Yuri Andrey Olivato Assagra

Novas metodologias para a fabricação de piezoeletretos termo-formados

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. Ruy Alberto Corrêa Altafim
Coorientador: Prof. Dr. Ruy Alberto Pisani Altafim

São Carlos
2015

Trata-se da versão corrigida da tese. A versão original encontra-se disponível na EESC/USP que aloja o
Programa de Pós-Graduação de Engenharia Elétrica.

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

A844n Assagra, Yuri Andrey Olivato
Novas metodologias para a fabricação de
piezoeletretos termo-formados / Yuri Andrey Olivato
Assagra; orientador Ruy Alberto Corrêa Altafim;
coorientador Ruy Alberto Pisani Altafim. São Carlos,
2015.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Elétrica e Área de Concentração em Sistemas
Elétricos de Potência -- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2015.

1. piezoeletreto. 2. estabilidade térmica. 3.
eletreto. 4. transdutores eletromecânicos . 5.
impressora 3D. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **YURI ANDREY OLIVATO ASSAGRA**.

Título da tese: "Novas metodologia para a fabricação de piezoeletretos termo-formados".

Data da defesa: 28/08/2015

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Titular **Ruy Alberto Corrêa Altafim (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado

Prof. Dr. **João Paulo Pereira do Carmo**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADO

Prof. Associado **Antonio Adilton Oliveira Carneiro**
(Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/FFCLRP-USP)

Aprovado

Prof. Dr. **Rinaldo Gregório Filho**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Aprovado

Prof. Dr. **Dante Luis Chinaglia**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP – Rio Claro)

Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica:
Prof. Associado **Luis Fernando Costa Alberto**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Paulo César Lima Segantine**

Dedicatória

Este trabalho é dedicado aos meus pais, Washington Luiz Assagra e Thais Helena Olivato Assagra, e em especial à minha avó, Maria Olanyra Pansani Olivato, pelo esforço e apoio durante toda a minha vida.

Agradecimentos

A princípio, eu gostaria de agradecer à Deus, pois sem Ele nada disso estaria acontecendo em minha vida.

Ao Professor Titular Ruy Alberto Corrêa Altafim, pela orientação fornecida durante a elaboração deste trabalho.

Ao Professor Dr. Ruy Alberto Pisani Altafim, coorientador, que não mediu esforços para auxiliar neste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de doutorado. À ANEEL, Elektro e FIPAI que por meio do projeto intitulado Piezoeletretos, processo: PD-0385-0054/2012, deu suporte financeiro durante a elaboração desta tese.

À todos os meus familiares que compreenderam os motivos de minhas faltas em vários momentos de reuniões familiares e que sem o apoio desses não conseguiria chegar até aqui.

Ao Grupo de Alta Tensão e Medidas (GATM) e atuais companheiros de laboratório, Daniel Rodrigo Falconi, Daniel Ferreira, Thamyres Tânulla, Felipe Souza, Felipe Carvalho e Luis Guilherme pelos momentos de debates para o desenvolvimento deste trabalho. Não me esquecendo também dos integrantes que não fazem mais parte do laboratório: Yvan Gutnik, Leandro José de Medeiros, Geraldo Lupi e Reginaldo Leopoldino.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Elétrica da EESC/USP, em especial aos técnicos César Domingues e Rui Bertho, pelo auxílio e contribuições ao decorrer deste trabalho. Também gostaria de agradecer ao pessoal do setor administrativo e técnico: Vladimir Gomes, Marisa Fortulan, Jussara Zoia, Daniel Manjini, Murilo Moretti, Aparecida de Souza, José Carlos de Oliveira, João Paulo Casati, Roseli Ribeiro e Odair da Silva pelo apoio prestado durante a realização desta tese.

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

Aos amigos Ricardo Augusto Souza Fernandes, Daniel Motter, Samuel Nogueira, Guilherme Lage e Claudionor Nascimento pelos momentos de descontração durante o período de convivência na república.

Também gostaria de deixar meu muito obrigado a todas as pessoas que contribuíram de forma direta ou indireta para a conclusão deste trabalho.

Epígrafe

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

José de Alencar

Resumo

ASSAGRA, Y. A. O. Novas metodologias para a fabricação de piezoeletretos termo-formados. 2015. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Há vários métodos descritos na literatura sobre a forma como os piezoeletretos ou ferroeletretos podem ser fabricados, sendo que cada uma dessas técnicas apresenta suas vantagens e desvantagens. Por exemplo, espumas de polipropileno (PP) são fáceis de serem processadas em grande escala aliada a um baixo custo de produção, entretanto, seu efeito piezoelétrico é dependente da temperatura, assim como não há um controle dos vazios internos durante sua fabricação, ocasionando uma heterogeneidade da geometria desses vazios. Por outro lado, em outros métodos as dimensões das cavidades podem ser controlada e polímeros termicamente mais estáveis podem ser utilizados, no entanto, a um maior custo de produção. Em relação aos métodos que visam a produção dos piezoeletretos, neste trabalho é apresentada uma nova técnica baseada em termo selagem e template de água para criar piezoeletretos com canais tubulares abertos. Este tipo de estrutura vazada foi inicialmente produzida pela laminação de filmes de etileno propileno fluorado (FEP) com o template de politetrafluoretileno (PTFE) entre eles, sendo o template descartado após a laminação, gerando resíduos. Com a substituição do template de PTFE pela água na etapa de produção dos novos piezoeletretos, foi possível eliminar o descarte de resíduos sólidos ao mesmo tempo em que um tratamento químico foi efetuado na superfície do filme. Pelo método desenvolvido, a estabilidade térmica do piezoeletreto foi melhorada sem a necessidade de um tratamento prévio ou posterior dos filmes, diminuindo assim o custo de produção. Outro método inovador para produção dos piezoeletretos também foi exposto neste trabalho. Essa inovação consiste na fabricação de piezoeletretos com cavidades controladas por meio da impressão de filmes de ABS. Para a impressão dos filmes uma impressora 3D de baixo custo foi utilizada.

Palavras-Chave: eletreto, piezoeletreto, transdutores eletromecânicos, estabilidade térmica, impressora 3D.

Abstract

ASSAGRA, Y. A. O. New technologies for the manufacture of piezoelectrets thermo-formed. 2015. Thesis (Ph.D.Degree) - Engineering School of São Carlos, University fo São Paulo, São Carlos 2015.

There are several methods described in the literature on how piezoelectrets or ferroelectrets can be manufactured, each of these techniques present their advantages and disadvantages. For example, foamed polypropylene (PP) are easy to be processed on a large scale combined with a low cost of production, however, its piezoelectric effect is temperature dependent, and there is no control of internal voids during its manufacture, causing a heterogeneity of the geometry of these empty. Furthermore, in other methods the cavities' dimensions can be controlled and more thermally stable polymers can be used, however, with a higher production cost. Regarding the methods for producing piezoelectrets, in this work we present a new technique based on hot sealing and water template for creating multi-layered piezoelectrets with open-tubular channels. This type of voided structure have been initially produced by laminating fluoroethylene-propylene (FEP) films with a polytetrafluorethylene (PTFE) template in between although the template was discarded after lamination, creating residual waste. With the replacement of the PTFE template by water in the production step of the new piezoelectrets, it was possible to eliminate the disposal of solid waste at the same time a chemical treatment was performed on the film surface. By the developed method, the piezoelectret's thermal stability was improved without the need for a prior or subsequent treatment of the films, reducing the production cost. Another innovative method for production of piezoelectrets was also exposed in this work. This innovation consists in manufacturing piezoelectrets with cavities controlled by printing ABS films. In order to print the films, a 3D printer was used.

Keywords: electret, piezoelectret, electromechanical transducers, thermal stability, 3D printer

Lista de Figuras

FIGURA 2.1	Eletreto antes e após aplicação de um intenso campo elétrico.	34
FIGURA 2.2	(a) Diagrama de energia para um polímero, em que T_e são as armadilhas de elétrons e T_l armadilhas de lacunas. (b) Densidade de estados energéticos $N(E)$ para um polímero, em que os estados localizados (armadilhas) estão sombreados; E_c e E_v são as bordas de mobilidade da banda de condução e da banda de valência.	35
FIGURA 2.3	Carregamento direto.	36
FIGURA 2.4	Descarga corona produzida com eletrodos ponta-plano.	37
FIGURA 2.5	Sistema triodo-corona.	37
FIGURA 2.6	Visão esquemática do processo de polarização em uma única cavidade.	40
FIGURA 2.7	Representação das cargas elétricas aprisionadas nos polímeros celulares após carregamento elétrico e deformação das cavidades pela aplicação de uma pressão externa.	41
FIGURA 2.8	(a) Imagem ampliada de um filme poroso de PP. (b) Ilustração do filme de PP. (c) Geometria simplificada do modelo com camadas paralelas de polímero e ar.	42
FIGURA 2.9	Modelo de camadas simplificado para piezoeletretos.	42
FIGURA 2.10	Representação da composição de polímeros porosos e não porosos em estrutura ABA.	45
FIGURA 2.11	Estrutura multicamada formada por filmes de FEP, verniz e alumínio (eletrodos).	46
FIGURA 2.12	Configuração do dispositivo utilizado para formação de amostra termoformadas, com distribuição homogênea das bolhas de ar.	47

FIGURA 2.13 Método para moldar bolhas de ar em ambos os filmes e a representação esquemática e vista transversal do piezoeletreto.	48
FIGURA 2.14 Método para moldar bolhas de ar em múltiplas camadas de filmes e a imagem em corte transversal da fusão desses filmes.	48
FIGURA 2.15 Furos nos filmes de PTFE, realizados com um vazador (a) e com o laser neodímio:YAG (b).	49
FIGURA 2.16 Esquema do procedimento de fabricação em laboratório de piezoeletretos com estruturas padronizadas em canaletas.	50
FIGURA 2.17 (a) Ilustração do procedimento para a produção de domos em filmes FEP. (b) Esquema da laminação em filmes FEP, previamente moldado em domos. . . .	50
FIGURA 2.18 Representação gráfica do procedimento para produção de piezoeletretos de 3 e 5 camadas.	51
FIGURA 2.19 Representação do procedimento para produção de piezoeletretos com o uso de laser.	52
FIGURA 2.20 Processo de preparação dos filmes laminados.	53
FIGURA 2.21 Potencial superficial de filmes de PTFE não tratados e tratados carregados com cargas positivas.	54
FIGURA 2.22 Potencial superficial de filmes de LDPE não tratados e tratados carregados com ambas as polaridades.	55
FIGURA 2.23 Decaimento isotérmico em 70 °C: curva (a) e (c) amostras tratadas; (b) e (d) amostras virgens.	56
FIGURA 2.24 Decaimento isotérmico em 70 °C: curva (a) e (c) amostras virgens; (b) e (d) amostras tratadas.	56
FIGURA 2.25 Mudança da rigidez elástica (a) amostras virgens e (b) amostras tratadas. Curvas (c) e (d) representam o coeficiente piezoelétrico das amostras virgens e tratadas, respectivamente.	57
FIGURA 2.26 Coeficiente piezoelétrico dependente da temperatura em piezoeletretos de LDPE: (1) amostras virgens; (2) amostras tratadas.	57
FIGURA 2.27 Decaimento do potencial superficial para PTFE poroso e não poroso. .	58

FIGURA 2.28	Coeficiente piezoelétrico de amostras de polietileno naftalato (PEN) recozidas e não recozidas.	59
FIGURA 2.29	Decaimento do coeficiente piezoelétrico em função da temperatura. . .	60
FIGURA 3.1	Configuração do sistema pneumático desenvolvido por Xu et al.. . . .	65
FIGURA 3.2	Configuração do sistema pneumático desenvolvido por Park et al.. . .	66
FIGURA 3.3	Configuração do sistema pneumático desenvolvido por Kim e Kim. . . .	67
FIGURA 3.4	Protótipo do sistema de carregamento normal desenvolvido no laboratório.	68
FIGURA 3.5	Fluxograma dos procedimentos de medição para o carregamento normal.	69
FIGURA 3.6	Desenho esquemático do medidor pneumático construído no laboratório.	72
FIGURA 3.7	Vista detalhada do interior do suporte de medição.	73
FIGURA 3.8	Fluxograma dos procedimentos de medição para o carregamento pneumático.	75
FIGURA 4.1	Matriz metálica para a produção dos piezoeletretos: (a) vista lateral; (b) vista superior.	78
FIGURA 4.2	Representação do uso da pistola de ar comprimido durante a etapa de produção dos piezoeletretos.	79
FIGURA 4.3	Matriz metálica com prendedores de papel.	80
FIGURA 4.4	Passos para a formação do colchão de água.	81
FIGURA 4.5	Etapas de produção do piezoeletreto.	82
FIGURA 4.6	Prensa desenvolvida para a produção dos piezoeletretos: (a) vista isométrica e (b) vista lateral.	83
FIGURA 4.7	Danos superficiais causados pelo excesso de temperatura.	84
FIGURA 4.8	Heterogeneidade das canaletas promovido pelo mau ajuste da quantidade de água.	84
FIGURA 4.9	Estouro da canaleta devido ao tempo de aquecimento excessivo. . . .	85
FIGURA 4.10	Primeiro piezoeletreto formado com a matriz de 1 mm.	86
FIGURA 4.11	Configuração final da estrutura para a produção do piezoeletreto. . . .	86

FIGURA 4.12	Não homogeneidade da metalização devido a imperfeições superficiais. .	87
FIGURA 4.13	Curvas médias da estabilidade temporal dos piezoeletretos produzidos com <i>template</i> de PTFE e Água.	91
FIGURA 4.14	Resultado experimental do coeficiente piezoelétrico pela variação de temperatura nas amostras produzidas com <i>template</i> de PTFE.	92
FIGURA 4.15	Resultado experimental do coeficiente piezoelétrico pela variação de temperatura nas amostras produzidas com Água.	92
FIGURA 4.16	Curvas médias do coeficiente piezoelétrico pela variação de temperatura nas amostras produzidas com <i>template</i> de PTFE e Água.	93
FIGURA 4.17	Resultado experimental normalizado do coeficiente piezoelétrico pela variação de temperatura nas amostras produzidas com <i>template</i> de PTFE e Água.	94
FIGURA 4.18	Resultado experimental do coeficiente piezoelétrico ao longo do tempo em amostras produzidas com <i>template</i> de PTFE e mantidas em temperatura de 165 °C.	94
FIGURA 4.19	Resultado experimental do coeficiente piezoelétrico ao longo do tempo em amostras produzidas com Água e mantidas em temperatura de 165 °C.	94
FIGURA 4.20	Curvas médias dos piezoeletretos mantidos em temperatura de 165 °C por 24 horas.	95
FIGURA 4.21	Resultado experimental normalizado dos piezoeletretos mantidos em temperatura de 165 °C por 24 horas.	95
FIGURA 4.22	Resultado experimental do coeficiente piezoelétrico pela variação da pressão estática nas amostras produzidas com <i>template</i> de PTFE.	96
FIGURA 4.23	Resultado experimental do coeficiente piezoelétrico pela variação da pressão estática nas amostras produzidas com Água.	96
FIGURA 4.24	Resultado experimental do coeficiente piezoelétrico médio para variação da pressão estática.	96
FIGURA 4.25	Gráfico da variação do coeficiente piezoelétrico em função da tensão de carregamento nos novos piezoeletretos.	97
FIGURA 5.1	Projeto do filme com cavidades circulares.	100

FIGURA 5.2	Filme com cavidades circulares impresso.	101
FIGURA 5.3	Processo de montagem do piezoeletreto: (a) filmes sobrepostos para a selagem, (b) estrutura ABA do piezoeletreto.	101
FIGURA 5.4	Piezoeletreto produzido com impressora 3D.	102
FIGURA 5.5	Estabilidade temporal dos piezoeletretos impresso.	103
FIGURA 5.6	Gráfico da variação do coeficiente piezoelétrico em função da pressão estática nos piezoeletretos impressos.	104
FIGURA 5.7	Resultado experimental do coeficiente piezoelétrico pela variação da tem- peratura nas amostras impressas em ABS.	105
FIGURA 5.8	Curva média do coeficiente piezoelétrico pela variação da temperatura nas amostras impressas em ABS.	105
FIGURA 5.9	Processo de montagem do piezoeletreto com filme polimérico ao centro.	106
FIGURA 5.10	Gráfico da variação do coeficiente piezoelétrico pela pressão estática nos piezoeletretos impressos com filme no interior.	107
FIGURA 5.11	Estabilidade térmica dos piezoeletretos impresso com filme no interior.	107

Lista de Tabelas

TABELA 2.1	Resumo de alguns dos métodos de produção dos piezoeletretos	61
TABELA 3.1	Resultado da comparação entre os diferentes pesos utilizados no carregamento normal.	71
TABELA 3.2	Resultado do erro provocado pela resolução do pressostato.	74
TABELA 3.3	Resultado comparativo entre medidas efetuadas de maneiras distintas.	76

Lista de Abreviaturas e Siglas

ABS	Acrilonitrila butadieno estireno
BaTiO₃	Titanato de bário
FDM	Modelagem por fusão e deposição
FEP	Etileno propileno fluorado
H₃PO₄	Ácido fosfórico
LDPE	Polietileno de baixa densidade
MLD	Deposição de camada molecular
Neodímio:YAG	<i>neodímio ítrio alumínio garnet</i>
PCl₃	Tricloreto de fósforo
PEN	Polietileno naftalato
PP	Polipropileno
PTFE	Politetrafluoretileno
PVDF	Polifluoreto de vinilideno

PZT	Titanato-zirconato de chumbo
SLA	Estereolitografia
SLS	Sinterização seletiva a laser
TSC	Corrente termo estimulada
Xe	Xênon

Lista de Símbolos

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

ϵ permissividade do material (F/m)

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

E campo elétrico (V/m)

Y módulo de elasticidade (Pa)

γ segundo coeficiente de ionização de Townsend

Sumário

1	Introdução	29
2	Revisão Bibliográfica	33
2.1	Eletreto	33
2.2	Métodos de Polarização	35
2.2.1	Polarização por Contato Direto	35
2.2.2	Polarização por Descarga Corona	36
2.3	Piezoelasticidade	38
2.4	Espumas Poliméricas	39
2.5	Combinação de Filmes Porosos e Não Porosos	45
2.6	Piezoletretos com Estruturas Organizadas	46
2.7	Tratamento Químico	53
2.8	Tratamento Térmico	58
3	Sistema de Medição	63
3.1	Embasamento Sobre o Método Direto e Quase Estático	64
3.1.1	Carregamento Normal	64
3.1.2	Carregamento Pneumático	65
3.2	Sistema Desenvolvido com Atuador Pneumático - Carregamento Normal	67
3.2.1	Testes do Sistema	70
3.3	Sistema Desenvolvido com Carregamento Pneumático	72
4	Novo Piezoletreto FEP	77
4.1	Procedimentos Iniciais	77
4.2	Novo Processo de Produção dos Piezoletretos	79
4.3	Características do Processo de Produção dos Piezoletretos	83
4.4	Resultados e Discussões	88
4.4.1	Definição da Tensão de Carregamento	89
4.4.2	Estabilidade Temporal dos Novos Piezoletretos	90

4.4.3	Influência da Temperatura no Coeficiente Piezoelétrico	92
4.4.4	Variação do Coeficiente Piezoelétrico com a Pressão Aplicada	95
4.4.5	Influência da Tensão de Carregamento no Coeficiente Piezoelétrico	97
5	Piezoletretos Produzidos pela Impressora 3D	99
5.1	Processo de Produção dos Piezoletretos Impressos	99
5.2	Resultados e Discussões	102
5.2.1	Estabilidade Temporal	102
5.2.2	Influência da Pressão Estática no Coeficiente Piezoelétrico	103
5.2.3	Influência da Temperatura no Coeficiente Piezoelétrico	104
5.3	Piezoletretos Impressos com Filme no Centro	105
5.3.1	Influência da Pressão Estática no Coeficiente Piezoelétrico	106
5.3.2	Influência da Temperatura no Coeficiente Piezoelétrico	107
6	Conclusão e Trabalhos Futuros	109
6.1	Considerações Finais	109
6.2	Trabalhos Futuros	112
	Referências	115

Capítulo 1

Introdução

Até o término da Segunda Guerra Mundial, os cristais eram os únicos materiais voltados à fabricação de transdutores piezoelétricos. Esse panorama alterou-se com a descoberta da cerâmica titanato de bário (BaTiO_3) e seu mais importante derivado, a cerâmica titanato-zirconato de chumbo (PZT), que a substituiu em praticamente todas as aplicações piezoelétricas em virtude de suas excelentes propriedades.

Com o avanço nas pesquisas de piezoelectricidade, estudos com diferentes materiais foram impulsionados e no final da década de 60, Kawai demonstrou que filmes de polifluoreto de vinilideno (PVDF) polarizado também podiam ser usados como material piezoelétrico. Essa descoberta direcionou diversas pesquisas para os polímeros piezoelétricos que, além de serem flexíveis, possuíam como características, a impedância acústica próxima a do ar, leveza e reprodutibilidade na produção em larga escala.

Contudo, o coeficiente piezoelétrico desses polímeros ainda era muito inferior daqueles exibidos pelas cerâmicas, o que desestimulou aplicações com transdutores. Apesar dos baixos coeficientes, as pesquisas com polímeros e suas propriedades elétricas evoluíram, dando origem a aplicações importantes como o microfone de eletreto, desenvolvido com polímeros amorfos eletricamente carregados.

No final dos anos 80, este cenário é novamente alterado quando um grupo de pesquisa da Universidade Tecnológica de Tampere, na Finlândia, desenvolve um processo para a produção de espumas poliméricas visando sua aplicação em sensores capacitivos e transdutores eletromecânicos. Ao submeterem os filmes porosos sobre intenso campo elétrico, os pesquisadores observaram que as espumas apresentavam uma polarização remanescente e contrária ao campo aplicado,

efeito característico de dipolos permanentes encontrados no PVDF. O fato dos polímeros porosos apresentarem uma polarização, levou à direta relação com a piezoelectricidade, que para surpresa dos pesquisadores, resultou em coeficientes piezoelétricos similares àqueles observados nas piezo-cerâmicas.

O elevado coeficiente piezoelétrico exibido pelas espumas poliméricas estimulou novamente as pesquisas com transdutores poliméricos e estudos posteriores demonstraram que a propriedade de aprisionamento de cargas elétricas características dos eletretos e a baixa rigidez mecânica dos filmes porosos resultaram no elevado efeito eletromecânico. Em decorrência desses fatos, as espumas poliméricas, ou polímeros celulares, eletricamente carregadas receberam os nomes de filmes eletromecânicos, ferroeletretos ou piezoeletretos, em referência aos conceitos envolvidos.

Como a estabilidade térmica dos transdutores piezoelétricos consiste em um fator limitante para determinadas aplicações práticas, o conhecimento dessa característica é de suma importância, principalmente em situações onde ocorrem mudanças bruscas de temperatura. Nesses casos, erros nas medidas ou mesmo ausência de sinal podem ser observados.

Os piezoeletretos à base de filmes porosos de polipropileno (PP) têm nesse aspecto um longo caminho ainda a ser percorrido, uma vez que possuem baixa estabilidade térmica, a qual está em torno de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Essa característica limita sua aplicação em diversas áreas, principalmente no setor automobilístico onde ambientes com temperaturas superiores a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ são corriqueiros. Neste contexto, novas estruturas poliméricas com materiais termicamente mais estáveis vêm sendo propostas para atuarem como piezoeletretos, com destaque para o arranjo formado pela combinação de filmes porosos e não porosos, que tendem a simular o comportamento dos polímeros celulares.

Dentre os novos polímeros utilizados na produção dos piezoeletretos, pode-se destacar o polietileno naftalato (PEN), o qual possui uma temperatura de aplicação de até $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Já filmes de fluorpolímeros, como politetrafluoretileno (PTFE) e etileno propileno fluorado (FEP), cicloolefina e seus copolímeros, Teflon[®] AF possuem uma estabilidade térmica superior à $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Mesmo com os piezoeletretos apresentando um ganho em relação à temperatura de aplicação, técnicas para aumentar a estabilidade térmica desses materiais estão continuamente sendo estudadas. Tratamentos químicos ou térmicos podem ser utilizados com o objetivo de aumentar a retenção de cargas ou dificultar a perda das cargas armazenadas.

Em geral, o tratamento químico consiste na aplicação de algum ácido capaz de modificar a superfície do polímero utilizado. Rychkov e colaboradores utilizaram o tricloreto de fósforo (PCl_3) para alterar a superfície do PTFE, inserindo grupos óxidos nas superfície e, conseqüentemente,

aumentando a estabilidade térmica. A água também pode ser usada no tratamento superficial, pois apresenta excelentes resultados. Já no tratamento térmico, pode-se utilizar a técnica de recozimento ou o carregamento do filme em altas temperaturas. Os dois métodos apresentam aumento na estabilidade dos piezoeletretos.

Motivado pela carência de transdutores piezoelétricos termicamente estáveis, este trabalho apresenta uma nova metodologia para a fabricação dos piezoeletretos. A técnica desenvolvida permite controlar todos os parâmetros geométricos das cavidades internas, como altura, largura e distância entre as cavidades, ao mesmo tempo em que o tratamento químico é efetuado na superfície interna das cavidades.

Entretanto, para que esta técnica pudesse ser desenvolvida, um estudo detalhado sobre as principais características dos piezoeletretos, como por exemplo: método de carregamento, armazenamento de cargas e efeito piezoelétrico foi efetuado. Avanços nos métodos de produção dos piezoeletretos e os tratamentos químicos e térmicos são apresentados no Capítulo 2.

No terceiro capítulo, dois métodos de medição do coeficiente piezoelétrico d_{33} são apresentados. As técnicas utilizadas empregam medições diretas e quase estáticas. Neste capítulo também encontra-se descrita a construção do medidor pneumático para coeficiente piezoelétrico, usado em todas as medições efetuadas neste trabalho. No quarto capítulo, descreve-se o novo método de produção dos piezoeletretos por bolhas de água, abordando todas as etapas da fabricação de piezoeletretos termicamente mais estáveis. Também no escopo deste capítulo encontram-se os ensaios efetuados e os resultados obtidos. O quinto capítulo descreve a fabricação de piezoeletretos por outra metodologia inovadora, a impressão de filmes empregando-se impressora 3D.

Por fim, as conclusões e trabalhos futuros são discutidos no Capítulo 6.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Em virtude da multidisciplinaridade do tema deste trabalho, a revisão bibliográfica procurou abarcar tópicos que envolvem desde eletretos a piezoeletretos, conceitos sobre piezoeletricidade e de técnicas dedicadas a aumentar a estabilidade térmica dos piezoeletretos.

2.1 Eletreto

O termo “eletreto” foi concebido pelo cientista inglês Oliver Heaviside, em 1885, para designar materiais que possuem uma polarização elétrica permanente, fenômeno este similar à polarização magnética apresentada pelos magnetos. Apesar da constatação de Heaviside sobre a polarização elétrica nos materiais, o primeiro relato de um eletreto produzido pelo homem surgiu apenas em 1919 [1, 2]. Esse eletreto foi produzido por Mototaro Eguchi e era composto de partes iguais de cera de carnaúba e resina, acrescida de uma pequena quantidade de cera de abelha. Após o derretimento da mistura, a mesma era resfriada sob aplicação de um intenso campo elétrico [3].

Com seu experimento, Eguchi percebeu que o compósito exibia dois tipos distintos de polarização: uma inicial com cargas elétricas opostas ao do eletrodo de contato e formada por íons livres e dipolos moleculares presentes no compósito; outra com cargas elétricas de mesmo sinal que as presentes nos eletrodos. Para distinguir o tipo de polarização apresentada pelo eletreto, foram posteriormente propostas as nomenclaturas *heterocargas* e *homocargas*, que fazem referência respectivamente às cargas de polaridade reversa e de mesma polaridade [1, 4, 5].

Apesar da comprovação de Eguchi sobre a diferença entre as origens das cargas elétricas, Figura 2.1, foi apenas no início da década de 40 que Bernhard Gross, baseado nas ideias apresen-

tadas por Mikola [6], Adams [7] e Gemant [8], demonstrou a diferença efetiva entre a distribuição das cargas espaciais e a polarização por dipolos elétricos, designando definitivamente os termos homocargas e heterocargas [9].

Figura 2.1: Eletreto antes e após aplicação de um intenso campo elétrico.
Fonte: Modificado de FALCONI, 2010, p. 30.

O processo de formação de eletretos pode ocorrer de diversas formas, dependendo do tipo de material empregado. Por exemplo, no caso de polímeros semi-cristalinos e polares como o PVDF, a polarização ocorre por meio do alinhamento dos dipolos moleculares mediante a aplicação de um campo elétrico em condições de temperaturas elevadas. Nos polímeros não polares, como o etileno propileno fluorado (FEP) e o politetrafluoretileno (PTFE), a polarização também se dá por meio da aplicação de um intenso campo elétrico, onde nesse caso, cargas elétricas são aprisionadas em armadilhas, que podem estar presentes tanto na superfície do polímero quanto em seu volume [10].

As armadilhas presentes no volume do polímero, podem em princípio ser devido a um número de anomalias estruturais, tais como: impurezas, defeitos das unidades monoméricas, irregularidades das cadeias e imperfeições dos cristalitos. Em relação as armadilhas superficiais, estas existem em grande número nos polímeros, podem ser em virtude de impurezas químicas, defeitos superficiais específicos causados pela oxidação, quebra de cadeia e moléculas adsorvidas [10].

O aprisionamento de cargas nos polímeros pode ser interpretado segundo um modelo de bandas de energia modificada, Figura 2.2(a), em que as armadilhas são estados localizados pertencentes a certas moléculas ou grupos moleculares. Em materiais amorfos, policristalinos ou parcialmente cristalinos, os níveis locais de energia são afetados por seu ambiente e se diferem em cada região molecular do material. Desse modo, há uma aleatoriedade da profundidade das armadilhas ao longo do material [11].

Já os estados não localizados, conhecidos como estados estendidos, estão energeticamente posicionados próximos à parte inferior da banda de condução e à parte superior da banda de valência. Uma possível distribuição da densidade desses estados é mostrado na Figura 2.2(b) [11].

Figura 2.2: (a) Diagrama de energia para um polímero, em que T_e são as armadilhas de elétrons e T_l armadilhas de lacunas. (b) Densidade de estados energéticos $N(E)$ para um polímero, em que os estados localizados (armadilhas) estão sombreados; E_c e E_v são as bordas de mobilidade da banda de condução e da banda de valência.

Fonte: Modificado de SESSLER, 1987, p. 55.

Como pode ser notado pela figura 2.2(b), há a separação das armadilhas dos estados não localizados por meio da chamada borda de mobilidade, em que a mobilidade dos portadores decresce diversas ordens de grandeza. Portadores nestes estados movem-se por saltos quânticos mecânicos. Em geral, nos eletretos, o aprisionamento de carga no estado estendido é ínfimo. Entretanto, o estado estendido, desempenha um papel no transporte de cargas [11].

A aplicação do campo elétrico externo, por sua vez, pode ser realizada por diferentes métodos. A seguir serão abordados os métodos comumente empregados na polarização de polímeros não polares, sendo estes: polarização por contato direto e por corona. Demais métodos podem ser encontrados em [12].

2.2 Métodos de Polarização

2.2.1 Polarização por Contato Direto

Devido à simplicidade de implementação e sua eficiência, a polarização por contato direto é considerada como sendo o método tradicional para a polarização dos piezoeletretos. A Figura 2.3 ilustra a configuração do sistema usado neste tipo de carregamento. Como pode ser notado

na Figura 2.3, o sistema possui dois eletrodos planos e uma fonte de alta tensão. Para uma polarização homogênea e mais eficiente, é depositado nas superfícies do material uma camada metálica, geralmente alumínio, que garante um máximo contato entre o material e os eletrodos.

Figura 2.3: Carregamento direto.

Ao aplicar o campo elétrico, cargas elétricas migram dos eletrodos para a superfície de contato do dielétrico e são aprisionadas na mesma, fazendo com que o material seja polarizado. Na tentativa de cancelar o campo elétrico aplicado, as cargas elétricas livres se movimentam em direções opostas à sua polarização, podendo permanecer na interface ou no volume do dielétrico, influenciando na polarização final do material [13].

2.2.2 Polarização por Descarga Corona

Para o carregamento por descarga corona, uma configuração de eletrodos tipo ponta-plano geralmente é utilizada, como representado na Figura 2.4. O eletrodo do tipo ponta facilita a formação da descarga corona quando um campo elétrico com intensidade de alguns kV/cm é alcançado. O campo elétrico aplicado gera uma região ionizada nas proximidades do eletrodo superior (ponta), acumulando cargas positivas ou negativas, de acordo com a polaridade da tensão aplicada. Esses íons são acelerados, na direção do eletrodo inferior (plano), pela ação do campo elétrico aplicado e ao encontrarem o dielétrico são aprisionados nas armadilhas superficiais ou volumétricas do material [14].

Figura 2.4: Descarga corona produzida com eletrodos ponta-plano.
 Fonte: Modificado de GIACOMETTI e OLIVEIRA JR., 1992, p. 925.

Apesar da simplicidade, algumas desvantagens são inerentes ao processo de carregamento por descarga corona. Dentre essas desvantagens pode-se destacar a falta de controle em medir a quantidade de cargas depositadas na superfície do dielétrico, assim como a distribuição não uniforme proveniente dessa técnica. Embora essas sejam desvantagens significativas, elas foram rapidamente contornadas com uma configuração composta por uma grade metálica, conectada a uma outra fonte de tensão DC, posicionada entre o eletrodo ponta e o material dielétrico, como mostra a Figura 2.5 [14]. Nessa montagem, conhecida como *triodo – corona*, o potencial elétrico aplicado na grade (V_g) limita o potencial de superfície do dielétrico, enquanto a corrente de carregamento (I) é monitorada [15]. Isso possibilita não só definir o potencial elétrico na superfície do dielétrico, como também resulta em uma distribuição de cargas mais homogênea.

Figura 2.5: Sistema triodo-corona.
 Fonte: Modificado de GIACOMETTI e OLIVEIRA JR., 1992, p. 927.

O fato de certos materiais dielétricos poderem ser polarizados e resultarem em uma polarização permanente, liga-os diretamente à um fenômeno eletromecânico conhecido como piezoeletricidade, que tem sido estudada desde o final do século XIX e é utilizada em inúmeras aplicações.

2.3 Piezoeletricidade

Por meio da suposição levantada por Coulomb de que eletricidade poderia ser gerada por uma pressão mecânica, Haüy e Becquerel executaram experimentos com alguns cristais e verificaram que, de fato, estes materiais apresentavam propriedades elétricas quando comprimidos. Embora os resultados obtidos pelos autores tenham sido inconclusivos, visto que a carga elétrica produzida poderia ter sido originada por contato ou fricção [16], esses estudos serviram de base para que, em 1880, os irmãos Curie demonstrassem cientificamente o que hoje é conhecido como piezoeletricidade.

Pierre e Jacques Curie demonstraram que alguns cristais podem exibir uma resposta elétrica quando mecanicamente comprimidos em determinadas direções [17]. Eles também comprovaram que o efeito inverso era possível, ou seja, que um estímulo elétrico também poderia produzir uma deformação mecânica, conforme já sugerido por Gabriel Lipmann [16, 18]. Contudo, esse efeito denominado de piezoelétrico permaneceu por vários anos apenas como curiosidade científica.

Com o início da Primeira Guerra Mundial, vieram as perdas de embarcações causadas pelos submarinos do exército alemão, o que gerou uma concentração de esforços na busca de meios para se localizar objetos submersos. O resultado foi o desenvolvimento do sonar por Paul Langevin, que utilizou cristais de quartzo estimulados eletricamente para gerar e capturar ondas acústicas em ambientes subaquáticos. Apesar dos resultados expressivos obtidos com o sonar, Langevin não teve tempo hábil de colocá-lo em prática antes do término da guerra [19].

A invenção do sonar impulsionou a busca por outros materiais que apresentassem características eletromecânicas semelhantes às dos cristais de quartzo e, em 1946, Von Hippel e colaboradores [20] apresentaram a descoberta da cerâmica de titanato de bário (BaTiO_3) que permaneceu como principal material piezoelétrico até o surgimento de cerâmicas mais eficientes, tal como o titanato zirconato de chumbo (PZT), em 1954 [18]. Ainda na década de 50, alguns trabalhos mostraram que biopolímeros, como celulose e colágeno, também apresentavam piezoeletricidade [4, 21].

Incentivado por esses resultados, Kawai, em 1969, demonstrou que filmes polarizados de PVDF também possuíam efeito piezoelétrico [4]. Essa descoberta revelou algumas vantagens dos

polímeros em relação às cerâmicas, visto que os polímeros são mais fáceis de serem produzidos em larga escala, possuem menor densidade e maior flexibilidade [22].

O fato da polarização dos polímeros resultar no efeito piezoelétrico, agora empregado por diversas aplicações, levou à busca por novos polímeros polares, uma vez que os coeficientes piezoelétricos apresentados pelo PVDF eram centenas de vezes inferiores aos exibidos pelas cerâmicas.

A busca por polímeros com coeficientes piezoelétricos maiores conduziu para a produção de compósitos, como por exemplo, PZT/PVDF. O conceito por trás disso era combinar as superioridades dos polímeros, como flexibilidade, resistência e leveza a demais características intrínsecas das cerâmicas, como sua elevada resposta piezoelétrica [23–25].

No decorrer da história, o efeito piezoelétrico sempre esteve relacionado com a estrutura molecular dipolar dos materiais em questão. No entanto, estudos realizados em dielétricos polarizados com cargas elétricas espaciais aprisionadas levaram à conclusão de que um efeito similar à piezoelectricidade poderia ser obtido em qualquer dielétrico, desde que esse apresentasse uma polarização permanente. Contudo, para que o efeito fosse significativo, seria necessário que o material apresentasse valores mínimos de módulo de elasticidade e permissividade elétrica [26].

Essa suposição foi confirmada em 1976 por Wada e Hayakawa, quando o efeito piezoelétrico proveniente do aprisionamento de cargas foi usado na construção de transdutores que utilizavam camadas de eletretos com diferentes módulos de elasticidade sobrepostas [27].

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

2.4 Espumas Poliméricas

As espumas poliméricas sempre fizeram parte do cotidiano moderno, sendo empregadas principalmente na produção de embalagens plásticas, isolantes térmicos, elétricos ou acústicos [28]. Em comparação aos polímeros não porosos, as espumas apresentam uma menor densidade e maior facilidade de compressão, o que as tornam excelentes materiais para aplicações em transdutores eletromecânicos, caso possam aprisionar cargas como os eletretos [29].

Neste contexto, pesquisadores da Universidade Tecnológica de Tampere, Finlândia, desenvolveram um novo método para a produção de polímeros celulares. Neste método, filmes porosos de polipropileno (PP) foram produzidos por um processo de coextrusão com o objetivo de transformar a energia de um campo elétrico e de um campo magnético em energia mecânica, ou energia mecânica em energia elétrica [30]. Após o processo de coextrusão, os filmes porosos passaram por um estiramento bidirecional, o qual visava modificar a geometria circular das cavidades, reduzindo significativamente o módulo de elasticidade das espumas. Durante o estiramento também ocorre a destruição de pequenas fibras internas ao material, contribuindo para a diminuição da rigidez elástica [31]. Aliado às melhorias elásticas, as cavidades produzidas facilitavam a formação de grandes dipolos quando o polímero era submetido a um intenso campo elétrico. A combinação das propriedades elásticas com o aprisionamento de cargas elétricas revelou um efeito piezoelétrico muito superior aos encontrados nos polímeros conhecidos até então. Devido à similaridade com os eletretos e ao elevado coeficiente piezoelétrico exibido, essas estruturas poliméricas celulares receberam a denominação de piezoeletretos ou ferroeletretos [29, 32].

Os piezoeletretos, assim como os eletretos, precisam ser polarizados para que possam apresentar os efeitos eletromecânicos. No entanto, o processo de polarização dos piezoeletretos distingue-se dos eletretos tradicionais anteriormente descritos, uma vez que sua polarização é baseada na ruptura dielétrica do gás presente no interior das cavidades do filme poroso. Durante a ruptura, cargas elétricas de polaridades opostas são produzidas e aprisionadas em armadilhas superficiais das cavidades internas, formando dipolos elétricos, conforme mostrado na Figura 2.6.

Figura 2.6: Visão esquemática do processo de polarização em uma única cavidade.

Fonte: Modificado de QIU, 2010, p. 011101-5.

Observa-se na Figura 2.6 que a polarização das cavidades ocorre somente quando o campo elétrico aplicado atinge um valor mínimo (ponto A). Nesse momento, uma descarga elétrica interna (*breakdown de Paschen*) é desencadeada na cavidade e cargas com polaridades opostas são separadas e aprisionadas nas superfícies superior e inferior da cavidade. As cargas aprisionadas produzem um campo elétrico interno, em sentido oposto ao campo aplicado e, conseqüentemente, extingue a descarga. Com o aumento da tensão aplicada, uma segunda descarga pode ocorrer e a densidade de cargas aprisionadas aumenta consideravelmente, ponto B da Figura 2.6. Quando a tensão aplicada é reduzida, o campo elétrico gerado pelas cargas aprisionadas pode exceder o campo elétrico aplicado e produzir uma descarga reversa (*back discharge*), ponto C, cancelando uma proporção significativa das cargas efetivas [12].

O elevado coeficiente piezoelétrico manifestado pelos piezoeletretos é explicado pelo fato de que, ao serem submetidos à uma força mecânica externa, o material pode ser facilmente deformado, aproximando as cargas aprisionadas nas superfícies das cavidades e alterando o equilíbrio das cargas elétricas de compensação, o que ocasiona uma resposta elétrica instantânea, como mostrado na Figura 2.7 [33–35].

Figura 2.7: Representação das cargas elétricas aprisionadas nos polímeros celulares após carregamento elétrico e deformação das cavidades pela aplicação de uma pressão externa.

Por meio da Figura 2.7, observa-se que após o carregamento elétrico, os macro dipolos presentes nos polímeros celulares estão alinhados na mesma direção em que o campo elétrico foi aplicado. Em razão da orientação dos macro dipolos, o efeito piezoelétrico obtido nos piezoeletretos surge quando uma excitação externa, elétrica ou mecânica, é efetuada de maneira perpendicular à superfície [28, 36]. Essa forma de polarização conduziu vários pesquisadores a empregarem o coeficiente piezoelétrico d_{33} como principal parâmetro de medida da piezoelectricidade em polímeros celulares [28, 37].

Como pode ser notado na Figura 2.8(a), a dimensão lateral das cavidades é muito superior à altura das mesmas, assim um modelo simplificado da estrutura celular polimérica foi proposto

por Hillenbrand e Sessler, Figura 2.8(b-c), para descrever a piezoeletricidade nos piezoeletretos [38].

Figura 2.8: (a) Imagem ampliada de um filme poroso de PP. (b) Ilustração do filme de PP. (c) Geometria simplificada do modelo com camadas paralelas de polímero e ar.

Fonte: Modificado de HILLENBRAND, SESSLER e ZHANG, 2005, p. 04105-1.

Com base na geometria simplificada mostrada na Figura 2.8(c), na qual o piezoeletreto é formado por camadas intercaladas de ar e polímero, foi criado um modelo matemático, Figura 2.9, para calcular o coeficiente piezoeletrico nos polímeros celulares.

Figura 2.9: Modelo de camadas simplificado para piezoeletretos.

Fonte: Modificado de QIU, 2010, p. 011101-5.

No modelo da Figura 2.9, s_{1i} e s_{2j} representam as espessuras das camadas poliméricas e de ar, respectivamente, sendo $i = 1, 2, \dots, n$ e $j = 1, 2, \dots, n - 1$, sendo n o número total de camadas sólidas. As cargas permanentes nas superfícies da lacuna de ar são consideradas de mesma magnitude, sugerindo que foram originadas das descargas parciais durante o processo de polarização [12].

Os campos elétricos no polímero e no ar podem ser calculados por meio das leis de *Gauss* e *Kirchhoff*. Para os eletrodos superior e inferior, a lei de *Gauss* pode ser escrita como:

$$-\varepsilon_0\varepsilon_p E_{11} = -\sigma_0 \quad (2.1)$$

e

$$\varepsilon_0\varepsilon_p E_{1n} = \sigma_0. \quad (2.2)$$

Para as interfaces superior e inferior das lacunas de ar,

$$-\varepsilon_0 E_{2j} + \varepsilon_0\varepsilon_p E_{1j} = \sigma_j \quad (2.3)$$

e

$$-\varepsilon_0\varepsilon_p E_{1(j+1)} + \varepsilon_0 E_{2j} = -\sigma_j. \quad (2.4)$$

Em condições de curto-circuito, a segunda lei de *Kirchhoff* é dada por:

$$\sum_i s_{1i} E_{1i} + \sum_j s_{2j} E_{2j} = 0. \quad (2.5)$$

Pelas equações (2.3) e (2.4),

$$E_{11} = E_{12} = \dots = E_1 \quad (2.6)$$

e

$$E_{2j} = \varepsilon_p E_1 - \frac{\sigma_j}{\varepsilon_0}. \quad (2.7)$$

Substituindo as equações (2.6) e (2.7) em (2.5), obtém-se:

$$E_1 = \frac{\sum_j s_{2j} \sigma_j}{\varepsilon_0 s_1 + \varepsilon_0 \varepsilon_p s_2} \quad (2.8)$$

e

$$E_{2i} = \frac{\varepsilon_p \sum_j s_{2j} \sigma_j}{\varepsilon_0 s_1 + \varepsilon_0 \varepsilon_p s_2} - \frac{\sigma_i}{\varepsilon_0}, \quad (2.9)$$

em que $s_1 = \sum_i s_{1i}$ e $s_2 = \sum_j s_{2j}$ são as espessuras totais combinadas das camadas poliméricas e de ar, respectivamente.

Quando uma pressão externa p é aplicada no mesmo sentido da polarização do piezoeletreto, ocorrem mudanças nas espessuras das camadas de ar. Entretanto, as cargas elétricas nos eletrodos variam de acordo com $\partial\sigma_0/\partial s_2$. Se for assumido que $\partial\sigma_{2j}/\partial s_2 = s_{2j}/s_2$, então

$$\frac{\partial\sigma_0}{\partial s_2} = \frac{\varepsilon_p s_1}{(s_1 + \varepsilon_p s_2)^2} \sigma_{efe}, \quad (2.10)$$

sendo $\sigma_{efe} = \sum_j s_{2j} \sigma_j / s_2$ a polarização efetiva no piezoeletreto. Aplicando a relação pressão-deformação $\Delta s_2 / s = p / Y$, sendo que $s = s_1 + s_2$ e Y é o módulo de elasticidade - módulo de Young - do polímero, define-se o coeficiente piezoelétrico d_{33} como:

$$d_{33} = \frac{\varepsilon_p s}{Y} \frac{s_1 \sigma_{efe}}{(s_1 + \varepsilon_p s_2)^2}. \quad (2.11)$$

Conforme pode ser notado na equação 2.11, o módulo de elasticidade está inversamente relacionado ao coeficiente piezoelétrico. Portanto, materiais que possuem uma menor rigidez elástica têm a tendência de apresentarem um maior coeficiente piezoelétrico. Um material que atende às características previamente mencionadas é o PP.

O PP tem se destacado entre os materiais pesquisados para a produção de piezoeletretos, pois é disponibilizado comercialmente a preços acessíveis e pode ser facilmente encontrado na forma de filmes celulares, além de apresentar elevado coeficiente piezoelétrico em condições de temperatura ambiente [39]. No entanto, alguns trabalhos mostram que esses coeficientes apresentam um rápido decaimento quando o material é submetido a temperaturas superiores a 60 °C [40, 41]. Essa baixa estabilidade térmica do PP foi um dos principais motivos para que novas técnicas de preparo de filmes porosos fossem desenvolvidas e aplicadas em materiais termicamente mais estáveis, tais como o PTFE e o FEP.

Além das pesquisas direcionadas aos novos métodos de produção de filmes celulares, trabalhos realizados combinando-se filmes porosos com filmes não porosos mostraram resultados

promissores.

2.5 Combinação de Filmes Porosos e Não Porosos

Um transdutor acústico que utilizava filmes poliméricos sobrepostos, sem uma camada intermediária de ar, foi apresentado por Hennion e Lewiner em 1978 [42]. Nesse trabalho pioneiro, os autores utilizaram filmes grossos e com diferentes módulos de elasticidade para a fabricação do transdutor. Fundamentados na ideia de Hennion e Lewiner, Kacprzyk et al. [26] analisaram a resposta piezoelétrica em estruturas formadas com esta configuração. Diferente do trabalho anterior, Kacprzyk et al. utilizaram filmes finos de poliuretano sobrepostos por filmes de polipropileno carregados por corona. No entanto, os coeficientes piezoelétricos obtidos por essa configuração não alcançaram valores superiores a 2 pC/N , porém os resultados apresentados serviram para a validação do conceito [26].

Na continuidade das pesquisas com materiais de módulos de elasticidade distintos, Kacprzyk et al. [43] substituíram os filmes de poliuretano por filmes de poliestireno, obtendo coeficientes piezoelétricos maiores ($\sim 23 \text{ pC/N}$). Ainda nessa mesma abordagem, Gerhard-Multhaupt et al. [44] conseguiram obter coeficientes piezoelétricos de até 35 pC/N por meio da sobreposição de filmes porosos (“macio”) e não porosos (“rígido”) de PTFE.

Embora os trabalhos realizados com filmes de diferentes rigidez elásticas apresentassem resultados promissores, a superfície irregular dos filmes porosos impossibilitava a deposição uniforme dos eletrodos, essenciais em diversas aplicações. Para suprir essa deficiência, filmes metálicos mais rígidos foram colocados sobre os filmes poliméricos, criando uma camada de ar entre o eletrodo e a superfície porosa do filme. Isso possibilitou que cargas elétricas fossem aprisionadas nessa região, contribuindo para um falso aumento do efeito piezoelétrico [13].

Uma solução simples foi produzir filmes porosos entre dois filmes não porosos, Figura 2.10, num arranjo denominado estrutura ABA, onde A são filmes não porosos e B o filme poroso [35].

Figura 2.10: Representação da composição de polímeros porosos e não porosos em estrutura ABA.

Contudo, a adesão entre os filmes poliméricos se mostrou como um novo desafio e novas técnicas têm sido desenvolvidas para solucionar esse problema e também produzir piezoeletretos termicamente mais estáveis e com cavidades geometricamente bem definidas.

2.6 Piezoeletretos com Estruturas Organizadas

No primeiro piezoeletreto com estruturas organizadas que fora proposto por Altafim et al. [45], a dificuldade de adesão entre os fluoropolímeros também foi encontrada. Nesse trabalho, os autores construíram uma estrutura circular, do tipo ABA, com dois filmes de FEP separados por tinta sintética. A tinta foi borrifada em gotículas, de forma a criar espaços de ar entre os filmes de FEP e, ao mesmo tempo, garantir a adesão entre eles. Isso permitiu demonstrar o conceito do uso de polímeros termicamente mais estáveis, porém a geometria das cavidades desses piezoeletretos, Figura 2.11, ainda era dispersa e se assemelhava aos polímeros celulares industrialmente fabricados.

Figura 2.11: Estrutura multicamada formada por filmes de FEP, verniz e alumínio (eletrodos).

Fonte: Modificado de ALTAFIM et al., 2003, p. 226.

Ao carregar eletricamente essa estrutura se observou um alto efeito piezoelétrico. No entanto, as amostras produzidas por esse novo método apresentaram baixa resistência mecânica em decorrência da característica antiaderente do FEP.

Com o intuito de aumentar a resistência mecânica da estrutura, Altafim e colaboradores [46, 47] desenvolveram uma nova técnica, na qual um filme moldado de FEP foi colado a outro filme plano, também de FEP. Para a produção do piezoeletreto, foi desenvolvida uma prensa composta por dois discos metálicos, um inferior e outro superior, dotados de resistência elétrica e controle de temperatura independente. O disco inferior possuía diversos furos e estava conectado

a uma bomba à vácuo. A bomba era utilizada para deformar o filme colocado sobre a grade metálica, formando assim múltiplas bolhas de ar. Um segundo filme foi colocado sobre o filme moldado e, em seguida, o disco superior foi pressionado contra o disco inferior, garantindo a fusão entres os filmes de FEP. A Figura 2.12 mostra uma representação gráfica desse mecanismo.

Figura 2.12: Configuração do dispositivo utilizado para formação de amostra termo-formadas, com distribuição homogênea das bolhas de ar.

Fonte: Modificado de ALTAFIM et al., 2006, p. 980.

Apesar da boa adesão apresentada pelo novo método, a termo-moldagem provocava danos estruturais nas bolhas, o que dificultava o controle do tamanho das cavidades [48].

Um método similar, que também permitia a moldagem das bolhas, foi desenvolvido por Zhang et al. [49]. O sistema representado na Figura 2.13 também usava o conceito de estrutura ABA. O piezoeletrico proposto pelos autores utilizava um filme de FEP entreposto por dois filmes de PTFE. Neste sistema, o filme de FEP atuava apenas como meio de adesão entre os demais filmes. Uma grade metálica aquecida a $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi então pressionada por uma hora, com força de aproximadamente 20 N , sobre a estrutura.

Os pontos de contato entre a grade e a pilha polimérica foram responsáveis pela fusão entres os filmes e a posterior adesão dos mesmos. Nas regiões vazadas da grade formavam-se as cavidades de ar. Passado o período de uma hora, a grade foi resfriada e lentamente retirada. Após o carregamento elétrico deste arranjo polimérico, foi constatado um coeficiente piezoelétrico superior a 1000 pC/N [49].

Figura 2.13: Método para moldar bolhas de ar em ambos os filmes e a representação esquemática e vista transversal do piezoeletreto.

Fonte: Modificado de ZHANG, HILLENBRAND e SESSLER, 2006, p. 140.

Dando continuidade a suas pesquisas, Zhang et al. aplicaram a técnica descrita acima para a produção de eletretos de múltiplas camadas. Um máximo de sete camadas foi obtido por esse método, sempre intercalando filmes de PTFE e FEP, com o cuidado de deixar o PTFE nas extremidades pelo fato de possuir um maior ponto de fusão. O piezoeletreto resultante desse processo, Figura 2.14, não possuía uma organização estruturada das cavidades e também não apresentava qualquer possibilidade de controle quanto ao tamanho e formas das bolhas, embora apresentasse elevado coeficiente piezoelétrico [39].

Figura 2.14: Método para moldar bolhas de ar em múltiplas camadas de filmes e a imagem em corte transversal da fusão desses filmes.

Fonte: Modificado de ZHANG, HILLENBRAND e SESSLER, 2007, p. 54114-2.

Em 2007, Basso et al. [50] vislumbraram a possibilidade de aplicar a técnica de plastificação de documentos - laminação - na fusão de filmes poliméricos. Empregando esse processo, os autores

produziram um piezoeletreto baseado no sistema de três camadas, consistindo em dois filmes homogêneos de FEP, separados por um filme perfurado de PTFE. Os filmes perfurados de PTFE possuíam cavidades distribuídas de forma uniforme. Inicialmente, as cavidades foram produzidas em filmes de PTFE de $400\ \mu\text{m}$ com o uso de um vazador. A técnica executada manualmente proporcionou aberturas com diâmetro entre $1\ \text{mm}$ e $1,5\ \text{mm}$. Furos menores foram obtidos com o uso do pulso de laser de neodímio:YAG e os filmes de PTFE utilizados nesse processo possuíam $100\ \mu\text{m}$ de espessura. O resultado dessas técnicas é apresentado na Figura 2.15.

Figura 2.15: Furos nos filmes de PTFE, realizados com um vazador (a) e com o laser neodímio:YAG (b).
Fonte: Modificado de BASSO et al., 2007, p. 454.

Após a perfuração dos filmes de PTFE, a estrutura FEP/PTFE/FEP foi laminada a $310\ ^\circ\text{C}$, gerando um filme espesso e com cavidades homogêneas bem definidas. Entretanto, os coeficientes piezoelétricos obtidos nos piezoeletretos produzidos alcançaram um valor máximo de $15\ \text{pC/N}$ [50], valores bem abaixo daqueles obtidos nos polímeros celulares e com estruturas de bolhas moldadas.

Utilizando a técnica de laminação a quente, Altafim et al. [51] produziram piezoeletretos com cavidades padronizadas. Para obter o controle das cavidades, os autores utilizaram um molde, com uma geometria previamente definida, entre os filmes de fluoropolímeros. Os filmes empregados para a produção do piezoeletreto eram de FEP, enquanto o molde era de PTFE. O molde foi fabricado em material diferente do filme para que não ocorresse a fusão entre eles durante a laminação (o PTFE possui maior ponto de fusão que o FEP). Após o arranjo de FEP/PTFE/FEP ser retirado da laminadora, o mesmo foi resfriado em temperatura ambiente e o molde de PTFE foi extraído, criando uma estrutura aberta com canais tubulares. Por meio da Figura 2.16 é possível verificar todo o processo de produção do piezoeletreto. O piezoeletreto produzido por essa técnica possuía um coeficiente piezoelétrico em torno de $160\ \text{pC/N}$.

Figura 2.16: Esquema do procedimento de fabricação em laboratório de piezoeletretos com estruturas padronizadas em canaletas.

Fonte: Modificado de ALTAFIM et al., 2009, p. 014106-2.

Baseado na técnica de produção de piezoeletretos termo-formados, Falconi et al. [52] desenvolveram um novo processo, no qual um filme de FEP foi pré-moldado antes da etapa de laminação. Na etapa de pré-moldagem foram utilizadas uma prensa hidráulica e uma matriz metálica contendo furos simetricamente espaçados. A Figura 2.17a ilustra o procedimento utilizado na pré-moldagem. Após a etapa de produção das bolhas, o filme moldado junto com a matriz metálica foram cobertos por um filme de FEP não modificado e a estrutura toda foi colocada na laminadora, Figura 2.17b. Nesse processo, coeficientes piezoelétricos de 215 pC/N foram alcançados.

Figura 2.17: (a) Ilustração do procedimento para a produção de domos em filmes FEP. (b) Esquema da laminação em filmes FEP, previamente moldado em domos.

Fonte: Modificado de FALCONI et al., 2010, p. 2.

Zhang et al. [53] desenvolveram uma nova técnica para preparar piezoeletretos com cavidades padronizadas usando uma matriz rígida. No trabalho apresentado pelos autores, amostras com estruturas de 3 e 5 camadas foram produzidas, onde filmes de FEP de $12,5 \text{ }\mu\text{m}$ foram colocados

nas camadas externas e um filme de PTFE poroso, com 90 % de porosidade e $25\ \mu\text{m}$ de espessura, foi colocado na camada intermediária.

Na primeira etapa de preparação do piezoeletreto, o filme de PTFE poroso foi moldado por meio da matriz rígida. Após a modelagem do filme de PTFE, o mesmo foi colocado entre dois filmes planos de FEP. Com o intuito de eliminar o excesso de ar na interface dos filmes de FEP e PTFE, a estrutura foi exposta a um campo elétrico corona. Dessa maneira, os filmes foram atraídos, um em direção ao outro, pela força eletrostática. O processo de fusão dos filmes poliméricos foi executado em um forno. Com o uso desse novo processo de fabricação, piezoeletretos com coeficientes piezoelétricos d_{33} de até $500\ \text{pC/N}$ foram produzidos. A Figura 2.18 mostra os passos para a produção das amostras [53].

Figura 2.18: Representação gráfica do procedimento para produção de piezoeletretos de 3 e 5 camadas.
Fonte: Modificado de ZHANG et al., 2010, p. 064113-2.

Utilizando o conceito dos piezoeletretos de 3 camadas, Fang et al.[54] desenvolveram uma nova metodologia para a produção destes. As amostras produzidas por Fang et al. eram essencialmente de FEP, sendo a camada intermediária perfurada. Os furos da camada central foram feitos com o uso de um laser e estas cavidades possuíam uma geometria quadrangular. Após a perfuração, a malha vazada foi inserida entre dois filmes de FEP, os quais possuíam uma de suas superfícies metalizadas. Os filmes empilhados foram carregados e, posteriormente, foi efetuada a colagem dos mesmos. O processo de fusão dos filmes foi executado por um laser e o feixe do laser foi incidido em vários pontos ao redor das cavidades. Os piezoeletretos foram carregados em temperatura

ambiente e atingiram um coeficiente piezoelétrico de 350 pC/N . Uma representação de todo o processo de produção dos piezoeletretos é mostrado na Figura 2.19.

Figura 2.19: Representação do procedimento para produção de piezoeletretos com o uso de laser.
Fonte: Modificado de FANG et al., 2011, p. 456.

Em 2012, Zhang et al. produziram piezoeletretos com microestruturas organizadas e obtiveram coeficientes piezoelétricos na ordem de 1000 pC/N . Placas metálicas foram utilizadas para a moldagem dos filmes de FEP. O molde metálico possuía cavidades circulares com 1 mm de diâmetro e profundidade de $500 \text{ }\mu\text{m}$. Na etapa de moldagem, dois filmes de FEP e uma borracha macia foram arranjadas em sequência alternada e colocadas entre as placas metálicas moldadas. O arranjo previamente mencionado foi prensado em temperatura de $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 60 segundos. Na sequência, a borracha entre os filmes de FEP foi retirada, obtendo-se assim dois filmes moldados. No passo seguinte, os filmes moldados foram presos e o arranjo foi colocado no forno à temperatura de $290 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 10 minutos, assim, garantindo a fusão entre os filmes. Para produzir estruturas de 3 camadas, um filme plano de FEP foi inserido entre os filmes moldados e o processo de fusão dos filmes foi repetido. Todo o processo para a produção dos piezoeletretos é mostrado na Figura 2.20 [55].

Figura 2.20: Processo de preparação dos filmes laminados.
Fonte: Modificado de ZHANG et al., 2012, p. 622.

Na Tabela 2.1, a qual se encontra no final do capítulo, é apresentada uma descrição resumida de todas as metodologias de fabricação dos piezoeletretos supracitadas.

Apesar dos piezoeletretos supracitados utilizarem polímeros termicamente mais estáveis, apresentando estabilidade superior a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ [32, 39, 51, 56, 57], esforços contínuos têm sido feitos com o objetivo de aumentar a temperatura de trabalho destes materiais. Para que a estabilidade seja melhorada, tratamentos químicos e térmicos dos filmes formadores do piezoeletreto têm sido elaborados.

2.7 Tratamento Químico

Em 2004, Rychkov et al. [58] apresentaram os resultados de seu trabalho mostrando a influência das modificações químicas na superfície de filmes de PTFE. Neste trabalho, os autores utilizaram o tricloreto de fósforo (PCl_3) para alterar a composição química da superfície do

PTFE. Para atingirem a composição desejada, foi utilizada uma nanotecnologia química baseada em princípios de Deposição de Camada Molecular (MLD). Após sintetizar a superfície, vapor de água foi utilizado para substituir os íons de cloro por grupos OH. A estabilidade térmica do potencial superficial nos filmes de PTFE está correlacionada à concentração de grupos OH na superfície dos filmes [59] apud [58]. A Figura 2.21 apresenta os resultados obtidos pelo tratamento executado nos filmes de PTFE.

Figura 2.21: Potencial superficial de filmes de PTFE não tratados e tratados carregados com cargas positivas.
Fonte: Modificado de RYCHKOV et al., 2004, p. 278.

Na Figura 2.21 é mostrado o comportamento do potencial superficial em função do aumento da temperatura. As curvas apresentadas são relativas ao carregamento com corona positivo e dizem respeito a: curva 1 exibe o comportamento do filme de PTFE não tratado; curva 2 exibe o comportamento do tratamento feito à base de água; curva 3 está relacionada à modificação superficial provocada pelo tratamento com PCL_3 ; curva 4 expressa o comportamento da amostra tratada com PCL_3 seguido de hidratação com vapor de água; e a curva 5 representa a amostra da curva 3 seguida de um tratamento com água. Pelo gráfico ficou comprovado que o tratamento foi eficiente, evidenciando uma maior estabilidade quando se emprega água no tratamento.

Em 2007, Rychkov et al. [60] utilizaram os mesmos agentes modificantes do trabalho de 2004 para alterar a superfície do polietileno de baixa densidade (LDPE). Os resultados obtidos estão de acordo com os apresentados em 2004. Entretanto, a relaxação potencial superficial no PTFE depende da polaridade da carga. Somente cargas positivas mostraram um aumento na estabilidade térmica, enquanto que para o LDPE este comportamento independe do sinal da carga armazenada no eletreto. Os resultados deste trabalho podem ser visualizados na Figura 2.22.

Figura 2.22: Potencial superficial de filmes de LDPE não tratados e tratados carregados com ambas as polaridades. Fonte: Modificado de RYCHKOV et al., 2007, p. 462.

Como pode ser notado na Figura 2.22, quase não há diferença entre as curvas 1 e 2, amostras não tratadas carregadas com cargas positivas e negativas, e curvas 3 e 4, amostras tratadas carregadas com ambas as polaridades. Porém, é nítido o melhoramento provocado pelo tratamento efetuado.

Em 2009, An et al. [61, 62] relataram estudos sobre o tratamento superficial de piezoeletretos à base de PP. Os dois trabalhos apresentaram resultados muito semelhantes, no entanto o método de tratamento utilizado em cada um dos trabalhos foi distinto. No primeiro trabalho foi utilizado um tratamento à base de gás flúor, onde filmes de PP foram colocados num recipiente de aço inoxidável com uma saída para um forno elétrico externo. Uma mistura de gás flúor e nitrogênio foi inserida no recipiente à uma pressão de 225 *mBar* por 30 minutos. A temperatura durante o tratamento foi de aproximadamente 55 °C. Após a reação, a mistura foi retirada com auxílio de nitrogênio. Após o tratamento, os filmes foram expandidos e, posteriormente, carregados com corona negativo. Os resultados obtidos neste trabalho podem ser visualizados na Figura 2.23.

Os valores apresentados na Figura 2.23 correspondem à média de 5 amostras. Ainda pode ser notado que houve um ganho das amostras tratadas em relação às amostras virgens. Essa melhora foi condicionada à maior estabilidade térmica das cargas armazenadas em armadilhas profundas. Outro fator interessante provocado pelo tratamento proposto é a melhora na atividade piezoelétrica, a qual está relacionada à diminuição do módulo de elasticidade.

Figura 2.23: Decaimento isotérmico em 70 °C: curva (a) e (c) amostras tratadas; (b) e (d) amostras virgens.
Fonte: Modificado de AN et al., 2009, p. 3.

No segundo trabalho apresentado pelos autores, o filme de PP foi oxidado por uma solução de ácido crômico, por um período de duas horas. Em seguida, o filme passou por um tratamento com ácido fluorídrico por mais seis horas em temperatura ambiente. Ao final do tratamento, as amostras foram lavadas com água deionizada e secas ao ar em temperaturas abaixo dos 50 °C. Os resultados obtidos por esse estudo foram muito similares aos apresentados no trabalho anterior. As Figuras 2.24 e 2.25 mostram o comportamento do coeficiente piezoelétrico das amostras virgem e com o tratamento químico.

Figura 2.24: Decaimento isotérmico em 70 °C: curva (a) e (c) amostras virgens; (b) e (d) amostras tratadas.
Fonte: Modificado de AN et al., 2009, p. 803.

A partir desses estudos, pode-se concluir que o tratamento superficial com elementos químicos é uma alternativa válida para a melhoria da estabilidade térmica dos piezoeletretos produzidos com PP.

Figura 2.25: Mudança da rigidez elástica (a) amostras virgens e (b) amostras tratadas. Curvas (c) e (d) representam o coeficiente piezoelétrico das amostras virgens e tratadas, respectivamente.

Fonte: Modificado de AN et al., 2009, p. 803.

Em 2012, Rychkov et al. [63] usou a técnica de produção dos piezoeletretos apresentada em 2009 por Altafim et al. [51]. Por meio dessa técnica é possível a produção de piezoeletretos com canais abertos, o que facilita o posterior tratamento químico. No trabalho, os autores utilizaram o LDPE para produzir o piezoeletreto e, na sequência, usaram o ácido fosfórico (H_3PO_4) para tratamento químico. As amostras ficaram submersas no ácido por vinte e quatro horas em $60\text{ }^{\circ}C$. Após esse período, as mesmas foram lavadas com água e, posteriormente, medidas para a obtenção do coeficiente piezoelétrico d_{33} . Na Figura 2.26 é apresentado o resultado obtido pelos autores.

Figura 2.26: Coeficiente piezoelétrico dependente da temperatura em piezoeletretos de LDPE: (1) amostras virgens; (2) amostras tratadas.

Fonte: Modificado de RYCHKOV et al., 2012, p. 124105-3.

Novamente, pode ser notado que o tratamento químico com um elemento ácido aumentou tanto a estabilidade térmica dos piezoeletretos, como também o coeficiente piezoelétrico do material.

2.8 Tratamento Térmico

O tratamento térmico é outra técnica aplicada para aumentar a estabilidade térmica dos piezoeletretos. No trabalho apresentado em 2010 por Qiu et. al [64], filmes carregados de PTFE porosos e não porosos passaram por um ciclo de tratamento térmico. Os filmes foram aquecidos em $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ por dois minutos e, na sequência, arrefecidos em nitrogênio líquido. Após o tratamento, os autores concluíram que os filmes não porosos de PTFE tiveram uma redução em sua estabilidade térmica, enquanto que os filmes porosos apresentaram uma melhora em sua estabilidade. Os resultados desse trabalho estão evidenciados na Figura 2.27.

Figura 2.27: Decaimento do potencial superficial para PTFE poroso e não poroso.
Fonte: Modificado de QIU et al., 2010, p. 2.

No gráfico da Figura 2.27, a letra D indica os filmes não porosos e a letra P filmes porosos. As curvas em preto representam os filmes não tratados e as vermelhas os filmes com o tratamento. Como já mencionado, o tratamento diminuiu a estabilidade do filme não poroso, curva D1. A

explicação para esse resultado é que o tratamento reduziu levemente a cristalinidade do filme não poroso. Por outro lado, o tratamento aumentou a cristalinidade do filme poroso.

Em relação ao tratamento térmico dos piezoeletretos já formados, eles geralmente são executados de duas maneiras distintas: recozimento e carregamento em elevadas temperaturas. Na técnica de recozimento, as amostras são carregadas e, posteriormente, aquecidas em temperaturas previamente determinadas por certos períodos de tempo. Em vários trabalhos disponíveis na literatura [53, 56, 57, 65], a técnica de recozimento foi empregada. Vale ressaltar que com a utilização do recozimento, os piezoeletretos têm seu coeficiente piezoelétrico inicial reduzido.

Quando os piezoeletretos são carregados em temperaturas elevadas [39, 51, 54], também apresentam um aumento em sua estabilidade térmica. Uma vantagem em relação à técnica de recozimento é que com o carregamento em elevadas temperaturas não há a diminuição do coeficiente piezoelétrico inicial. As Figuras 2.28 e 2.29 foram extraídas do trabalho publicado por Fang et al. [66] e mostram justamente a diferença entre o recozimento e o carregamento em elevadas temperaturas.

Figura 2.28: Coeficiente piezoelétrico de amostras de polietileno naftalato (PEN) recozidas e não recozidas.
Fonte: Modificado de FANG et al., 2010, p. 1083.

Pode ser notado pela Figura 2.28 que houve a redução do coeficiente piezoelétrico inicial das amostras recozidas, no entanto, a estabilidade térmica foi mantida até a temperatura de recozimento em ambas as amostras, evidenciando que esta técnica limita a estabilidade para

a temperatura utilizada no tratamento. Em temperaturas acima do recozimento, inicia-se o decaimento no coeficiente piezoelétrico. A explicação para o menor coeficiente piezoelétrico com o recozimento é que as cargas elétricas armazenadas em armadilhas superficiais rasas tendem a ser liberadas pelo aquecimento, com isso haverá uma maior concentração de cargas em armadilhas mais profundas, possibilitando que as amostras recozidas possam ser aplicadas em mais altas temperaturas, até a temperatura de recozimento, sem subsequente perda das cargas armazenadas.

Figura 2.29: Decaimento do coeficiente piezoelétrico em função da temperatura.
Fonte: Modificado de FANG et al., 2010, p. 1083.

Pela Figura 2.29 é possível verificar que o carregamento em temperaturas elevadas também melhora a estabilidade térmica dos piezoeletretos, entretanto, a temperatura de aquecimento não pode ultrapassar a temperatura de transição vítrea do material para não causar deformações no piezoeletreto.

Tabela 2.1: Resumo de alguns dos métodos de produção dos piezoeletretos

Autor/Ano	Filmes	Método	Descrição
Altafim et al. [45] / 2003	Teflon [®] FEP	Colagem a Frio	Primeiro piezoeletreto produzido pelo Grupo de Alta Tensão e Medidas. Os autores utilizaram tinta verniz para promover a adesão dos filmes de Teflon [®] FEP. Apesar do alto coeficiente piezoelétrico, essa estrutura apresentava uma baixa resistência mecânica.
Altafim et al. [46, 47] / 2005	Teflon [®] FEP	Pré modelagem das cavidades de ar seguido da fusão dos filmes	Produção do primeiro piezoeletreto termo-formado por meio de uma prensa com discos metálicos aquecidos, conectado a uma bomba à vácuo. Melhora da resistência mecânica, entretanto a termo-modelagem provocava danos estruturais no piezoeletreto.
Zhang et al. [49] / 2006	Teflon [®] FEP e PTFE	Termo-modelagem	Os autores utilizaram uma grade metálica aquecida para produzir as cavidades de ar, ao mesmo tempo em que a fusão dos filmes era feita. Apesar da não uniformidade das cavidades de ar, altos coeficientes piezoelétricos foram obtidos.
Zhang et al. [39] / 2007	Teflon [®] FEP e PTFE	Termo-modelagem	Os autores utilizaram o mesmo método anterior, porém com uma sobreposição de várias camadas de PTFE e FEP.
Basso et al. [50] / 2007	Teflon [®] FEP e PTFE	Pré modelagem das cavidades de ar seguido da fusão dos filmes	Nesse método, as cavidades de ar foram produzidas com um vazador ou com a utilização de um laser de neodímio. Após a modelagem das cavidades, foi utilizado uma laminadora para efetuar a fusão dos filmes.
Altafim et al. [51] / 2009	Teflon [®] FEP e PTFE	Termo-modelagem	Baseado na técnica de laminação, os autores produzem piezoeletretos com cavidades controladas. Foi utilizado um molde de PTFE para a produção das cavidades de ar.
Falconi et al. [52] / 2010	Teflon [®] FEP	Pré modelagem das cavidades de ar seguido da fusão dos filmes	Os autores efetuam a pré-moldagem por meio de uma prensa hidráulica e após a modelagem utilizam a técnica de laminação para a fusão dos filmes.
Zhang et al. [53] / 2010	Teflon [®] FEP e PTFE	Pré modelagem das cavidades de ar seguido da fusão dos filmes	Uma matriz rígida foi utilizada para efetuar a modelagem do filme de PTFE poroso. Após a modelagem, filmes planos de FEP foram colocados nas faces do filme moldado e foi utilizado um forno para a fusão da estrutura.
Fang et al. [54] / 2011	Teflon [®] FEP	Pré modelagem das cavidades de ar seguido da fusão dos filmes	Nesse trabalho, as cavidades de ar foram feitas por meio de um laser. Após a perfuração do filme, o mesmo foi inserido entre dois filmes planos de FEP e novamente o laser foi utilizado para a devida adesão dos filmes.
Zhang et al. [55] / 2012	Teflon [®] FEP	Pré modelagem das cavidades de ar seguido da fusão dos filmes	Matrizes metálicas foram utilizadas para a modelagem dos filmes de FEP. Após a modelagem os filmes foram sobrepostos e levados a um forno para a fusão dos filmes.

Capítulo 3

Sistema de Medição

O crescente progresso dos materiais piezoelétricos poliméricos impulsionou também as pesquisas para novos sistemas de medição capazes de determinar suas constantes elásticas e piezoelétricas. Dentre elas, destacam-se as constantes piezoelétricas longitudinal (d_{33}) e transversal (d_{31}) como fundamentais para a maioria dos projetos de sensores e atuadores. Neste trabalho, o foco repousou apenas na determinação do coeficiente longitudinal, obtido pela medição do efeito piezoelétrico direto. Neste método, uma excitação mecânica é aplicada na amostra e a carga elétrica induzida nos eletrodos externos é mensurada. Registra-se, entretanto, que o efeito piezoelétrico pode também ser obtido pelo método inverso, no qual uma tensão elétrica é aplicada na amostra e a consequente deformação mecânica é medida. Divide-se as metodologias da determinação do efeito piezoelétrico direto em duas categorias: as diretas e as indiretas. No trabalho publicado em 2002 por Liu et. al. [67], foi apresentada uma comparação entre algumas dessas técnicas de medição desenvolvidas. As vantagens e desvantagens de cada uma delas foram resumidamente abordadas pelos autores.

Pela análise dos métodos apresentados em [67], pode-se concluir que a configuração por medição direta possui maior facilidade de implementação, aliada a uma boa confiabilidade. Assim, neste trabalho, optou-se por desenvolver um sistema baseado no método direto e quase estático para todas as medições dos coeficientes piezoelétricos. Nas seções subsequentes serão melhor explanados os dois métodos direto e quase estático de medição desenvolvidos como parte integrante desta tese.

3.1 Embasamento Sobre o Método Direto e Quase Estático

O princípio básico do método direto e quase estático consiste em aplicar uma força em baixa frequência sobre uma determinada área da amostra, ao mesmo tempo em que sua resposta elétrica é mensurada.

3.1.1 Carregamento Normal

O sistema por carregamento normal é o método mais simples para se obter o valor do coeficiente piezoelétrico nos piezoeletretos. Neste sistema, a amostra geralmente é colocada entre dois eletrodos metálicos e a força é gerada com a colocação de um peso, com massa m , sobre a amostra. No momento em que o peso é colocado sobre a superfície da amostra, este produz uma deformação na mesma. Esta deformação perturba a condição de equilíbrio das cargas elétricas induzidas nos eletrodos. Assim, a reorganização dessas cargas produz uma resposta elétrica proporcional à força aplicada. A carga gerada nos eletrodos pode ser medida por meio de um amplificador de carga conectado a um osciloscópio digital, ou por meio de um eletrômetro [44, 68–71].

Segundo Hillendrand e Sessler [68], uma média de 10 ciclos de carregamento e descarregamento deve ser utilizado para calcular o coeficiente piezoelétrico e o mesmo pode ser obtido por meio da seguinte equação:

$$cp = \frac{Q}{F}, \quad (3.1)$$

sendo Q a carga medida e F a força aplicada sobre a amostra. A alteração da força é feita pelo aumento ou diminuição da massa aplicada sobre a amostra, ou substituindo a área de contato entre o peso e a superfície da amostra [68].

A confiabilidade das medidas feitas pelo método de carregamento normal pode ser visto em Fialka e Benes [72]. No trabalho feito pelos autores, três métodos distintos foram usados para determinar o coeficiente piezoelétrico em amostras de cerâmica. Os autores compararam o método dinâmico, de interferometria laser e quase estático. O resultado da comparação dos três métodos mostra que os valores obtidos pelo carregamento normal estão muito próximos dos demais métodos, como também do valor tabelado, o qual foi fornecido pelo fabricante da cerâmica.

Apesar da confiabilidade dos resultados alcançados e da simplicidade de configuração do sistema de medição, o método de carregamento normal possui algumas desvantagens, tais como: (1) a distribuição da força sobre a superfície da amostra não é homogênea; (2) o peso colocado sobre a amostra pode danificar a superfície da amostra; (3) devido à variação da posição de colocação do peso, existe uma grande variação nas medidas efetuadas; (4) pequenas deformações superficiais no peso, na região de contato com o eletrodo da amostra, alteram os valores medidos [67, 73].

Para diminuir o efeito da não homogeneização da força sobre a superfície da amostra, alguns artifícios podem ser utilizados, como por exemplo: inserir uma borracha macia entre o peso e superfície da amostra [74], efetuar um trabalho de polimento na superfície do peso [75], ou substituir o meio de carregamento da amostra por um sistema pneumático.

3.1.2 Carregamento Pneumático

Em 1999, Xu et al. [76] desenvolveram um equipamento pneumático para a obtenção do coeficiente d_{33} em filmes piezoelétricos. No sistema elaborado pelos autores, Figura 3.1, a força de excitação deixa de ser efetuada por meio de um contato sólido e passa a ser produzida pela pressão do ar, garantindo assim uma distribuição uniforme da força sobre a superfície da amostra.

Figura 3.1: Configuração do sistema pneumático desenvolvido por Xu et al..
Fonte: Modificado de XU et al., 1999, p. 589.

Pode ser notado pela Figura 3.1 que a amostra é fixada por meio de dois anéis de vedação e o ar é introduzido na câmara de pressão por duas aberturas. Assim, a pressão do ar será a mesma nos dois lados da câmara e a força exercida nas superfícies da amostra também será igual em ambas as faces.

Apesar da distribuição homogênea da força, o sistema gera um erro na medição do coeficiente d_{33} . Durante a pressurização da câmara, os anéis de vedação tendem a sofrer uma expansão, a qual gera um estiramento lateral nas amostras, ocasionando o erro na medida devido ao acréscimo do coeficiente d_{31} na medição. Para corrigir esse problema, foi desenvolvido um método de compensação, onde o erro pôde ser reduzido para aproximadamente 5 % [76].

Um melhoramento do sistema desenvolvido por Xu et al. foi demonstrado por Park et al. [77]. No novo sistema, um substrato foi inserido para a acomodação da amostra. Sob o substrato, foi colocado um *strain gauge* para medir a real deformação lateral do filme. Dessa maneira tornou-se possível calcular precisamente o coeficiente d_{31} e, conseqüentemente, o coeficiente d_{33} . Um esboço desse novo sistema é mostrado na Figura 3.2.

Figura 3.2: Configuração do sistema pneumático desenvolvido por Park et al..
Fonte: Modificado de PARK et al., 2002, p. 4606.

Um dispositivo pneumático diferente do fabricado por Xu et al. foi desenvolvido por Kim et al. [73, 78]. No sistema elaborado pelos autores, uma das superfícies da amostra fica acomodada sobre um suporte, enquanto a pressão do ar é exercida em sua face oposta. A configuração do sistema desenvolvido pelos autores é mostrado na Figura 3.3.

Figura 3.3: Configuração do sistema pneumático desenvolvido por Kim e Kim.
Fonte: Modificado de KIM e KIM, 1999, p. 3.

Como pode ser visto na Figura 3.3, a excitação da amostra pode ser produzida tanto por uma bomba de vácuo quanto por um compressor. Na saída do compressor, ou bomba de vácuo, estão conectadas duas válvulas, as quais são responsáveis pelo controle do fluxo de ar e pelo controle do tempo de abertura e fechamento do fluxo de ar. A medição da pressão de excitação da amostra é feita por um transdutor de pressão que está acoplado na entrada da ponta de prova. A carga induzida pela força aplicada é medida por um amplificador de carga, o qual está conectado a um microcomputador.

Para mostrar a exequibilidade do sistema desenvolvido, os autores compararam os resultados obtidos no sistema pneumático com medições feitas pelo método de carregamento normal e concluíram que os valores medidos nos dois sistemas são muito próximos [73].

Os trabalhos supracitados embasaram a elaboração dos dois sistemas laboratoriais especialmente desenvolvidos neste trabalho para a medição do coeficiente piezoelétrico.

3.2 Sistema Desenvolvido com Atuador Pneumático - Carregamento Normal

Para iniciar a elaboração do projeto do medidor de piezoeletricidade, algumas premissas foram definidas, ou seja: (1) o carregamento seria inicialmente executado manualmente, para conhecimento de todo o processo e, posteriormente, de forma automática, para reduzir as variações

de resultado durante os ciclos de carregamento e descarregamento; (2) o estágio automático, deveria ser o mais amigável possível, compreendendo dispositivos elétricos e pneumáticos; (3) deveria possuir facilidade na substituição e fixação das amostras.

Com as especificações supracitadas construiu-se o primeiro protótipo que pode ser visualizado na Figura 3.4.

Figura 3.4: Protótipo do sistema de carregamento normal desenvolvido no laboratório.

No desenvolvimento desse protótipo, um atuador pneumático tipo pistão foi utilizado como forma de alterar a força exercida sobre a amostra. Com a adição de uma eletroválvula, o tempo de carregamento e descarregamento também pôde ser controlado, tornando o sistema bastante flexível. Quanto à fixação das amostras, empregou-se um invólucro metálico com amplificador usado nos microfones de piezoeletretos, imune às interferências eletromagnéticas e já desenvolvido em trabalhos anteriores do Grupo de Alta Tensão e Medidas [79, 80]. Esse invólucro é dotado de dois eletrodos de alumínio e a conexão dos eletrodos com o meio externo é feita por meio de um conector BNC de painel.

Completa o sistema da Figura 3.4, uma caixa de acrílico que foi construída para fixar o pistão e o suporte da amostra. Para efetuar a força sobre a amostra, um peso foi adicionado ao eixo do pistão. Observa-se que diferentes pesos podem ser facilmente instalados, aumentando ou

reduzindo sua massa, desde que se respeite o limite de carga do pistão.

O pistão é controlado por duas entradas para ar comprimido, sendo uma entrada responsável pela descida do eixo e a outra pela subida. Em cada uma das entradas, foi instalada uma válvula para a regulação do ar. Durante o processo de montagem do equipamento, apenas a entrada responsável pela subida foi alimentada. Para controlar o tempo de subida do eixo foi usada uma eletroválvula, a qual foi conectada a um temporizador astável projetado com um circuito integrado 555.

A conexão entre o sistema de medida e o eletrômetro Keithley, modelo 6517B, foi feita por meio de um cabo coaxial blindado. No eletrômetro mediu-se a carga induzida, com resolução de 200 nC . Todos os demais procedimentos para efetuar uma medida estão descritos no fluxograma apresentado na Figura 3.5 e, mais bem detalhado, nos parágrafos subsequentes.

Figura 3.5: Fluxograma dos procedimentos de medição para o carregamento normal.

Nota-se pelo fluxograma que o primeiro passo para iniciar uma medida é a escolha do peso a ser colocado no eixo do pistão. Com o peso conectado ao pistão, coloca-se a amostra no suporte. Na sequência, o eletrodo superior é posicionado sobre a amostra e o anel de vedação é rosqueado no suporte. Verifica-se se a amostra está fixa. Em caso positivo, aciona-se a eletroválvula e ajusta-se o tempo de carregamento e descarregamento. Como descrito anteriormente, apenas a entrada responsável pela subida do pistão foi alimentada com ar comprimido, dessa maneira a descida do pistão é executada pela ação da gravidade. Após alguns segundos, o ar é acionado e o peso é retirado da superfície da amostra. O tempo de descida deve ser ajustado de tal maneira que o peso fique posicionado apenas alguns segundos sobre a amostra.

Com o sistema configurado para a medição, o eletrômetro é habilitado e espera-se até que as medidas se estabilizem. O modelo de eletrômetro utilizado possui uma função que registra os valores máximo e mínimo medidos. Com a estabilização das cargas, o *display* do eletrômetro é zerado e as medidas são anotadas manualmente.

Neste sistema não foi necessário a utilização de qualquer dispositivo para medir a força aplicada na amostra, visto que o peso está acomodado estaticamente sobre a amostra e posteriormente é retirado. Assim, a força aplicada sobre a amostra é apenas a massa do peso, multiplicado pela a aceleração da gravidade, isto é, a força peso.

Dois pesos diferentes foram fabricados para serem usados no equipamento desenvolvido. Um deles possuía uma massa de 43 g, a qual exercia uma força de aproximadamente 0,43 N sobre a amostra, enquanto a outra possuía 86 g, exercendo uma força de 0,86 N.

3.2.1 Testes do Sistema

Para verificar o comportamento do sistema desenvolvido, foram utilizadas amostras de piezoeletrico produzidas pelo método de Altafim et al., conforme explicado na página 47 [51].

Neste caso, o piezoeletrico foi fabricado com filme de Teflon® FEP de 50 μm de espessura e a altura da cavidade foi de 100 μm . A metalização foi aplicada pelo método de evaporação do alumínio. Após terem sido metalizadas, as amostras foram carregadas pelo método de carregamento direto com uma tensão contínua de +3,5 kV por 10 segundos.

Em cada amostra, foram efetuadas 6 medições com cada um dos pesos. Para cada medida executada, a amostra era retirada do suporte e recolocada na mesma posição. Na Tabela 3.1 estão contidos os dados referentes às medições executadas.

Tabela 3.1: Resultado da comparação entre os diferentes pesos utilizados no carregamento normal.

Medida	Peso de 43 g (pC/N)	Peso de 86 g (pC/N)
1	230	198
2	140	242
3	65	267
4	70	233
5	163	233
6	74	99
Média	124	212
Desvio Padrão	66	60
CV ¹ (%)	54	28

Como já esperado, as medidas obtidas utilizando os dois pesos foram diferentes, uma vez que as forças aplicadas sobre as amostras não são iguais. Pode ser notado pela Tabela 3.1 que o desvio padrão apresentado pelo peso de 43 g é maior que o calculado para o peso de 86 g. Provavelmente, essa diferença é decorrente da área de contato entre o peso e a amostra. O peso de maior massa possui um diâmetro maior e, portanto, efetua uma melhor distribuição de força sobre a superfície da amostra.

Apesar da maior homogeneidade da força com o peso de 86 g, o valor do desvio ainda não é considerado satisfatório. A variação provocada nas medidas reduz a confiabilidade do sistema. outros fatores podem estar relacionados a essa variação nas medidas, tais como:

1. Forma de fixação da amostra no suporte de medidas - Após a amostra ser colocada no suporte, sobre o eletrodo inferior, o eletrodo superior é pressionado contra a mesma. Para prender a amostra e evitar qualquer movimentação durante o processo de medida e também garantir o contato entre os eletrodos e a amostra, o anel de selagem é rosqueado no suporte. Entretanto, a força aplicada pelo anel de selagem não é medida e pode ocorrer alteração entre as medidas efetuadas, ocasionando uma variação nos valores medidos;
2. Atrito entre o peso e a amostra - O atrito entre a superfície do peso e a superfície da amostra provocava um desgaste do eletrodo evaporado sobre a amostra, causando uma descontinuidade do contato elétrico após sucessivas medidas;
3. A não uniformidade da força exercida pelo pistão - Por mais que a superfície da carga

¹CV - coeficiente de variação. Medida de dispersão utilizada para verificar o quanto os valores medidos desviam da média.

tenha sido polida, ela não fica 100 % plana e, com isso, a força aplicada na amostra não é totalmente homogênea, produzindo uma grande variação no valor medido. Em trabalhos previamente mencionados, já foram relatadas as diferenças de medições ocasionadas pelo método de carregamento normal [67, 69, 73, 78].

Devido à falta de repetibilidade das medidas feitas pelo carregamento normal, decidiu-se construir o sistema de medida pneumático. Ressalta-se, entretanto, que a aprendizagem adquirida durante a construção do equipamento usando o carregamento normal foi de extrema importância para dar continuidade ao desenvolvimento do novo medidor de piezoeletricidade, apresentado na seção subsequente. Observa-se também que foi com este novo sistema que todos os coeficientes piezoelétricos d_{33} foram obtidos no decorrer do trabalho.

3.3 Sistema Desenvolvido com Carregamento Pneumático

O sistema de carregamento pneumático foi desenvolvido empregando-se a mesma estrutura física do equipamento já existente. A caixa de acrílico, o pistão e o suporte para amostras continuaram fazendo parte do sistema de medidas, sendo que o suporte para amostras foi o que sofreu as maiores modificações. A Figura 3.6 esboça a nova configuração do sistema. Uma vista detalhada do interior do suporte encontra-se ilustrada na Figura 3.7.

Figura 3.6: Desenho esquemático do medidor pneumático construído no laboratório.

Figura 3.7: Vista detalhada do interior do suporte de medição.

Como pode ser visto pelas Figuras 3.6 e 3.7, o anel de selagem foi retirado do sistema. Em substituição ao anel de selagem, foi adicionado um eletrodo plano ao eixo do pistão. Assim, foi possível controlar a força com que o eletrodo superior pressiona o material a ser medido e a variação de força no momento da fixação da amostra foi eliminado.

Para que o ar pudesse entrar no sistema, uma nova abertura foi feita no invólucro metálico. No lugar onde antes estava conectado o BNC, foi colocado um conector pneumático e o BNC foi realocado para a nova abertura. O eletrodo inferior que era cilíndrico e plano precisou ser substituído por um eletrodo anelar, com o diâmetro da abertura central de 15 *mm*, para que o mesmo permitisse o contato entre a superfície da amostra e o ar.

A eletroválvula que anteriormente alimentava o pistão foi direcionada para controlar o fluxo de ar, o qual é responsável pela excitação da amostra. Assim, o controle do ar continuou sendo executado pelo temporizador astável já instalado. Para controlar a subida e descida do pistão, foi usada uma nova eletroválvula, a qual possui uma entrada de ar e duas saídas. As saídas de ar são controladas independentemente por dois solenoides.

Como a amostra passou a ser excitada pelo ar, houve a necessidade de se medir a pressão exercida sobre a mesma. Para essa finalidade, foi adicionado ao sistema um pressostato SMC,

modelo ISE30, com resolução de 1 kPa . Para fazer a variação do fluxo de ar, isto é, modificar a pressão aplicada sobre a amostra, um registro foi inserido entre o pressostato e a eletroválvula simples. Dessa maneira, a pressão de excitação da amostra pôde ser facilmente alterada.

Antes do início dos ensaios foi preciso definir qual seria a pressão padrão utilizada pelo equipamento. Para isso, foi preciso calcular a força que tal pressão exerceria sobre a amostra. Para o cálculo da força, foi utilizada a equação:

$$F = P.A, \quad (3.2)$$

onde P é a pressão aplicada na amostra e A é a área de contato do ar com a superfície da amostra. A pressão aplicada foi obtida por meio do pressostato. A área de contato foi calculada utilizando o diâmetro da abertura do eletrodo anelar, obtendo-se um valor de $1,77\text{ mm}^2$.

Substituindo a resolução do pressostato na equação 3.2, obtém-se um valor aproximado de $0,18\text{ N}$. Para mensurar qual o real efeito dessa sensibilidade na obtenção do coeficiente piezoeletrico, algumas medidas foram feitas, as quais se encontram na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Resultado do erro provocado pela resolução do pressostato.

Pressão (kPa)	Erro (%)
5	20
10	10
15	7
20	5
25	4
30	3

Como pode ser notado pela Tabela 3.2, quando uma pressão de 5 kPa é aplicada na amostra, um erro de aproximadamente 20% pode estar inserido na medida devido à resolução do pressostato. Quanto maior a pressão utilizada, menor será o efeito da resolução na medida. Por padrão, adotou-se a pressão de 20 kPa , considerando o erro de 5% aceitável. Após todas as modificações concluídas, a nova sequência de medição é dada pela Figura 3.8.

Figura 3.8: Fluxograma dos procedimentos de medição para o carregamento pneumático.

Novas medições foram feitas para verificar o comportamento do atual sistema. No primeiro teste, 25 medidas foram feitas em uma mesma amostra². Para cada nova medida a amostra era retirada e recolocada no medidor, tentando sempre manter a mesma posição. Na sequência, outras 25 medidas foram tomadas, entretanto, a amostra foi recolocada em posições aleatórias após cada medida. Os resultados obtidos para esses ensaios podem ser visualizados na Tabela 3.3.

Como pode ser visto pela tabela 3.3, o desvio padrão quando as amostras são colocadas de modo aleatório no medidor ainda continua alto. Porém, essa variação é decorrente do fato que com a alteração da posição da amostra, pode-se ter deslocado alguma região sensível para fora

²A amostra utilizada para o teste do sistema foi produzida pela nova metodologia desenvolvida, a qual está descrita no capítulo 4.

Tabela 3.3: Resultado comparativo entre medidas efetuadas de maneiras distintas.

Medida	Amostra na mesma posição (pC/N)	Amostra em posição aleatória (pC/N)
1	551	561
2	559	537
3	542	539
4	547	556
5	559	569
6	548	484
7	549	586
8	545	572
9	555	549
10	551	544
11	538	552
12	544	580
13	552	569
14	537	557
15	561	564
16	551	562
17	551	590
18	548	576
19	537	588
20	543	553
21	554	539
22	551	562
23	548	584
24	544	488
25	544	586
Média	548	558
Desvio Padrão	7	27
CV (%)	1	5

da atuação da pressão aplicada. Mesmo assim, o valor é menor do que os valores de desvios calculados no carregamento normal.

Em comparação à medição aleatória, quando a amostra foi colocada na mesma posição em todas as medidas, o desvio padrão diminuiu para apenas 7 pC/N . Vale ressaltar que houve a tentativa de colocar a amostra sempre na mesma posição, mas não é possível afirmar que as posições foram exatamente as mesmas.

Para aumentar a precisão do sistema, sugere-se elaborar um novo suporte para garantir que a amostra sempre seja colocada na mesma posição. Outro fator a ser considerado está relacionado ao pressostato utilizado no equipamento desenvolvido. Como a resolução do sensor é de 1 kPa , gera uma incerteza na medida de $\pm 0,5$ kPa . Essa variação na pressão aplicada na amostra pode ser a responsável pelo desvio padrão exibido na Tabela 3.3.

Capítulo 4

Novo Piezoeletreto FEP

Os métodos de fabricação dos polímeros celulares (ferroeletretos ou piezoeletretos), abordados no Capítulo 2, mostraram que os novos materiais desenvolvidos apresentam maiores coeficientes piezoelétricos do que materiais piezoelétricos, tais como o PVDF. Entretanto, a estabilidade térmica de alguns desses materiais ainda é o limitante para o emprego dos transdutores em algumas aplicações.

Na tentativa de aumentar a estabilidade térmica dos piezoeletretos, esta tese visa o desenvolvimento de uma nova metodologia de fabricação de transdutores piezoelétricos, sem a necessidade de molde sólido e que assegure um tratamento superficial intrínseco durante a etapa de fabricação dos filmes. Com isso, não é mais necessário nenhum passo anterior ou posterior à etapa de fabricação. Neste capítulo será exposta toda a metodologia.

4.1 Procedimentos Iniciais

O ponto de partida para a produção dos novos piezoeletretos foi a análise dos processos de produção disponíveis na literatura, optando-se por usar os conceitos aplicados nos piezoeletretos termo-formados com cavidades abertas. No processo de escolha, priorizou-se o controle dos parâmetros físicos das cavidades com posterior tratamento químico da superfície interna do piezoeletreto.

Apesar das vantagens supracitadas, o procedimento exposto pela literatura correlata para a produção dos canais abertos tinha uma desvantagem, o uso de um molde ou *template* de PTFE que necessita ser descartado após a laminação. Esse descarte eleva o custo de produção

do piezoeletreto, visto que o filme de PTFE possui custo compatível ao filme de Teflon® FEP. Para reduzir este desperdício, o novo método aqui descrito foi elaborado eliminando-se o uso do *template* no processo de fabricação.

Dentre as principais premissas deste novo método de fabricação dos piezoeletretos consta a facilidade de produção dos piezoeletretos apresentados por Altafim et al. [51]. A primeira ideia testada neste trabalho foi a produção de estruturas piezoelétricas por meio de filmes de Teflon® FEP previamente moldados. A modelagem do filme foi feita com auxílio de uma matriz metálica, com geometria de canais retangulares, como mostrado na Figura 4.1. Para modelar o filme, foi utilizado um soprador térmico Steinell, modelo HL-1700, com a temperatura e vazão ajustados em torno de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 250 l/min respectivamente.

Figura 4.1: Matriz metálica para a produção dos piezoeletretos: (a) vista lateral; (b) vista superior.

Após a etapa de modelagem, um filme plano foi colocado sobre a matriz com o filme moldado e, novamente, foi usado o soprador térmico, ajustado com uma menor vazão de ar para efetuar a fusão entre os filmes, moldado e plano, e consequentemente formar o piezoeletreto. Entretanto, nessa abordagem ocorria a colagem das cavidades de ar, impossibilitando a produção dos elementos piezoelétricos.

Na tentativa de impedir a adesão dos filmes na região moldada, uma chapa metálica de aproximadamente 2 mm de espessura foi colocada sobre o filme plano e, novamente, o soprador foi utilizado para aquecer a chapa e então fundir os filmes de FEP. Porém, essa solução também mostrou-se inadequada, pois algumas das cavidades continuaram se fundindo e as demais que se formavam não possuíam uma geometria homogênea, geralmente apresentando alturas diferentes

umas das outras.

Para tentar evitar o colapso das cavidades, foi utilizada uma pistola de ar comprimido direcionado para as canaletas previamente moldadas na matriz metálica, Figura 4.2, ao mesmo tempo em que o aquecimento com o soprador térmico era realizado. Novamente, os testes executados não se mostraram satisfatórios, pois o fluxo de ar no interior das chapas metálicas promovia o arrefecimento das mesmas, impossibilitando assim a devida fusão entre os filmes.

Figura 4.2: Representação do uso da pistola de ar comprimido durante a etapa de produção dos piezoeletretos.

A pistola de ar comprimido foi substituída por um soprador térmico, entretanto, quando o fluxo de ar era ajustado para temperaturas mais baixas que a temperatura da chapa metálica, as placas não atingiam a temperatura ideal para o fusão dos filmes. De maneira oposta, quando o soprador era ajustado para temperaturas próximas à temperatura de fusão dos filmes de FEP, os mesmos sofriam deformações, deteriorando as cavidades de ar na maioria das vezes. Neste ponto, foi observado que o uso do fluxo de ar externo, tanto frio quanto quente, traria muitas dificuldades para impedir o colapso das cavidades internas.

Apesar de não conseguir obter amostras adequadas para a utilização como piezoeletretos, os procedimentos iniciais serviram como aprendizado para a elaboração do novo processo de produção das estruturas piezoelétricas.

4.2 Novo Processo de Produção dos Piezoeletretos

Devido às inúmeras dificuldades provenientes do uso do fluxo de ar constante para produzir as cavidades, optou-se por injetar ar antes do processo de fusão dos filmes. Dessa maneira, o ar seria aquecido juntamente com os filmes e não dificultaria o processo de adesão. Para atingir esse objetivo, foi necessária a produção de uma embalagem de filmes de FEP imitando balões de ar.

Para se produzir os balões de ar, dois filmes quadrados de Teflon® FEP com 50 μm de espessura foram utilizados. Três das extremidades dos filmes foram fundidas por meio de uma seladora plástica Plasmaq, modelo SMT30, formando uma sacolinha de FEP. Pela extremidade aberta, não fundida, foi injetado ar e esta foi posteriormente selada. Após essa primeira etapa, o balão de ar foi colocado entre duas matrizes metálicas, as quais foram aquecidas por um soprador térmico. Para pressionar as matrizes metálicas foram utilizados dois prendedores de papel. A estrutura toda pode ser visualizada por meio da Figura 4.3.

Figura 4.3: Matriz metálica com prendedores de papel.

Durante o aquecimento das placas metálicas, o ar dentro do balão se expande, inflando toda a estrutura. Com o aumento do volume do balão, os filmes de FEP se moldam acompanhando a superfície da matriz metálica. Os prendedores de papel são responsáveis por efetuarem uma força contrária à expansão do ar. Passado um determinado tempo, a pressão dentro do balão se torna muito elevada, gerando a ruptura em uma das extremidades seladas do balão. Dessa maneira, o ar é expelido do interior da estrutura e os prendedores de papel se fecham completamente, juntando os filmes poliméricos. Na região de contato dos filmes, ocorre a fusão dos mesmos. O tempo total de aquecimento foi de aproximadamente dois minutos e, após esse tempo, o soprador foi retirado e as matrizes metálicas ficaram fechadas até o resfriamento para temperatura ambiente. Somente após esse período, os prendedores foram retirados e as amostras extraídas das matrizes.

Esse processo de fabricação dos piezoeletretos se mostrou promissor, entretanto, havia uma dificuldade em se controlar a quantidade de ar injetada no balão. Assim, a produção de amostras com as mesmas características físicas ficava comprometida.

Para se desenvolver um processo repetitivo, era necessário que o material injetado no balão fosse de fácil manipulação. Como a proposta do trabalho era desenvolver uma nova metodologia de produção, onde os piezoeletretos formados fossem mais estáveis termicamente, optou-se por utilizar alguma solução líquida. Por meio dos tratamentos químicos citados no Capítulo 2,

verificou-se que a água seria uma solução adequada, pois a mesma é responsável por modificações químicas na superfície do filme [58]. Além disso, a água é um material que não representa risco ao operador por ser não tóxico e de fácil obtenção.

O uso da água no processo de fabricação dos piezoeletretos também representaria uma vantagem em relação aos demais métodos de produção já desenvolvidos, pois o tratamento do filme seria efetuado durante a fabricação, não necessitando de etapas de tratamento prévias ou posterior à produção.

As etapas para o preenchimento do balão com água seguiram os mesmos passos do preenchimento com ar, os quais podem ser descritos em sequência: 1) dois filmes de Teflon® FEP com 50 μm de espessura foram cortados no mesmo tamanho e com a mesma geometria; 2) os filmes foram sobrepostos e três de suas extremidades foram seladas por meio de uma seladora plástica; 3) a água foi injetada na embalagem de FEP com o auxílio de uma seringa. Assim, foi possível manter padronizada a inserção de água na estrutura; 4) Com a água devidamente acomodada no interior do balão, a quarta extremidade foi finalmente selada, formando um colchão de água. A Figura 4.4 representa graficamente os passos de produção descritos.

Figura 4.4: Passos para a formação do colchão de água.

Após o término do processo de produção do colchão de água, o mesmo foi fixado entre as matrizes metálicas por meio dos prendedores de papel. Apenas uma das chapas metálicas foi aquecida. Para o aquecimento foi utilizado o soprador térmico ajustado em temperatura máxima. Quando a temperatura interna do colchão de água ultrapassa os 100 °C, a água no interior entra

em ebulição. Com a mudança do estado físico da água há um aumento da pressão interna do colchão, fazendo-o inflar da mesma maneira como ocorreu no balão de ar. Com a expansão do colchão, os filmes de FEP se moldam seguindo a superfície das matrizes metálicas.

Novamente, os prendedores de papel exercem fundamental importância, pois geram uma pressão contrária à pressão gerada pela ebulição da água no interior do colchão, garantindo a modelagem dos filmes. Após atingir uma determinada pressão interna, o colchão de água sofre uma fissura em uma de suas extremidades e o restante da água confinada é liberada. Assim, os prendedores se fecham, unindo os filmes poliméricos, do mesmo modo como ocorreu no balão de ar. O processo todo pode ser verificado pela Figura 4.5.

Figura 4.5: Etapas de produção do piezoeletreto.

A substituição do ar pela água, dobrou o tempo de preparação dos piezoeletretos, passando de dois para quatro minutos. Outro fato verificado em decorrência da alteração dos elementos foi a baixa aderência nas regiões de contato entre os filmes. Isso foi provocado pelo aquecimento irregular das matrizes metálicas, uma vez que apenas uma das placas estava sendo aquecida. Para suprir esses inconvenientes, outro soprador térmico foi adicionado ao processo.

Após os testes preliminares com os dois sopradores, o procedimento de preparação dos piezoeletretos se mostrou plausível e replicável, porém ainda faltava mensurar alguns parâmetros de produção, como por exemplo a força aplicada pelos prendedores de papel e a temperatura atingida pelas placas metálicas quando aquecidas pelo fluxo de ar quente. Para solucionar esses

problemas, uma prensa de bancada com as seguintes características foi montada: controle de temperatura realizado por meio de um controlador digital Full Gauge, modelo MT-511R; para aquecer as matrizes metálicas, duas bases de alumínio foram construídas, sendo que em cada base foram colocadas duas resistências de quatrocentos watts cada uma; uma fonte variável, 0 à 220 Vac, com proteção contra curto-circuito foi utilizada para a alimentação das resistências. O controle da força aplicada foi feito por meio de pesos colocados sobre um suporte acoplado sobre uma das bases. A imagem da prensa desenvolvida pode ser verificada pela Figura 4.6.

Figura 4.6: Prensa desenvolvida para a produção dos piezoeletretos: (a) vista isométrica e (b) vista lateral.

4.3 Características do Processo de Produção dos Piezoeletretos

Com o dispositivo de produção das amostras definido, passou-se para a determinação dos parâmetros relativos ao processo de fabricação dos piezoeletretos, os quais foram estabelecidos na seguinte ordem:

1. Dimensões dos filmes de Teflon[®] FEP - Definiu-se que os filmes deveriam possuir as mesmas dimensões das matrizes de alumínio, portanto, os filmes de Teflon[®] FEP foram cortados em geometria quadrangular, os quais possuíam cinco centímetros de lado;
2. Temperatura de aquecimento das barras de alumínio - De acordo com o trabalho apresentado por Altafim et. al [51], a temperatura do processo de laminação para a fusão dos filmes foi determinada em 280 °C. Seguindo a experiência mostrada pelos autores, o

controlador foi ajustado para a mesma temperatura. Pôde-se concluir durante os experimentos que se a temperatura estivesse abaixo de $270\text{ }^{\circ}\text{C}$, uma baixa adesão entre os filmes seria originada, enquanto que temperaturas acima de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ danificavam a superfície do filme, Figura 4.7. Portanto, com o controlador ajustado em $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, a temperatura não ultrapassava os limiares supracitados;

Figura 4.7: Danos superficiais causados pelo excesso de temperatura.

3. Quantidade de água injetada nas amostras - A quantidade de água foi um dos parâmetros mais críticos para se estabelecer um padrão, visto que a água injetada interfere diretamente na altura das canaletas. Com uma quantidade pequena de água, a pressão gerada pela ebulição não era suficiente para moldar completamente o filme, isto é, nem todas as ranhuras da matriz de alumínio eram preenchidas, gerando estruturas não homogêneas. Com água em excesso, a pressão gerada era muito alta e o colchão de água estourava antes do tempo necessário para a modelagem. Deve-se ressaltar que foi utilizada água deionizada em todo o processo. Por meio da Figura 4.8, é possível visualizar uma amostra produzida antes da quantidade ideal de água ser ajustada;

Figura 4.8: Heterogeneidade das canaletas promovido pelo mau ajuste da quantidade de água.

4. Peso colocado sobre o suporte - O peso tem a função de exercer uma força em sentido contrário à pressão gerada pela ebulição da água. Sem o peso pressionando a base superior para baixo, o filme não se molda na matriz metálica, não formando as cavidades de ar. Com um peso baixo, também não há força necessária para a adesão dos filmes. Se for colocado um sobrepeso, uma força muito grande pressiona o colchão de água, fazendo-o explodir antes da modelagem do mesmo;
5. Tempo de aquecimento dos filmes - Com os parâmetros anteriormente definidos, passou-se para a determinação do tempo de aquecimento do processo. Juntamente com a água, o tempo de aquecimento foi o parâmetro mais complexo para se definir, pois, apenas alguns segundos abaixo do tempo ideal não efetuava a devida adesão entre os filmes. De maneira análoga, um tempo acima do ideal, danificava a superfície da amostra. Na Figura 4.9 é possível verificar a abertura de uma canaleta ocasionada pelo tempo de aquecimento ser excedido;

Figura 4.9: Estouro da canaleta devido ao tempo de aquecimento excessivo.

6. Altura das canaletas - A matriz metálica utilizada neste trabalho foi adquirida junto ao comércio local. A altura das ranhuras metálicas era de aproximadamente um milímetro, consequentemente os piezoeletretos produzidos possuíam cavidades com 2 *mm* de altura. Em virtude da elevada altura das cavidades, uma das matrizes metálicas foi substituída por uma chapa plana, diminuindo a altura da canaleta para aproximadamente 1 *mm*. A imagem da figura 4.10 mostra um piezoeletreto produzido por meio desta matriz e com

todos os parâmetros já ajustados.

Figura 4.10: Primeiro piezoeletreto formado com a matriz de 1 *mm*.

É importante salientar que todos os parâmetros acima mencionados são interdependentes e qualquer alteração em um deles implica em ajustes nos demais.

Várias amostras foram produzidas pelo método previamente descrito, as quais apresentavam um coeficiente piezoelétrico em torno de 100 pC/N . Apesar do coeficiente ser satisfatório, as amostras possuíam uma metalização irregular devido à altura das canaletas. Isso atrapalhava tanto o carregamento, pois cada cavidade de ar não possuía contato com a cavidade adjacente, quanto a medição das amostras. Com a irregularidade na metalização, sempre ocorria uma dificuldade em se promover o devido contato entre a amostra e o eletrodo do equipamento de medida.

Outro problema somente percebido durante a etapa de carregamento era que algumas das amostras ainda possuíam algum dano superficial, o qual gerava um arco elétrico na superfície do filme quando a alta tensão era aplicada, impossibilitando assim o devido carregamento dos piezoeletretos. Descobriu-se que essas perfurações superficiais eram causadas pelo contato direto entre o filme e as chapas metálicas. Para mitigar os danos superficiais, foi colocado um filme de Kapton, com $50 \text{ }\mu\text{m}$ de espessura, sob a chapa plana. Por meio da Figura 4.11, é possível visualizar a nova configuração para a preparação das amostras.

Figura 4.11: Configuração final da estrutura para a produção do piezoeletreto.

Com o intuito de solucionar o problema da altura das canaletas da matriz metálica, foi

utilizada uma fresadora, disponível na oficina mecânica do departamento. Por meio da fresadora, foi possível diminuir em 50 % a altura das canaletas, passando as mesmas a possuírem uma altura de 0,5 *mm* e não mais 1 *mm*.

A redução da altura das canaletas propiciou um aumento do coeficiente piezoelétrico, que atingiu um valor de aproximadamente 200 *pC/N*. No entanto, os piezoeletretos ainda não possuíam uma metalização homogênea em sua superfície, Figura 4.12. Dessa maneira, a matriz metálica sofreu uma nova redução. Por causa das limitações laboratoriais, a altura mínima que se conseguiu alcançar foi de aproximadamente 300 μm . Com a redução das canaletas, os problemas de metalização foram praticamente eliminados.

Figura 4.12: Não homogeneidade da metalização devido a imperfeições superficiais.

Após todos os testes concluídos, os parâmetros ajustados para a produção dos piezoeletretos, com altura das cavidades de 300 μm , ficaram definidos da seguinte maneira:

1. Corte dos filmes de Teflon[®] FEP, 50 μm de espessura, em geometria quadrangular com 5 *cm* de lado;
2. Sobreposição dos filmes e selagem de três dos quatro lados dos filmes;
3. Preenchimento da embalagem de FEP com água deionizada, 4 *ml*, e posterior selagem da extremidade aberta. Após testes exaustivos, concluiu-se que a quantidade de água ideal para a altura de cavidade utilizada era de quatro mililitros;

4. Montagem da estrutura matriz/colchão/kapton/chapa, Figura 4.11;
5. Colocação da estrutura, item 4, na prensa previamente aquecida à 280 °C;
6. Colocação do peso de 2 kg sobre o apoio da prensa. Pelos testes executados, concluiu-se que um peso de aproximadamente dois quilos era adequado para o processo de fabricação;
7. Aguardar os 45 s para a devida modelagem e fusão dos filmes. Após várias tentativas, definiu-se o tempo de aquecimento em quarenta e cinco segundos;
8. Retirada da estrutura da prensa e arrefecimento em água;
9. Retirada do piezoeletreto da matriz metálica;
10. Deposição dos eletrodos metálicos. Os eletrodos foram depositados por meio da evaporação de alumínio em alto vácuo;
11. Carregamento elétrico do piezoeletreto. O campo elétrico na amostra foi aplicado por meio do método de carregamento normal.

Na sequência do trabalho, serão abordados os resultados obtidos pelos piezoeletretos produzidos pelo novo método de produção.

4.4 Resultados e Discussões

O principal objetivo do trabalho era a produção de piezoeletretos com maior estabilidade térmica. Para verificar se o objetivo do trabalho foi alcançado, a influência da temperatura no coeficiente piezoelétrico foi determinada. Além do ensaio de temperatura, o comportamento do piezoeletreto com a variação da pressão aplicada e da tensão de carregamento também foi efetuado.

Todos os ensaios executados neste trabalho seguiram os mesmos procedimentos experimentais quanto às medições. Para fixar uma padronização, todas as amostras foram colocadas na mesma posição no medidor e a cada medida executada, a mesma era rotacionada em 90 graus no sentido horário. Cada amostra ensaiada foi medida em quatro posições diferentes e a média entre as medidas foi calculada.

4.4.1 Definição da Tensão de Carregamento

O primeiro passo antes da realização dos ensaios propostos no trabalho é definir qual a melhor tensão de carregamento para as amostras. De acordo com [81–84], a ruptura dielétrica do gás, seguindo a Lei de Paschen, é o mecanismo responsável pelo carregamento interno dos vazios nos piezoeletretos. Segundo o modelo de Townsend, tem-se que o campo de ruptura crítico em gases é uma função da pressão do gás p e do espaçamento entre os eletrodos d , podendo ser obtido pela equação:

$$E_c = \frac{Ap}{B + \ln(pd)}, \quad (4.1)$$

sendo B uma constante calculada por:

$$B = \ln \left(\frac{C}{\ln(1 + 1/\gamma)} \right). \quad (4.2)$$

O gás no interior das cavidades dos novos piezoeletretos é o ar, portanto os valores de A , C e γ , segundo coeficiente de Townsend, podem ser arbitrados como: $A = 273,8 \text{ Vm}^{-1}\text{Pa}^{-1}$, $C = 11 \text{ m}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ e $\gamma = 0,01$ [51, 85–87].

Considerando que a altura da canaleta produzida pelo novo método é de aproximadamente $300 \text{ }\mu\text{m}$, o campo elétrico de ruptura calculado por meio da equação 4.1 está em torno de $6,5 \text{ MV/m}$.

Para que a ruptura se inicie, dando origem às descargas e, consequentemente, a separação das cargas elétricas dentro das cavidades, é necessário que o campo elétrico no interior das canaletas (E_g) seja maior que o campo elétrico de ruptura do ar (E_c). A tensão (V_r) necessária para que essa condição seja satisfeita é dada por:

$$V_r = E_g \left(\frac{d_p}{\epsilon_p} + d_g \right), \quad (4.3)$$

em que d_p é a espessura total dos filmes, d_g é a espessura da camada de ar da canaleta e ϵ_p é a permissividade dielétrica do FEP. Para efetuar o cálculo da tensão de ruptura, foi adotado o valor do campo elétrico previamente calculado, como também os valores de $d_p = 100 \text{ }\mu\text{m}$, $d_g = 300 \text{ }\mu\text{m}$ e $\epsilon_p = 2.1$. Efetuado o cálculo, obteve-se o valor de tensão de ruptura de aproximadamente $2,25 \text{ kV}$.

O coeficiente piezoelétrico d_{33} alcança o valor máximo quando a tensão aplicada atinge o dobro da tensão de ruptura ($V = 2V_r$). A partir desta tensão, ocorre a estabilização das cargas geradas e não há mais mudança do coeficiente piezoelétrico [37, 88, 89]. Assim, foi definido para este trabalho que a tensão para carregamento dos piezoeletretos é de $4,5 \text{ kV}$, sendo esta tensão aplicada entre os eletrodos por um período de 10 segundos.

4.4.2 Estabilidade Temporal dos Novos Piezoeletretos

Antes da realização dos ensaios da influência da temperatura no coeficiente piezoelétrico, é necessário conhecer a estabilidade temporal dos novos piezoeletretos. O conhecimento dessa característica é de extrema importância para que não ocorra interpretações errôneas nos ensaios de estabilidade térmica. Como já demonstrado em [41], os piezoeletretos possuem uma queda no coeficiente piezoelétrico após o carregamento, atingindo sua estabilidade após algumas horas ou dias. Se não for respeitado o tempo de estabilização, resultados incorretos podem ser obtidos.

Com o intuito de verificar a influência do tempo no coeficiente piezoelétrico dos novos piezoeletretos, foram preparadas seis amostras, sendo três produzidas pelo novo método e três pelo método elaborado por Altafim et al. [51]. O *template* de PTFE disponível no laboratório possuía $100 \text{ }\mu\text{m}$, portanto as amostras produzidas com o novo método tinham uma espessura da cavidade de ar três vezes maior, com aproximadamente $300 \text{ }\mu\text{m}$.

Após a preparação, todas as amostras foram revestidas com eletrodos de alumínio em alto vácuo e carregadas eletricamente com uma tensão contínua de $+4,5 \text{ kV}$. Imediatamente após o carregamento, as amostras foram medidas e as demais medições foram efetuadas com os seguintes intervalos de tempo: 1 hora, 3 horas, 3 horas, 17 horas, 24 horas e 24 horas, totalizando 72 horas. Os resultados obtidos por meio deste ensaio são mostrados na Figura 4.13.

Como pode ser visto na Figura 4.13, as amostras produzidas pelo método usando o *template* de PTFE apresentam o decaimento inicial relatado, em 2011, por Altafim [90]. Segundo o autor, esse comportamento inicial pode estar relacionado à perda das cargas elétricas aprisionadas em armadilhas superficiais rasas que foram neutralizadas por cargas ionizadas do ar. Já as amostras produzidas pelo novo método apresentam um leve aumento na primeira hora e, posteriormente, tendem a apresentar o mesmo comportamento dos piezoeletretos produzidos com o *template* de PTFE. Entretanto, pela análise dos desvios padrões, em cada intervalo de tempo, apresentados na Figura 4.13, pode-se concluir que o valor do coeficiente piezoelétrico das amostras, produzidas por ambos os métodos, é constante durante as 72 horas de ensaio.

Figura 4.13: Curvas médias da estabilidade temporal dos piezoeletretos produzidos com *template* de PTFE e Água.

Também pode ser observado pela Figura 4.13, que o valor médio do coeficiente piezoelétrico das amostras produzidas com *template* de PTFE é superior ao valor médio das amostras produzidas pelo novo método. Esse fato já era esperado e pode ser explicado pela diferença das cavidades de ar das amostras. Enquanto as amostras produzidas pelo método de Altafim possuem cavidades de ar com $100\ \mu m$ de altura, as amostras produzidas pelo novo método têm $300\ \mu m$. Segundo [91], o coeficiente piezoelétrico nos piezoeletretos é influenciado pela razão entre a espessura do filme e a altura da cavidade de ar, sendo esta relação dada pela equação:

$$\alpha = \frac{2p_f}{p_g}, \quad (4.4)$$

em que p_f é a espessura do filme e p_g é a altura do *gap* de ar. Ainda de acordo com [91], o máximo valor d_{33} é obtido quando o fator α é aproximadamente 1, como no caso das amostras produzidas com *template* de PTFE, enquanto que nas amostras produzidas pelo novo método o fator α é de 0,3. Esse resultado também está de acordo com os resultados apresentados no trabalho de Altafim [90], em que as amostras produzidas com *gap* de ar de $100\ \mu m$ de espessura possuem um maior coeficiente do que as amostras produzidas com *gap* de ar de $300\ \mu m$.

4.4.3 Influência da Temperatura no Coeficiente Piezoelétrico

Para comprovar se houve um aumento na estabilidade térmica proporcionada pela nova metodologia de fabricação dos piezoeletretos, foram novamente confeccionadas seis amostras, sendo três pelo método proposto por Altafim e as demais pelo novo método. Todas as amostras foram metalizadas e carregadas eletricamente com as mesmas configurações do ensaio temporal.

Após o carregamento, as amostras foram armazenadas em temperatura e umidade ambiente por 72 horas, até atingirem sua estabilidade. Passadas as 72 horas, as amostras foram submetidas ao ensaio de variação de temperatura. O coeficiente piezoelétrico de todas as amostras foi inicialmente medido em temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Posteriormente, as amostras foram aquecidas em cada uma das seguintes temperaturas: 40, 65, 95, 115, 135 e $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ por uma hora. Em seguida, as amostras foram acondicionadas até atingirem a condição de temperatura ambiente do laboratório. Com as amostras termicamente estabilizadas, o coeficiente piezoelétrico foi determinado. Esse procedimento é conhecido como *short-term thermal stability*, que significa: medida de estabilidade térmica de curto prazo, devido ao fato de as amostras ficarem apenas um curto período de tempo expostas a determinadas temperaturas. Os resultados dessas medidas estão apresentados nas Figuras 4.14 e 4.15 e relacionam os coeficientes piezoelétricos obtidos em cada temperatura para as amostras do método de Altafim e do novo método.

Figura 4.14: Resultado experimental do coeficiente piezoelétrico pela variação de temperatura nas amostras produzidas com *template* de PTFE.

Figura 4.15: Resultado experimental do coeficiente piezoelétrico pela variação de temperatura nas amostras produzidas com Água.

Com intuito de melhor demonstrar o comportamento das amostras em função da temperatura, foi calculada a curva média para cada método de fabricação e o gráfico pode ser visto na Figura 4.16.

Figura 4.16: Curvas médias do coeficiente piezoelétrico pela variação de temperatura nas amostras produzidas com *template* de PTFE e Água.

Pelas curvas médias exibidas na Figura 4.16, torna-se evidente que o início da queda do coeficiente piezoelétrico nos dois tipos de amostras ocorre quando a temperatura excede os $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esse fato é decorrente da liberação das cargas positivas que estavam aprisionadas em armadilhas superficiais rasas. No trabalho publicado por Sessler e West [92], um experimento medindo a corrente termo estimulada (TSC) foi feito em filmes de Teflon® FEP, mostrando picos de correntes na região entre 50 e $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, para carregamentos positivos, indicando a liberação das cargas armazenadas em armadilhas superficiais. Em Altafim et al. [93], também foi mostrado por meio do potencial de superfície que os filmes de FEP carregados positivamente possuem menor estabilidade que os filmes carregados negativamente, sendo o início da queda por volta de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Mesmo com o coeficiente piezoelétrico das amostras de PTFE apresentando um valor inicial aproximadamente 3 vezes maior que as amostras produzidas pelo novo método, após atingirem temperaturas acima de $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, as curvas médias se cruzam, indicando que o novo método possui uma melhor estabilidade térmica. A maior estabilidade pode ter sido provocada pelo aumento do grau de hidratação da superfície do FEP, assim as curvas de relaxação termoinduzidas tendem a se transladar para mais altas temperaturas [59] apud [58].

Para uma comparação mais realista, foi elaborado um gráfico com os dados normalizados, mostrado na Figura 4.17. Como pode ser notado, até a temperatura de aproximadamente $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, o comportamento das amostras em função da variação de temperatura é praticamente o mesmo. Em temperaturas acima de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, as amostras produzidas com *template* de PTFE apresentam

uma queda mais acentuada, indicando que o novo método realmente aumenta a estabilidade térmica dos piezoelétretos produzidos com Teflon® FEP, possivelmente indicando maior estabilidade nas armadilhas mais profundas, ou armadilhas de volume.

Figura 4.17: Resultado experimental normalizado do coeficiente piezoelétrico pela variação de temperatura nas amostras produzidas com *template* de PTFE e Água.

Para verificar se o coeficiente piezoelétrico tende a se estabilizar com o tempo em temperaturas acima de 100 °C, foi feito um ensaio na máxima temperatura atingida. O forno foi ajustado em 165 °C e as amostras foram deixadas em intervalos de tempo de 1, 3, 7, 10 e 24 horas. Após cada intervalo, as amostras eram retiradas do forno e colocadas em um sala com temperatura e umidade ambientes e deixadas até que as amostras equiparassem a temperatura do ambiente. Após esse período, as amostras eram medidas e recolocadas no forno. Os resultados obtidos pelo ensaio são mostrados nas Figuras 4.18, 4.19, 4.20 e 4.21.

Figura 4.18: Resultado experimental do coeficiente piezoelétrico ao longo do tempo em amostras produzidas com *template* de PTFE e mantidas em temperatura de 165 °C.

Figura 4.19: Resultado experimental do coeficiente piezoelétrico ao longo do tempo em amostras produzidas com Água e mantidas em temperatura de 165 °C.

Figura 4.20: Curvas médias dos piezoeletretos mantidos em temperatura de $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas.

Figura 4.21: Resultado experimental normalizado dos piezoeletretos mantidos em temperatura de $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas.

Novamente, os resultados apresentados mostram que as curvas possuem uma mesma tendência de decaimento, indicando que o coeficiente piezoelétrico possui uma forte queda nas primeiras horas e depois caminha para uma estabilização. Entretanto, é nítido que nas amostras produzidas pelo novo método esse decaimento é muito menor, onde após as 24 horas de ensaios as amostras ainda possuem 40 % do valor inicial, enquanto as amostras que usam o *template* de PTFE perderam 90 % de sua carga inicial.

4.4.4 Variação do Coeficiente Piezoelétrico com a Pressão Aplicada

A principal característica dos piezoeletretos está relacionada à sua característica eletromecânica, isto é, sua capacidade de responder eletricamente mediante a uma excitação mecânica externa. Assim, o conhecimento da influência da pressão estática no coeficiente piezoelétrico é de fundamental importância para a devida aplicação dos piezoeletretos.

Para a execução deste ensaio, foram preparadas 6 amostras, sendo 3 de cada método de fabricação. A metalização e o carregamento seguiram exatamente os mesmos passos dos ensaios anteriores. A pressão inicial foi ajustada em 20 kPa e, após cada medida efetuada, foi acrescentado 5 kPa até o máximo de 55 kPa . A pressão de 55 kPa foi o limite alcançado pelo sistema de medição. Os resultados individuais de cada amostra são mostrados nas Figuras 4.22 e 4.23. A curva média calculada para cada tipo de amostra é apresentada na Figura 4.24.

Figura 4.22: Resultado experimental do coeficiente piezoelétrico pela variação da pressão estática nas amostras produzidas com *template* de PTFE.

Figura 4.23: Resultado experimental do coeficiente piezoelétrico pela variação da pressão estática nas amostras produzidas com Água.

Figura 4.24: Resultado experimental do coeficiente piezoelétrico médio para variação da pressão estática.

Como pode ser visto pelo gráfico da Figura 4.24, as curvas médias apresentam o mesmo comportamento, indicando o maior coeficiente piezoelétrico em 20 *kPa*. O rápido decaimento do coeficiente piezoelétrico pode ser explicado pelo aumento do módulo de elasticidade do FEP quando a pressão aplicada é aumentada, comportamento semelhante pode ser visto em [93].

Pela análise do gráfico, Figura 4.24, nota-se que as duas curvas possuem exatamente o mesmo comportamento até a pressão de 30 *kPa*. Após esta pressão, as amostras produzidas com *template* de PTFE apresentam uma queda um pouco maior. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato da menor espessura da camada de ar, uma vez que para pressões acima de 35 *kPa* a maior parte do ar no interior das canaletas já foi expelido.

4.4.5 Influência da Tensão de Carregamento no Coeficiente Piezoelétrico

A tensão de carregamento é de extrema importância para a preparação das amostras. Esse parâmetro influencia diretamente o coeficiente piezoelétrico e determinar seu valor ótimo contribui para um melhor desempenho dos piezoeletretos. Outro fator relacionado à tensão de carregamento é que se valores muito altos forem utilizados, pode ocorrer a ruptura dielétrica do material, danificando sua superfície e, conseqüentemente, impossibilitando seu uso.

Com o intuito de verificar se a tensão calculada na equação 4.3 condiz com os valores experimentais para os piezoeletretos, foi executado o ensaio da variação da tensão de carregamento pelo coeficiente piezoelétrico. Para esse ensaio, foram preparadas apenas amostras produzidas pelo novo método. No total, 3 amostras foram preparadas e os resultados obtidos podem ser visualizados na Figura 4.25.

Conforme observado na Figura 4.25, antes de serem carregadas, as amostras já apresentam um pequeno coeficiente piezoelétrico. Esse fato é decorrente das cargas armazenadas durante o processo de fabricação e também por causa da triboeletrificação² do filme de FEP durante a manipulação das amostras.

Figura 4.25: Gráfico da variação do coeficiente piezoelétrico em função da tensão de carregamento nos novos piezoeletretos.

²O Teflon[®] e o alumínio estão nas extremidades opostas da série triboelétrica, portanto o atrito do filme na matriz metálica de modelagem, assim como nos eletrodos do medidor, geram cargas elétricas na superfície do Teflon[®].

Pela análise da Figura 4.25, fica claro que a tensão de $2,25\text{ kV}$ calculada por meio da equação 4.3 é superior a tensão de ruptura experimental. Pode ser notado ainda que, com uma tensão de $1,5\text{ kV}$ já é possível notar atividade de piezoeletricidade na amostra. Uma explicação para esse fato é que para o cálculo da tensão mínima de ruptura, foi utilizada a espessura de $300\text{ }\mu\text{m}$, que diz respeito à altura no centro da cavidade, entretanto nas extremidades da cavidades, a altura é menor, o que gera uma menor tensão de ruptura [94]. Comportamento semelhante a esse pode ser visto em [37]. A queda do coeficiente piezoelétrico a partir da tensão de $2,5\text{ kV}$ está relacionada ao fenômeno de *back discharge*, isto é, às cargas aprisionadas nas superfícies das cavidades, geram um campo elétrico inverso ao campo elétrico externo e quando a tensão de carregamento é retirada, o campo elétrico interno gera uma nova descarga contrária, a qual elimina algumas cargas aprisionadas, diminuindo o coeficiente piezoelétrico [81, 95].

Capítulo 5

Piezoletretos Produzidos pela Impressora 3D

Atualmente, as impressoras 3D têm ganhado destaque em virtude da facilidade de criação de objetos físicos a partir de modelos tridimensionais projetados em programas computacionais específicos. Com a difusão dessas impressoras no mercado, seus valores vêm sendo gradativamente reduzidos, facilitando a aquisição e expandindo sua aplicação. Neste capítulo, será apresentada a metodologia de fabricação dos piezoletretos a partir de uma impressora 3D de baixo custo e uma análise dos resultados obtidos por esse novo método proposto.

5.1 Processo de Produção dos Piezoletretos Impressos

As impressoras 3D empregam inúmeras tecnologias em seu processo de modelagem, podendo ser classificadas em: Modelagem por Fusão e Deposição (FDM), Sinterização Seletiva a Laser (SLS) e Estereolitografia (SLA). Dentre os 3 métodos citados, o mais comum e que apresenta o mais baixo custo, tanto na aquisição de matéria prima quanto no custo da impressora, é o FDM. Razão pela qual foi o escolhido para o desenvolvimento da metodologia em tela.

O funcionamento da impressão 3D com a técnica FDM é relativamente simples e consiste basicamente na extrusão de polímeros termoplásticos em um bico extrusor aquecido. Complementam a impressora 3D, uma plataforma aquecida e o rolo de material termoplástico. O material termoplástico é puxado pelo bico extrusor, onde sofre a fusão e é depositado sobre a plataforma aquecida. O bico se movimenta nos eixos X e Z para a formação de uma camada de espessura definida. Após a camada ser completamente desenhada, a base desce alguns milímetros, eixo Y, e o processo de fusão e deposição é retomado para a formação da nova camada. Esse processo se repete até a finalização do protótipo.

Neste trabalho, foi usada uma impressora 3D de baixo custo da fabricante Wanhao, modelo

Duplicator 4x. Esse modelo é composto por dois bicos extrusores e permite fusão de vários materiais termoplásticos, os quais devem possuir filamentos com diâmetro de $1,75\text{ mm}$. Dentre os materiais disponíveis para a impressão, empregou-se o acrilonitrila butadieno estireno (ABS), por ter a capacidade de armazenar cargas elétricas [96, 97].

Os modelos 3D foram criados no programa computacional *Autodesk Inventor* (versão para estudantes) e salvos com uma extensão *.stl* para serem exportados para a impressão. O programa de impressão usado foi o *ReplicatorG*, necessário para operar e automatizar todo o processo de impressão. Ele consiste em um código (*open source*), com entradas dedicadas a controlar parâmetros, tais como: a altura da camada, o percentual de preenchimento do objeto, a velocidade de impressão e a temperatura do bico de extrusão. Após a escolha dos parâmetros, o programa faz a renderização do objeto, fatiando-o em várias camadas para a impressão final.

A versatilidade proporcionada pelo processo de impressão nos permite produzir filmes com cavidades de diferentes formas geométricas. Para este trabalho, definiu-se que as cavidades seriam produzidas com um formato circular de $1,5\text{ mm}$ de diâmetro, como o mostrado na Figura 5.1. A espessura mínima do filme é dada pela resolução máxima da impressora. Como a impressora especificada possui uma resolução de $100\text{ }\mu\text{m}$, a espessura mínima do filme com cavidades foi de $200\text{ }\mu\text{m}$, sendo $100\text{ }\mu\text{m}$ da camada plana e $100\text{ }\mu\text{m}$ da parede dos círculos produzidos.

Figura 5.1: Projeto do filme com cavidades circulares.

Após a impressão do filme com cavidades, Figura 5.2, foi impresso um filme plano com $100\text{ }\mu\text{m}$ de espessura e as mesmas dimensões laterais do filme com cavidades, isto é, quatro centímetros. O filme plano foi impresso para ser colocado sobre o filme com cavidades e promover o devido fechamento do mesmo. Pelo processo de impressão utilizado não é possível imprimir o

piezoeletreto em apenas uma etapa, pois como a impressão é por camadas, ocorre o fechamento das cavidades no momento em que se tenta imprimir o filme plano sobre as cavidades.

Figura 5.2: Filme com cavidades circulares impresso.

Com os dois filmes impressos, os mesmos foram sobrepostos e suas extremidades foram seladas por meio de uma seladora de plástico. Após o processo de selagem a estrutura toda ficou com uma espessura de $300\ \mu m$, apresentando uma configuração ABA, como mostrado na Figura 5.3.

Figura 5.3: Processo de montagem do piezoeletreto: (a) filmes sobrepostos para a selagem, (b) estrutura ABA do piezoeletreto.

Diferente das amostras produzidas no capítulo anterior, os eletrodos de alumínio não foram evaporados sobre as amostras. Optou-se por utilizar uma fita adesiva metálica ao invés do processo de metalização, Figura 5.4. Após a colagem dos eletrodos, as amostras foram carregadas pelo método de carregamento direto e a tensão utilizada foi de $+4,5\ kV$ por 10 segundos.

Figura 5.4: Piezoeletreto produzido com impressora 3D.

5.2 Resultados e Discussões

Os procedimentos experimentais para a medição dos piezoeletretos produzidos por meio da impressora 3D foram executados da mesma maneira como apresentado no Capítulo 4. Foram preparadas 3 amostras, as quais foram utilizadas em todos os ensaios efetuados. Os experimentos foram executados na seguinte ordem: estabilidade temporal, variação do coeficiente piezoelétrico em função da pressão aplicada e estabilidade térmica. Os resultados obtidos em cada um dos ensaios serão exibidos na sequência.

5.2.1 Estabilidade Temporal

O primeiro ensaio realizado nas amostras 3D foi o da estabilidade temporal. Por meio deste ensaio, foi possível verificar a influência do tempo no coeficiente piezoelétrico dos piezoeletretos impressos. As amostras foram medidas imediatamente após o carregamento e subseqüentes medidas foram efetuadas em intervalos de 24 horas, até atingir um intervalo total de 168 horas, isto é, 7 dias. Os resultados medidos são mostrados na Figura 5.5.

Pelos resultados apresentados na Figura 5.5, pôde-se concluir que as amostras impressas possuem atividade piezoelétrica. Os valores do coeficiente piezoelétrico medido estão bem abaixo daqueles exibidos pelos piezoeletretos anteriormente desenvolvidos no Capítulo 4. Entretanto, os resultados mostram valores maiores do que os apresentados pelo PVDF [98].

Figura 5.5: Estabilidade temporal dos piezoeletretos impresso.

O baixo coeficiente exibido pelas amostras impressas está relacionado ao alto módulo de elasticidade do material constituinte do filme. Enquanto o Teflon[®] FEP apresenta um módulo de elasticidade de aproximadamente 500 *MPa*, o ABS exibe um módulo em torno de 2,5 *GPa*. Dessa maneira, os piezoeletretos impressos possuem uma estrutura menos flexível.

Em relação a estabilidade temporal das amostras impressas em ABS, Figura 5.5, fica claro que o coeficiente piezoelétrico apresenta um decaimento nos primeiros dias, após o carregamento, e atinge uma estabilidade no quinto dia. Esse decaimento inicial, possivelmente, foi causado pela neutralização das cargas superficiais pela recombinação destas com cargas de sinais opostos do ar ou da base do eletrodo. A queda do potencial superficial do ABS pode ser observado em [99].

5.2.2 Influência da Pressão Estática no Coeficiente Piezoelétrico

Como anteriormente abordado no Capítulo 4, a correlação entre a resposta elétrica e o estímulo mecânico é a principal característica dos piezoeletretos. Para estabelecer esta correlação, foi efetuado um ensaio para se obter a variação do coeficiente piezoelétrico pela pressão estática aplicada. Para a realização do ensaio, três amostras foram submetidas a pressões de 20 até 55 *kPa*. Os resultados são apresentados na Figura 5.6.

Figura 5.6: Gráfico da variação do coeficiente piezoelétrico em função da pressão estática nos piezoeletretos impressos.

As amostras impressas possuem um comportamento quando submetidos à pressão estática que é similar àqueles produzidos com filmes de Teflon® FEP, onde apresentam um maior coeficiente piezoelétrico na pressão de 20 *kPa*. A partir de 35 *kPa*, o piezoeletreto possui um decaimento linear com o aumento da pressão aplicada. Esse comportamento pode ser explicado pela total deflexão sofrida pela estrutura da cavidade quando a pressão excede 35 *kPa* [68].

5.2.3 Influência da Temperatura no Coeficiente Piezoelétrico

Como as características térmicas do ABS não eram conhecidas, optou-se por colocar um filme impresso na estufa e variar a temperatura para definir qual limite poderia ser alcançado no ensaio. Assim, verificou-se que acima de 90 °C o filme de ABS apresentava uma deformação. Portanto, estabeleceu-se que a temperatura máxima para o ensaio seria de 85 °C.

O coeficiente piezoelétrico foi inicialmente determinado em temperatura ambiente, 25 °C. Posterior à medição inicial, as amostras foram colocadas na estufa por um período de uma hora em temperaturas pré-estabelecidas, sendo estas: 35, 52, 68 e 85 °C. Após uma hora, as amostras foram retiradas e armazenadas em temperatura e umidade ambiente por trinta minutos para atingirem as condições climáticas do laboratório. Os resultados medidos são mostrados nas

Figuras 5.7 e 5.8, em que a Figura 5.7 mostra os resultados com os dados normalizados e a Figura 5.8 apresenta a curva média obtida.

Figura 5.7: Resultado experimental do coeficiente piezoelétrico pela variação da temperatura nas amostras impressas em ABS.

Figura 5.8: Curva média do coeficiente piezoelétrico pela variação da temperatura nas amostras impressas em ABS.

Como pode ser notado pela Figura 5.7, o coeficiente piezoelétrico nas três amostras apresenta uma queda com o aumento da temperatura, sendo que nas amostras 2 e 3 esse decaimento é mais pronunciável acima de 52 °C. Nas três amostras, o coeficiente piezoelétrico remanescente após o ensaio foi de respectivamente 83 %, 76 % e 63 %. Isso representa um valor remanescente médio de 74 %.

De acordo com [97], por volta de 60 °C, o ABS apresenta um pico de corrente, mostrado pelo ensaio de corrente termo-estimada. Esse pico está relacionado às cargas que estavam aprisionadas em armadilhas superficiais e que são ativadas quando a temperatura é atingida. Se a temperatura do ensaio atingisse a temperatura de 105 °C, provavelmente, o piezoeletreto seria totalmente descarregado, uma vez que o ABS teria atingido sua temperatura de transição vítrea [100].

5.3 Piezoeletretos Impressos com Filme no Centro

O processo de fabricação dos piezoeletretos impressos em 3D se mostrou simples e prático, entretanto, o coeficiente piezoelétrico obtido foi muito menor do que os piezoeletretos produzidos com PP, Teflon® FEP e Teflon® PTFE. Dessa maneira, na tentativa de ampliar esse valor foi acrescentada uma camada, ou seja, entre o filmes impressos com e sem cavidades foi acrescentado um outro filme plano, Figura 5.9.

Figura 5.9: Processo de montagem do piezoeletreto com filme polimérico ao centro.

Como filmes intermediários, optou-se por aqueles fabricados com materiais já conhecidos como bons eletretos e na fabricação dos piezoeletretos, tais como PP, FEP e PTFE. O Kapton também foi usado nesse processo. No intuito de reduzir a espessura do conjunto final, foram usados filmes com espessura de $50\ \mu m$.

Foram preparadas três amostras com cada tipo de filme, considerando eletrodos de alumínio colado. O método de carregamento foi o direto com a tensão ajustada em $4,5\ kV$. Para essas amostras, foram feitos apenas os ensaios da influência da pressão estática e da influência da temperatura.

5.3.1 Influência da Pressão Estática no Coeficiente Piezoelétrico

Como o ABS exibiu uma estabilidade do coeficiente piezoelétrico após o quinto dia, as amostras foram preparadas e armazenadas por uma semana em uma sala com temperatura e umidade de $25\ ^\circ C$ e $30\ \%$, respectivamente. Após esse período, as amostras foram submetidas à variação de pressão, 20 à $55\ kPa$, e o coeficiente piezoelétrico para cada pressão aplicada foi obtido. Os resultados são mostrados na Figura 5.10.

A Figura 5.10 apresenta a curva média para cada tipo de amostra. Como pode ser notado, as curvas apresentam uma linearidade em pressões acima de $35\ kPa$, comportamento este semelhante ao apresentado pelos piezoeletretos impressos sem o filme polimérico ao centro.

As amostras com filmes de PP e PTFE exibiram praticamente o mesmo valor para o coeficiente piezoelétrico que as amostras sem filme. Quando foi utilizado FEP e, principalmente, o Kapton, a melhora no coeficiente foi notável. Mais ensaios serão necessários para se obter uma explicação para o aumento de 2 vezes com as amostras que utilizam filmes de Kapton.

Figura 5.10: Gráfico da variação do coeficiente piezoelétrico pela pressão estática nos piezoletretos impressos com filme no interior.

5.3.2 Influência da Temperatura no Coeficiente Piezoelétrico

O ensaio para determinar a estabilidade térmica dos piezoletretos com filmes no meio seguiu os mesmos moldes do ensaio das amostras sem filme. Assim, a temperatura máxima de ensaio foi de 85 °C. Os dados referentes ao ensaio podem ser vistos na Figura 5.11.

Figura 5.11: Estabilidade térmica dos piezoletretos impressos com filme no interior.

Nota-se pela Figura 5.11 que as amostras com o filme de Kapton apresentam o maior coeficiente piezoelétrico. Pode-se concluir que a queda no coeficiente das amostras com FEP e PTFE é devido principalmente ao filme de ABS, pois tanto o FEP quanto o PTFE apresentam estabilidade térmica acima de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. O PP tem uma estabilidade térmica de aproximadamente $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, portanto a queda representa uma perda de cargas tanto do filme de PP quanto do filme de ABS.

Capítulo 6

Conclusão e Trabalhos Futuros

6.1 Considerações Finais

Este trabalho além da extensa análise bibliográfica, foi composto por três etapas distintas, compreendidas em: projeto e construção de um equipamento pneumático para medir o coeficiente piezoelétrico d_{33} ; desenvolvimento de um piezoeletreto à base de Teflon[®] FEP com maior estabilidade térmica; produção de um novo piezoeletreto por meio da impressão de filmes utilizando a técnica de Modelagem por Fusão e Deposição (FDM).

O medidor de piezoeletricidade para filmes poliméricos foi todo desenvolvido no Laboratório de Alta Tensão e Medidas, baseado na técnica de medição direta e quase estática. O primeiro protótipo construído tinha como princípio de funcionamento o método de carregamento normal, onde a força aplicada sobre a amostra era produzida por uma massa colocada sobre uma das face da amostra. Neste protótipo, a retirada e colocação da massa era feita por meio de um pistão pneumático, o qual era controlado por um temporizador eletrônico astável. Os resultados obtidos por esse sistema se mostraram satisfatórios, entretanto, a variação entre as medidas, devido à distribuição não homogênea da força, e danos causados na superfície da amostra conduziram a modificações nesse sistema de medida.

A principal mudança foi a troca do elemento responsável por excitar mecanicamente a amostra. Ao invés de um peso exercer a força na superfície da amostra, optou-se por utilizar a pressão do ar. Dessa maneira, a amostra não sofre um contato físico direto, o que impede que sua superfície seja danificada. Essa escolha se mostrou acertada, visto que a distribuição de força pela pressão do ar é mais homogênea e os resultados apresentados neste trabalho corroboram com esta afirmação. Quando a amostra medida foi colocada sempre na mesma posição, a variação entre as medidas foi de aproximadamente 1 %. Quando colocada em posições aleatórias a cada medida, a variação subiu para 5 %, valor este muito menor do que o apresentado pelo carregamento normal.

Em relação ao desenvolvimento de um piezoeletreto termo-formado com filmes de Teflon[®] FEP, o objetivo foi integralmente alcançado. Para atingir a meta estabelecida, uma nova metodologia de produção dos piezoeletretos teve que ser desenvolvida. A versatilidade e a facilidade de produção do método proposto por Altafim et al. [51] foram mantidas. Entretanto, a nova metodologia de produção eliminou o uso de moldes poliméricos para a formação das canaletas. Com a eliminação do molde, o custo de produção do piezoeletreto foi reduzido. O novo processo de produção também é ecologicamente correto, pois não há descarte do molde de PTFE, o qual não é um material biodegradável.

Para verificar a aplicabilidade da nova metodologia desenvolvida, alguns ensaios foram propostos: influência do tempo no coeficiente piezoelétrico; influência da temperatura no coeficiente piezoelétrico; influência da pressão estática no coeficiente piezoelétrico; e influência da tensão de carregamento no coeficiente piezoelétrico.

No ensaio de estabilidade temporal, o coeficiente piezoelétrico dos novos piezoeletretos foram comparados a amostras produzidas pelo método de Altafim et al. [51]. O ensaio foi executado em um intervalo de tempo de 72 horas, sendo que durante esse período o coeficiente piezoelétrico de ambas as amostras não sofreu alterações relacionadas à perda de cargas armazenadas. As variações apresentadas pelas medidas estão contidas no desvio padrão do sistema de medição.

O resultado de maior interesse deste trabalho diz respeito ao ensaio da influência da temperatura no coeficiente piezoelétrico. Para determinar se houve um aumento na estabilidade térmica dos novos piezoeletretos, dois ensaios foram executados. No primeiro ensaio, as amostras foram colocadas em um forno por 1 hora, em temperaturas previamente definidas. Após esse período, as amostras foram retiradas e acomodadas em temperatura ambiente até atingirem a temperatura local, sendo posteriormente medidas. A comparação feita entre amostras produzidas pelo novo método e o método de Altafim evidenciou a maior estabilidade térmica obtida pelos novos piezoeletretos. Os dois tipos de amostras apresentaram um decaimento inicial em torno de $65\text{ }^{\circ}\text{C}$, queda essa que está relacionada à liberação das cargas positivas que estavam armazenadas em armadilhas superficiais rasas. Em temperaturas acima de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, a queda do coeficiente piezoelétrico nas amostras produzidas pelo método de Altafim é muito mais acentuada, indicando que a nova metodologia de fabricação promoveu um aprimoramento da estabilidade térmica dos piezoeletretos termo-formados.

Em outro ensaio térmico executado, o forno foi ajustado para a sua temperatura máxima, $165\text{ }^{\circ}\text{C}$, onde as amostras foram acondicionadas por intervalos de tempo distintos até um período

total de 24 horas. Neste ensaio, o coeficiente piezoelétrico apresentou uma queda abrupta na primeira hora de aquecimento e depois tendeu à estabilização. Nas amostras produzidas pelo método de Altafim, essa queda representou 80% da carga inicial, enquanto que nas amostras produzidas pelo novo método, essa queda não ultrapassou 40%, mostrando novamente que a metodologia desenvolvida melhora a estabilidade térmica. No final de 24 horas, os novos piezoeletretos apresentaram uma queda de 60%, queda essa 20% menor do que a primeira hora dos piezoeletretos de Altafim.

Com base nos resultados térmicos apresentados, pode-se ressaltar a possibilidade de aplicar a técnica de recozimento, nas amostras produzidas pelo novo método, em temperaturas de até 165 °C, uma vez que os piezoeletretos ainda mantêm 40 % de seu coeficiente piezoelétrico inicial nesta temperatura. Com a produção dos piezoeletretos pelo novo método seguido do tratamento térmico há a garantia que as cargas armazenadas fiquem estáveis até a temperatura utilizada no tratamento, possibilitando assim a utilização dos novos piezoeletretos até temperaturas próximas a 165 °C.

O ensaio do coeficiente piezoelétrico pela variação da pressão aplicada mostrou que os piezoeletretos formados pelos dois processos possuem o mesmo comportamento. Houve uma diferença nas pressões acima de 35 *kPa*, causada pela maior altura das canaletas dos novos piezoeletretos. Quando maiores pressões são aplicadas, o ar no interior das canaletas de menor altura já foi completamente expelido, enquanto em maiores alturas não.

A tensão de carregamento é de extrema importância para os piezoeletretos, pois a mesma influencia diretamente o coeficiente piezoelétrico. Conhecida a influência da tensão no coeficiente piezoelétrico, pode-se determinar o ponto ótimo de carregamento. Pelos cálculos efetuados, determinou-se que a tensão mínima para o carregamento era de 2,25 *kV* e a tensão ótima de 4,5 *kV*. Entretanto, no ensaio efetuado verificou-se que a tensão de 4,5 *kV* apresenta o menor coeficiente piezoelétrico e a tensão mínima de carregamento foi de 1,5 *kV*. A divergência entre o valor calculado e medido pode ser explicado pela diferença de altura entre o centro da canaleta e as suas extremidades e o baixo coeficiente piezoelétrico em 4,5 *kV* devido à *back discharge*.

Após a conclusão de todos os ensaios, foi verificado que as amostras produzidas pelo novo método possuíam uma grande variação do coeficiente piezoelétrico. Algumas análises foram feitas e concluiu-se que essa variação pode ter sido ocasionada por dois motivos: (1) não homogeneidade da matriz metálica. A matriz metálica utilizada neste trabalho é vendida para finalidades que não requerem precisão em suas ranhuras, dessa maneira os piezoeletretos produzidos possuem

pequenas variações em suas cavidades de ar, alterando o coeficiente piezoelétrico entre as amostras; (2) suporte para o carregamento elétrico da amostra. Durante o carregamento, a amostra é fixada entre dois eletrodos metálicos, entretanto, no suporte utilizado não há um controle de altura. Assim, durante o carregamento elétrico pode ter ocorrido a compressão de algumas das cavidades de ar, diminuindo as mesmas e conseqüentemente, alterando a tensão de carregamento e o coeficiente piezoelétrico das amostras.

A impressão de filmes por meio de uma impressora 3D de baixo custo mostrou que o processo tem um enorme potencial na fabricação dos piezoeletretos. Por meio da impressora 3D é possível mudar facilmente a geometria das cavidades de ar. Neste trabalho, foram utilizadas cavidades circulares, mas com apenas algumas mudanças no software é possível modificar a geometria para canais tubulares, em forma de colmeia, entre outros. Outra vantagem desse método é que a espessura do filme também é facilmente controlada, entretanto esse parâmetro fica restrito à resolução da impressora.

Nos ensaios efetuados com os filmes impressos, foi possível notar que os piezoeletretos possuem um coeficiente piezoelétrico em torno de 100 pC/N . Esse valor está bem abaixo dos piezoeletretos fabricados com PP, PTFE e FEP, porém maior do que estruturas piezoelétricas feitas de PVDF. Um aumento significativo no coeficiente piezoelétrico foi mostrado quando dá inserção de um filme polimérico no interior das estruturas, principalmente, quando o Kapton foi utilizado. Estudos mais aprofundados necessitam ser feitos, pois o ABS e o Kapton não são muito utilizados como eletretos e, portanto, suas características não são bem conhecidas.

6.2 Trabalhos Futuros

Algumas modificações estão sendo feitas no medidor de piezoeletricidade para aumentar sua precisão. Em um trabalho de conclusão de curso desenvolvido no laboratório, foi elaborado um projeto de automação das medições feitas pelo sistema. Dessa maneira, a aquisição dos dados do eletrômetro está sendo feita por um computador, o qual já estabelece uma quantidade de medidas determinada pelo operador e, após encerradas as medições, já fornece o valor em pC/N . Pretende-se substituir o pressostato por outro com uma resolução maior e instalar um atuador eletropneumático para o controle do fluxo de ar.

Ensaio de espectroscopia de Raman estão sendo feitos nos piezoeletretos produzidos com água para verificar qual a natureza das modificações apresentadas pelas amostras, se são químicas, ou apenas físicas. É conhecido que a espectroscopia de Raman é uma ferramenta importante

para verificar tais alterações e, em [101], foi mostrado por meio do Raman que a superfície do FEP sofre modificações quando irradiadas com feixes de elétrons.

A nova metodologia de produção dos piezoeletretos com água, abriu um leque de possibilidades, pois outros elementos químicos, tais como ácidos, podem ser inseridos no processo em substituição à água. Outra vantagem é que filmes de outros polímeros podem ser utilizados na fabricação dos piezoeletretos. Dessa maneira, várias combinações de filmes e elementos químicos podem ser estudados. Também será necessário a produção de piezoeletretos com a mesma espessura da cavidade de ar para que uma comparação mais realista entre as amostras fabricadas por diferentes metodologias e diferentes materiais possa ser feita.

Com a difusão das tecnologias de impressão 3D, o custo das impressões têm se tornado cada vez menor, consequentemente, reduzirá o custo de produção dos piezoeletretos. Para trabalhos futuros com a impressora 3D, tem-se a ideia de utilizar outros tipos de filamentos termoplásticos, como por exemplo, utilizar materiais mais flexíveis ou materiais que são conhecidos por apresentarem um maior armazenamento de cargas elétricas que o ABS.

Referências

- [1] GUTMANN, F. The electret. **Review of Modern Physics**, v. 20, p. 457–472, 1948.
- [2] GERHARD-MULTHAUPT, R. Electrets: dielectrics with quasi-permanent charge or polarization. **IEEE Transactions on Electrical Insulation**, v. 22, p. 531–554, 1987.
- [3] KAO, K. C. **Dielectric phenomena in solids**. Academic Press, 2004.
- [4] FUKADA, E. History and recent progress in piezoelectric polymers. **IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control**, v. 47, p. 1277–1290, 2000.
- [5] GROSS, B. Static charges on dielectrics. **British Journal of Applied Physics**, v. 1, p. 259–267, 1950.
- [6] MIKOLA, S. Über die permanente Polarisierung der festen Dielektrika. **Zeitschrift für Physik**, v. 32, p. 476–488, 1925.
- [7] ADAMS, E. P. On electrets. **Journal of the Franklin Institute**, v. 204, p. 469–486, 1927.
- [8] GEMANT, A. Recent investigations on electrets. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, v. 20, p. 929–952, 1935.
- [9] SESSLER, G. M. Bernhard Gross and the evolution of modern electret research. **Brazilian Journal of Physics**, v. 9, p. 220–225, 1999.
- [10] SESSLER, G. M. **Electrets**. Berlin: Springer-Verlag, 1987.
- [11] SEANOR, D. A. **Electrical properties of polymers**. Elsevier, 1982.
- [12] QIU, X. Patterned piezo-, pyro-, and ferroelectricity of poled polymer electrets. **Journal of Applied Physics**, v. 108, p. 011101–1–011101–19, 2010.
- [13] 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.
- [14] GIACOMETTI, J. A. JÚNIOR, O. N. O. Corona charging of polymers. **IEEE Transactions on Electrical Insulation**, v. 27, p. 924–943, 1992.
- [15] 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.
- [16] BALLATO, A. Piezoelectricity: history and new thrusts. In: IEEE ULTRASONICS SYMPOSIUM, 1996, San Antonio. **Proceeding...** Piscataway: IEEE Service Center, 1996. p. 575–583.

-
- [17] KOPTSIK, V. A. REZ, I. S. Pierre Curie's works in the field of crystal physics (on the one-hundredth anniversary of the discovery of the piezoelectric effect). **Physics-Uspekhi**, v. 24, p. 426–428, 1981.
 - [18] TRAINER, M. Kelvin and piezoelectricity. **European Journal of Physics**, v. 24, p. 535–542, 2003.
 - [19] MASON, W. P. Piezoelectricity, its history and applications. **The Journal of the Acoustical Society of America**, v. 70, p. 1561–1566, 1981.
 - [20] VON HIPPEL, A.; BRECKENRIDGE, R. G.; CHESLEY, F.; TISZA, L. High dielectric constant ceramics. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 38, p. 1097–1109, 1946.
 - [21] FURUKAWA, T. Piezoelectricity and pyroelectricity in polymers. **IEEE Transactions on Electrical Insulation**, v. 24, p. 375–394, 1989.
 - [22] 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.
 - [23] VENKATRAGAVARAJ, E.; SATISH, B.; VINOD, P. R.; VIJAYA, M. S. Piezoelectric properties of ferroelectric PZT-polymer composites. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 34, p. 487, 2001.
 - [24] FURUKAWA, T.; ISHIDA, K.; FUKADA, E. Piezoelectric properties in the composite systems of polymers and PZT ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 50, p. 4904–4912, 1979.
 - [25] HIGASHIHATA, Y.; YAGI, T.; SAKO, J. Piezoelectric properties and applications in the composite system of vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymer and PZT ceramics. **Ferroelectrics**, v. 68, p. 63–75, 1986.
 - [26] KACPRZYK, R.; MOTYL, E.; GAJEWSKI, J.; PASTERNAK, A. Piezoelectric properties of nonuniform electrets. In: IEEE INDUSTRY APPLICATIONS SOCIETY ANNUAL MEETING, 1993. **Proceeding...** IEEE Industry Applications Society, 1993. p. 1743–1745.
 - [27] WADA, Y. HAYAKAWA, R. Piezoelectricity and pyroelectricity of polymer. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 15, p. 2041–2057, 1976.
 - [28] 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.
 - [29] GERHARD-MULTHAUPT, R. Less can be more - Holes in polymer lead to a new paradigm of piezoelectric materials for electret transducers. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 9, p. 850–859, 2002.
 - [30] KIRJAVAINEN (Finland). Kari kirjavainen. **Electromechanical film and procedure for manufacturing same**. United States Patent 4654546. 31 Mar. 1987, 20 Nov. 2004.
 - [31] WIRGES, W.; WEGNER, W.; VORONINA, 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.

-
- [32] 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.
 - [33] 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.
 - [34] MONTANARI, G. C. Electrical measurements for the characterization of electret properties of cellular polymers. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 10, p. 615–622, 2003.
 - [35] 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.
 - [36] 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.
 - [37] 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.
 - [38] HILLENBRAND, J.; SESSLER, G. M.; ZHANG, X. Verification of a model for the piezoelectric d33 coefficient of cellular electret films. **Journal of Applied Physics**, v. 98, p. 0641051–0641055, 2005.
 - [39] 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.
 - [40] 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.
 - [41] MELLINGER, A.; WEGENER, M.; WIRGES, W.; MALLEPALLY, R. R.; GERHARD-MULTHAUPT, R. Thermal and temporal stability of ferroelectret films made from cellular polypropylene/air composites. **Ferroelectrics**, v. 331, p. 189–199, 2006.
 - [42] HENNION, C. LEWINER, J. A new principle for the design of condenser electret transducers. **The Journal of the Acoustical Society of America**, v. 63, p. 1229–1231, 1978.
 - [43] 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.

-
- [44] 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.
 - [45] 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.
 - [46] 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.
 - [47] 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.
 - [48] 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.
 - [49] ZHANG, X.; HILLENBRAND, J.; SESSLER, G. M. Thermally stable fluorocarbon ferroelectrets with high piezoelectric coefficient. **Applied Physics A**, v. 84, p. 139–142, 2006.
 - [50] 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.
 - [51] 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.
 - [52] FALCONI, D. R.; ALTAFIM, R. A. C.; ALTAFIM, R. A. P.; BASSO, H. C.; WIRGES, W.; GERHARD, R. Piezoelectric sensor based on electret thermoforming technology. In: 10th IEEE INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOLID DIELECTRICS, 2010, Potsdam. **Proceeding...** Piscataway: IEEE Service Center, 2010. p. 1–3.
 - [53] ZHANG, X.; CAO, G.; SUN, Z.; XIA, Z. Fabrication of fluoropolymer piezoelectrets by using rigid template: Structure and thermal stability. **Journal of Applied Physics**, v. 108, p. 064113–064113, 2010.
 - [54] FANG, P.; WANG, F.; WIRGES, W.; GERHARD, R.; BASSO, H. C. Three-layer piezoelectrets from fluorinated ethylene-propylene (FEP) copolymer films. **Applied Physics A**, v. 103, p. 455–461, 2011.

-
- [55] ZHANG, X.; HILLENBRAND, J.; SESSLER, G.; HABERZETTL, S.; LOU, K. Fluoroethylenepropylene ferroelectrets with patterned microstructure and high, thermally stable piezoelectricity. **Applied Physics A**, v. 107, p. 621–629, 2012.
 - [56] ZHANG, X.; ZHANG, X.; SESSLER, G. M.; GONG, X. Quasi-static and dynamic piezoelectric responses of layered polytetrafluoroethylene ferroelectrets. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 47, p. 015501, 2014.
 - [57] 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.
 - [58] RYCHKOV, A.; MALYGIN, A.; TRIFONOV, S.; RYCHKOV, D. Influence of chemical modification of the surface on the electret properties of polytetrafluoroethylene. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 77, p. 276–280, 2004.
 - [59] RYCHKOV, A. BOITSOV, V. Elektretnyi effekt v strukturakh polimer-metall, 2000.
 - [60] RYCHKOV, A.; TRIFONOV, S.; KUZNETSOV, A.; SOSNOV, E.; RYCHKOV, D.; MALYGIN, A. Influence of chemical modification of the surface of low-density polyethylene on its electret properties. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 80, p. 461–465, 2007.
 - [61] AN, Z.; ZHAO, M.; YAO, J.; ZHANG, Y.; XIA, Z. Improved piezoelectric properties of cellular polypropylene ferroelectrets by chemical modification. **Applied Physics A**, v. 95, p. 801–806, 2009.
 - [62] AN, Z.; ZHAO, M.; YAO, J.; ZHANG, Y.; XIA, Z. Influence of fluorination on piezoelectric properties of cellular polypropylene ferroelectrets. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, p. 015418 (6pp), 2009.
 - [63] RYCHKOV, D.; ALTAFIM, R. A. P.; QIU, X.; GERHARD, R. Treatment with orthophosphoric acid enhances the thermal stability of the piezoelectricity in low-density polyethylene ferroelectrets. **Journal of Applied Physics**, v. 111, p. 124105, 2012.
 - [64] QIU, X.; XIA, Z.; WANG, F.; WIRGES, W.; GERHARD, R. Influence of thermal treatment on the charge stability of non-porous and porous polytetrafluoroethylene (PTFE) film electrets. In: 10th IEEE INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOLID DIELECTRICS, 2010. **Proceeding...** Piscataway: IEEE Service Center, 2010. p.1–4.
 - [65] ZHANG, X.; SESSLER, G. M.; WANG, Y. Fluoroethylenepropylene ferroelectret films with cross-tunnel structure for piezoelectric transducers and micro energy harvesters. **Journal of Applied Physics**, v. 116, p. 074109, 2014.
 - [66] FANG, P.; QIU, X.; WIRGES, W.; GERHARD, R.; ZIRKEL, L. Polyethylene-naphthalate (PEN) ferroelectrets: cellular structure, piezoelectricity and thermal stability. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 17, p. 1079–1087, 2010.
 - [67] LIU, J.-M.; PAN, B.; CHAN, H.; ZHU, S.; ZHU, Y.; LIU, Z. Piezoelectric coefficient measurement of piezoelectric thin films: an overview. **Materials Chemistry and Physics**, v. 75, p. 12–18, 2002.
 - [68] HILLENBRAND, J. SESSLER, G. M. Quasistatic and dynamic piezoelectric coefficients of polymer foams and polymer film system. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 11, p. 72–79, 2004.

-
- [69] HILLENBRAND, J. SESSLER, G. Piezoelectricity in cellular electret films. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 7, p. 537–542, 2000.
 - [70] GERHARD-MULTHAUPT, R.; KÜNSTLER, 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.
 - [71] KRESSMANN, R. Linear and nonlinear piezoelectric response of charged cellular polypropylene. **Journal of Applied Physics**, v. 90, p. 3489–3496, 2001.
 - [72] FIALKA, J. BENES, P. Comparison of methods for the measurement of piezoelectric coefficients. **IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement**, v. 62, p. 1047–1057, 2013.
 - [73] KIM, D.-G. KIM, H.-G. A new characterization of piezoelectric thin films. In: 11th IEEE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON APPLICATIONS OF FERROELECTRICS, 1998. **Proceeding...** Piscataway: IEEE Service Center, 1998. p. 65–68.
 - [74] REN, W.; ZHOU, H.-J.; WU, X.-Q.; ZHANG, L.-Y.; YAO, X. Measurement of piezoelectric coefficients of lead zirconate titanate thin films by the normal load method using a composite tip. **Materials Letters**, v. 31, p. 185–188, 1997.
 - [75] LEFKI, K. DORMANS, G. Measurement of piezoelectric coefficients of ferroelectric thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 76, p. 1764–1767, 1994.
 - [76] XU, F.; CHU, F.; TROLIER-MCKINSTRY, S. Longitudinal piezoelectric coefficient measurement for bulk ceramics and thin films using pneumatic pressure rig. **Journal of Applied Physics**, v. 86, p. 588–594, 1999.
 - [77] PARK, G.-T.; CHOI, J.-J.; RYU, J.; FAN, H.; KIM, H.-E. Measurement of piezoelectric coefficients of lead zirconate titanate thin films by strain-monitoring pneumatic loading method. **Applied Physics Letters**, v. 80, p. 4606–4608, 2002.
 - [78] KIM, D.-G. KIM, H.-G. Piezoelectric properties of lead zirconate titanate thin films characterized by the pneumatic loading method. **Integrated Ferroelectrics**, v. 24, p. 107–119, 1999.
 - [79] GUTNIK, Y.; ALTAFIM, R.; BASSO, H.; ALTAFIM, R. Estudos dos piezoeletretos como transdutores acústicos para detecção de descargas elétricas em transformadores. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SISTEMAS ELÉTRICOS, 2012. **Proceeding...**, 2012. p. 1–6.
 - [80] MEDEIROS, L.; BASSO, H.; ALTAFIM, R. A. C. Multi-layer piezoelectret hydrophone for ultrasonic applications. In: IEEE INTERNATIONAL ULTRASONICS SYMPOSIUM, 2012, Dresden. **Proceeding...** Piscataway: IEEE Service Center, 2012. p. 1–4.
 - [81] 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.
 - [82] HU, Z. VON SEGGERN, H. Air-breakdown charging mechanism of fibrous polytetrafluoroethylene films. **Journal of Applied Physics**, v. 98, p. 014108, 2005.

-
- [83] 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, 2001.
 - [84] SESSLER, G. HILLENBRAND, J. Electromechanical response of cellular electret films. **Applied Physics Letters**, v. 75, p. 3405–3407, 1999.
 - [85] BAZELYAN, E. M. RAIZER, Y. P. **Spark discharge**. CRC press, 1997.
 - [86] HUSAIN, E. NEMA, R. Analysis of Paschen curves for air, N₂ and SF₆ using the Townsend breakdown equation. **IEEE Transactions on Electrical Insulation**, v. 4, p. 350–353, 1982.
 - [87] HARRIS, S. MELLINGER, A. Towards a better understanding of dielectric barrier discharges in ferroelectrets: Paschen breakdown fields in micrometer sized voids. **Journal of Applied Physics**, v. 115, p. 163302, 2014.
 - [88] ZHUKOV, S.; FEDOSOV, S.; VON SEGGERN, H. Piezoelectrets from sandwiched porous polytetrafluoroethylene (ePTFE) films: influence of porosity and geometry on charging properties. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 44, p. 105501, 2011.
 - [89] QIU, X.; GERHARD, R.; MELLINGER, A. Turning polymer foams or polymer-film systems into ferroelectrets: dielectric barrier discharges in voids. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 18, p. 34–42, 2011.
 - [90] ALTAFIM, R. A. P. **Novos piezoeletretos: desenvolvimento e caracterização**, 2010. 138 f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) - Escola de Engenharia de São Carlos - Departamento de Engenharia Elétrica - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
 - [91] VON SEGGERN, H.; ZHUKOV, S.; FEDOSOV, S. Importance of geometry and breakdown field on the piezoelectric d₃₃ coefficient of corona charged ferroelectret sandwiches. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 18, p. 49–56, 2011.
 - [92] SESSLER, G. WEST, J. Trap-modulated mobility of electrons and holes in Teflon FEP. **Journal of Applied Physics**, v. 47, p. 3480–3484, 1976.
 - [93] ALTAFIM, R. A. P.; RYCHKOV, D.; WIRGES, W.; GERHARD, R.; BASSO, H. C.; ALTAFIM, R. A. C.; MELZER, M. Laminated tubular-channel ferroelectret systems from low-density polyethylene films and from fluoroethylene-propylene copolymer films-A comparison. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 19, p. 1116–1123, 2012.
 - [94] ALTAFIM, R. A.; GIACOMETTI, J. A.; JANISZEWSKI, J. M. A novel method for electret production using impulse voltages. **IEEE Transactions on Electrical Insulation**, v. 27, p. 739–743, 1992.
 - [95] QIU, X.; WIRGES, W.; GERHARD, R. Polarization and Hysteresis in Tubular-Channel Fluoroethylenepropylene-Copolymer Ferroelectrets. **Ferroelectrics**, v. 472, p. 100–109, 2014.
 - [96] HUNDAL, J. S. NATH, R. The piezoelectric effect and stored polarization in corona charged ABS films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 31, p. 482, 1998.
 - [97] MIGAHED, M.; SHABAN, A.; EL-KHODARY, A.; HAFIZ, H. TSDC spectra in negatively corona charged ABS electrets. **Polymer Bulletin**, v. 23, p. 61–66, 1990.

- [98] SESSLER, G. Piezoelectricity in polyvinylidenefluoride. **The Journal of the Acoustical Society of America**, v. 70, p. 1596–1608, 1981.
- [99] PILLAI, P. GUPTA, A. Electrothermographic behaviour of poly (acrylonitrile butadiene styrene) and leucomalachite green mixed system. **Journal of Electrostatics**, v. 16, p. 79–87, 1984.
- [100] SHARMA, S.; GUPTA, A.; PILLAI, P. Thermally stimulated discharge current studies in poly (acrylonitrile butadiene styrene) sensitized with leucomalachite green for application in electrothermography. **Journal of Materials Science Letters**, v. 5, p. 244–246, 1986.
- [101] CHINAGLIA, D.; CONSTANTINO, C.; AROCA, R.; OLIVEIRA JR, O. Surface modifications on Teflon FEP and Mylar C induced by a low energy electron beam: A Raman and FTIR spectroscopic study. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 374, p. 577–582, 2002.