade dos materiais proporciona um deslocamento de cargas nos eletrodos quando uma pressão externa é aplicada na estrutura de camadas. No entanto, a diferença de elasticidade entre os polímeros foi suficiente apenas para validar o conceito, pois os coeficientes piezoelétricos apresentados foram inferiores a 1 pC/N.

Figura 3.10: Piezoeletreto montado com camadas de filmes não porosos com diferentes módulos de elasticidades

Resultados mais promissores foram apresentados em diferentes combinações entre filmes não porosos (A) e filmes porosos (B) de PTFE, em que se obteve coeficientes piezoelétricos de até

35 pC/N através da combinação intercalada de quatro filmes porosos e sólidos [96]. Porém, coeficientes piezoelétricos de aproximadamente 600 pC/N foram apresentados em [97], quando filmes de perfluorinado de ciclobuteno (PFCB - material de teste fornecido pela *The Dow Chemical Company*) foram sobrepostos por filmes de PTFE com 50 % de porosidade.

Apesar desses resultados, a deposição de eletrodos em superfícies porosas mostrou-se impraticável, como mencionado anteriormente. Em muitos casos, discos metálicos rígidos são utilizados como eletrodos, contribuindo para o efeito piezoelétrico, pois nesse caso, cargas elétricas são aprisionadas na camada de ar entre a superfície porosa e o eletrodo [7].

Uma combinação entre polímeros porosos e sólidos que tem resolvido o problema de uniformidade na superfície porosa e também melhorado a distribuição do carregamento elétrico é a chamada estrutura ABA, representada na figura 3.11 [62]. Essa composição, formada por dois filmes sólidos externos separados por uma camada de filme poroso, muitas vezes resulta em baixos coeficientes piezoelétricos [98]. Porém, em casos mais recentes, nos quais uma quantidade maior de camadas foi utilizada, coeficientes piezoelétricos similares aos apresentados pelas espumas de PP foram obtidos [99].

Figura 3.11: Representação da composição de polímeros polares e não polares em estrutura ABA

As estruturas com múltiplas camadas foram inicialmente implementadas para aprimorar a qualidade dos piezoeletretos, mas alguns pesquisadores também as utilizaram para testar conceitos, como, por exemplo, no trabalho de Hu e Von Seggern [100], no qual filmes externos de Teflon FEP foram separados por um filme interno de PTFE com 91 % de porosidade. Nesse trabalho, a estrutura ABA serviu para demonstrar que o efeito piezoelétrico poderia ser obtido apenas com a separação de camadas sólidas por uma camada de ar, pois, apesar de algumas cargas serem retidas no polímero poroso durante o carregamento, a maior parte delas fica aprisionada nas superfícies internas dos filmes de FEP, como mostra o esquema da figura 3.12 [100] e, portanto, são as principais responsáveis pelo efeito.

Figura 3.12: Esquema de distribuição de cargas em estrutura ABA com PTFE com 91% de porosidade

Um resultado semelhante que comprova essa teoria foi apresentado previamente por Altafim et al. [101, 102], quando dois filmes de Teflon FEP foram separados por gotas de tinta sintética, distribuídas uniformemente. A tinta sintética que, nesse caso, atuou como separador entre os filmes, produziu cavidades de ar, que, após terem sido submetidas a um processo de carregamento elétrico, formaram grandes dipolos elétricos.

Contudo, apesar das possibilidades de pesquisa com piezoeletretos de múltiplas camadas, essas estruturas sempre apresentaram problemas de aderência entre os filmes, com exceção das espumas de polipropileno previamente extrudadas em três camadas. Essa dificuldade em unir propriamente diversas camadas tem sido contornada por diferentes técnicas, como, por exemplo, através do uso de fitas adesivas [27] ou por meio de prensas aquecidas [99, 103]. No entanto, a maioria dessas soluções se mostraram paliativas e com pouca possibilidade de uso em escala industrial.

Recentemente, um processo apresentado por Zhang et al. [76] mostrou que a adesão de camadas de fluoropolímeros pode ser realizada através do processo de sinterização. Neste, filmes de PTFE (porosos e não porosos) intercalados foram comprimidos e posteriormente submetidos a tratamento térmico com temperaturas variadas de 350 a 380 °C. A figura 3.13 mostra o resultado dessa solução obtida com a temperatura de 360 °C, na qual se observa a ausência de espaçamentos de ar entre as camadas, indicando uma adesão consistente entre os filmes.

Através do processo de sinterização, obteve-se uma adesão satisfatória entre as camadas. No entanto, as demais soluções apresentadas para unir as camadas de polímeros tiveram uma contribuição importante na comprovação e viabilidade do conceito de múltiplas camadas. Uma técnica que merece destaque, embora tenha produzido piezoeletretos de baixa qualidade mecânica [104], é a de adesão por tinta sintética [101, 102]. Nesta, como já salientado acima, filmes de Teflon FEP foram separados e colados por gotas de tinta sintética devidamente espaçadas, possibilitando o controle na distribuição das cavidades de ar.

Figura 3.13: Estrutura ABA de PTFE formada por sinterização com tratamento térmico a 360 °C

3.5 Piezoelectricidade em estruturas organizadas

A possibilidade de controlar a distribuição e o tamanho das cavidades se mostrou uma vantagem no desenvolvimento dos piezoeletretos, por facilitar a modelagem matemática, como apresentado por Basso et al. [43], por proporcionar um carregamento elétrico mais homogêneo e permitir explorar as propriedades geométricas das cavidades. Contudo, para que isso fosse possível, um método com maior controle e capaz de produzir piezoeletretos mais resistentes deveria ser desenvolvido.

Motivado pelas vantagens dos piezoeletretos controlados, Altafim et al. [25, 105] propuseram o desenvolvimento de uma estrutura (AA) composta apenas por filmes sólidos de Teflon FEP, moldados com pequenas bolhas e colados por uma prensa aquecida. Para produzir essas estruturas, foi desenvolvida uma prensa composta por dois discos metálicos, um superior e outro inferior, com controle de temperatura independente para cada disco. No disco inferior, foram realizados diversos furos para que a modelagem de um dos filmes através de uma grade metálica fosse realizada com o auxílio de uma bomba a vácuo. Para formar as bolhas, um segundo filme é colocado sobre o filme moldado. A fusão entre os filmes, realizada depois que o disco superior é pressionado contra o disco inferior, garante a estabilidade mecânica da estrutura. A figura 3.14 [25] mostra um esquema gráfico desse sistema.

Além da distribuição regular das cavidades e da estabilidade mecânica, outra vantagem exibida pelos piezoeletretos produzidos por essa técnica foi a maior estabilidade térmica proporcionada pelo uso do Teflon FEP como polímero estrutural, como já havia sido observado em estruturas do tipo ABA formadas por fluoropolímeros [96, 99, 100, 103, 106].

Figura 3.14: Sistema de preparo de amostras com bolhas de ar distribuídas de forma homogênea

No entanto, a termo-modelagem seguida pela fusão dos filmes parece danificar a estrutura primária das bolhas, reduzindo o controle sobre a estrutura. Para minimizar esse problema, a técnica foi aprimorada com a modelagem prévia das bolhas, aumentando o controle sobre as cavidades, mas a colagem dos filmes foi realizada com fita adesiva, o que compromete a resistência mecânica das amostras. A figura 3.15 [107] mostra um esquema da montagem desses piezoeletretos com uso de fita adesiva e algumas amostras com bolhas de diversos tamanhos, comprovando o controle sobre as cavidades.

Figura 3.15: Montagem de um piezoeletreto com bolhas pré-moldadas seguidas de colagem por fita adesiva. Amostras com bolhas de vários tamanhos montadas com essa técnica

A técnica de modelagem de bolhas também foi implementada, pressionando uma grade metálica aquecida contra uma estrutura de ABA de fluoropolímeros, como mostra a figura 3.16 [108]. Nos pontos de contato entre a grade e a estrutura ocorreu a fusão entre os filmes, proporcionando aderência à estrutura. Com a pressão por grades em ambas as superfícies, foi possível produzir uma maior quantidade de bolhas e maximizar o efeito piezoelétrico (>1000 pC/N), como apre-

sentado em [108]. Neste caso, filmes de PTFE e FEP alternados garantiram a maior estabilidade térmica das estruturas ($\approx 90^\circ\text{C}$).

Figura 3.16: Método para moldar bolhas de ar em ambos os filmes e a representação esquemática em vista transversal da estrutura

A utilização de grade aquecida para colar e criar cavidades foi estendida para um maior número de camadas alternadas, como mostra a figura 3.17 [28], atingindo um máximo de quatro filmes de PTFE e três de FEP. Contudo, apesar de coeficientes piezoelétricos superiores a 1000 pC/N terem sido obtidos com essas estruturas, as cavidades intermediárias sofreram distorções como se observa na foto da figura 3.17. Dessa forma, embora o método possibilite a produção de piezoeletretos com mais camadas, ele não apresenta qualquer controle sobre as cavidades intermediárias.

Figura 3.17: Método para moldar bolhas de ar em múltiplas camadas de filmes e a imagem em corte transversal da fusão desses filmes

Uma possível solução para o problema de múltiplas camadas sem organização foi apresentada em [109] para o desenvolvimento de micro atuadores de baixo consumo energético. Nestes, filmes poliméricos com uma das superfícies metalizadas foram moldados ou pré-extrudados em um formato ondulatório. Posteriormente, esses filmes foram unidos uns sobre os outros de forma a produzir cavidades. A sequência de dois filmes moldados foi repetida diversas vezes para formar

o micro atuador, como mostra a figura 3.18 [109]. As superfícies metalizadas foram ligadas para que quando uma tensão elétrica fosse aplicada, as cavidades se comprimissem ou se expandissem devido a cargas eletrostáticas.

Figura 3.18: Camadas de filmes pré-moldados sobrepostas, formando uma estrutura de múltiplas camadas com cavidades organizadas

A técnica utilizada para produzir esses dispositivos pode ser facilmente implementada para produzir piezoeletretos, sendo necessário apenas carregar eletricamente as cavidades. No entanto, nenhuma referência sobre piezoeletricidade direta nessas estruturas foi encontrada. Uma possível explicação para isso pode estar relacionada com a dificuldade em alinhar e colar os diversos filmes pré-moldados dentro das limitações laboratoriais.

Capítulo 4

Novos piezoeletretos

No capítulo anterior, foram apresentados diversos métodos desenvolvidos para produzir estruturas poliméricas com elevados coeficientes piezoelétricos. Dessas técnicas, destacaram-se apenas aquelas que produziram piezoeletretos com maior estabilidade térmica e que apresentaram algum controle e organização estrutural. No entanto, como foi possível observar, nenhum dos processos descritos permite controlar com precisão todos os parâmetros geométricos das cavidades e também não possibilitam expandir as estruturas organizadas para uma maior quantidade de camadas, fatores importantes para potencializar o efeito piezoelétrico.

A seguir, serão apresentados dois processos para produzir piezoeletretos, também propostos e desenvolvidos neste trabalho, mas que, embora capazes de suprir as deficiências dos métodos anteriores, resultaram em piezoeletretos com baixos coeficientes piezoelétricos. Entretanto, a implementação desses processos foi de suma importância para consolidar conceitos fundamentais para o desenvolvimento de um novo método, objeto principal desta tese e descrito no final deste capítulo.

4.1 Piezoeletretos com três camadas

A primeira proposta para produzir piezoeletretos com controle total das cavidades foi realizada seguindo um modelo de estruturas ABA composta por dois filmes de eletreto externos, separados por uma camada polimérica perfurada. Depois de composta a estrutura ABA, os furos na camada intermediária atuam da mesma forma que as cavidades de ar dos polímeros porosos. Neste caso, após o carregamento elétrico, cargas elétricas são aprisionadas nas superfícies opostas

dos filmes posicionados externamente. O modelo em corte transversal apresentado na figura 4.1 mostra com maiores detalhes a formação desses piezoeletretos.

Figura 4.1: (a) Modelo conceitual do sistema de três camadas com estrutura organizada e (b) camada intermediária com furos

Através dessa técnica, o controle das cavidades pode ser realizado pelo dimensionamento dos diâmetros dos furos e das espessuras dos polímeros que compõem a camada intermediária. Nesse processo, para produzir piezoeletretos com múltiplas camadas, é necessário apenas adicionar mais polímeros perfurados sobrepostos por filmes de eletretos.

Os piezoeletretos produzidos com essa técnica foram montados na estrutura ABA com filmes externos de Teflon FEP separados por uma camada de Teflon PTFE perfurada. A união das camadas de fluoropolímeros foi realizada aplicando-se uma pressão externa sobre a estrutura em condições de temperaturas elevadas, num processo similar ao descrito por Zhang et al. [108]. No entanto, devido às espessuras mais elevadas dos filmes envolvidos nesse processo, a técnica por pressão não resultou na fusão esperada.

Para unir a estrutura, foi proposto utilizar um processo de laminação a quente, que consiste basicamente em aquecer e pressionar os filmes da estrutura em um processo contínuo. Um modelo esquemático dessa técnica encontra-se ilustrado na figura 4.2. Nele, a laminação é realizada por uma laminadora, composta por dois cilindros de borracha girando em sentidos opostos que pressionam e puxam os filmes para seu interior. Ali, duas placas de alumínio ligadas a aquecedores aquecem o material até a temperatura de fusão dos polímeros. Dois outros cilindros novamente pressionam os filmes, fundindo-os e garantindo uma aderência uniforme.

A implementação prática desse processo exigiu previamente um estudo dos equipamentos existentes no mercado, considerando-se seu custo, sua temperatura nominal de trabalho e sua escala de produção. Esses quesitos foram parcialmente encontrados no processo de laminação em pequena escala usado na plastificação de documentos. As laminadoras disponíveis no mercado operam com temperaturas máximas nominais de 180 °C, insuficientes para a fusão dos fluoropolímeros, que necessitam temperaturas superiores a 260 °C.

Figura 4.2: Modelo esquemático do processo de plastificação

Após análise de alguns modelos de laminadoras, optou-se por uma da marca Lassane modelo L-280, que pode ser modificada para operar em temperaturas controladas de até 320 °C. Para ajustar a temperatura, um controlador de temperatura digital da *Full Gauge* modelo MT-511RJ, capaz de controlar temperaturas de até 600 °C, foi instalado na laminadora. Esse equipamento, que também é uma das contribuições significativas desse trabalho, tem permitido o desenvolvimento de inúmeras estruturas.

As primeiras estruturas do tipo ABA de fluoropolímeros foram compostas por filmes de Teflon FEP com 75 μm de espessura, separados por um disco de 23 mm diâmetro de PTFE com 400 μm de espessura. Para unir a estrutura, a laminadora foi ajustada para a temperatura de 310 °C. A integridade da camada intermediária durante a laminação foi mantida devido à diferença de temperatura de fusão entre o FEP (280 °C) e o PTFE (327 °C) [110]. Com isso, as camadas externas de FEP encapsularam o filme perfurado de PTFE durante o processo de laminação. Para obter a camada perfurada de PTFE, furos foram produzidos manualmente com um vazador⁴ em diâmetros variados de 1 e 1,5 mm.

Para o início das pesquisas, foram produzidas doze amostras dessa natureza: duas com sessenta e um (61) furos com diâmetro de 1 mm; quatro com dezenove (19) furos e diâmetro 1,5 mm; duas com sete (7) furos e diâmetro de 1,5 mm e quatro amostras sem furos para controle. Mais duas amostras foram preparadas utilizando filmes de Teflon FEP com 50 μm de espessura para as camadas externas e um filme de PTFE de 160 μm de espessura, com cento e vinte uma (121) cavidades, perfuradas com pulsos de laser de neodímio:YAG numa área de apenas 1 mm². Essa técnica, embora permita produzir furos bem pequenos (10 μm), é inviável devido ao tempo necessário para realizar todos os furos, que é superior a oito horas. A figura 4.3 mostra o resultado obtido com as duas técnicas de perfuração descritas.

⁴Instrumento utilizado para fazer furos em couro

Figura 4.3: Furos no filmes de PTFE, realizados com um vazador (a) e com o laser neodímio:YAG (b)

Para melhorar a fusão entre as camadas, os filmes de PTFE perfurados foram previamente limpos com acetona numa lavadora ultra-sônica por cinco minutos. Após a laminação, uma das superfícies da estrutura foi metalizada com uma camada de alumínio de aproximadamente 50 nm, para que a amostra fosse carregada eletricamente por descarga corona com tensões entre -18 e -20 kV.

Após o carregamento, eletrodos de alumínio foram depositados em ambas as superfícies para que os coeficientes piezoelétricos fossem calculados através do sistema de medida dinâmico direto, descrito no subitem seguinte. Os coeficientes piezoelétricos obtidos, com a aplicação de uma força dinâmica de 1 N a uma frequência de 2 Hz e uma força estática também de 1 N, situavam-se entre 1 e 15 pC/N [111].

Os baixos coeficientes piezoelétricos apresentado pelas estruturas ABA com uma camada intermediária perfurada podem ser explicados pelo módulo de elasticidade, que, embora não tenha sido calculado nessas estruturas, pode ser estimado pelo módulo de elasticidade do filme de PTFE, que varia entre 0,3 a 0,8 GPa [112]. Esse valor é muito superior aos encontrados nos polímeros celulares, cujos coeficientes são de aproximadamente 9 MPa [23]. Outro fator que contribuiu para os baixos coeficientes foi pressionar toda estrutura e não apenas nos locais dos furos; para isso, eletrodos muito específicos deveriam ser construídos, inviabilizando o estudo de amostras com furos menores.

4.1.1 Sistema dinâmico direto

Os sistemas dinâmicos diretos (SDD), implementados para determinar o coeficiente piezoelétrico dos piezoeletretos, consistem em mecanismos eletromecânicos capazes de exercer uma

determinada pressão externa diretamente sobre os eletrodos da amostra. A pressão causa uma deformação na amostra, que perturba a condição de equilíbrio das cargas elétricas induzidas nos eletrodos. A reorganização dessas cargas produz uma resposta elétrica proporcional à pressão. Dessa forma o coeficiente piezoelétrico cp pode ser calculado através dessa relação dada pela equação 4.1

$$cp = \frac{Q}{F} \quad (4.1)$$

na qual F é a força aplicada e Q a variação de carga nos eletrodos.

O SDD utilizado nesse trabalho consiste de um *shaker* para excitar mecanicamente a amostra, comandado por um gerador de função conectado a um amplificador. O gerador produz uma tensão senoidal com frequência de 2 Hz, amplificada o suficiente para produzir uma força de 1 Newton (N) pico-a-pico. Uma força estática adicional também é aplicada para garantir a aderência da amostra ao sistema. O controle e a medição dessa força são realizados por uma célula de carga acoplada a um osciloscópio. O sinal elétrico gerado pela amostra é amplificado e também registrado pelo osciloscópio. Esses dados são coletados e transferidos para um computador, onde são devidamente processados para fornecer o coeficiente piezoelétrico, com base na equação 4.1. Uma representação esquemática desse sistema pode ser vista na figura 4.4.

Figura 4.4: Modelo esquemático do sistema dinâmico de medida do coeficiente piezoelétrico d_{33}

A escolha por esse SDD foi definida após uma análise criteriosa, que envolveu diversos métodos mais bem descritos em [113]. Dessa análise, também se concluiu que as medidas com esse SSD são mais coerentes, apesar da influência da força estática sobre a amostra.

Adotou-se como referência para calibrar o sistema uma cerâmica PZT de 16 mm de diâmetro por 3 mm de espessura. O coeficiente piezoelétrico da amostra foi medido em cinco etapas com uma pressão estática de 3 N em um curto intervalo de tempo (menor que 20 minutos). Em cada etapa, foram realizadas três medições do coeficiente piezoelétrico para se obter uma média, cujos resultados encontram-se na tabela 4.1. Após cada etapa, o SSD foi desligado e religado para evitar possíveis interferências causadas por cargas residuais.

Tabela 4.1: Resultados obtidos nas cinco medidas com a cerâmica PZT no SSD

Medidas (pC/N)	1	2	3	4	5
	546	542	506	531	538
	558	529	512	526	550
	555	524	497	545	544
Média	553	532	505	534	544

Com esses resultados, obteve-se um valor médio de 533 pC/N, com um desvio padrão de 18 pC/N, equivalente a 3,4 %. Após um intervalo de aproximadamente três horas, mais três medidas do coeficiente piezoelétrico da cerâmica foram realizadas e estão apresentadas na tabela 4.2. Com essas novas medidas, o valor médio foi de 515 pC/N, com um desvio padrão de 29 pC/N, representando uma porcentagem de erro para o sistema de 5,6 %.

Tabela 4.2: Resultados obtidos em três medidas com a cerâmica PZT após três horas de intervalo

Medidas (pC/N)	1	2	3
	486	483	485
	482	496	492
	472	486	485
Média	480	488	487

4.1.2 Camada perfurada por laser

Para aprimorar a técnica de laminação com três camadas, o processo manual de produzir furos (com vazador) foi substituído por um sistema de perfuração a laser composto pelo equipamento VersaLaser⁵, que permite realizar furos de até 400 μm de diâmetros e em maior densidade. A VersaLaser funciona de forma semelhante a uma impressora, mas, ao invés de imprimir, o sistema corta o filme polimérico através de um laser que se movimenta nas coordenadas XY da plataforma de posicionamento do material. Esse sistema permite produzir cortes a partir de desenhos pré-determinados de forma rápida e automatizada.

⁵Informações adicionais sobre o equipamento podem ser encontradas em [114]

Com o uso desse sistema, foi possível produzir furos pequenos em filmes de Teflon FEP com $50\ \mu\text{m}$ de espessura, que passaram a ser utilizados também como camada intermediária na estrutura ABA, permitindo aumentar a aderência entre as camadas. No entanto, para produzir os furos, foi necessário ajustar os parâmetros de velocidade de corte e potência do laser, dada a espessura do material. E, após várias combinações, verificou-se que, para produzir furos bem definidos, como os da figura 4.5, a melhor configuração do sistema para cortar filmes de Teflon FEP de $50\ \mu\text{m}$ seria a de 25 % da velocidade máxima e 30 % da potência máxima do laser.

Figura 4.5: Furos produzidos pela VersaLaser em filmes de Teflon FEP de $50\ \mu\text{m}$ de espessura, na configuração de 25 e 30 % da velocidade máxima e da intensidade do laser.

Após a laminação entre os três filmes de FEP, obteve-se uma perfeita adesão entre as camadas. No entanto, a integridade dos furos foi comprometida, pois ocorreu um estiramento da camada intermediária, devido ao processo.

Para preservar o controle inicial da estrutura, a camada de Teflon FEP perfurada foi laminada com filmes externos com menor ponto de fusão, como, por exemplo, o policarbonato (PC) Makrofol DE 6-2 de $50\ \mu\text{m}$ fornecido pela *Bayer Material Science*, que também é considerado um bom eletreto, segundo Sessler [3].

Depois de alguns testes, encontrou-se a temperatura de laminação do PC ($170\ ^\circ\text{C}$), mas mesmo a composição PC-FEP-PC não solucionou o problema de aderência entre as camadas, apesar de manter o controle da estrutura. Outro problema observado posteriormente foi com relação ao sistema a laser, pois, ao analisar detalhadamente os filmes de FEP perfurados, observou-se que alguns furos não apresentaram o padrão circular esperado, como mostra a figura 4.6, reduzindo o controle do método.

Figura 4.6: Furos com imperfeições, realizados pelo processo a laser no Teflon FEP

Embora essas estruturas apresentassem diversos problemas, elas foram utilizadas para comprovar a hipótese de que os piezoeletretos com cavidades homogêneas produziriam um carregamento elétrico padronizado.

4.1.3 Carregamento padronizado em estruturas com cavidades regulares

O carregamento elétrico dos piezoeletretos caracteriza-se pela ocorrência de descargas elétricas no interior das cavidades dos polímeros celulares. Essas descargas foram observadas por diversos autores [60, 61, 62] que apresentaram imagens com distribuição aleatória de pontos luminosos com diferentes intensidades, como se observa na figura 4.7 [61, 62] respectivamente, resultado da variedade no tamanho das cavidades.

Figura 4.7: Descargas elétricas dentro das cavidades dos polímeros celulares, representadas por pontos brancos nas figuras a) e b)

Embora as imagens possam ser feitas de forma simples com uma câmera fotográfica [60], a visualização das descargas elétricas nos piezoeletretos normalmente é realizada com uma câmera de alta velocidade controlada por computador [61, 62].

Os piezoeletretos laminados apresentam a mesma estrutura celular dos polímeros porosos, mas com a vantagem de possuírem cavidades bem definidas e padronizadas. Para analisar as descargas elétricas nessas estruturas, foi utilizado um sistema composto por uma câmera CCD iXon da *Andor* de alta velocidade conectada a um computador encarregado de controlar a câmera e gravar as imagens e uma fonte de alta tensão controlada por um gerador de sinais. A fonte foi conectada a um suporte de amostra preso no interior de uma câmara escura. A câmera iXon foi ligada numa abertura da câmara escura, permitindo registrar uma pequena variação na intensidade de luz. A representação esquemática desse sistema pode ser observado na figura 4.8.

Figura 4.8: Representação gráfica do sistema montado para observar as descargas elétricas dentro das cavidades da amostra

Os primeiros piezoeletretos para análise das descargas elétricas foram laminados com filmes de PC de 50 μm de espessura e PTFE com 70 % de porosidade e 70 μm de espessura, perfurados a laser e laminados a 170 °C. O uso de um polímero poroso foi intencional para garantir a visualização das descargas. Para facilitar a observação das descargas, eletrodos semitransparentes compostos por uma camada de 30 nm de ouro foram depositados em ambos os lados das amostras. Ao aplicar uma tensão DC de 8 kV, observaram-se descargas elétricas intensas ao redor dos furos e por todo o material poroso, como mostra a figura 4.9.

Confirmadas as descargas nos filmes porosos, outro tipo de amostra foi preparado com filmes de Teflon FEP de 50 μm perfurados e laminados com filmes de PC de mesma espessura. Eletrodos semitransparentes também foram depositados. O resultado, após aplicar tensões de 6, 8 e 10 kV, foram descargas principalmente nas bordas dos furos, formando um anel de luz cuja intensidade estava diretamente relacionada à tensão, como se observa na figura 4.10.

Figura 4.9: Descargas elétricas nas bordas dos furos e no interior do material poroso

Figura 4.10: Descargas elétricas nas bordas dos furos para diferentes tensões elétricas aplicadas

Para compreender porque as descargas elétricas estavam ocorrendo de forma mais intensa nas bordas dos furos, foi realizada uma nova análise no processo de corte dos furos a laser, com a qual pôde-se observar a presença de resíduos, em forma de pequenas pontas, nas bordas, como mostra a figura 4.11. Logo, o brilho intenso nas bordas foi atribuído a eventuais descargas corona.

Figura 4.11: Resíduo de material queimado pelo laser nas bordas dos furos formando pequenas pontas

Para eliminar as descargas corona, os filmes perfurados a laser foram substituídos por telas poliméricas disponíveis comercialmente. Em uma primeira composição, foram utilizadas telas de

Teflon PTFE de $100\ \mu\text{m}$ de espessura laminadas com filmes de Teflon FEP de $50\ \mu\text{m}$. A figura 4.12 mostra a trama da tela utilizada.

Figura 4.12: Padrão da tela de PTFE utilizada nos ferroeletritos com três camadas

No entanto, ao submeter a estrutura com tela a uma tensão de 6 kV, observou-se que as descargas elétricas ocorreram somente nos pontos de ligação da trama, como se observa na figura 4.13. Esse resultado foi atribuído ao processo de fabricação dessas telas, que deve alterar as características elétricas do material nesses pontos, facilitando a ocorrência das descargas elétricas.

Figura 4.13: Amostra com a tela de PTFE e as descargas elétricas ocorrendo nos pontos de contato da malha

Dada a dificuldade de encontrar telas de PTFE com outras tramas, estas foram substituídas por telas de nylon de $130\ \mu\text{m}$ da *Eckert*, modelo PA-200/54 Nybolt Breite 1020 no padrão apresentado na figura 4.14. Devido à temperatura de fusão do nylon ser inferior à do Teflon FEP, os filmes externos também tiveram que ser substituídos e a nova tela foi laminada com filmes de PC de $50\ \mu\text{m}$ a $170\ ^\circ\text{C}$. Como consequência da substituição do FEP pelo PC, cuja constante dielétrica é menor, foram aplicadas tensões de 4 kV na estrutura PC-Nylon-PC. O resultado dessa composição foram descargas elétricas uniformes por toda a tela de nylon, como mostra a figura 4.15.

Figura 4.14: Trama da tela de Nylon utilizada na produção das amostras com filmes de policarbonato

Figura 4.15: Amostra de policarbonato com tela de nylon com as respectivas descargas elétricas ocorrendo de forma organizada por toda a estrutura devido à tensão aplicada de 4 kV

Depois de confirmada a hipótese do carregamento homogêneo, diversas amostras de PC com telas de Nylon foram preparadas para que o coeficiente piezoelétrico fosse determinado. O resultado foram coeficientes superiores a 30 pC/N. Contudo, percebeu-se que, após algumas semanas, a adesão entre as camadas se desfazia, resultando em piezoeletretos mecanicamente instáveis.

Essa limitação na adesão, estimulou novas combinações entre diferentes materiais para a produção de piezoeletretos com três camadas. A tabela 4.3 mostra as diferentes combinações testadas e as respectivas temperaturas em que elas foram laminadas neste trabalho.

Tabela 4.3: Diferentes combinações analisadas com filmes e telas à base de polímeros

Filme externo	Espessura (μm)	Tela	Espessura (μm)	Temperatura ($^{\circ}C$)
Polietileno	50	Nylon	130	170
Policarbonato	50	PET	140	170
Policarbonato	50	PP	480	170
FEP	50	Nylon	130	280
FEP	50	Kapton (filme)	50	280
FEP	50	PEEK	135	280
FEP	50	PEEK	60	280
FEP	127	PEEK	60	280
FEP	127	PEEK	135	280
FEP	30	PEEK	135	280
PFA	25	PEEK	135	280

Os principais problemas encontrados foram devido à deformação da tela ou dos filmes devido às diferentes temperaturas de fusão. A figura 4.16 mostra um exemplo claro dessa dificuldade, no qual uma tela de nylon é apresentada antes e após ter sido laminada entre dois filmes de Teflon FEP a 280 $^{\circ}C$.

Figura 4.16: Tela de nylon antes e depois de laminada com Teflon FEP (deformada pelo excesso de calor)

Outro problema dessa técnica é o fechamento das cavidades, com polímero derretido proveniente das camadas externas. Isso normalmente ocorre quando uma tela com temperatura de fusão mais elevada é laminada com filmes de baixa temperaturas de fusão. Um exemplo em que isso foi observado foi na fusão de filmes de Teflon FEP com tela de poli-éter-éter-cetona (PEEK), como mostra a figura 4.17.

Figura 4.17: Tela de PEEK completamente coberta por Teflon FEP derretido

Embora a maior parte das combinações entre filmes e telas tenham resultado em piezoeletretos sem estabilidade mecânica, a laminação de filmes de polietileno (PE) com $75 \mu m$ de espessura e tela de PP de $320 \mu m$ de espessura, a $170^\circ C$, resultaram em uma estrutura com aderência satisfatória entre as camadas e com cavidades bem definidas, como mostra a figura 4.18.

Figura 4.18: Corte transversal da estrutura com tela de PP colada com filmes de PE

Para essas estruturas também foi verificado se as descargas elétricas ocorriam de forma uniforme. E como mostra a figura 4.19 b), as descargas também ocorreram no mesmo padrão da tela intermediária. Esses resultados, somados aos obtidos com filme perfurados pelo processo de abrasão a laser, foram apresentados no simpósio internacional sobre eletretos (IEEE-ISE 2008 [59]).

Figura 4.19: Padrão da tela de PP (a) e as descargas elétricas uniformes por toda a estrutura devido à tensão aplicada de 4 kV (b)

Apesar das novas estruturas de PE e PP terem apresentado uma excelente adesão e um carregamento uniforme, os coeficientes piezoelétricos obtidos com essas estruturas foram inferiores a 3 pC/N, o que desestimulou a busca por outros materiais.

Atualmente, esse trabalho com estruturas organizadas formadas por três camadas tem sido continuado por Lars Holländer na Alemanha, no qual fitas adesivas de dupla face têm sido inicialmente perfuradas pelo método a laser e, em seguida, coladas com filmes de PC, como descrito em [115].

4.2 Piezoeletreto com duas camadas - Fusão a laser

Apesar das estruturas com três camadas não ter resultado em piezoeletretos eficientes, percebeu-se que o sistema a laser poderia ser utilizado para unir os filmes poliméricos ao invés de cortá-los. Para isso, dois filmes de Teflon FEP foram colocados sobrepostos na VersaLaser e com o laser ajustado numa potência menor, os filmes foram soldados nos pontos definidos em um círculo, previamente desenhado, como mostra a figura 4.20. Essa técnica foi implementada com dois filmes de Teflon FEP com $50\ \mu\text{m}$ de espessura e com o laser ajustado com 16 % da intensidade total e 25 % da velocidade máxima.

Figura 4.20: Desenho utilizado para colar os filmes de Teflon FEP com laser

Após a fusão dos filmes, o círculo foi cortado ao meio para verificar a existência da camada de ar. E, como se observa na imagem seccionada apresentada na figura 4.21, a técnica permite montar uma estrutura ABA com uma camada de ar intermediária.

Figura 4.21: Camada de ar entre os dois filmes de Teflon FEP, após fusão a laser

Constatada a viabilidade da técnica de soldagem a laser, diversas amostras foram preparadas contendo vários círculos de 1 mm de diâmetro, como mostra a figura 4.22. As amostras foram

metalizadas com uma fina camada de ouro e carregadas por corona com tensões entre -15 e -25 kV, por dois minutos. Para montagem do carregamento corona, a agulha foi posicionada a uma distância de 3 cm da amostra, sem o uso de uma grade intermediária, como no sistema triodo-corona.

Figura 4.22: Amostra preparada por abrasão a laser com dois filmes de Teflon FEP de $50\ \mu\text{m}$, unidos por diversos círculos

Contudo, o efeito piezoelétrico apresentado pelas amostras foi de aproximadamente $2\ \text{pC/N}$, incoerentes com o objetivo deste trabalho em obter uma estruturas com resposta piezoelétrica equivalente a das espumas. Esse resultado insatisfatório desestimulou a continuação das pesquisas com essa técnica.

4.3 Piezoeletretos com canaletas

As técnicas apresentadas anteriormente não resultaram na produção de um piezoeletreto capaz de competir com as espumas piezoelétricas. No entanto, o desenvolvimento desses métodos forneceu experiência para que uma nova técnica fosse proposta. Para compreender como os processos anteriores influenciaram essa nova técnica, é necessário rever algumas das dificuldades encontradas.

Ao analisar o processo de produção dos piezoeletretos com três camadas, percebe-se que a falta de aderência entre as camadas sempre foi uma dificuldade apresentada na laminação de materiais distintos. Outro problema apresentado foi com relação à fusão entre dois filmes externos com temperatura de fusão menor do que a da tela, fazendo com que o as camadas externas fossem coladas por entre os furos, mas isso sem alterar a estrutura da tela.

Outra observação importante foi feita com relação ao teste de aderência entre as camadas,

pois, para verificar se a camada intermediária havia aderido aos filmes externos, um corte transversal à estrutura era produzido e o filme (tela) era puxado. Caso não houvesse aderência, o filme era retirado com facilidade, formando uma estrutura moldada pela fusão dos filmes externos com uma cavidade de mesma espessura que a tela utilizada.

Com base nessas observações, percebeu-se que uma estrutura com cavidades organizadas poderia ser obtida laminando dois filmes externos com uma camada intermediária composta por um material com temperatura de fusão superior ao utilizado na camada externa e que apresentasse furos, para que os filmes externos pudessem se unir. No entanto, os furos não poderiam ser redondos ou quadrados como os anteriores, pois deveria permitir sua remoção com facilidade. Uma solução seria construir um molde que tivesse retângulos paralelos perfeitamente alinhados, separados por uma determinada distância, simulando os furos.

Para construir o molde com essas especificação, foi desenhado um retângulo de 4x3 cm contendo cinco retângulos paralelos vazados, que serviram de espaços para que os filmes externos pudessem se fundir durante o processo de laminação. A figura 4.23 mostra como exemplo um dos moldes produzidos. Este foi obtido cortando os retângulos a partir de um filme de PTFE de 100 μm com a VersaLaser. O PTFE foi escolhido como material base para a produção dos moldes devido a sua elevada temperatura de degradação e também pelas características antiaderentes, que facilitam sua remoção após a laminação dos filmes. Contudo, observa-se que as extremidades do molde são fechadas, o que impossibilita sua remoção. Para que isso seja possível, uma das extremidades deve ser cortada, permitindo que a camada de PTFE seja retirada, deixando apenas uma estrutura com quatro canaletas abertas.

Figura 4.23: Exemplo de molde de PTFE utilizado na produção do piezoeletretos

A representação de todo esse processo pode ser vista na figura 4.24, na qual se observa que o uso do molde possibilitou controlar todos os parâmetros geométricos das cavidades internas (canaletas). Isso porque os parâmetros como espessura, largura e distância entre as canaletas podem ser determinados pela espessura do molde, pela largura dos retângulos cortados e pela distância entre esses retângulos, respectivamente.

Figura 4.24: Novo método de desenvolvimento de piezoeletretos com estruturas organizadas, com base em um sistema de produção em série

A figura 4.25 mostra um exemplo de amostras produzidas pelo método de canaletas com eletrodos de alumínio já depositados. E as principais características dessa estrutura serão apresentadas no quinto capítulo deste trabalho.

Figura 4.25: Amostra produzida com o molde apresentado na figura 4.23 e metalizada com alumínio

Para determinar o coeficiente piezoelétrico dessas estruturas, foram preparadas cinco amostras com filmes de Teflon FEP de $50\ \mu\text{m}$ de espessura laminados a $280\ ^\circ\text{C}$ com um molde de PTFE também com espessura de $50\ \mu\text{m}$. Com a remoção do molde, formou-se uma estrutura com quatro canaletas de $1,4\ \text{mm}$ de largura por $50\ \mu\text{m}$ de altura. Essas amostras foram metalizadas com uma camada de alumínio, de aproximadamente, $50\ \text{nm}$ e carregadas por contato direto com tensão $-3\ \text{kV}$ por 10 segundos. Em seguida, o coeficiente piezoelétrico foi determinado pelo SDD, aplicando-se uma força estática de $3\ \text{N}$, o que resultou em índices superiores a $90\ \text{pC/N}$.

4.3.1 Estrutura de canaletas com múltiplas camadas

A versatilidade do processo de laminação também possibilitou criar estruturas com múltiplas camadas de maneira organizada e com absoluto controle sobre as cavidades. Para isso, foi necessário apenas adicionar mais um molde e um filme à sequência de filme-molde-filme antes da laminação, como mostra a figura 4.26. Para laminar as cinco camadas em um único processo, a temperatura foi elevada em $10\ ^\circ\text{C}$ da temperatura mínima de $280\ ^\circ\text{C}$. Após a laminação, os moldes foram removidos individualmente e descartados, formando uma estrutura polimérica com duas camadas de ar, como mostra a figura 4.27.

Figura 4.26: Ordem dos filmes e moldes para produção de piezoeletretos com múltiplas camadas de ar

Figura 4.27: Amostra com múltiplas camadas produzida com a adição de um molde e um filme

O uso de um segundo molde permite desenvolver estruturas com canaletas alinhadas em diferentes configurações, como, por exemplo: sobrepostas, deslocadas ou cruzadas, como demonstra a figura 4.28. Para o alinhamento sobreposto, os moldes devem ser perfeitamente alinhados, permitindo que as canaletas fiquem umas sobre as outras. No arranjo com canaletas deslocadas, os moldes devem ser posicionados de forma que as canaletas superiores fiquem sobre o espaço existente entre as canaletas inferiores e, para a estrutura com canaletas cruzadas, os moldes devem ser arranjados perpendicularmente.

Figura 4.28: Diferentes alinhamentos para as canaletas em múltiplas camadas: (a) Sobreposto (b) Deslocado e (c) Cruzado

Outra vantagem dessa técnica é a possibilidade de produzir piezoeletretos com diferentes polímeros, pois apenas com a substituição dos filmes externos de Teflon FEP por outro termo plástico⁶ é possível produzir diferentes estruturas. No entanto, deve-se observar que os termoplásticos utilizados devem possuir temperatura de fusão inferior à do molde.

Contudo, o processo desenvolvido apresentou algumas limitações com relação ao número máximo de cinco camadas (três filmes e dois moldes) devido a restrições do equipamento utilizado na laminação. Também apresentou um limite mínimo de $300 \mu m$ para a largura dos retângulos e uma distância mínima de $500 \mu m$ entre canaletas, devido à máxima resolução da VersaLaser.

Ainda sim, o maior problema apresentado pelo método foi com relação à precisão e fidelidade do corte dos moldes, pois, embora estes tivessem sido projetados com canaletas iguais (1,4 e 2,8 mm) por exemplo, ao final do processo de corte, as canaletas apresentaram algumas variações nas dimensões de largura, como mostra a figura 4.29.

Figura 4.29: Moldes com canaletas de larguras de 1,4 e 2,8 mm, mas com pequenas variações entre as canaletas de mesmo molde

⁶Termo plásticos, são todos aqueles polímeros que podem ser aquecidos até o ponto de derretimento e que não perdem as propriedades físicas após ser novamente resfriado.

No entanto, como se observa, as desvantagens apresentadas pelo método foram todas causadas por limitações nos equipamentos utilizados na produção e não propriamente do processo desenvolvido. Uma observação que poderia ser considerada desvantajosa seria com relação ao fato de as canaletas serem abertas, o que permitiria a entrada de umidade e, conseqüentemente, descarregaria as amostras. Porém, caso haja necessidade as canaletas podem ser posteriormente fechadas com uma prensa devidamente aquecida.

4.3.2 Detalhes do processo de laminação

Algumas características do processo devem ser apresentadas para que a reprodução da técnica possa ser obtida.

A laminação das camadas foi realizada com a mesma laminadora da marca Lassane, modelo L-280, modificada para atingir temperaturas superiores a 300 °C com as seguintes propriedades:

- velocidade constante: 1 cm/s.
- tempo de exposição às placas aquecidas: 5 s.
- tempo total do processo de laminação: 10 s.

Para laminar a estrutura, é necessário colocar os filmes e o molde previamente montados entre folhas de papel sulfite. No entanto, para evitar a contaminação das amostras, filmes de Kapton de 50 μm devem ser utilizados entre as folhas e os filmes externos.

4.3.3 Outras contribuições

Também fazem parte deste trabalho outras propostas para a produção de piezoeletretos com canaletas, como, por exemplo, o uso de uma micro-extrusora, que, embora possua um preço elevado (acima de 93.500,00€, orçamento fornecido pela Polimate Ltda. no dia 16 de setembro de 2009), pode ser utilizada em escala industrial. Outro método para se produzir as canaletas seria por meio de uma *laminadora com molde fixo*, apresentado no modelo da figura 4.30. Esse equipamento idealizado neste trabalho foi submetido a um pedido de patente em conjunto com a *Bayer Material Science* [116].

Figura 4.30: Modelo de equipamento proposto para produção dos piezoeletretos com canaletas em escala industrial

Capítulo 5

Resultados e Discussões

Os piezoeletretos com canaletas abertas fomentaram também diversas perguntas com relação à eficiência, influência dos parâmetros geométricos das canaletas, melhores configurações, entre outros. Procurando responder a essas perguntas, foi traçada uma metodologia composta das seguintes fases:

- Influência da tensão elétrica no carregamento dos novos piezoeletretos
- Influência do espaço de ar das canaletas no efeito piezoelétrico
- Visualização das descargas elétricas no interior das canaletas
- Limites da largura das canaletas
- Influência da pressão estática na medida do coeficiente piezoelétrico
- Influência do tempo no coeficiente piezoelétrico dos novos piezoeletretos
- Influência da temperatura no coeficiente piezoelétrico
- Carregamento elétrico em diferentes condições de temperatura
- Piezoeletretos com diversos materiais
- Influência do aumento do número de camadas no coeficiente piezoelétrico
- Influência da largura e da altura das canaletas na frequência de ressonância
- Semelhança das estruturas piezoelétricas

Devido a diversidade de possibilidades a serem exploradas nos piezoeletretos com canaletas, como por exemplo: os diferentes materiais, a quantidade de canaletas, variação dos parâmetros geométricos, etc., foi necessário padronizar a produção das amostras. Para isso, foram definidos os seguintes parâmetros: o método de carregamento elétrico utilizado foi o direto, com tensão negativa; o material adotado no preparo das amostras foi o Teflon FEP, com $50\ \mu\text{m}$ previamente limpo com acetona; os moldes de PTFE foram produzidos para que as amostras fossem compostas por quatro canaletas de 1,4 mm de largura separadas uma das outras por 1,5 mm e metalizadas com eletrodo circular de alumínio de 16 mm de diâmetro; para medir o coeficiente piezoelétrico das amostras, foi utilizado o mesmo SDD descrito anteriormente, ajustado para exercer 3 N de força estática e 1 N de força dinâmica a uma frequência de 2 Hz.

Somente em casos mais específicos houve alteração desses parâmetros, mas quando o caso, as devidas alterações foram informadas. Também se optou por representar o desvio padrão calculado pela fórmula STDEV do *Microsoft Excel* ao lado dos valores médios, para evitar a poluição visual nos gráficos comparativos.

5.1 Influência da tensão elétrica no carregamento dos novos piezoeletretos

A relação entre o carregamento elétrico e o efeito piezoelétrico nos piezoeletretos é de extrema importância para garantir um carregamento eficiente e não danificar as amostras por ruptura elétrica. Para determinar qual a melhor tensão para o carregamento das amostras, adotou-se a expressão de Paschen. Essa expressão, definida na equação 2.1, relaciona diretamente a tensão de ruptura aplicada aos eletrodos com a distância entre eles. Nos piezoeletretos, essa distância é aproximada como sendo a espessura da camada de ar nas canaletas. Para os teste laboratoriais, foram preparadas amostras com três espessuras distintas (50, 100 e $200\ \mu\text{m}$).

Para padronizar as medidas de todas as amostras e criar um elemento de referência, antes do carregamento elétrico, o coeficiente piezoelétrico de todas as amostras foi medido e adotado como valor base para tensão zero de carregamento. Após as tensões elétricas terem sido aplicadas por 10 segundos sobre a amostra, o coeficiente piezoelétrico foi imediatamente determinado.

Os primeiros resultados foram obtidos com dez amostras com canaletas com camadas de ar de $50\ \mu\text{m}$ de espessura e estão representados na tabela 5.1 e nas figuras 5.1 e 5.2.

Tabela 5.1: Valores obtidos em cada tensão para dez amostras diferentes com cavidade de $50\ \mu\text{m}$ de espessura

Tensão (-kV)	Valores de cada amostra em pC/N										Média pC/N
0	4	1	9	3	2	9	0	0	3	0	3 ± 3
0,5	4	1	6	3	5	7	1	0	8	0	4 ± 3
0,8	5	3	14	2	3	5	1	0	2	0	4 ± 4
1,2	5	1	10	2	4	15	0	0	2	1	4 ± 5
1,5	9	5	15	5	9	13	1	3	8	7	7 ± 4
1,7	16	22	39	16	12	39	14	5	36	17	22 ± 12
1,9	36	21	46	33	32	52	31	20	43	39	35 ± 10
2	42	27	74	32	26	43	41	34	35	43	40 ± 14
2,1	29	45	46	44	47	75	39	49	47	46	47 ± 11
2,2	52	38	66	45	48	106	61	39	49	57	56 ± 20
2,3	76	40	68	57	74	72	44	66	57	48	60 ± 13
2,4	58	41	77	69	65	108	57	69	57	72	67 ± 18
2,5	67	50	97	88	63	187	79	67	67	92	86 ± 39
2,6	73	49	96	80	69	140	67	77	72	79	80 ± 24
2,7	92	99	91	69	87	98	101	82	70	75	86 ± 12
3	73	66	107	84	94	133	110	65	117	86	94 ± 23
3,5	117	58	96	77	108	149	89	91	78	82	94 ± 25
4	116	64	87	83	80	219	88	81	90	63	97 ± 45

Observa-se nos resultados da tabela 5.1 que o desvio padrão calculado em alguns casos é superior a 40 % do valor médio. Acredita-se que essa elevada variação nos resultados seja decorrente de descargas reversas ou *back-discharges* que possam estar ocorrendo durante o processo de carregamento. Pois uma descarga elétrica no sentido contrario, tende a anular cargas elétricas presentes na outra superfície, contribuindo para um carregamento não uniforme.

Figura 5.1: Coeficiente piezoelétrico em função de diversas tensões aplicadas para amostras com cavidade de $50\ \mu\text{m}$

Figura 5.2: Relação entre os coeficientes piezoelétricos médio e as diferentes tensões aplicadas nas amostras com cavidade de $50\ \mu\text{m}$

Nas figuras 5.1 e 5.2, nota-se que os valores obtidos sem que a amostra tivesse sido carregada são diferentes de zero. Isso ocorre devido à existência de cargas elétricas aprisionados em armadilhas profundas no Teflon FEP, durante o processo de laminação ou da própria produção dos filmes.

Uma análise na figura 5.1, revela que todas as amostras apresentaram um comportamento semelhante, ou seja, separado em três regiões. A discrepância entre os resultados, acentuada na amostra A6, é consequência da estrutura irregular e heterogêneas encontrada nos polímeros de forma geral.

Numa análise com base na média desses resultados, apresentada na figura 5.2, é possível definir melhor essas três regiões. A primeira, localizada próxima da origem, mostra que existe uma tensão crítica $V_{cr} \approx -1,5$ kV para o início da atividade piezoelétrica, antes da qual nenhum aumento do coeficiente piezoelétrico é observado. Isso indica que as tensões aplicadas inferiores a V_{cr} são insuficientes para que o processo de ionização e descarga elétrica seja iniciado, separando as cargas elétricas nas superfícies internas das canaletas.

A segunda região delimita-se entre a tensão V_{cr} e ≈ -3 kV, caracterizando-se por um crescimento linear do coeficiente com a tensão.

A última região, denominada saturação, define o coeficiente piezoelétrico máximo que pode ser obtido. Essa saturação é provavelmente decorrente da quantidade limitada de armadilhas superficiais e/ou pela máxima ionização do gás e também pela compensação das descargas reversas, que cancela cargas em excesso tão logo a tensão aplicada decai para zero.

Dessa análise e considerando-se a rigidez dielétrica do Teflon FEP (250 kV/mm), concluiu-se que as melhores tensões para o carregamento encontram-se próximas a -3 kV, ou seja, quando se inicia a saturação. Esse mesmo procedimento para identificar a tensão de carregamento foi realizado em amostras com canaletas com camadas de ar de 100 e 200 μm de espessura como mostram as figuras 5.3, 5.4, 5.5 e 5.6 e os resultados apresentados nas tabelas 5.2 e 5.3, respectivamente.

Observa-se que as amostras com canaletas de 100 e 200 μm apresentaram o mesmo comportamento encontrado nas amostras com canaletas de 50 μm . Comparando os valores médios dos três tipos de amostras (figura 5.7), essa semelhança de comportamento fica evidente. Nota-se também que para todas as espessuras de canaletas a região de saturação manteve-se entre -3 kV e -4 kV. Embora tensões mais elevadas possam ser aplicadas, elas podem levar a ruptura dielétrica do material, danificando permanentemente as amostras.

Figura 5.3: Coeficiente piezoelétrico em função de diversas tensões aplicadas para amostras com cavidade de $100\ \mu\text{m}$

Figura 5.4: Relação entre os coeficientes piezoelétricos médio e as diferentes tensões aplicadas nas amostras com cavidade de $100\ \mu\text{m}$

Figura 5.5: Evolução do coeficiente piezoelétrico para diversas tensões aplicadas em dez amostras diferentes com cavidade de $200\ \mu\text{m}$ de espessura

Figura 5.6: Relação entre as médias dos coeficientes piezoelétricos e as diferentes tensões aplicadas nas amostras com cavidade de $200\ \mu\text{m}$ de espessura

Tabela 5.2: Valores obtidos em cada tensão para dez amostras diferentes com cavidade de 100 μm de espessura

Tensão (-kV)	Valores de cada amostra em pC/N										Média pC/N
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	
0	5	0	0	10	4	3	10	1	5	8	5 $\pm$ 4
0,5	3	1	1	7	4	3	9	2	6	9	5 $\pm$ 3
0,8	4	0	0	9	4	3	10	1	6	10	5 $\pm$ 4
1,2	5	2	0	8	9	3	9	1	7	9	5 $\pm$ 4
1,5	9	22	14	8	24	23	19	28	21	26	19 $\pm$ 7
1,7	15	78	67	91	43	79	60	34	63	61	59 $\pm$ 23
1,9	30	93	103	148	91	101	104	54	77	79	88 $\pm$ 32
2	44	104	129	120	101	106	118	49	75	81	93 $\pm$ 30
2,1	41	109	142	145	98	119	129	57	98	77	101 $\pm$ 35
2,2	51	87	132	151	112		153	63	93	90	93 $\pm$ 47
2,3	50	87	129	177	112	129	153	92	124	88	114 $\pm$ 37
2,4	64	113	129	172	158	154	171	75	124	134	129 $\pm$ 37
2,5	103		137	169	127	151	178	90	112	96	129 $\pm$ 32
2,6	62	140	166	194	160	160	205	85	156	110	144 $\pm$ 46
2,7	75	147	124	234	138	146	200	95	129	118	141 $\pm$ 47
3	104	79	164	250	174	158	208	94	146	115	149 $\pm$ 54
3,5	69	136	134	246	190	185	180	138	169	117	157 $\pm$ 49
4	82	139	199	298	164	137	206	154	148	95	162 $\pm$ 61

Tabela 5.3: Valores obtidos em cada tensão para dez amostras diferentes com cavidade de 200 μm de espessura

Tensão (-kV)	Valores de cada amostra em pC/N										Média pC/N
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	
0	1	1	10	6	1	9	14	3	5	10	6 $\pm$ 4
0,5	0	1	8	7	3	13	9	3	3	10	6 $\pm$ 4
0,8	1	1	11	6	2	5	13	2	4	10	6 $\pm$ 5
1,2	0	0	9	6	2	14	12	2	4	10	6 $\pm$ 5
1,5	2	2	25	7	6	8	15	3	3	9	8 $\pm$ 7
1,7	15	23	37	16	31	14	28	8	13	27	21 $\pm$ 9
1,9	54	40	90	43	63	27	43	23	23	75	48 $\pm$ 22
2	66	43	76	54	57	36	52	23	28	65	50 $\pm$ 17
2,1	64	54	90	59	80	40	58	25	37	66	57 $\pm$ 20
2,2	82	49	105	68	63	47	66	28	35	88	63 $\pm$ 24
2,3	87	70	126	69	62	49	67	28	36	62	66 $\pm$ 27
2,4	87	60	140	72	53	53	93	24	36	106	72 $\pm$ 35
2,5	111	66	108	67	74	48	108	43	35	112	77 $\pm$ 30
2,6	97	62	120	92	104	56	94	33	41	131	83 $\pm$ 33
2,7	99	73	105	86	77	55	90	35	29	84	73 $\pm$ 26
3	99	49	130	73	49	55	78	35	32	85	68 $\pm$ 31
3,5	82	48	143	78	89	56	76	24	34	89	72 $\pm$ 34
4	91	51	113	74	84	45	74	39	36	70	68 $\pm$ 25

Figura 5.7: Comparação entre as médias dos coeficientes piezoelétricos e as diferentes tensões aplicadas nas amostras com cavidades de 50, 100 e 200 μm de espessura

Devido aos resultados obtido com o carregamento, optou-se por utilizar a tensão de -3 kV como padrão no carregamento dos piezoeletretos. Os resultados também indicaram a possibilidade de se obter os coeficientes piezoelétricos mais elevados a partir de amostras com canaletas de 100 μm (figura 5.7). Para verificar se outras espessuras também não contribuíam da mesma forma, buscou-se explorar, na seção seguinte, a influência da espessura das canaletas no coeficiente piezoelétrico, mais a fundo.

5.2 Influência da espessura das canaletas no efeito piezoelétrico

A correlação entre a espessura das canaletas e o coeficiente piezoelétrico foi efetuada em amostras com canaletas de: 25, 50, 70, 100, 200 e 300 μm de espessura. A escolha das espessuras ficou condicionada à espessura dos filmes de PTFE disponíveis e usados no processo de laminação. Depois de produzidas dez amostras para cada espessura, elas foram carregadas com -3 kV por 10 segundos. O valor dos coeficientes piezoelétricos obtidos para cada tipo de amostra encontra-se na tabela 5.4.

Esses resultados foram representados graficamente na figura 5.8, na qual se observa que o melhor coeficiente piezoelétrico foi obtido com as canaletas com camadas de ar de 100 μm , apesar do desvio padrão de aproximadamente 35 %. O ajuste Gaussiano, auxilia identificar a espessura ideal para a camada de ar, que seria de 125 μm . No entanto, amostras com canaletas dessa espessura não foram produzidas em decorrência da inexistência de material com essa espessura no laboratório.

Tabela 5.4: Valores obtidos em cada tensão para dez amostras diferentes com cavidade de 200 μm de espessura

Espessura (μm)	Valores de cada amostra em pC/N										Média pC/N
	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	
25	21	29	19	29	32	29	19	23	34	39	27 ± 7
50	72	82	68	83	81	92	83	90	82	61	79 ± 10
70	53	68	42	42	80	51	74	42	49	56	56 ± 14
100	136	75	76	97	94	167	167	74	70	121	108 ± 38
200	67	65	84	48	39	60	37	57	44	59	56 ± 15
300	36	26	70	50	53	28	65	31	46	26	43 ± 16

Figura 5.8: Comparação entre os coeficientes piezoelétricos para amostras com cavidades de 25, 50, 70, 100, 200 e 300 μm de espessura

Nessa figura, também se observa que as amostras com canaletas de 70 μm de espessura apresentaram valor médio para o coeficiente abaixo do esperado, no ajuste Gaussiano. Contudo, nenhuma explicação satisfatória foi encontrada para esse comportamento.

Uma crítica quanto ao procedimento adotado seria com relação ao uso da mesma tensão para o carregamento e não o mesmo campo elétrico, que poderia estar produzindo um comportamento diferente em cada tipo de amostra. No entanto, quando se analisa as condições de ruptura em gás pela lei de Paschen e o modelo de descargas de Townsend, pode-se determinar o campo elétrico de ruptura (E_c) necessário para que ocorra a descarga dentro das canaletas pela relação da pressão do gás (p) e do espaçamento entre eletrodos (d), pela equação:

$$E_c = \frac{Ap}{B + \ln(pd)} \quad (5.1)$$

na qual a constante B é definida como:

$$B = \ln \left(\frac{C}{\ln(1 + 1/\gamma)} \right) \quad (5.2)$$

e A e C são valores obtidos experimentalmente, que para o ar são iguais à $273,8 \text{ Vm}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ e $11 \text{ m}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ respectivamente e $\gamma = 0,01$ [117].

Conhecendo o valor do campo elétrico necessário ocorrência de descargas dentro das canaletas, pode-se compara-lo com o campo existente (E_g) durante o carregamento dos piezoeletretos, ou seja, quando uma tensão de 3 kV é aplicada. Esse campo pode ser calculado por meio da equação 5.3:

$$V = E_g \left(\frac{d_p}{\epsilon_p} + d_g \right) \quad (5.3)$$

em que $d_p = 100 \text{ }\mu\text{m}$ é igual a soma das espessuras dos filmes da canaleta, d_g é a espessura da camada de ar da canaleta e $\epsilon_p = 2,1$ é a permissividade relativa do FEP.

Da equação 5.1, obtém-se que o campo elétrico mínimo para que ocorram as descargas num espaçamento de $100 \text{ }\mu\text{m}$ é de aproximadamente $8,7 \text{ MV/m}$. Realizando esse cálculo para todos os espaçamentos utilizados, chega-se aos valores apresentado na tabela 5.5. Comparando esses valores com os obtidos na equação 5.3 para 3 kV, pôde-se ainda determinar as tensões mínimas V necessária para que ocorram as descargas para cada espessura. Esses resultados também são apresentados na tabela 5.5.

Tabela 5.5: Intensidade do campo elétrico necessária para iniciar as descargas elétricas dado um espaçamento de ar

Espessura da camada de ar (μm)	Campo elétrico E_c (MV/m)	Tensão mínima para descargas (V)	Campo elétrico com -3 kV (MV/m)
25	15,4	1121	41,3
50	11,1	1088	30,7
70	9,8	1154	25,5
100	8,7	1287	20,3
200	7,2	1772	12,1
300	6,5	2252	8,6

Com base nesses cálculos, nota-se que, para as canaletas com espessuras inferiores a $100 \text{ }\mu\text{m}$, o campo elétrico E_g excede o campo elétrico mínimo necessário para iniciar as descargas, o que indica que a tensão utilizada foi suficiente para atingir a região de saturação dessas amostras. Os campos elétricos críticos (ruptura dielétrica) também são atingidos, quando se aplica a tensão de -3 kV, em amostras com canaletas de $200 \text{ }\mu\text{m}$. Nesses casos, como já observado, o coeficiente

piezoelétrico dessas amostras mostraram ser inferiores aos exibidos pelas amostras com canaletas de $100\ \mu m$. Contudo, não se pode certificar que as canaletas com $300\ \mu m$ apresentam os piores resultados, pois, apesar da tensão elétrica aplicada ter sido suficiente para produzir as descargas, não se sabe se essa tensão encontra-se na região de saturação dessas amostras. Porém, ao analisar a curva gaussiana, observa-se que essas amostras provavelmente não apresentariam coeficientes piezoelétricos superiores às amostras com canaletas de $100\ \mu m$, mesmo que tivessem sido carregadas com a tensão equivalente ($7,056\ kV$), o que produziria um campo elétrico proporcional, mas suficientemente elevado para superar a rigidez dielétrica do filme de Teflon FEP.

5.3 Visualização das descargas elétricas no interior das canaletas

O processo de carregamento elétrico com descargas elétricas padronizadas já havia sido observado com sucesso nos piezoeletretos com três camadas. No entanto, para verificar se o mesmo comportamento ocorria nos piezoeletretos com canaletas, foram preparadas três amostras com canaletas de $100\ \mu m$, metalizadas com uma camada semi-transparentes de ouro para que o contato elétrico fosse realizado.

Utilizando o mesmo sistema para observar o carregamento homogêneo dos piezoeletretos com três camadas, foram aplicadas sobre as amostras as mesmas tensões utilizadas nas medidas para determinar a melhor tensão de carregamento, ou seja, tensões entre 500 e $3500\ V$. Com isso, pode-se fazer um registro fotográfico das descargas elétricas para cada tensão. A evolução das descargas com a tensão aplicada é apresentada nas figuras 5.9, 5.10 e 5.11 para as três amostras respectivamente.

Figura 5.9: Descargas elétricas padronizadas após a aplicação de $3\ kV$

Figura 5.10: Descargas elétricas padronizadas após a aplicação de 2,8 kV

Figura 5.11: Descargas elétricas padronizadas após a aplicação de 3 kV

Observa-se com essas imagens, que, para as tensões entre 500 e 2200 V, os resultados apresentados foram os mesmos, ou seja, ausência de luz. Para evitar informações redundantes, algumas dessas imagens não foram apresentadas. Também é evidente que, com 3 kV, tem-se a padronização das descargas por toda extensão das canaletas, em todas as amostras. Observa-se ainda que as descargas elétricas se iniciam nas bordas das canaletas em tensões menores, devido à menor espessura dessas regiões.

Comparando as imagens das descargas elétricas nas diferentes tensões com a evolução do coeficiente piezoelétrico, nota-se que, embora não tenha sido observado descargas elétricas nas tensões entre 1500 e 2200 V, o coeficiente piezoelétrico tem seu valor aumentado em cada tensão aplicada nesse intervalo. Esse resultado contradiz a suposição de que são necessárias descargas elétricas para que ocorra o carregamento elétrico dos piezoeletretos. Embora os maiores coeficientes piezoelétrico terem sido obtidos quando os piezoeletretos foram carregados com -3 kV, tensão em que se observa descargas elétricas por toda extensão das canaletas.

Uma explicação possível para o carregamento elétrico dos piezoeletretos sem a presença de descargas elétricas seria a de que a tensão elétrica de 1500 V seria suficiente apenas para produzir uma avalanche controlada por barreira dentro das cavidades. A tênue corrente elétrica gerada promoveria a separação das cargas, que ficariam aprisionadas nas superfícies das canaletas, criando um campo elétrico interno no sentido oposto ao campo externo. Ao aumentar a tensão, mais cargas são aprisionadas, intensificando o campo elétrico que se mantém em equilíbrio até que as armadilhas sejam todas ocupadas e ocorra a ruptura elétrica do gás. Quando a amostra é carregada com uma tensão menor do que a necessária para produzir as descargas, mas suficiente para separar e aprisionar as cargas elétricas, surge o efeito piezoelétrico sem que tenha ocorrido uma descarga elétrica completa. Esse efeito chamou-se de pré-descarga. [14].

5.4 Limites da largura das canaletas

A nova técnica aqui apresentada para produzir piezoeletretos também permite explorar os limites das dimensões transversais das canaletas e determinar as configurações mais eficientes para que os piezoeletretos produzidos apresentem melhores resultados. Nessa busca pela otimização da estrutura, tem-se que, quanto mais estreita a canaleta, mais rígida a estrutura e menos cargas são aprisionadas e ,consequentemente, menor é o efeito piezoelétrico. Por outro lado, quanto mais larga a canaleta, mais cargas podem ser aprisionadas em sua superfície interna e menor é a densidade da estrutura. No entanto, é importante ressaltar que o aumento demasiado da dimensão transversal pode provocar o colapso da estrutura, tornando-a pouco eficiente.

Para analisar os limites dessas estruturas, foram preparadas amostras com apenas uma canaleta com 100 μm de espessura e larguras com as seguintes variações: 1,2, 2,9, 4,1, 5,9 e 7,3 mm, como mostra a figura 5.12. É importante ressaltar que, independente da largura da canaleta, todas as amostras foram metalizadas com eletrodos circulares de mesmo diâmetro.

Figura 5.12: Moldes utilizados na produção das amostras com 100 μm de espessura e larguras de 1,2, 2,9, 4,1, 5,9 e 7,3 mm

Foram preparadas cinco amostras para cada largura específica. O resultado dessa análise é apresentada na figura 5.13, na qual se observa que as canaletas com 5,9 e 7,3 mm colapsaram, indicando um limite para a largura das canaletas.

Figura 5.13: Imagem de corte transversal de amostras preparadas com canaletas em diversos tamanhos

As amostras foram metalizadas com alumínio e carregadas com -3 kV por 10 segundos; em seguida, o coeficiente piezoelétrico foi calculado e apresentado na tabela 5.6. Os valores médios dos coeficientes foram relacionados com as dimensões transversais das canaletas e representados na figura 5.14. Nele, observa-se que as amostras com canaletas de 2,9 mm apresentaram a melhor relação largura e coeficiente piezoelétrico.

Tabela 5.6: Valores obtidos nas amostras com diferentes larguras

Largura (mm)	Medidas (pC/N)					Média (pC/N)
	M1	M2	M3	M4	M5	
1,2	15	24	11	16	17	17±5
2,9	22	39	35	29	24	30±7
4,1	19	30	34	27	28	28±6
5,9	28	23	24	33	24	26±4
7,3	15	13	21	21	25	19±5

Figura 5.14: Relação entre a largura da canaleta e o coeficiente piezoelétrico médio de cinco amostras

5.5 Influência da pressão estática na medida do coeficiente piezoelétrico

A correlação entre resposta elétrica e estímulo mecânico é a principal característica dos piezoeletretos e compreender seu princípio de funcionamento é fundamental para definir suas possíveis aplicações.

Nesse contexto, dez novas amostras foram submetidas a pressões estáticas entre 15 e 60 kPa, mantendo-se a força dinâmica em 1 N. Os resultados obtidos em cada amostra encontram-se na tabela 5.7 e sua representação, nas figuras 5.15 e 5.16.

Tabela 5.7: Valores obtidos para diferentes pressões em dez amostras diferentes

Pressão (kPa)	Valores de cada amostra em pC/N										Média pC/N
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	
15	149	228	194	176	277	279	151	218	190	186	204±45
18	108	154	146	136	253	238	115	172	130	137	159±49
20	91	146	131	117	222	199	95	135	106	124	137±43
23	71	122	107	99	185	175	82	118	81	100	114±39
26	66	104	97	91	156	155	70	98	68	82	99±33
30	58	87	89	82	139	132	59	82	56	70	85±29
35	52	71	71	66	114	107	52	70	47	56	71±23
40	46	60	63	57	95	91	43	55	41	46	60±19
45	41	45	55	49	80	80	37	46	37	40	51±16
50	41	40	51	45	67	72	33	37	31	35	45±14
55	39	42	46	41	63	64	30	32	28	32	42±13
60	32	39	42	38	53	57	27	28	25	29	37±11

Figura 5.15: Relação entre a pressão estática e o coeficiente piezoelétrico

Figura 5.16: Relação entre os valores médios de cada pressão estática e o coeficiente piezoelétrico

Os resultados das figuras 5.15 e 5.16 mostram que elevados coeficientes piezoelétricos podem ser obtidos em condições de pressão inferiores a 20 kPa. Em pressões superiores a 30 kPa, observa-se um rápido decaimento do coeficiente piezoelétrico, seguido de uma região de estabilidade.

A explicação para esse comportamento linear depois dos 35 kPa reside no fato de que pressões acima desse valor comprimem a estrutura, retirando grande parte do ar existente no interior das canaletas. Essa redução aumenta o tempo de relaxação mecânica das canaletas, definido apenas pela contribuição elástica de suas bordas, em valores superiores ao período de 0,5 s, correspondente à frequência de 2 Hz.

5.6 Influência do tempo no coeficiente piezoelétrico dos novos piezoletretos

Para verificar a influência do tempo no coeficiente piezoelétrico desses novos piezoletretos, foram preparadas cinco amostras que passaram a ser monitoradas por um período de aproximadamente vinte dias. As medidas do coeficiente piezoelétrico foram iniciadas imediatamente após o carregamento elétrico das amostras. Durante a primeira hora após o carregamento, foram realizadas medições com intervalos de quinze minutos; em seguida, as medidas passaram a ser realizadas em intervalos de uma hora durante as seis horas seguidas e posteriormente apenas diariamente por mais quinze dias. O resultado dessas medidas referente a primeira análise encontra-se na tabela 5.8.

Tabela 5.8: Resultado do monitoramento do coeficiente piezoelétrico no intervalo de tempo de horas

Tempo (min)	Medidas (pC/N)					Média (pC/N)
	T1	T2	T3	T4	T5	
0	63	83	63	73	57	68±10
15	60	68	60	68	62	64±4
30	57	66	64	66	60	63±4
45	51	61	58	66	56	58±5
60	54	54	62	65	52	57±6
120	63	61	64	68	57	63±4
180	57	72	66	70	51	63±9
240	53	72	60	65	52	60±8
300	62	56	58	63	53	58±4
360	53	62	59	68	60	60±5

Desse experimento inicial, pôde-se verificar um decaimento acentuado durante os primeiros sessenta minutos, como mostram as figuras 5.17 e 5.18. Acredita-se que esse decaimento inicial ocorreu devido a perdas de cargas elétricas aprisionadas em armadilhas superficiais rasas, que são rapidamente neutralizadas por cargas ionizadas do ar, devido a abertura das canaletas. Observou-se também que, nas medidas realizadas num período de tempo mais espaçado, o coeficiente piezoelétrico apresenta um resposta mais linear, indicando o que o intervalo de quinze minutos não foi suficiente para que as amostras recuperassem totalmente sua forma inicial.

Figura 5.17: Relação entre o coeficiente piezoelétrico de cada amostra no período de 6 horas

Figura 5.18: Relação entre a média do coeficiente piezoelétrico das amostras no período de 6 horas

Na segunda etapa do monitoramento do coeficiente piezoelétrico em função do tempo, na qual foi realizada apenas uma medição diária, no período de aproximadamente quinze dias, o coeficiente se manteve constante por todo período indicando uma excelente estabilidade, como se observa no resultado apresentado na tabela 5.9 e nas figuras 5.19 e 5.20. Durante o intervalo das medidas, as amostras foram guardadas em local com baixa umidade e sem iluminação.

Tabela 5.9: Resultado do monitoramento do coeficiente piezoelétrico no intervalo de tempo de dias

Tempo (dias)	Medidas (pC/N)					Média (pC/N)
	T1	T2	T3	T4	T5	
0	62	83	63	73	57	68±10
1	50	57	56	64	53	56±5
2	54	55	87	69	59	65±14
3	62	63	79	77	45	65±14
4	51	64	62	62	48	57±7
7	65	59	58	67	59	62±4
8	66	66	51	68	62	63±7
9	47	58	76	69	56	61±11
10	83	59	56	62	67	65±10
14	57	59	65	69	67	63±5
15	61	68	57	66	66	64±4
16	66	54	58	61	67	61±6
17	51	67	62	72	56	62±8

A pequena oscilação do coeficiente piezoelétrico presente na figura 5.19, foi atribuída à porcentagem de erro do sistema de medida. Essa estabilidade do coeficiente piezoelétrico já era esperada, devido a estudos apresentados por outros autores que demonstram a estabilidade do aprisionamento de cargas no Teflon FEP [3].

Figura 5.19: Relação entre o coeficiente piezoelétrico de cada amostra no tempo

Figura 5.20: Relação entre a média do coeficiente piezoelétrico das amostras no tempo

5.7 Influência da temperatura no coeficiente piezoelétrico

Aplicações dos piezoeletretos como sensores automotivos que operam em temperaturas elevadas têm motivado as pesquisas para ampliar e aprimorar as características térmicas desses novos materiais. No caso dos piezoeletretos com canaletas abertas, também se procurou verificar seus limites térmicos de utilização, mesmo já conhecendo as excelentes propriedades elétricas do Teflon FEP em condições de temperatura elevada.

Para determinar esses limites, foram preparadas dez amostras carregadas com -3 kV e acondicionadas em local fechado por três dias antes que as medidas fossem realizadas, para eliminar a influência da rápida perda de carga inicial observada nas medidas do coeficiente em função do tempo. Das dez amostras, cinco foram selecionadas para tratamento térmico (recozimento) e as outras para controle. O recozimento consiste em colocar as amostras já carregadas eletricamente, no forno previamente aquecido a uma determinada temperatura por um curto intervalo de tempo (da ordem de horas). Após esse período no forno, as amostras são resfriadas lentamente até a temperatura ambiente do laboratório.

Neste trabalho, o recozimento foi realizado com as amostras colocadas no forno pelo período de uma hora a uma temperatura constante de 100 °C. Essa temperatura foi escolhida por ser a mais próxima da temperatura de ativação de armadilhas superficiais no Teflon FEP (95 °C), como observado anteriormente por von Seggern em [118].

Depois de receberem o tratamento térmico, o coeficiente piezoelétrico de todas as amostras foi determinado em condições de temperatura ambiente (23,5 °C). Para determinar o comportamento dos piezoeletretos em diferentes condições de temperatura, as amostras foram aquecidas em cada uma das seguintes temperaturas: 30, 60, 90, 110, 130, 150 e 170 °C pelo período de uma hora, e após cada etapa de aquecimento as amostras foram resfriadas para a condição ambiente do laboratório e novamente foi determinado seu respectivos coeficientes piezoelétricos.

Esse procedimento é conhecido como *short-term thermal stability*, que significa: medida de estabilidade térmica de curto prazo, devido as amostras permanecerem expostas a determinada temperatura em um curto período de tempo. Os resultados obtidos nessas medidas estão apresentados nas tabelas 5.10 e 5.11 em cada temperatura, para as amostras sem e com tratamento, respectivamente. As figuras 5.21, 5.22, 5.23 e 5.24 ilustram esses resultados em função do aumento de temperatura.

Tabela 5.10: Resultado do coeficiente piezoelétrico em função da temperatura de exposição nas amostras sem tratamento térmico

Temperatura (°C)	Medidas (pC/N)					Média (pC/N)
	H1	H2	H3	H4	H5	
23,5	54	73	43	58	97	65±21
30	60	86	39	51	79	63±19
60	49	58	56	39	76	56±14
90	61	54	35	33	65	49±15
110	36	42	36	34	46	39±5
130	40	34	15	31	30	30±9
150	19	18	17	22	20	19±2
170	3	3	3	6	8	5±2

Tabela 5.11: Resultado do coeficiente piezoelétrico em função da temperatura de exposição nas amostras com tratamento térmico

Temperatura (°C)	Medidas (pC/N)					Média (pC/N)
	H6	H7	H8	H9	H10	
23,5	46	22	51	55	64	48±16
30	44	31	47	43	66	46±13
60	54	32	46	65	59	51±13
90	46	20	37	57	61	44±16
110	27	28	51	48	40	39±11
130	37	24	31	35	21	30±7
150	11	16	10	13	9	12±3
170	4	4	2	3	3	3±1

Figura 5.21: Relação entre o coeficiente piezoelétrico em cada temperatura a que as amostras sem tratamento térmico foram submetidas

Figura 5.22: Relação entre a média dos coeficientes piezoelétricos em cada temperatura a que as amostras sem tratamento térmico foram submetidas e o ajuste polinomial da curva resultante

Figura 5.23: Relação entre o coeficiente piezoelétrico em cada temperatura a que as amostras com tratamento térmico a 100 °C foram submetidas

Figura 5.24: Relação entre a média dos coeficientes piezoelétricos em cada temperatura a que as amostras com tratamento térmico a 100 °C foram submetidas e o ajuste polinomial da curva resultante

Na figura 5.21, na qual as amostras não receberam o tratamento térmico, observa-se uma queda no coeficiente piezoelétrico em função da temperatura, apesar da oscilação dos resultados, que deve ser atribuída ao sistema de medida. No entanto, esse decaimento do coeficiente piezoelétrico fica mais evidente na análise da média desses resultados, apresentada na figura 5.22.

Nos resultados obtidos com as amostras termicamente tratadas a 100 °C, nota-se uma estabilidade no coeficiente até essa temperatura, como mostram as figuras 5.23 e 5.24. Contudo, a queda no coeficiente piezoelétrico para temperaturas acima de 110 °C ainda pode ser observada.

Comparando-se os resultados das amostras sem tratamento com os das amostras termicamente tratadas na figura 5.25, observa-se claramente uma maior estabilidade no coeficiente piezoelétrico das amostras com tratamento térmico. No entanto, nota-se que os coeficientes piezoelétricos são inferiores aos obtidos nas amostras sem tratamento. Isso demonstra uma possível ativação das armadilhas superficiais à temperatura de 100 °C e, com isso, houve uma evasão de cargas elétricas aprisionadas nessas regiões. Essa redução na quantidade de cargas aprisionadas provavelmente contribuiu para a diminuição do efeito piezoelétrico e para a estabilidade do coeficiente.

Figura 5.25: Comparação entre a média dos coeficientes piezoelétricos em cada temperatura, para amostras com e sem tratamento térmico

Apesar do decaimento no coeficiente piezoelétrico para temperaturas acima de 100 °C, observou-se que a temperatura de operação desses dispositivos pode ser elevada até 130 °C, superando as propriedades térmicas das espumas de polipropileno.

5.8 Carregamento em diferentes condições de temperatura

A estabilidade térmica tem sido o maior foco das pesquisas com piezoeletretos e, como observado por outros autores, os fluoropolímeros são mais susceptíveis a reterem cargas elétricas em temperaturas mais elevadas do que as espumas de PP. Para explorar os limites térmicos dessas novas estruturas de Teflon FEP, foi realizado o carregamento elétrico direto em diversas condições de temperatura e tempo. A seguir, são apresentados esses procedimentos e os resultados obtidos, na tentativa de melhorar a estabilidade térmica dos piezoeletretos.

O primeiro procedimento adotado consistiu em: aquecer as amostras por três minutos a uma determinada temperatura e aplicar a tensão de -3 kV por 10 segundos. Posteriormente, as amostras foram colocadas em repouso até atingirem a temperatura ambiente. Esse procedimento foi executado para duas temperaturas (140 °C e 165 °C) e, após terem sido resfriadas, seu coeficiente piezoelétrico foi medido através do método *short-term thermal stability* descrito anteriormente. O resultado de cinco amostras encontra-se nas tabelas 5.12 e 5.12.

Tabela 5.12: Resultado do coeficiente piezoelétrico em função da medida térmica com carregamento a 140 °C

Temperatura (°C)	Medida amostra (pC/N)					Média (pC/N)
22	55	45	69	57	52	56±9
30	54	42	68	51	81	59±15
60	40	47	34	58	47	45±9
90	49	50	57	50	61	53±5
110	54	31	41	50	40	43±9
130	33	17	22	29	21	24±6
150	13	8	13	7	7	10±12
170	4	2	5	1	2	3±2

Tabela 5.13: Resultado do coeficiente piezoelétrico em função da medida térmica com carregamento a 165 °C

Temperatura (°C)	Medida amostra (pC/N)					Média (pC/N)
22	58	53	47	38	41	48±8
30	63	47	33	42	41	45±11
60	66	41	39	49	42	47±11
90	64	49	30	40	40	44±13
110	58	44	30	32	31	39±12
130	38	33	10	27	19	25±11
150	12	11	2	13	5	8±5
170	3	3	0	6	1	3±2

Uma comparação entre o valor médio dessas amostras com o das amostras carregadas sem qualquer tratamento e com o das amostras tratadas pelo processo de recozimento a 100 °C foi realizada e apresentada na figura 5.26, no qual se observa que não houve melhoras na estabilidade térmica.

Figura 5.26: Relação entre os coeficientes piezoelétricos e a temperatura para amostras carregadas sob influência da temperatura e amostras sem tratamento térmico e com tratamento térmico

No segundo procedimento, duas amostras (P1 e P2) foram aquecidas a 200 °C e mantidas nessa temperatura por vinte minutos. Em seguida, uma tensão de -3 kV foi aplicada por mais dez minutos. Depois de meia hora de a amostra ter sido submetida ao carregamento aquecido, desligou-se o aquecimento, mas manteve-se a tensão aplicada durante o processo de resfriamento, que durou uma hora. Após a amostra atingir a temperatura ambiente, o campo elétrico externo foi desligado e a amostra retirada para medidas do coeficiente por meio do *short-term thermal stability*, como mostra a tabela 5.14.

Tabela 5.14: Resultado do coeficiente piezoelétrico em função da temperatura de carregamento na medida térmica

Temperatura (°C)	Medida amostra (pC/N)		Média (pC/N)
	P1	P2	
22	18	19	19±1
50	19	14	17±4
80	24	19	22±4
110	20	20	20
130	22	19	21±2
160	7	4	6±2

Esses resultados também foram comparados com os obtidos nas amostras sem tratamento térmico e com tratamento a 100 °C, na figura 5.27. Nesta observa-se que houve um aumento na estabilidade térmica das amostras para 130 °C, porém com uma redução significativa no coeficiente piezoelétrico.

Figura 5.27: Relação entre o coeficientes piezoelétricos e a temperatura para amostras carregadas sob influência da temperatura e amostras sem tratamento térmico e com tratamento térmico

No terceiro procedimento adotado, três amostras (P3, P4 e P5) foram aquecidas lentamente até a temperatura de 140 °C, num processo que durou trinta minutos. Posteriormente, a tensão de -3 kV foi aplicada por dez minutos, num tempo total de aquecimento de quarenta minutos. Após desligar o aquecimento, a tensão elétrica permaneceu sendo aplicada sobre a amostra por mais vinte minutos, tempo necessário para resfriar o sistema. Posteriormente utilizou-se a técnica de *short-term thermal stability* para determinar o coeficiente piezoelétrico em função da temperatura. Os resultados estão apresentados na tabela 5.15, estes também foram comparados com os obtidos nas amostras sem tratamento e com tratamento a 100 °C, na figura 5.28.

Tabela 5.15: Resultado do coeficiente piezoelétrico em função da temperatura de carregamento na medida térmica com amostras carregadas pelo terceiro procedimento

Temperatura (°C)	Medida amostra (pC/N)			Média (pC/N)
	P3	P4	P5	
22	36	54	46	45±9
50	31	45	50	42±10
80	33	55	40	43±11
110	38	55	43	45±9
130	26	41	41	36±9
150	5	16	7	9±6
170	1	7	2	3±3

Na figura 5.28, observa-se que a estabilidade do coeficiente piezoelétrico não foi superior ao das amostras carregadas a 200 °C, mas os valores dos coeficientes foram superiores para todas temperaturas até 130 °C. Isso mostra que, para acessar as armadilhas energéticas mais profundas, temperaturas mais elevadas são necessárias, mais isso provavelmente descarta o uso

Figura 5.28: Relação entre o coeficiente piezoelétrico e a temperatura para amostras carregadas sob influência da temperatura e amostras sem tratamento térmico e com tratamento térmico

das armadilhas mais rasas. Observa-se também que o coeficiente piezoelétrico para temperaturas superiores a 140 °C foi bem inferior ao das amostras que não sofreram tratamento térmico ou das amostras que foram tratadas por recozimento a 100 °C, revelando um processo menos eficiente para o preenchimento de armadilhas mais profundas.

Numa última abordagem para explorar a estabilidade térmica, três amostras (P6, P7 e P8) foram carregadas pelo mesmo método anterior, mas com a tensão com polaridade positiva. Nesse carregamento, as amostras foram aquecidas lentamente por trinta minutos até a temperatura de 140 °C; posteriormente, a tensão de 3 kV foi aplicada por mais dez minutos e então o sistema foi resfriado lentamente, mantendo o campo elétrico aplicado. Os resultados apresentados na tabela 5.16 e na figura 5.29 mostram que, com a alteração da polarização da tensão de carregamento, não houve um aumento na estabilidade no coeficiente piezoelétrico, e observou-se coeficientes piezoelétricos menores.

Tabela 5.16: Resultado do coeficiente piezoelétrico em função da temperatura de carregamento na medida térmica com amostras carregadas com tensão positiva

Temperatura (°C)	Medida amostra (pC/N)			Média (pC/N)
	P6	P7	P8	
22	32	33	32	32±1
50	34	36	32	34±2
80	34	28	33	32±3
110	36	25	30	30±6
130	33	19	31	28±8
150	7	2	5	5±3
170	0	0	1	0±1

Figura 5.29: Relação entre o coeficiente piezoelétrico e a temperatura para amostras carregadas sob influência da temperatura e amostras sem tratamento térmico e com tratamento térmico

A inversão de polaridade da tensão durante o carregamento direto, não deveria resultar em qualquer diferença. No entanto, como o coeficiente piezoelétrico só foi determinado em um dos lados da amostra era esperado que um coeficiente menor fosse apresentado, pois é sabido que cargas negativas são mais facilmente aprisionadas no Teflon FEP e que cargas positivas tendem a permanecer aprisionadas em condições de temperaturas mais elevadas. Contudo, com o pequeno número de amostras, conclusões mais significativas não puderam ser obtidas e recomenda-se realizar mais experimentos dessa natureza.

Com o carregamento com tensão positiva, as tentativas de ampliar a estabilidade térmica foram finalizadas, mas estudos com diferentes técnicas de carregamento ainda podem revelar avanços significativos nessas pesquisas.

5.9 Piezoeletretos com diversos materiais

A flexibilidade do método de canaletas permite que sejam produzidos piezoeletretos com diversos outros polímeros e não apenas de Teflon FEP. Isso possibilita testar diferentes materiais com características específicas para cada tipo de aplicação.

A versatilidade do método de laminação com molde foi confirmada para outros materiais que possuem a mesma espessura do Teflon FEP (50 μm). Utilizando os mesmos moldes, foram preparadas três amostras para cada material, mas, para que os polímeros não fossem deteriorados em temperaturas mais elevadas, a temperatura ideal de laminação de cada material foi

previamente verificada. A relação entre os materiais utilizados e a temperatura de laminação estão apresentados na tabela 5.17. Outros materiais, como o PTFE, PEEK, PEN e Kapton, não puderam ser laminados devido à limitação de temperatura do sistema de laminação, ou por características intrínsecas do material, que não permite que sejam termicamente moldados.

Tabela 5.17: Diferentes polímeros utilizados no preparo de amostras e as respectivas temperaturas em que foram laminados

Material	Empresa	Temperatura (°C)
Poli(tetrafluoretileno-co-hexapropileno)(FEP)	GoodFellow	300
Perfluoroalcoxialcano (PFA)	GoodFellow	315
Polycarbonato (PC)	Bayer Material Science	240
Polifluoreto de vinilideno (PVDF)	Bemberg Folien	185
Poliamida 11	—	280
Polimetilmetacrilato (PMMA)	GoodFellow	190
Polietileno (PE) <i>low density</i>	GoodFellow	170
Polipropileno (PP)	Treofan Gnd	120

Após terem sido depositados eletrodos de alumínio, as amostras foram carregadas com -3 kV por 10 segundos. Para realizar a comparação entre os piezoeletretos, o coeficiente piezoelétrico foi medido em função da frequência, que variou de 2 a 102 Hz. Os resultados obtidos dessa análise, assim como o valor médio resultante das três amostras, pode ser observado na tabela 5.18 juntamente com a figura 5.30.

Tabela 5.18: Resultado do coeficiente piezoelétrico em função da frequência para amostras preparadas com diferentes polímeros

Material	Valores em pC/N										
	2Hz	12Hz	22Hz	32Hz	42Hz	52Hz	62Hz	72Hz	82Hz	92Hz	102Hz
FEP	74	75	73	71	69	71	70	70	73	76	94
PA11	4	4	4	3	3	3	3	2	2	2	2
PC	84	87	86	86	89	92	89	90	95	94	106
PE	27	24	23	22	22	23	22	22	22	22	24
PFA	82	79	76	75	74	75	77	74	76	79	85
PMMA	372	343	320	311	302	292	291	287	290	288	278
PP	125	118	119	103	102	100	95	92	92	102	96
PVDF	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1

Na figura 5.30, observa-se que alguns materiais destacaram-se tanto de forma positiva quanto negativa com relação ao efeito piezoelétrico. Os polímeros com estrutura cristalina polar apresentaram os coeficientes piezoelétricos mais baixos (a PA 11 e o PVDF), enquanto o PMMA exibiu coeficientes superiores a 300 pC/N.

Nos polímeros polares, acredita-se que a maior parte das cargas elétricas tenham sido neutralizadas pela própria estrutura molecular bipolar do material, contribuindo significativamente para redução do efeito piezoelétrico. No caso do PMMA, não foi possível encontrar uma explicação satisfatória, com exceção de um provável aumento na quantidade de cargas aprisionadas.

Figura 5.30: Comparação dos coeficientes piezoelétricos em amostras preparadas com vários polímeros

Os elevados coeficientes piezoelétrico apresentado pelas estruturas de PMMA despertou interesse e as amostras foram monitoradas por mais tempo. Após algumas semanas, observou-se que o coeficiente piezoelétrico foi reduzido para aproximadamente 100 pC/N e que, depois de trinta dias, esse coeficiente era inferior a 15 pC/N. Esse resultado confirmou a baixa estabilidade do PMMA, observada também em [119], que, através da técnica por pulso eletro-acústico⁷, pôde estudar o decaimento da densidade de cargas do PMMA em função do tempo.

As amostras de PE apresentaram coeficientes piezoelétricos próximos dos 30 pC/N. Esse efeito pode estar relacionado com a capacidade de aprisionar cargas elétricas desse material ou por essa estrutura apresentar uma relação com a pressão diferente dos demais polímeros. As amostras preparadas com Teflon FEP, com Teflon PFA, com PP e com PC apresentaram coeficientes piezoelétricos muito próximos, entre 80 e 120 pC/N, apesar de serem materiais com propriedades elétricas e mecânicas distintas.

É importante ressaltar que a análise com diferentes materiais foi realizada com o intuito de mostrar a versatilidade da técnica e não de analisar as propriedades eletromecânicas específicas de cada polímero, embora isso não exclua a possibilidade de ser realizadas em trabalhos futuros.

⁷O método de pulso eletro-acústico consiste em aplicar um pulso elétrico de alta tensão na amostra, para produzir uma perturbação nas cargas dentro do polímero. As cargas excitadas produzem ondas acústicas que, ao atingirem um cristal piezoelétrico na outra extremidade do material, são convertidas em sinal elétrico e revelam a quantidade e a posição das cargas aprisionadas no polímero [119].

5.10 Influência do aumento do número de camadas no coeficiente piezoelétrico

Como apresentado no capítulo quatro, o método de produção de piezoeletretos com canaletas também permite fabricar estruturas com múltiplas camadas, ou seja, com mais de duas camadas de filmes e mais de uma camada de ar, de forma organizada. A facilidade de controlar o posicionamento dos moldes de PTFE permitiu produzir estruturas com múltiplas camadas com diferentes combinações de canaletas, como, por exemplo, com canaletas sobrepostas, deslocadas ou cruzadas, como demonstrado anteriormente, na figura 4.28.

Buscando comparar o comportamento piezoelétrico dessas estruturas com outras mais simples, formadas apenas por três camadas (duas de filme e uma de ar), foi realizada uma análise da tensão de carregamento elétrico em função do coeficiente piezoelétrico também para essas estruturas com múltiplas camadas. Com isso, percebeu-se que a mesma tensão utilizada no carregamento das estruturas com três camadas poderia ser utilizada no carregamento das com múltiplas camadas, como mostra os resultados da tabela 5.19 e da figura 5.31. Para essa análise, foram utilizadas amostras com canaletas deslocadas preparadas a partir de filmes de Teflon FEP de 50 μm e moldes de PTFE de 100 μm .

Tabela 5.19: Resultado do coeficiente piezoelétrico em função da tensão de carregamento em amostras com 5 camadas

Amostras	Valores em pC/N									
	0 kV	-0,5 kV	-1 kV	-1,5 kV	-2 kV	-2,5 kV	-3 kV	-3,5 kV	-4 kV	-4,5 kV
M1	-1	-2	-1	3	14	20	20	21	16	13
M2	-4	-3	-3	1	26	33	30	32	20	31
M3	0	0	0	1	18	19	21	20	17	17
M4	0	0	0	0	13	22	29	21	33	21
M5	0	0	0	0	10	30	18	14	14	15
Média	-1 $\pm$ 2	-1 $\pm$ 2	-1 $\pm$ 1	1 $\pm$ 1	16 $\pm$ 6	25 $\pm$ 6	24 $\pm$ 6	22 $\pm$ 6	20 $\pm$ 7	19 $\pm$ 7

Da figura 5.31, pôde-se concluir que as amostras com cinco camadas também apresentaram uma saturação no carregamento após a tensão de -3 kV. Por essa razão, essa tensão foi adotada para carregar ambos os tipos de amostras (com três e cinco camadas).

Após definir a tensão de carregamento, foram preparadas cinco amostras simples e cinco amostras para cada combinação de alinhamento de canaleta diferente. Novamente, optou-se por comparar o coeficiente piezoelétrico das diferentes amostras em função da variação da frequência já utilizada na análise com diferentes materiais. O resultado dessa comparação encontra-se na tabela 5.20 e na figura 5.32.

Figura 5.31: Relação entre a média dos coeficientes piezoelétricos e as tensões de carregamento de cada temperatura a que as amostras com e sem tratamento térmico foram submetidas

Tabela 5.20: Resultado do coeficiente piezoelétrico em função da frequência para amostras com diferentes camadas

Número de camadas	Valores em pC/N										
	2Hz	12Hz	22Hz	32Hz	42Hz	52Hz	62Hz	72Hz	82Hz	92Hz	102Hz
3 Simples	67	67	66	64	62	64	63	63	66	67	80
5 Deslocadas	28	28	28	28	28	28	28	29	29	30	32
5 Sobrepostas	167	173	174	172	173	174	177	180	183	186	187
5 Cruzadas	107	107	105	104	104	105	106	107	110	110	113

Figura 5.32: Representação do coeficiente piezoelétrico em função da frequência para amostras com três e cinco camadas

Os dados apresentados na figura 5.32 mostram que o coeficiente piezoelétrico das estruturas está diretamente relacionado com o número de camadas e como estas estão alinhadas. Entretanto, a maior contribuição dessa análise é a constatação de que o aumento no número de camadas

não necessariamente irá proporcionar coeficientes mais elevados, como se observa nas canaletas deslocadas, que apresentaram coeficientes piezoelétricos inferiores aos das amostras simples (3 camadas).

Para explicar o baixo coeficiente apresentado pelas amostras com canaletas deslocadas, inicialmente foi realizada uma análise fotográfica com as amostras. E, como se observa na figura 5.33, ao deslocar as canaletas superiores para o espaço entre as canaletas inferiores, houve a fusão das bordas de ambas as canaletas (superior e inferior), possivelmente tornando a estrutura mais rígida. Esse provável aumento na rigidez elástica implicaria uma redução na deformação da amostra, dados as mesmas condições de força. E, como consequência, o coeficiente piezoelétrico obtido foi menor, como observado em [56, 120].

Figura 5.33: Amostra com cinco camadas com canaletas deslocadas, indicando uma provável rigidez na estrutura.

Para verificar se o coeficiente piezoelétrico estava realmente relacionado de forma inversa com o aumento da rigidez da estrutura, foram calculadas as constantes elásticas das amostras com três e com cinco camadas através da medida da capacitância realizada com medidor RLC (Resistor-Indutor-Capacitor) de precisão (HP4284A) em 10 kHz, antes e depois que uma força de 0,12 N fosse aplicada. Pela variação da capacitância observada, foi calculada a deformação da amostra e, através da relação com a pressão aplicada, a constante elástica aproximada para cada estrutura foi obtida. Os resultados apresentados na tabela 5.21 confirmam que, quanto maior a rigidez da estrutura, menor o coeficiente piezoelétrico. Esses resultados também explicam por que as canaletas sobrepostas resultaram em coeficientes maiores que aqueles das amostras com canaletas cruzadas.

Tabela 5.21: Constante elástica das diferentes combinações de múltiplas camadas

Sobrepostas	Cruzadas	Deslocadas	Camada Simples
9,5 kN/m	11,6 kN/m	15,8 kN/m	17,6 kN/m

5.11 Influência da largura e da altura das canaletas na frequência de ressonância

A técnica aqui apresentada também tem permitido, dentre outras coisas, controlar diversos parâmetros geométricos das cavidades responsáveis pelo efeito piezoelétrico, produzir piezoeletretos com diferentes materiais, otimizar parâmetros estruturais e potencializar o efeito piezoelétrico através das múltiplas camadas. Contudo, talvez a contribuição mais relevante dessa técnica seja a possibilidade de controlar a frequência de ressonância da estrutura através da manipulação desses parâmetros geométricos e, com isso, desenvolver dispositivos para aplicações específicas como, por exemplo, sensores acústicos.

Uma das técnicas utilizadas para determinar as frequências de ressonância é através da espectroscopia dielétrica. Essa técnica consiste em aplicar uma tensão de amplitude constante, mas com frequência variável entre eletrodos previamente depositados na superfície do material e através das medidas da corrente elétrica e dos parâmetros resistivos e reativos é possível traçar o seu comportamento em função da frequência. Maiores detalhes sobre a técnica de espectroscopia dielétrica podem ser obtidos em [121], que empregou o método par determinar a frequência de ressonância e o coeficiente piezoelétrico de piezoeletretos desenvolvidos com espumas de polipropileno.

Contudo, dada a flexibilidade do novo método de produção de piezoeletretos, amostras com canaletas de diferentes geometrias foram preparadas e analisadas com um analisador de impedância da Agilent, modelo 4294A conectado a uma interface de teste dielétrico da Agilent, modelo 16451B. Esse sistema, desenvolvido especialmente para análise dielétrica de filmes poliméricos, foi aqui adaptado com um suporte que permite que as amostras fiquem livres, podendo oscilar sem qualquer interferência. Um esquema do suporte utilizado pode ser visto na figura 5.34.

Figura 5.34: Modelo de suporte para amostra utilizado nas medidas de espectroscopia dielétrica

Para demonstrar a influência da espessura da camada de ar da canaleta na frequência de ressonância, diferentes amostras com quatro canaletas de 1,5 mm de larguras e alturas que

variaram entre 25, 50, 70 e 100 μm foram preparadas. Durante a espectroscopia dielétrica, foram medidas a capacitância (C_p) e o fator de dissipação (D) das amostras em função da frequência, que variou de 10 a 100 kHz em uma tensão de 500 mV de amplitude pico-a-pico. Os resultados dessa análise podem ser observados nas figuras 5.35 e 5.36, que mostram os valores médios obtidos com a análise de cinco amostras.

Figura 5.35: Relação da capacitância pela frequência para amostras com diferentes alturas

Figura 5.36: Relação do fator de dissipação pela frequência para amostras com diferentes alturas

Na figura 5.35, as amostras com canaletas mais finas apresentam uma capacitância maior,

evidenciando a relação apresentada na equação:

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{d} \quad (5.4)$$

na qual ϵ é a permissividade relativa do material, ϵ_0 a constante de permissividade no vácuo, A a área da amostra e d a distância entre os eletrodos, que, nesse caso, é representada pelos filmes poliméricos e a camada de ar das canaletas.

Na figura 5.36, observa-se os picos de ressonância de cada tipo de amostra e, da mesma forma que ocorrem com tubos sonoros, as frequências mais altas são apresentadas pelas canaletas mais estreitas. Com base nesses resultados, foi traçado um gráfico (figura 5.37) relacionando a espessura da camada de ar da canaleta com a frequência de ressonância. Com isso, é possível prever o comportamento de amostras com diferentes espessuras ou mesmo preparar amostras para que ressoem em frequências específicas.

Figura 5.37: Relação do fator de dissipação pela frequência na comparação entre as amostras com diferentes alturas

A variação na largura das canaletas também permite que a frequência de ressonância seja controlada e, para demonstrar como a largura afeta o comportamento dos piezoeletretos em função da frequência, amostras com quatro canaletas de 1,1, 1,5 e 1,9 mm e com camadas de ar de 100 μm foram preparadas, como mostra a figura 5.38. Na figura 5.39, uma imagem em corte transversal das canaletas é apresentada, na qual é possível visualizar a geometria das canaletas.

Figura 5.38: Amostras com canaletas de diversas larguras: (a) canaletas de 1,1 mm, (b) canaletas de 1,5 mm e (c) canaletas de 1,9 mm

Figura 5.39: Imagens transversal das canaletas com diferentes larguras

Essas amostras também foram analisadas através da espectroscopia dielétrica e o resultado da capacitância e do fator de dissipação em função da frequência estão representados nas figuras 5.40 e 5.41. E como se observa, o mesmo comportamento apresentado pela variação na espessura da camada de ar e que mostra que as canaletas mais estreitas apresentam frequência de ressonância mais altas ocorre com a alteração da largura das canaletas. Isso aumenta as possibilidades de controle das frequências de ressonância do sistema, pois, embora exista um limite para a largura da canaletas e para a espessura da camada de ar, a combinação entre esses parâmetros amplia a faixa de frequência de atuação do sistema.

Figura 5.40: Relação da capacitância pela frequência na comparação entre as amostras com canaletas de diferentes larguras

Figura 5.41: Relação do fator de dissipação pela frequência na comparação entre as amostras com canaletas de diferentes larguras

5.12 Semelhança das estruturas piezoelétricas

Devido a um desvio padrão de 35 % no coeficiente piezoelétrico apresentado pelas amostras com canaletas com camadas de ar com $100 \mu m$ durante as medidas da espessura da camada

de ar otimizada, seis amostras com essa mesma configuração foram separadas e analisadas em função da frequência através da espectroscopia dielétrica. E, como se observa na figura 5.42, todas as amostras tiveram seus picos de ressonância em frequências muito próximas, indicando estruturas mecânicas muito similares. Isso reforça que o método desenvolvido permite produzir amostras de forma repetitiva, embora controlar o número de armadilhas e da quantidade de cargas aprisionadas seja uma restrição do processo, permitindo que as amostras apresentem variações entre seus coeficientes piezoelétricos.

Figura 5.42: Comparação em frequência entre amostras com canaletas com camadas de ar com $100 \mu m$

Capítulo 6

Conclusões e Trabalhos Futuros

O método de formação de piezoeletretos estruturados com canaletas, objeto principal desta tese, assume grande importância, por ter produzido piezoeletretos de forma simples, organizada e com grande possibilidade de controle dos parâmetros estruturais das cavidades, como largura e altura, isso em um processo repetitivo que permite utilizar diversos filmes poliméricos. O método ainda se destaca por ser adaptado para produção em larga escala industrial.

Os piezoeletretos com canaletas foram formados neste método através da fusão de camadas poliméricas sobre um molde também polimérico previamente preparado. Esse molde, cerne do processo de fabricação das canaletas, pode ser considerado um elemento chave, pois sua forma é a responsável pelo controle preciso de todos os parâmetros das cavidades, tornando o processo repetitivo. A versatilidade do método em produzir um piezoeletreto com base num molde permitiu que, neste trabalho, fossem exploradas amostras com diferentes formatos de canaletas e com diferentes materiais, num estudo sistemático que, inclusive, encontrou o limite máximo de 5,9 mm para a largura das canaletas antes que elas colapsassem, nos piezoeletretos de Teflon FEP com 50 μm de espessura.

Esse método, assim como outros empregados na produção de piezoeletretos, é composto por duas fases depois do preparo da estrutura polimérica com cavidades: a metalização das superfícies externas para a formação de eletrodos e o carregamento elétrico. Esta última etapa também foi parte de grande estudo neste trabalho, no qual se mostrou que:

- para canaletas com diversas espessuras, existe uma tensão elétrica mínima em torno de -1,5 kV e outra máxima em torno de -3 kV;

- para tensões acima de -3 kV, o coeficiente piezoelétrico tende a atingir um valor de saturação;
- o aumento na espessura da camada de ar não necessariamente demanda uma tensão maior para que ocorra o carregamento (dado os limites estudados);
- durante o processo de carregamento, ao aplicar a máxima tensão, descargas elétricas ocorrem por toda extensão das canaletas de forma uniforme.
- para tensões entre -1,5 kV e -2 kV, o carregamento também ocorre, mas sem qualquer atividade luminosa no interior das canaletas.

Neste trabalho, buscou-se compreender ao máximo todas as propriedades dos piezoeletretos com canaletas e conclusões relevantes foram obtidas, como:

- os piezoeletretos de Teflon FEP podem atingir uma “estabilidade térmica” do coeficiente piezoelétrico de até 130 °C;
- a melhor configuração para a produção de piezoeletretos com múltiplas camadas é com canaletas sobrepostas (dada a limitação de cinco camadas);
- piezoeletretos com frequências de ressonância previamente definidas podem ser obtidas através da modificação da largura ou da altura das canaletas;
- o método de formação de piezoeletretos estruturados com canaletas permitiu ser realizado com outros materiais, como, por exemplo, o policarbonato, o polipropileno etc.

Contudo, o método também abriu novas e importantes frentes de pesquisas que ainda não foram completamente exploradas. Destas, pode-se citar:

- o desenvolvimento de um modelo teórico bem estruturado que permita projetar amostras com frequências de ressonâncias e coeficientes piezoelétricos específicos;
- o estudo da frequência de ressonância em amostras produzidas com diferentes materiais poliméricos;
- múltiplos picos de ressonância em uma mesma amostras com canaletas de diversos tamanhos;

- o estudo do carregamento elétrico em ambientes com diferentes gases e pressões, visto que as canaletas abertas facilitam a entrada dos gases;
- o estudo sobre o estresse mecânico⁸ mediante a aplicação de uma força variável por longos períodos de tempo, possibilitando estudar o comportamento viscoelástico da estrutura;
- projeto e construção de laminadoras capazes de atingir maiores temperaturas, para que outros materiais como o PTFE, PEEK, PEN ou Kapton, possam ser utilizados no preparo de piezoeletretos.

Com isso, ficam apresentadas as principais conclusões e possíveis trabalhos ainda a serem explorados com essa técnica. Mas sem antes ressaltar que entre os possíveis trabalhos futuros estão: o desenvolvimento de novas aplicações na área de materiais avançados (*smart materials*), conversão de energia (*energy harvesting*), dispositivos acústicos e sensores eletromecânicos para detecção de abalos sísmicos.

⁸Ensaios dessa natureza foram realizados em amostras preparadas com Teflon FEP e com policarbonato; no entanto, a incerteza nos resultados levantado pelo método de medida fez com que esses resultados fossem retirados desse trabalho para serem melhor analisados.

Referências

- [1] EISBERG, R. RESNICK, R. **Física Quântica Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**. Rio de Janeiro: Campus, 1979. 922 p.
- [2] HILCZER, B. MALECKI, J. **Electrets**. Warszawa: PWN-Polish Scientific Publishers, 1986. 406 p.
- [3] SESSLER, G. M. **Electrets**. Berlin: Springer-Verlag, 1987. 453 p.
- [4] ALTAFIM, R. A. C.; GIACOMETTI, J. A.; JANISZEWSKI, J. M. A novel method for electret production using impulse voltages. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 27, p. 739–743, 1992.
- [5] AQUINO, C. V. **Transdutores eletromecânicos de eletretos poliméricos com bolha de ar termoformada**, 2007. 130 f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) - Escola de Engenharia de São Carlos - Departamento de Engenharia Elétrica - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- [6] CRICHTON, G. C.; KARLSSON, P. W.; PEDERSEN, A. Partial discharges in ellipsoidal and spherical voids. **IEEE Transaction on Electrical Insulation**, v. 24, p. 335–342, 1989.
- [7] GERHARD-MULTHAUPT, R. Voided polymer electrets - new materials, new challenges, new chances. In: 11th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTRETS, 2002, Melbourne. **Proceeding...** Piscataway: IEEE Service Center, 2002. p. 36–45.
- [8] WHITEHEAD, S. **Dielectric breakdown in solids**. Oxford: Clarendon, 1951. 271 p.
- [9] GIACOMETTI, J. A.; FEDOSOV, S.; COSTA, M. M. Corona charging of polymers: Recent advances on constant current charging. **Brazilian Journal of Physics**, v. 29, p. 269–279, 1999.
- [10] GIACOMETTI, J. A. JÚNIOR., O. N. O. Corona charging of polymers. **IEEE Transactions on Electrical Insulation**, v. 27, p. 924–943, 1992.
- [11] MORSHUIS, P. H. F. SMIT, J. J. Partial discharges at dc voltage: Their mechanism, detection and analysis. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, 12, p. 328–340, 2005.
- [12] NAGAO, M.; NAKAHARA, M.; SUGIO, M.; DANIEL, M.; ZAINUDDIN, N.; KOSAKI, M. Dielectric breakdown of low density polyethylene film subjected to partial discharge in air gap. In: IEEE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTRICAL INSULATING MATERIALS, 1998, Tokyo. **Proceeding...** Piscataway: IEEE Service Center, 1998. p. 425–428.

- [13] KUFFEL, E. ZAENGL, W. S. **High Voltage Engineering Fundamentals**. UK: Pergamon Press, 1984. 498 p.
- [14] ALTAFIM, R. A. C.; ALTAFIM, R. A. P.; BASSO, H. C.; QIU, X.; WIRGES, W.; GERHARD, R.; JENNINGER, W.; WAGNER, J. Dielectric barrier discharges in multi-layer polymer ferroelectrets. In: IEEE ANNUAL REPORT CONFERENCE ON ELECTRICAL INSULATION AND DIELECTRIC PHENOMENA, 2009, Virginia Beach. **Proceeding...** Piscataway: IEEE Service Center, 2009. CD-ROM.
- [15] ALTAFIM, R. A. C.; FERREIRA, G. F. L.; GIACOMETTI, J. A. Self-controlled pre-breakdown discharges in planar symmetry. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 5, p. 77–81, 1998.
- [16] DEVINS, J. C. The physics of partial discharges in solid dielectrics. **IEEE Transactions on Electrical Insulation**, v. 19, p. 475–495, 1984.
- [17] ALTAFIM, R. A. C.; JANISZEWSKI, J. M.; GIACOMETTI, J. A. Electret transducer for measuring impulse voltages and currents-application in lightning detection. In: IEEE ANNUAL MEETING CONFERENCE ON INDUSTRY APPLICATIONS SOCIETY, 1990, Seattle. **Proceeding...** Piscataway: IEEE Service Center, 1990. p. 893–896.
- [18] QIU, X. GERHARD, R. Effective polarization fatigue from repeated dielectric barrier discharges in cellular polypropylene ferroelectrets. **Applied Physics Letters**, 93, p. 1529021–1529023, 2008.
- [19] QIU, X.; WEGENER, M.; WIRGES, W.; ZHANG, X.; HILLENBRAND, J.; XIA, Z.; GERHARD-MULTHAUPT, R.; SESSLER, G. M. Penetration of sulfur hexafluoride into cellular polypropylene films and its effect on the electric charging and electromechanical response of ferroelectrets. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 38, p. 649–654, 2005.
- [20] PAAJANEN, M.; WEGENER, M.; GERHARD-MULTHAUPT, R. Understanding the role of the gas in the voids during corona charging of cellular electret films - a way to enhance their piezoelectricity. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 34, p. 2482–2488, 2001.
- [21] HEISEN, A. Note on Paschen Law and similarity theorem in gaps with cylindrical and plane geometry. **IEEE Transaction on Plasma Science**, v. 4, p. 129–133, 1976.
- [22] BAUER, S.; BAUER-GOGONEA, S.; CAMACHO-GONZALES, F.; DANSACHMULLER, M.; GRAZ, I.; KALTENBRUNNER, M.; LEONHARTSBERGER, J. G.; SCHWODIAUER, R. Ferroelectrets: polymer-foam space-charge electrets with ferroelectric-like behaviour. In: 12th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTRETS, 2005, Salvador. **Proceeding...** Piscataway: IEEE Service Center, 2005. p. 24–27.
- [23] LEKKALA, J. PAAJANEN, M. EMFi-New electret material for sensors and actuators. In: 10th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTRETS, 1999, Delphi. **Proceeding...** Piscataway: IEEE Service Center, 1999. p. 743–746.
- [24] PAAJANEN, M.; LEKKALA, J.; VALIMAKI, H. Electromechanical modeling and properties of the electret film EMFI. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 8, p. 629–636, 2001.

-
- [25] ALTAFIM, R. A. C.; BASSO, H. C.; ALTAFIM, R. A. P.; LIMA, L.; AQUINO, C. V.; NETO, L. G.; GERHARD-MULTHAUPT, R. Piezoelectrets from thermo-formed bubble structures of fluoropolymer-electret films. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 13, p. 979–985, 2006.
 - [26] BOVTUN, V.; DÖRING, J.; BARTUSCH, J.; BECK, U.; ERHARD, A.; YAKYMENKO, Y. Ferroelectret non-contact ultrasonic transducers. **Applied Physics A**, v. 88, p. 737–743, 2007.
 - [27] WEGENER, M.; BERGWELER, S.; WIRGES, W.; PUNCHER, A.; TUNCER, E.; GERHARD-MULTHAUPT, R. Piezoelectric two-layer stacks of cellular polypropylene ferroelectrets: transducer response at audio and ultrasound frequencies. **IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control**, v. 52, p. 1601–1607, 2005.
 - [28] ZHANG, X.; HILLENBRAND, J.; SESSLER, G. M. Ferroelectrets with improved thermal stability made from fused fluorocarbon layers. **Journal of Applied Physics**, v. 101, p. 054114–1–8, 2007.
 - [29] FUKADA, E. History and recent progress in piezoelectric polymers. **IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control**, v. 47, p. 01277–1290, 2000.
 - [30] GROSS, B. Static charges on dielectrics. **British Journal of Applied Physics**, v. 1, p. 259–267, 1950.
 - [31] GOLDADE, V. A.; PINCHUCK, L. S.; KRAVSTOV, A. G.; ZOTOV, S. V. TSD-study of polyethylene photochemical degradation. In: IEEE INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOLID DIELECTRICS, 2004, Toulouse. **Proceeding...** Piscataway: IEEE Service Center, 2004. p. 347–350.
 - [32] SESSLER, G. M. Bernhard Gross and the evolution of modern electret research. **Brazilian Journal of Physics**, v. 9, p. 220–225, 1999.
 - [33] SESSLER, G. M. Bernhard Gross and electret research, His contributions, our collaboration, and what followed. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 13, p. 942–952, 2006.
 - [34] GUTMANN, F. The electret. **Review of Modern Physics**, v. 20, P. 457–472, 1948.
 - [35] GOEL, M. Electret sensors, filters and MEMS devices: New challenges in materials research. **Current Science**, v. 85, p. 443–453, 2003.
 - [36] GERHARD-MULTHAUPT, R. Less can be more - Holes in polymer lead to a new paradigm of piezoelectric materials for electret transducers. **IEEE Transactions on Dielectric and Electrical Insulation**, v. 9, p. 850–859, 2002.
 - [37] MASCARENHAS, S. ZIMMERMAN, R. L. A new electret dosimeter. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE FÍSICOS EM MEDICINA. Conferencia do decimo aniversario 1969-1979, 1979, São Paulo. **Proceeding...**, 1979. p. 488-491.
 - [38] BOLAND, J.; CHAO, Y.-H.; SUZUKI, Y.; TAI, Y. C. Micro electret power generator. In: 16th ANNUAL INTERNATIONAL CONFERENCE ON MICRO ELECTRO MECHANICAL SYSTEMS, 2003, Kyoto. **Proceeding...** Piscataway: IEEE Service Center, 2003. p. 538–541.

- [39] SAKANE, Y.; SUZUKI, Y.; KASAGI, N. The development of a high-performance per-fluorinated polymer electret and its application to micro power generation. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, v. 18, p. 1–6, 2008.
- [40] LANG, S. B. Pyroelectricity: From ancient curiosity to modern imaging tool. **Physics Today**, v. 58, p. 31–36, 2005.
- [41] TRAINER, M. Kelvin and piezoelectricity. **IEEE Transactions on Dielectric and Electrical Insulation**, v. 10, p. 842–861, 2003.
- [42] BALLATO, A. Piezoelectricity: history and new thrusts. In: IEEE ULTRASONICS SYMPOSIUM, 1996, San Antonio. **Proceeding...** Piscataway: IEEE Service Center, 1996. p. 575–583.
- [43] BASSO, H. C.; AQUINO, C. V.; ALTAFIM, R. A. P.; ALTAFIM, R. A. C.; GERHARD-MULTHAUPT, R. Piezoelectricity of a single bubble formed by two oppositely charged Teflon -FEP films. In: IEEE ANNUAL REPORT CONFERENCE ON ELECTRICAL INSULATION AND DIELECTRIC PHENOMENA, 2006, Kansas City. **Proceeding...** Piscataway: IEEE Service Center, 2006. p. 146–149.
- [44] KRESSMANN, R. Linear and nonlinear piezoelectric response of charged cellular polypropylene. **Journal of Applied Physics**, v. 90, p. 3489–3496, 2001.
- [45] FURUKAWA, T. Piezoelectricity and pyroelectricity in polymers. **IEEE Transactions on Electrical Insulation**, v. 24, p. 375–394, 1989.
- [46] RICHARDSON, P. D. Piezoelectric polymers. **IEEE Engineering in Medicine and Biology Magazine**, v. 8, p. 14–16, 1989.
- [47] CAPRON, B. A. HESS, D. W. Microscopic models of piezoelectric polymers. **IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control**, v. 33, p. 33–40, 1986.
- [48] FEDOSOV, S. N. SEGGERN, H. V. Pyroelectricity in PVDF: influence of polarization and charge. **Journal Applied Physics**, v. 103, p. 014105, 2008.
- [49] KACPRZYK, R. MOTYL, E. Properties of PP-PS double layer electrets. In: 8th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTRETS, 1994, Paris. **Proceeding...** Piscataway: IEEE Service Center, 1994. p. 703–708.
- [50] WADA, Y. HAYAKAWA, R. Piezoelectricity and pyroelectricity of polymer. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 15, p. 2041–2057, 1976.
- [51] BALLATO, A. Piezoelectricity: old effect, new thrusts. **IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control**, v. 42, p. 916–926, 1995.
- [52] SOMEYA, T.; KATO, Y.; SEKITANI, T.; IBA, S.; NOGUCHI, Y.; MURASE, Y.; KAWAGUCHI, H.; SAKURAI, T. Conformable, flexible, large-area networks of pressure and thermal sensors with organic transistor active matrixes. **PNAS**, v. 102, p. 12321–12325, 2005.
- [53] BEHRENDT, N.; GREINER, C.; FISCHER, F.; FRESE, T.; ALTSTADT, V.; SCHMIDT, H. W.; GIESA, R.; HILLENBRAND, J.; SESSLER, G. M. Morphology and electret behaviour of microcellular high glass temperature films. **Applied Physics A Materials Science and Processing**, v. 85, p. 87–93, 2006.

-
- [54] KIRJAVAINEN (Finland). Kari Kirjavainen. **Electromechanical film and procedure for manufacturing same**. United States Patent 4654546. 31 Mar. 1987, 20 Nov. 2004.
 - [55] KIRJAVAINEN (Finland). Kari Kirjavainen. **Electromechanic film and acoustic element**. United States Patent 6759769. 6 Jul. 2004, 24 Mai. 2022.
 - [56] WIRGES, W.; WEGNER, W.; VERONINA, O.; ZIRKEL, L.; GERHARD-MULTHAUPT, R. Optimized preparation of elastically soft, highly piezoelectric, cellular ferroelectrets from nonvoided poly(ethylene terephthalate) films. **Advanced Functional Materials**, v. 17, p. 324–329, 2007.
 - [57] DREYFUS, G. LEWINER, J. Piezoelectricity induced by charge injection in polymer films. **Journal of the electrochemical society**, v. 120, p. 1083–1086, 1973.
 - [58] WEGENER, M.; PAAJANEN, M.; VORONINA, O.; SCHULZE, R.; WIRGES, W.; GERHARD-MULTHAUPT, R. Voided cyclo-olefin polymer films: ferroelectrets with high thermal stability. In: 12th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTRETS, 2005, Salvador. **Proceeding...** Piscataway: IEEE Service Center, 2005. p. 47–50.
 - [59] ALTAFIM, R. A. P.; BASSO, H. C.; ALTAFIM, R. A. C.; QIU, X.; WIRGES, W.; GERHARD, R. Discharge patterns in three-layer ferroelectret systems with perforated polymer films. In: 13th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTRETS, 2008, Tokyo. **Proceeding...** Piscataway: IEEE Service Center, 2008. p. 100.
 - [60] LINDNER, M.; SCHWODIAUER, R.; DANSACHMULLER, M.; BAUER-GOGONEA, S.; BAUER, S. Dielectric barrier micro-discharges: mechanism for the charging of piezoelectric polymer foams. In: 11th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTRETS, 2002, Melbourne. **Proceeding...** Piscataway: IEEE Service Center, 2002. p. 106–109.
 - [61] QIU, X.; MELLINGER, A.; WEGENER, M.; WIRGES, W.; GERHARD, R. Barrier discharges in cellular polypropylene ferroelectrets: How do they influence the electromechanical properties? **Journal of Applied Physics**, v. 101, p. 0541141–0541147, 2007.
 - [62] WEGENER, M. BAUER, S. Microstorms in cellular polymers: A route to soft piezoelectric transducer materials with engineered macroscopic dipoles. **ChemPhysChem**, v. 6, p. 1014–1025, 2005.
 - [63] QIU, X.; XIA, Z.; WANG, F. Piezoelectricity of single and multi-layer cellular polypropylene film electrets. **Frontiers of Materials Science in China**, v. 1, p. 72–75, 2007.
 - [64] BAUER, S.; BAUER-GOGONEA, S.; DANSACHMULLER, M.; GRAZ, I.; LEONHARTSBERGER, G.; SALHOFER, H.; SCHWODIAUER, R. Modern electrets. In: IEEE SYMPOSIUM ON ULTRASONICS, 2003, Honolulu. **Proceeding...** Piscataway: IEEE Service Center, 2003. p. 370–376.
 - [65] MONTANARI, G. C. Electrical measurements for the characterization of electret properties of cellular polymers. **IEEE Transactions on Dielectric and Electrical Insulation**, v. 10, p. 615–622, 2003.
 - [66] SCHWODIAUER, R.; NEUGSCHWANDTNER, G. S.; SCHRATTBAUER, K.; LINDNER, M.; VIEYTES, M.; BAUER-GOGONEA, S.; BAUER, S. Preparation and characterization of novel piezoelectric and pyroelectric polymer electrets. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 7, p. 578–586, 2000.

-
- [67] LINDNER, M.; HOISLBAUER, H.; SCHWODIAUER, R.; BAUER-GOGONEA, S.; BAUER, S. Charged cellular polymers with “ferroelectretic” behavior. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 11, p. 255–263, 2004.
 - [68] STANDARDS COMMITTEE OF THE IEEE ULTRASONICS, FERROELECTRICS AND FREQUENCY CONTROL SOCIETY. **IEEE Standard on Piezoelectricity**. New York: AMERICAN NATIONAL STANDARDS INSTITUTE, 1987. 66 p. Technical Report.
 - [69] WEINHOLD, T.; SEISS, B. M.; KÜNSTLER, W.; GÖRNE, T.; GERHARD-MULTHAUPT, R. Porous polytetrafluoroethylene (PTFE) single-film space-charge electrets with high piezoelectric coefficients. In: IEEE INTERNATIONAL CONFERENCE ON DIELECTRIC MATERIALS, MEASUREMENTS AND APPLICATIONS, 2000, Edinburgh. **Proceeding...** Piscataway: IEEE Service Center, 2000. 380-385.
 - [70] ZHANG, P.; XIA, Z.; QIU, X.; WANG, F.; WU, X. Y. Influence of charging parameters on piezoelectricity for cellular polypropylene film electrets. In: 12th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTRETS, 2005, Salvador. **Proceeding...** Piscataway: IEEE Service Center, 2005. p. 39–42.
 - [71] HILLENBRAND, J.; SESSLER, G. M.; ZHANG, X. Verification of a model for the piezoelectric d_{33} coefficient of cellular electret films. **Journal of Applied Physics**, v. 98, p. 0641051–0641055, 2005.
 - [72] HILLENBRAND, J. SESSLER, G. M. Piezoelectricity in cellular electret films. **IEEE Transactions on Dielectric and Electrical Insulation**, v. 7, p. 380–385, 2000.
 - [73] HILLENBRAND, J. SESSLER, G. M. Mechanical and electrical response of charged polymers with cellular structure. In: IEEE ANNUAL REPORT CONFERENCE ON ELECTRICAL INSULATION AND DIELECTRIC PHENOMENA, 1999, Austin. **Proceeding...** Piscataway: IEEE Service Center, 1999. p. 43–46.
 - [74] MONTANARI, G. C.; MAZZANTI, G.; CIANI, F.; PAAJANEN, M. Comparison and electrical modeling of new polymeric cellular electrets. **IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control**, v. 52, p. 2088–2095, 2005.
 - [75] WEGENER, M.; WIRGES, W.; FOHLMEISTER, J.; TIERSCH, B.; GERHARD-MULTHAUPT, R. Two-step inflation of cellular polypropylene films: void-thickness increase and enhanced electromechanical properties. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 37, p. 623–627, 2004.
 - [76] ZHANG, X.; WANG, X.; CAO, G.; PAN, D.; XIA, Z. Polytetrafluoroethylene piezoelectrets prepared by sintering process. **Applied Physics A**, v. 97, p. 859–862, 2009.
 - [77] HILLENBRAND, J.; ZHANG, X.; ZHANG, Y.; SESSLER, G. M. Pressure-treated cellular polypropylene with large piezoelectric coefficients. In: IEEE ANNUAL REPORT CONFERENCE ON ELECTRICAL INSULATION AND DIELECTRIC PHENOMENA, 2003, Albuquerque. **Proceeding...** Piscataway: IEEE Service Center, 2003. p. 40–43.
 - [78] RAUKOLA, J.; KUUSINEN, N.; PAAJANEN, M. Cellular electrets - from polymer granules to electromechanically active films. In: 11th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTRETS, 2002, Melbourne. **Proceeding...** Piscataway: IEEE Service Center, 2002. p. 195–198.

-
- [79] ZIRKEL, L. MÜNSTEDT, H. Influence of different process and material parameters on chemical foaming of fluorinated ethylene propylene copolymers. **Polymer Engineering and Science**, v. 47, p. 1740–1749, 2007.
 - [80] BEHRENDT, N.; ALTSTADT, V.; SCHMIDT, H. W.; ZHANG, X.; SESSLER, G. M. Development of porous polypropylene blends with NA11 particles and glass hollow spheres by biaxial stretching for electret applications. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 13, p. 992–1000, 2006.
 - [81] BI, J.; ZHAO, J.; BAO, L.; LIU, Y.; WU, C. Preparation and evaluation of polyactin microparticles from supercritical CO₂ processing. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON BIOMEDICAL ENGINEERING AND INFORMATICS, 2008, Sanya. **Proceeding...** Washington DC: IEEE Computer Society, 2008. p. 672–675.
 - [82] WEGENER, M.; WIRGES, W.; DIETRICH, J. P.; GERHARD-MULTHAUPT, R. Polyethylene terephthalate (PETP) foams as ferroelectrets. In: 12th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTRETS, 2005, Salvador. **Proceeding...** Piscataway: IEEE Service Center, 2005. p. 28–30.
 - [83] VERONINA, O.; WEGENER, M.; WIRGES, W.; GERHARD, R.; ZIRKEL, L.; MÜNSTEDT, H. Physical foaming of fluorinated ethylene-propylene (FEP) copolymers in supercritical carbon dioxide: single-film fluoropolymer piezoelectrets. **Applied Physics A Materials Science and Processing**, v. A 90, p. 615–618, 2008.
 - [84] ZIRKEL, L.; JAKOBA, M.; MÜNSTEDT, H. Foaming of thin films of a fluorinated ethylene propylene copolymer using supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 49, p. 103–110, 2009.
 - [85] WEGENER, M.; TUNCER, E.; WIRGES, W.; DANSACHMÜLLER, M.; BAUER-GOGONEA, S. Ferroelectrets: highly anisotropic electrically charged polymer foams for electromechanical transducer applications. In: IEEE ULTRASONICS SYMPOSIUM, 2004, San Juan. **Proceeding...** Piscataway: IEEE Service Center, 2004. p. 1138–1141.
 - [86] COOPER, A. I. Porous materials and supercritical fluids. **Advanced Materials**, v. 15, p. 1049–1059, 2003.
 - [87] FANG, P.; WEGENER, M.; WIRGES, W.; GERHARD, R.; ZIRKEL, L. Cellular polyethylene-naphthalate ferroelectrets: Foaming in supercritical carbon dioxide, structural and electrical preparation, and resulting piezoelectricity. **Applied Physics Letters**, v. 90, p. 1929081–3, 2007.
 - [88] ARORA, K. A.; LESSER, A. J.; MCCARTHY, T. J. Preparation and Characterization of Microcellular Polystyrene Foams Processed in Supercritical Carbon Dioxide. **Macromolecules**, v. 31, p. 4614–4620, 1998.
 - [89] GOEL, S. K. BECKMAN, E. J. Generation of microcellular polymeric foams using supercritical carbon dioxide. I. Effect of pressure and temperature on nucleation. **Polymer Engineering and Science**, v. 34, p. 1137–1147, 1994.
 - [90] DAI, X.; LIU, Z.; WANG, Y.; YANG, G.; XU, J.; HAN, B. High damping property of microcellular polymer prepared by friendly environmental approach. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 33, p. 259–267, 2005.

-
- [91] BALDWIN, D. F.; PARK, C. B.; SUH, N. P. A microcellular processing study of poly(ethylene terephthalate) in the amorphous and semicrystalline states. Part I. Microcell nucleation. **Polymer Engineering and Science**, v. 36, p. 1437–1445, 1996.
 - [92] KRAUSE, B.; METTINKHOF, R.; van der VEGT, N. F. A.; WESSLING, M. Microcellular foaming of amorphous high-Tg polymers using carbon dioxide. **Macromolecules**, v. 34, p. 874–884, 2001.
 - [93] SUN, H.; SUR, G. S.; MAR, J. E. Microcellular foams from polyethersulfone and polyphenylsulfone: preparation and mechanical properties. **European Polymer Journal**, v. 38, p. 2373–2381, 2002.
 - [94] WINDMILL, J. F. C.; ZORAB, A.; BEDWELL, D. J.; ROBERT, D. Nanomechanical and electrical characterization of a new cellular electret sensor-actuator. **Nanotechnology**, v. 19, p. 1–7, 2000.
 - [95] KACPRZYK, R.; MOTYL, E.; GAJEWSKI, J. B.; PASTERNAK, A. Piezoelectric properties of nonuniform electrets. **Journal of Electrostatics**, v. 35, p. 161–166, 1995.
 - [96] GERHARD-MULTHAUPT, R.; XIA, Z.; KUNSTLER, W.; PUCHER, A. Preliminary study of multi-layer space-charge electrets with piezoelectric properties from porous and non-porous Teflon films. In: 10th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTRETS, 1999, Delphi. **Proceeding...** Piscataway: IEEE Service Center, 1999. p. 273–276.
 - [97] NEUGSCHWANDTNER, G. S.; SCHWODIAUER, R.; BAUER-GOGONEA, S.; BAUER, S. Large piezoelectric effects in charged, heterogeneous fluoropolymer electrets. **Journal of Applied Physics**, v. 70, p. 1–4, 2000.
 - [98] GERHARD-MULTHAUPT, R.; KUNDTLER, W.; GOME, T.; PUCHER, A.; WEINHOLD, T.; SEISS, M.; XIA, Z.; WEDEL, A.; DANZ, R. Porous PTFE space-charge electrets for piezoelectric applications. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 7, p. 480–488, 2000.
 - [99] ZHANG, X.; HUANG, J.; XIA, Z. Piezoelectric activity and thermal stability of cellular fluorocarbon films. **Physica Scripta**, v. T129, p. 274–277, 2007.
 - [100] HU, Z. SEGGERN, H. V. Breakdown-induced polarization buildup in porous fluoropolymer sandwiches: a thermally stable piezoelectret. **Journal of Applied Physics**, v. 99, p. 0241021–0241025, 2006.
 - [101] ALTAFIM, R. A. C.; DIAS, C.; NETO, L. G.; BASSO, H. C.; MURAKAMI, C.; VERO-NESE, P. R.; RODRIGUES, E. F. Piezoelectricity of multi-layers space-charge electrets from Teflon FEP film with homogeneous voids distributed on its surface. In: IEEE ANNUAL REPORT CONFERENCE ON ELECTRICAL INSULATION AND DIELECTRIC PHENOMENA, 2003, Albuquerque. **Proceeding...** Piscataway: IEEE Service Center, 2003. p. 225–228.
 - [102] RODRIGUES, E. **Novos sensores piezoelétricos com eletretos de Teflon FEP**, 2003. 54 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Escola de Engenharia de São Carlos - Departamento de Engenharia Elétrica - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
 - [103] HUANG, J.; ZHANG, X.; XIA, Z.; WANG, X. Piezoelectrets from laminated sandwiches of porous polytetrafluoroethylene films and nonporous fluoroethylenepropylene films. **Journal of Applied Physics**, v. 103, p. 0841111–0841116, 2008.

-
- [104] LIMA, L. **Termo eletretos de Teflon FEP como transdutores piezoelétricos**, 2005. 72 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Escola de Engenharia de São Carlos - Departamento de Engenharia Elétrica - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
 - [105] ALTAFIM, R. A. C.; BASSO, H. C.; NETO, L. G.; LIMA, L.; ALTAFIM, R. A. P.; AQUINO, C. V. Piezoelectricity in multi-air voids electrets. In: IEEE ANNUAL REPORT CONFERENCE ON ELECTRICAL INSULATION AND DIELECTRIC PHENOMENA, 2005, Nashville. **Proceeding...** Piscataway: IEEE Service Center, 2005. p. 669–672.
 - [106] MELLINGER, A.; WEGENER, M.; WIRGES, W.; GERHARD-MULTHAUPT, R. Thermally stable dynamic piezoelectricity in sandwich films of porous and nonporous amorphous fluoropolymer. **Applied Physics Letters**, v. 79, p. 1852–1854, 2001.
 - [107] FALCONI, D. R. **Sensor piezelétrico baseado na tecnologia dos eletretos termo-formados: aprimoramentos dos processos de produção**, 2010. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Escola de Engenharia de São Carlos - Departamento de Engenharia Elétrica - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
 - [108] ZHANG, X.; HILLENBRAND, J.; SESSLER, G. M. Thermally stable fluorocarbon ferroelectrets with high piezoelectric coefficient. **Applied Physics A**, v. 84, p. 139–142, 2006.
 - [109] HONEYWELL INTERNATIONAL Inc. (Morristown, NJ). Robert Horning e Burgess Johnson. **MEMS actuator with lower power consumption and lower cost simplified fabrication**. United States Patent 6646364. 11 Nov. 2003, 11 Jul. 2020.
 - [110] DUPONT. Características do Teflon FEP. Disponível em: <http://www2.dupont.com/Teflon_Industrial/en_US/tech_info/prodinfo_ptfe.html>. Acesso em: 02 de fev. 2010.
 - [111] BASSO, H. C.; ALTAFIM, R. A. P.; ALTAFIM, R. A. C.; MELLINGER, A.; FANG, P.; GERHARD, W. W. R. Three-layer ferroelectrets from perforated Teflon PTFE films fused between two homogeneous Teflon FEP films. In: IEEE ANNUAL REPORT CONFERENCE ON ELECTRICAL INSULATION AND DIELECTRIC PHENOMENA, 2007, Vancouver. **Proceeding...** Piscataway: IEEE Service Center, 2007. p. 453–456.
 - [112] GOODFELLOW. Características do Teflon PTFE. Disponível em: <<http://www.goodfellowusa.com>>. Acesso em: 02 de fev. 2010.
 - [113] ALTAFIM, R. A. P. **Análise e implementação de métodos para a caracterização de eletretos termo-formados**, 2006. 68 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Escola de Engenharia de São Carlos - Departamento de Engenharia Elétrica - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
 - [114] VERSALASER. Especificações do equipamento VersaLaser. Disponível em: <<http://www.ulsinc.com/versalaser/english/>>. Acesso em: 06 de mai. 2009.
 - [115] SUÁREZ, R. F.; QIU, X.; HOLLÄNDER, L.; ALTAFIM, R. A. P.; WIRGES, W.; GERHARD, R.; JENNINGER, W.; WAGNER, J. Annular space-charge rings in ferroelectrets with perforated central layers: mapping of the resulting electric-field profiles by means of thermal-pulse tomography (TPT). In: IEEE ANNUAL REPORT CONFERENCE ON ELECTRICAL INSULATION AND DIELECTRIC PHENOMENA, 2009, Virginia Beach. **Proceeding...** Piscataway: IEEE Service Center, 2009. CD-ROM.

- [116] BAYER MATERIAL SCIENCE AG (Leverkusen, Alemanha). Werner Jenninger e Joachim Wagner e Günther Walze e Dirk Schapeler e Heinz Pudleiner e Gunther Stollwerck e Reimund Gerhard e Werner Wirges e Ruy Alberto Altafim. **Ferroelektret-Mehrschichtverbund und Verfahren zur Herstellung eines Ferroelektret-Mehrschichtverbunds mit parallelen röhrenförmigen Kanälen**. European Patent 090092032. Registrada em 15 de Jul. 2009.
- [117] ALTAFIM, R. A. P.; QIU, X.; WIRGES, W.; GERHARD, R.; ALTAFIM, R. A. C.; BASSO, H. C.; JENNINGER, W.; WAGNER, J. Template-based fluoroethylenepropylene piezoelectrets with tubular channels for transducer applications. **Journal of Applied Physics**, v. 106, p. 014106–1–5, 2009.
- [118] SEGGERN, H. V. Identification of TSC peaks and surface-voltage stability in Teflon FEP. **Journal of Applied Physics**, v. 50, p. 2817–2821, 1979.
- [119] MAENO, T.; FUTAMI, T.; KUSHIBE, H.; TAKADA, T.; COOKE, C. M. Measurement of spatial charge distribution in thick dielectrics using the pulsed electroacoustic method. **IEEE Transactions on Electrical Insulation**, v. 23, p. 433–439, 1988.
- [120] WEGENER, M.; WIRGES, W.; GERHARD-MULTHAUPT, R. Piezoelectric polyethylene terephthalate (PETP) foams specifically designed and prepared ferroelectret films. **Advanced Engineering Materials**, v. 7, p. 1128–1131, 2005.
- [121] MELLINGER, A. Dielectric resonance spectroscopy: a versatile tool in the quest for better piezoelectric polymers. **European Journal of Physics**, v. 24, p. 535–542, 2003.