



Universidade de Aveiro  
2020

**JOSÉ EDUARDO  
CIPRIANO TAFULA**

**MANUFATURA ADITIVA POR *ROBOCASTING* DE  
ESTRUTURAS EM PILARES DE BIOCOMPÓSITOS  
PIEZOELÉTRICOS PARA GERAÇÃO SUSTENTÁVEL  
DE ENERGIA**





Universidade de Aveiro  
2020

**JOSÉ EDUARDO  
CIPRIANO TAFULA**

**MANUFATURA ADITIVA POR *ROBOCASTING* DE  
ESTRUTURAS EM PILARES DE BIOCÓMPÓSITOS  
PIEZOELÉTRICOS PARA GERAÇÃO SUSTENTÁVEL  
DE ENERGIA**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Sistemas Energéticos Sustentáveis, realizada sob a orientação científica da Professora Doutora Paula Celeste da Silva Ferreira, Investigadora Coordenadora do CICECO Departamento de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e da Doutora Cláudia Sofia Cordeiro Nunes, Investigadora Doutorada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto CICECO-Aveiro Instituto de Materiais (Ref. UIDB/50011/2020 & UIDP/50011/2020); do projeto NANOTRONICS (IF/300/2015); e do projeto FLEXIDEVICE (PTDC/CTM-CTM/29671/2017) financiados por fundos nacionais através da FCT/MEC e quando aplicável cofinanciado pelo FEDER, no âmbito do Acordo de Parceria PT2020.

Dedico este trabalho à minha família.



## **o júri**

presidente

Professor Doutor Fernando José Neto da Silva  
professor Auxiliar, Universidade de Aveiro

arguente

Professor Doutor Victor Fernando Santos Neto  
professor Auxiliar em Regime Laboral, Universidade de Aveiro

orientadora

Prof<sup>a</sup>. Doutora Paula Celeste da Silva Ferreira  
Investigadora Coordenadora da Universidade de Aveiro

## agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer a Deus pelo dom da vida, às minhas orientadoras, Professora Doutora Paula Celeste da Silva Ferreira e Doutora Cláudia Sofia Cordeiro Nunes, pela oportunidade e desafio, apoio incansável, disponibilidade total, paciência, motivação e por compartilhar os seus conhecimentos para o enriquecimento do trabalho.

Quero também agradecer a:

- MSc. Dayana Sierra do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro, pelo suporte na sintetização das partículas de BT, preparação das soluções-pastas e caracterização;
- Doutorandos Joana Baltazar e André Santos do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro, pelo suporte técnico, indução e disponibilização da pasta de Alumina e Zircónia para validação do código-G e *Robocasting*;
- Investigador Maxim Ivanov do CICECO da Universidade de Aveiro, pelo suporte nas análises microscópicas de força de resposta piezoelétrica (PFM). Muito obrigado;
- A equipa dos laboratórios de XRD, SEM, FTIR, RAMAN, Electroceramics, Liofilização e outros que de forma direta e indireta ajudaram. O meu especial agradecimento;
- Os meus colegas de turma, amigos e família por apoiarem-me e acreditarem no meu potencial;
- Finalmente o governo de Portugal pela oportunidade e abertura.





## palavras-chave

*Robocasting*, Piezoelectricidade, Ácido Poli-lático, Quitosana, Titanato de Bário, Gerador piezoelétrico.

## resumo

A crescente procura pela energia em vários setores e as preocupações com o impacto ambiental, tornou necessário o desenvolvimento de processos de geração de energia mais eficiente e sustentável. As novas tecnologias autossustentáveis e limpas baseadas em piezoelectricidade têm grande potencial para geração de energia. Neste contexto, o presente trabalho visa obter um gerador piezoelétrico sustentável para diferentes propósitos. Para isto, foi desenvolvido um código-G para permitir a impressão por manufatura aditiva usando a técnica de *robocasting*, de uma estrutura biocompósita em pilares para estudar o efeito desta geometria no desempenho piezoelétrico do material. Após a obtenção do código e da sua validação com pastas já bem estudadas de  $ZrO_2$  e alumina, fez-se o estudo da impressão de duas formulações compósitas formadas por partículas de titanato de bário ( $BaTiO_3$ ) em duas matrizes biopoliméricas biodegradáveis de ácido poli-lático (PLA) ou, de quitosana (CS). A estrutura de micropilares da solução de CS- $BaTiO_3$  foi rapidamente solidificada no processo de *robocasting* sob banho de gelo-seco, acetona e nitrogênio líquido e subseqüentemente liofilizado para manter a forma e a estrutura vertical do compósito. A caracterização estrutural foi realizada por microscopia eletrônica de varrimento (SEM), espectroscopia de infravermelho (FTIR), análises termogravimétricas (TG), difração de raio-X (XRD) e espectroscopia de Raman, que permitiu verificar e confirmar a cristalografia tetragonal e morfologia isotrópica-cúbica uniforme de  $BaTiO_3$ , com tamanho médio de  $380 \text{ nm} \pm 74$  em todas amostras de PLA- $BaTiO_3$  e CS -  $BaTiO_3$ . As micrografias de SEM, revelaram a distribuição aleatória das partículas de  $BaTiO_3$  e alta porosidade da amostra de CS- $BaTiO_3$  devido a processo de congelação - sublimação. A microscopia de força atômica de piezoresposta (PFM) confirmou a presença de domínios piezoelétricos no compósito com PLA maioritariamente resultantes da presença das partículas de  $BaTiO_3$ . No caso do compósito com CS após a impressão pela técnica de *robocasting*, congelação e liofilização verificou-se que a resposta piezoelétrica era mais global não sendo claro a presença de domínios correspondentes à presença de partículas. Os presentes resultados mostram que o *robocasting* e a possibilidade de modificar geometrias de compósitos poderá ser uma alternativa eficaz e versátil para a conceção de uma nova geração de geradores de energia piezoelétricos.

**keywords**

Robocasting, Piezoelectricity, Polylactic Acid, Chitosan, Barium Titanate, Piezoelectric generator.

**abstract**

The growing demand for energy in several sectors and concerns about the environmental impact of electricity generation processes have made more efficient and sustainable generation. New self-sustainable and clean technologies based in piezoelectric have high potential for energy generation. In this context, the present work aims to obtain a sustainable piezoelectric generator for different purposes. A G code was developed to allow printing by additive manufacturing using the robocasting technique, of a biocomposite structure on pillars to study the effect of this geometry on the piezoelectric performance of the material. The validation of the code was performed using well known pastes of  $ZrO_2$  and alumina, Then, the robocasting of two formulations formed by particles of barium titanate ( $BaTiO_3$ ) in two biopolymeric biodegradable matrices of poly-lactic acid (PLA) or chitosan (CS). In the micro-pillar structure, the CS- $BaTiO_3$  formulation was quickly frozen and freeze dried to keep the 3D structure. The structural characterization was carried out by means of scanning electron microscopy (SEM), Fourier-transformed infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TG), X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy, which allows to verify and confirm tetragonal phase and the uniform isotropic-cubic morphology of  $BaTiO_3$ , with a mean size of  $380\text{ nm} \pm 74$  in all samples of PLA- $BaTiO_3$  and CS- $BaTiO_3$ . SEM micrographs reveal the random distribution of  $BaTiO_3$  particles and high porosity of CS- $BaTiO_3$  sample due to the freezing and sublimation process. The piezoresponse force microscopy (PFM) confirmed the presence of piezoelectric domains in the PLA composite mostly resulting from the presence of  $BaTiO_3$  particles. In the case of the composite with CS, the use of freezing and lyophilization technique led to switchable piezoelectric response global response. These results show that robocasting and the possibility of modifying composite geometries could be an effective and versatile alternative for the creation of a new generation of piezoelectric power generators.



## ÍNDICE

<b>ÍNDICE DE TABELAS .....</b>	<b>v</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>vii</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURA .....</b>	<b>xi</b>
<b>LISTA DE PARÂMETROS MATEMÁTICOS.....</b>	<b>xii</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1. Motivação do trabalho .....	2
1.2. Objetivo.....	3
1.2.1. Objetivos específicos.....	3
1.3. Estrutura do trabalho .....	3
<b>2 ENQUADRAMENTO TEÓRICO.....</b>	<b>5</b>
2.1. Piezoelectricidade .....	5
2.1.1. Formulação analítica do efeito piezoelétrico.....	7
2.1.2. Coeficientes e modos piezoelétricos .....	8
2.2. Captação de energia piezoelétrica .....	11
2.2.1. Estrutura do dispositivo piezoelétrico .....	13
2.3. Geradores piezoelétricos.....	16
2.3.1. Fatores que afetam desempenho de geradores piezoelétricos.....	16
2.3.1.1. Geradores baseados em ZnO .....	17
2.3.1.2. Geradores baseados em óxidos com estrutura perovskitica .....	19
2.3.1.3. Efeitos da morfologia do BaTiO <sub>3</sub> no desempenho dos geradores.....	23
2.4. Polímeros piezoelétricos.....	24
2.4.1. Ácido Poli-lático .....	24
2.4.2. Ácido Poli-L-lático .....	26

2.4.3.	Quitosana.....	29
2.5.	Efeito de compósitos de matriz polimérica em geradores BaTiO <sub>3</sub> .....	30
2.5.1.	Efeitos da adição de BaTiO <sub>3</sub> a matriz de PLA .....	31
2.5.1.	Efeitos da adição de BaTiO <sub>3</sub> a matriz de PLLA .....	32
2.5.2.	Efeitos da adição de BaTiO <sub>3</sub> a matriz de CS .....	33
2.6.	Tecnologia 3D e Robocasting.....	34
2.6.1.	Processo e técnicas de impressão 3D.....	34
2.6.2.	Robocasting: princípios e técnicas .....	35
2.6.2.1.	Robocasting de geometrias complexas: Pilares .....	35
2.6.3.	Robocasting de BaTiO <sub>3</sub> e seus efeitos dielétricos .....	36
<b>3</b>	<b>Metodologia e Métodos.....</b>	<b>39</b>
3.1.	Materiais .....	39
3.1.1.	Preparação das suspensões e/ou pastas.....	39
3.2.	Desenvolvimento do código-G.....	39
3.3.	Impressão da estrutura .....	40
3.4.	Caraterização estrutural, morfológica e funcional .....	41
<b>4</b>	<b>Resultados e discussão.....</b>	<b>45</b>
4.1.	Desenvolvimento do código-G e respetivo Aerobasic .....	45
4.2.	Validação do código-G e impressão das estruturas .....	53
4.3.	Caraterização da estrutura de PLA-BaTiO <sub>3</sub> .....	61
4.3.1.	Microscopia eletrónica de varrimento (SEM) .....	61
4.3.2.	Difração de Raio-X (XRD).....	65
4.3.3.	Espectroscopia Raman.....	67
4.3.4.	Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	68
4.3.5.	Análise térmica (TG/DTG e DTA) .....	70

4.3.6. Caraterização dielétrica .....	71
4.3.6.1. Microscopia de força de resposta piezoelétrica (PFM) para amostra de PLA-BaTiO <sub>3</sub> .....	73
4.3.7. Desempenho elétrico da estrutura plana e micropilares (PLA-BaTiO <sub>3</sub> ).....	75
4.4. Caraterização da estrutura de CS-BaTiO <sub>3</sub> .....	79
4.4.1. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM) .....	79
4.4.2. Difração de Raios-X (XRD).....	82
4.4.1. Espectroscopia Raman.....	84
4.4.2. Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	85
4.4.1. Análise térmica (TG\DTG e DTA) .....	87
4.4.2. Caraterização dielétrica .....	88
4.4.2.1. Microscopia de força de resposta piezoelétrica (PFM) para amostra de CS-BaTiO <sub>3</sub> .....	89
4.4.3. Desempenho elétrico da estrutura plana e micropilares (CS-BaTiO <sub>3</sub> ) .....	92
<b>5 Conclusão .....</b>	<b>95</b>
<b>Referências .....</b>	<b>99</b>



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Resumo de PEH bimorfos e unimorfos. ....	15
Tabela 2: Resumo das características e propriedades de geradores baseados em ZnO. 18	
Tabela 3: Propriedade dielétricas e piezoelétricas do sistema BT-BKT.....	21
Tabela 4: Propriedades piezoelétricas do BaTiO <sub>3</sub> sintetizado pelo método de calcinação. .....	22
Tabela 5: Resumo de geradores altamente eficiente baseados em BaTiO <sub>3</sub> .....	22
Tabela 6: Desempenho de geradores à base de BaTiO <sub>3</sub> dependentes da morfologia. ....	24
Tabela 7: Propriedades físico-químicas de PLA. ....	25
Tabela 8: Propriedades piezoelétricas e dielétricas do PLA. ....	26
Tabela 9: Propriedades mecânicas e físicas do polímero PLLA. ....	27
Tabela 10: Propriedades piezoelétricas e dielétricas do polímero PLLA. ....	28
Tabela 11: Resultados da aplicação de PLLA como gerador piezoelétrico. ....	28
Tabela 12: Propriedades piezoelétricas e dielétricas da CS. ....	30
Tabela 13: Condições de impressão de um conjunto de micropilares. ....	53





## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Modelo molecular que ilustra o efeito piezoelétrico: a) molécula não perturbada; b) molécula submetida a uma força externa ou vibração c) efeito polarizador nas superfícies do material.....	6
Figura 2: Sistema de direção de três eixos em matérias piezoelétricos. ....	8
Figura 3: a) elementos no modo 33 e b) elementos no modo 31, são configurações de gerador piezoelétrico acionado por pressão mecânica. Q e V são a quantidade de carga e a tensão elétricas, respetivamente, F é a força aplicada, P é a direção da polarização, $d_{33}$ e L, W e T são dimensões.9	
Figura 4: Fluxograma de energia do gerador piezoelétrico.....	11
Figura 5: a) tipos de cantilever: a) bimorfo no modo 31 com conexões em série e paralelo; b) configuração unimorfo no modo 31 e 33.....	14
Figura 6: Diferentes vistas da célula unitária da estrutura da Perovskite cúbica, $ABO_3$ .....	20
Figura 7: Variação dielétrica, tangente de perda dielétrica e deslocamento elétrico (a, b, c).....	31
Figura 8: Exemplo de código-G para impressão de micropilar. ....	36
Figura 9: Desenho esquemático da técnica de robocasting a) caminhos programados, b) esquema de configuração da seringa. Fonte <sup>135</sup> , c) substrato de PET antiaderente para compósito de PLA - $BaTiO_3$ , d) banho de gelo-seco e acetona, substrato de vidro para compósito de CS - $BaTiO_3$ . ....	40
Figura 10: Definição e inicialização de variáveis.....	46
Figura 11: Código-G para imprimir uma fronteira e conjunto filamentos para formar a base. ....	47
Figura 12: Instrução ou ciclo para imprimir uma matriz de micropilares. ....	48
Figura 13: Estrutura de instruções para impressão do micropilar.....	50
Figura 14: Estrutura de procedimentos: extrudir, retrair, iniciar, baixar e subir êmbolo e parar extrusão.....	52
Figura 15: Método aleatório (a) e (b, c) sequencial de acesso e preenchimento da matriz.....	54
Figura 16: Impressão de uma matriz de micropilares de zircónia (a, b) e alumina (c). Apresenta-se também as agulhas utilizadas na impressão dos micropilares de zircónia (agulha azul com $410 \mu m$ de diâmetro) e dos micropilares de alumina (agulha vermelha com $250 \mu m$ ).....	55
Figura 17: Impressão de uma matriz de micropilares de PLA- $BaTiO_3$ a) influência da reologia no processo de retração, dificuldade de corte da pasta b) atingida a reologia e as características necessárias da pasta c) o processo de formação do micropilar e retração da pasta na agulha metálica cria filamentos contínuos e resiste ao movimento de extrusão e retração. ....	57
Figura 18: Impressão da matriz de micropilares de CS- $BaTiO_3$ sob banho frio.....	59

Figura 19: Micrografias (a-d) de microscopia eletrônica de varrimento (SEM) da base impressa por robocasting utilizando a pasta de PLA-BaTiO <sub>3</sub> . As imagens à direita (e, f) são fotografias digitais das bases impressas pelo método de robocasting. ....	62
Figura 20: Imagens de SEM (a, b, c, d, e) da distribuição das partículas de BaTiO <sub>3</sub> na matriz de PLA (a, b) a vista da porosidade da amostra (c, d), distribuição e forma dos micropilares e do detalhe da superfície dos micropilares (e). A imagem mostra uma fotografia de vários conjuntos de micropilares impressos pelo método de robocasting (f). ....	63
Figura 21: Imagens de SEM (a, b) da secção transversal com diferentes ampliações, para visualizar a estrutura interna e a porosidade da amostra de PLA-BaTiO <sub>3</sub> impressa pelo método de robocasting. ....	64
Figura 22: Difração de raio-X de BaTiO <sub>3</sub> , PLA e do compósito PLA-BaTiO <sub>3</sub> . ....	66
Figura 23: Espectro de Raman do compósito de PLA-BaTiO <sub>3</sub> . ....	67
Figura 24: Espectros de infravermelho com transformada de Fourier de BaTiO <sub>3</sub> , PLA e PLA-BaTiO <sub>3</sub> . ....	69
Figura 25: Curvas de TG/DTG e DTA do PLA-BaTiO <sub>3</sub> na razão de aquecimento de 5°C/min com fluxo a 42 mL/min e massa da amostra de 3.06 mg. ....	70
Figura 26: Constante dielétrica de PLA-BaTiO <sub>3</sub> 3D em função da frequência logarítmica no intervalo de 1 kHz a 1 MHz. Na parte direita da figura é observável, no topo, o compósito com elétrodo de prata e cobre e na base as micrografias de SEM do compósito impresso (secção transversal). ....	72
Figura 27: Perda dielétrica de PLA-BaTiO <sub>3</sub> 3D em função da frequência logarítmica no intervalo de 1 kHz a 1 MHz. ....	73
Figura 28: Micrografias da base impressa do PLA-BaTiO <sub>3</sub> : (a, b) em SEM, c) topografia AFM, d) PFM fora do plano, e) PFM no plano. ....	74
Figura 29: Micrografias da base impressa do PLA-BaTiO <sub>3</sub> : (a, b) em SEM, c) topografia AFM, d) PFM fora do plano, e) PFM no plano. ....	75
Figura 30: Desenho esquemático do circuito a) encapsulamento das amostras de PLA-BaTiO <sub>3</sub> , elétrodos e cabos condutores com fita condutora de cobre, b) representação fotográfica da configuração do Arduino, c) representação esquemática e detalhada do circuito. ....	76
Figura 31: Geração da tensão em um circuito aberto em função do tempo, para um gerador piezoelétrico de configuração plana. ....	77
Figura 32: Geração da tensão (voltes) em circuito aberto, do gerador piezoelétrico baseado em compósito de PLA-BaTiO <sub>3</sub> (configuração-micropilares) em função do tempo. ....	78
Figura 33: Imagens de SEM das bases impressas por robocasting da pasta de CS-BaTiO <sub>3</sub> e posteriormente liofilizadas. ....	79
Figura 34: Imagens de SEM (a, b) da secção transversal para visualizar a estrutura interna da amostra de CS-BaTiO <sub>3</sub> impressa pelo método de robocasting, submetidos a congelamento em gelo-seco e em nitrogénio líquido. ....	80

Figura 35: Imagens de SEM dos micropilares (a), e a sua superfície (b, c), Foto depois da liofilização coletada numa lupa em escala milimétrica (d). .....	81
Figura 36: Difração raios-X de BaTiO <sub>3</sub> , CS e do composto CS-BaTiO <sub>3</sub> . Na parte direita da figura, apresenta-se uma ampliação da região a 2θ 44-47° para se verificar a distorção da fase cúbica a tetragonal. ....	83
Figura 37: Espectro Raman do composto CS-BaTiO <sub>3</sub> . ....	84
Figura 38: Espectros de infravermelho com transformada de Fourier de BaTiO <sub>3</sub> , CS e CS-BaTiO <sub>3</sub> . ....	86
Figura 39: Curvas de TG/DTG e DTA do CS-BaTiO <sub>3</sub> na razão de aquecimento de 5°C/min, com fluxo 42 mL/min, massa da amostra em torno de 5,3 mg. ....	87
Figura 40: Constante dielétrica de CS-BaTiO <sub>3</sub> 3D em função da frequência logarítmica no intervalo de 1 kHz a 1 MHz. Na parte direita da figura é observável, no topo, o composto com eletrodo de prata e cobre e na base as micrografias de SEM do composto impresso (secção transversal). ....	88
Figura 41: Perda dielétrica de CS-BaTiO <sub>3</sub> 3D em função da frequência logarítmica no intervalo de 1 kHz a 1 MHz. ....	89
Figura 42: Micrografias da estrutura da base de CS-BaTiO <sub>3</sub> impressa por robocasting e liofilizada: (a, b) em SEM, c) topografia de AFM, (d, f) PFM fora do plano, (e, g) PFM no plano antes e depois de aplicação da tensão (DC BV). ....	90
Figura 43: Imagens da estrutura em micropilares de CS-BaTiO <sub>3</sub> impressa por robocasting e liofilizada: (a, b) SEM é igual à Figura 30, c) topografia AFM, (d, f, h) PFM fora do plano e (e, g, k) no plano antes, durante e após a aplicação DC BV. ....	92
Figura 44: Geração da tensão em um circuito aberto em função do tempo, para um gerador piezoelétrico de configuração plana. ....	93



## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURA

PZT	Titanato zirconato de chumbo
BaTiO <sub>3</sub> ou BT	Titanato de bário
PLA	Ácido poli-lático
PLLA	Ácido poli-l-lático
CS	Quitossana
PDMS	Polidimetilsiloxano
ZnO	Oxido de zinco
EEE	Equipamentos elétricos e eletrônicos
UE	União europeia
(Bi <sub>1/2</sub> K <sub>1/2</sub> ) TiO <sub>3</sub>	Titanato de potássio e bismuto
G	Gerador
NP	Nanopartícula
CAD	<i>Computer Aided Design</i>
STL	<i>Stereolithography</i> (Linguagem padrão de triângulo)
DIW	<i>Direct Ink Writing</i>
PEH	<i>Piezoelectric energy harvesting</i>
NS	Nanofolhas
NW	Nanofios
NR	Nanobastão
AFM	Microscopia de força atômica
TG	Termogravimetria
IDE	Ambiente de desenvolvimento integrado
GUI	<i>Interface</i> gráfica de usuário
X	Coordena no eixo X
Y	Coordena no eixo Y
Z	Coordena no eixo Z
DC BV	Corrente contínua de polarização

## LISTA DE PARÂMETROS MATEMÁTICOS

$D_i$	C/m <sup>2</sup>	Deslocamento elétrico
$d_{ij}$	C/N	Coefficiente de tensão piezoelétrico
$T_{jk}$	Pa	<i>Stress</i> mecânico
$\epsilon_{ik}$	F/m	Constante dielétrica
$\epsilon'$	1	Constante dielétrica relativa
$\epsilon''$	1	Constante dielétrica imaginário
$\tan\delta$	1	Fator de dissipação
$E_{ij}$	V/m	Campo elétrico
$E$	N/C	Conformidade no campo elétrico
$S_{ik}^E$	1/Pa	Deformação
$s$	Pa	Coefficiente elástico
$g_{ij}$	V/N	Coefficiente de tensão ou carga piezoelétrico
$i \mathbf{e}_k$		Eixos de coordenadas
$Q$	C	Carga
$V$	W/A	Tensão elétrica
$F$	N	Força
$P$	Cm	Polarização
$L$	m	Comprimento
$W$	m	Largura
$T$	m	Altura
$P$	W	potência elétrica
$\sigma$	Pa	<i>Stress</i> mecânico
$f$	Hz	Frequência
$K_{ij}$	1	Coefficiente de acoplamento
$Q_m$	1	Fator de qualidade mecânica
$\eta_{me}$	%	Eficiência de conversão do elemento piezoelétrico
$\eta_m$	%	Eficiência de conversão da fonte de excitação
$E_e$	Wh	Energia elétrica
$E_m$	J	Energia de vibração ou mecânica
$E_s$	J	Energia de excitação ambiental
$T_c$	°C	Temperatura de curie
$T_m$	°C	Temperatura de fusão

## 1 INTRODUÇÃO

O grande desafio é desenvolver um mundo ecologicamente e economicamente sustentável e sem déficit de eletricidade. A necessidade de geração de mais eletricidade, que resulta da crescente procura, leva à necessidade de fontes de energia sustentáveis, mesmo com a atual expansão da energia solar e eólica. Vários estudos estão a ser desenvolvidos para tornar as fontes de energia limpa uma opção completamente viável e amplamente utilizada, e que com isso não se degrade de forma significativa o ambiente. Por outro lado, a miniaturização e a eficiência, é uma tendência contínua na indústria, no entanto, fontes de energia relativamente pequenas, como vibrações ambientais ou gradientes de temperatura, não são capazes de fornecer níveis de saída de energia suficientemente altos para serem considerados em redes elétricas <sup>1</sup>. Em vez disso, podem ser utilizados para fornecer energia limpa e sustentável a elementos autónomos de sensores ou transdutores eletrónicos.

Na década de 1950, o efeito piezoelétrico começou a ser usado para aplicações de deteção industrial em instrumentação médica, aeroespacial e nuclear <sup>2</sup>. Neste contexto, os materiais piezoelétricos, que produzem uma voltagem elétrica em resposta a um estímulo mecânico, são uma oportunidade principalmente se forem produzidos a partir de biopolímeros obtidos da biomassa. Cerâmicos piezoelétricos, como titanato zirconato de chumbo (PZT) e titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ), têm sido amplamente utilizados como sensores e atuadores, devido às suas propriedades dielétricas e piezoelétricas. Recentemente, a sua popularidade aumentou principalmente para uso em dispositivos de captação de energia. No entanto, o chumbo foi restringido em várias aplicações e materiais comerciais devido a sua toxicidade. As cerâmicas de PZT apesar de possuírem alto desempenho piezoelétricos, estes contêm 60% em peso de chumbo <sup>3</sup> e a Diretiva 2011/65/UE (RSP 2) estabelece regras de restrição do uso de determinadas substâncias perigosas em equipamentos elétricos e eletrónicos (EEE). As disposições da RSP 2 aplicam-se a todos os EEE colocados no mercado da UE,



independentemente de serem produzidos na UE ou em países terceiros. Portanto, outras opções de fabrico de EEE usando materiais piezoelétricos sem chumbo têm sido estudadas, atraindo a atenção de muitos investigadores <sup>4,5</sup>. Estes procuram novos materiais para substituir os cerâmicos piezoelétricos à base de PZT. O BaTiO<sub>3</sub> e titanato de potássio e bismuto, (Bi<sub>1/2</sub>K<sub>1/2</sub>) TiO<sub>3</sub>, têm sido amplamente investigados por não possuírem chumbo.

### 1.1. Motivação do trabalho

O desenvolvimento deste trabalho foi impulsionado pelas seguintes motivações:

- i. Necessidade de implementar a descarbonização do sector energético, através de novas tecnologias autossustentáveis e limpas baseadas na piezoelectricidade;
- ii. O tempo de vida reduzido, acessibilidade, tamanho e os problemas ambientais de descarte de dispositivos comuns de captação de energia, vem evidenciar a importância dos geradores (G) piezoelétricos sustentáveis como tecnologia versátil e que pode utilizar materiais benignos para o ambiente <sup>6</sup>;
- iii. Alguns biomateriais, tais como o ácido poli-lático (PLA), foram descritos como sendo materiais que não requerem nenhum tratamento de “*poling*” elétrico para induzir a piezoelectricidade <sup>7</sup>. A capacidade de absorção, biodegradabilidade e biocompatibilidade da quitosana (CS) a torna um biomaterial potencial para aplicações piezoelétricas. O seu grupo O-H nas laterais pode interagir com nanopartículas (NP) de BaTiO<sub>3</sub> através de ligações de hidrogénio e formar nanocompósitos com novas propriedades <sup>8</sup>;
- iv. O titanato de bário (BaTiO<sub>3</sub>), óxido piezoelétrico sem chumbo e sintetizável a baixa temperatura, têm inúmeras possibilidades de aplicação. Considerando casos já reportados de alta eficiência da morfologia isotrópica das nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub>, bem como a construção de estruturas

anisotrópicas, com capacidade de captação de energia a vibrações de baixa amplitude e frequência de ressonância <sup>9</sup>;

v. A implementação da tecnologia 3D, fornece a liberdade de projetar dispositivos com geometria complexa, sob a técnica e/ou método de *robocasting* que contribui para a diminuição de desperdício de corte e uso de molde, possibilitando a produção massiva, rápida, personalizada e flexível de dispositivos com melhor desempenho eletromecânico.

## **1.2. Objetivo**

Estudar os efeitos da orientação, morfologia, geometria e resposta piezoelétrica direta dos compósitos fabricados por manufatura aditiva de compósitos particulados de titanato de bário em polímeros biodegradáveis. Este estudo pretende obter um gerador piezoelétrico sustentável para diferentes propósitos.

### **1.2.1. Objetivos específicos**

- i. Desenvolver o código-G para movimentos complexos e compatíveis com a tecnologia A3200 da Aerotech;
- ii. Identificar variáveis e parâmetros para o processo de otimização e impressão da matriz de micropilares independentemente da reologia da pasta;
- iii. Preparar e caracterizar compósitos de PLA-BaTiO<sub>3</sub> e CS-BaTiO<sub>3</sub> impressos na estrutura plana e em micropilares;
- iv. Caracterizar as estruturas impressas em termos de resposta piezoelétrica;
- v. Avaliar o desempenho elétrico da geometria plana e micropilares.

## **1.3. Estrutura do trabalho**

A presente dissertação contém 5 capítulos. No primeiro capítulo apresenta-se a introdução, as motivações e os objetivos que levam a realização do trabalho;

**No capítulo 2: Enquadramento teórico** são abordados os conceitos de piezoelectricidade, geradores piezoelétricos e fabricação aditiva usando a tecnologia *robocasting*, com o propósito de entender o estado de arte através de uma revisão sistemática de literatura. Após a identificação das lacunas do processo de desenvolvimento e otimização do código-G para impressão livre de estruturas verticais em forma de pilares usando a tecnologia 3D e método robocasting é definida uma estratégia para responder os objetivos previamente estabelecidos.

**No capítulo 3: Metodologia e métodos** apresenta-se a estratégia, os métodos e procedimentos para atingir o objetivo da investigação, ou seja, são apresentados os procedimentos para desenvolvimento do código-G e impressão da estrutura, em seguida é apresentado e executado o método experimental para síntese e caracterização das pastas, construção e simulação do gerador;

**No capítulo 4: Discussão dos resultados** são apresentados os resultados experimentais obtidos da estratégia empregue, assim como a sua interpretação física, recorrendo aos métodos de confiabilidade de teste, exploração, verificação e validação.

**No capítulo 5: Conclusão** acerca do estudo efetuado ligando as motivações e os objetivos aos principais resultados e contribuições, e por fim são apresentadas as recomendações, proposta para trabalhos futuros, limitações e fraquezas.

## 2 ENQUADRAMENTO TEÓRICO

### 2.1. Piezoeletricidade

O significado científico da piezoeletricidade não se limita às aplicações tecnológicas. Descoberto em 1880 e estudado minuciosamente na década e meia seguinte, o fenómeno é um exemplo inicial da física da matéria complexa que foi além da elasticidade e da ótica <sup>10,11</sup>. A piezoeletricidade é um fenómeno que converte a energia elétrica num sinal mecânico ou vice-versa. É um fenómeno característico de cristais, isto é, matéria complexa organizada. Não aparece em materiais simples ou com arranjos aleatórios, uma vez que as suas propriedades dependem da estrutura do cristal <sup>10,12</sup>.

A investigação sobre piezoeletricidade surgiu dos estudos de Jacques e Pierre Curie sobre piroeletricidade. Eles detetaram polarização elétrica produzida por variação de pressão, neste caso por compressão de cristais na direção do eixo da simetria <sup>13,14</sup>. Após a publicação do estudo dos irmãos Curie, o termo piezoeletricidade foi proposto e aceite em 1881 <sup>14</sup>, pois observaram que cargas positivas e negativas apareciam em várias partes das superfícies do cristal ao tensioná-lo em diferentes direções, previamente analisadas de acordo com a sua simetria. A Figura 1 mostra um modelo molecular simples que ilustra a geração de uma carga elétrica como resultado de uma força externa exercida sobre o material. Antes de sujeitar o material a algum *stress* externo, as cargas negativas e positivas de cada molécula coincidem. Portanto, os efeitos externos das cargas negativas e positivas são reciprocamente cancelados e temos como resultado, uma molécula eletricamente neutra (Figura 1a). Ao exercer alguma pressão sobre o material, a sua estrutura reticular interna deforma-se, causando a separação dos centros de carga positivo e negativo das moléculas e gerando pequenos dipolos (Figura 1b). Os polos opostos no interior do material são mutuamente cancelados e uma distribuição de carga aparece na superfície do material (Figura 1c), ficando polarizado. Essa polarização gera um campo elétrico que pode ser usado para

transformar a energia mecânica usada na deformação do material em energia elétrica <sup>15,16</sup>.

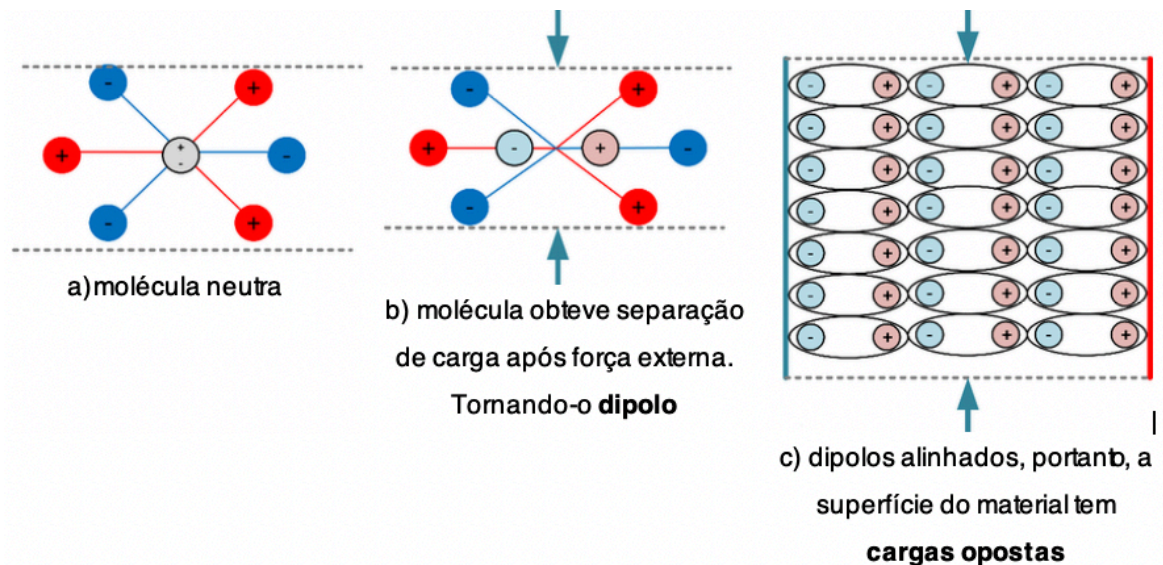


Figura 1: Modelo molecular que ilustra o efeito piezoelétrico: a) molécula não perturbada; b) molécula submetida a uma força externa ou vibração c) efeito polarizador nas superfícies do material. Fonte: <sup>10,12</sup>.

O processo de conversão de energia mecânica é uma prioridade em vários campos, como no amortecimento de vibrações e geração de energia elétrica. Em particular, ao lidar com sistemas de pequena escala e alta eficiência, o uso da piezoelectricidade é amplamente adotado, graças aos seus potenciais promissores de integração <sup>17</sup>.

A investigação nesta área tem se concentrado em melhorar o desempenho dos coletores de energia piezoelétrica através de materiais dielétricos de alto desempenho <sup>18,19</sup>, usando a inovação na estrutura e no processo de fabricação e otimização das características dinâmicas <sup>19,20</sup>. Recentemente, a introdução do mecanismo de junta reduziu a rigidez da estrutura do coletor de energia piezoelétrica (*Piezoelectric energy harvesting-PEH*), resultando em vibrações mais intensas e maior voltagem do elemento piezoelétrico <sup>21</sup>. Considerando a magnitude

do desempenho, as juntas incorporadas podem melhorar bastante a viabilidade dos coletores para alimentar sensores sem fios e dispositivos portáteis <sup>21,22</sup>. Para alcançar o melhor desempenho piezoelétrico é necessário melhorar a potência por unidade de área (densidade da potência) e reduzir a frequência <sup>23</sup>, sendo este último considerado um fator preponderante nos PEH. A introdução do mecanismo de junta faz com que a frequência de ressonância reduza em cerca de 43.1% e a tensão de saída aumenta em aproximadamente 71.2 V <sup>21</sup>.

### 2.1.1. Formulação analítica do efeito piezoelétrico

A piezoeletricidade tem dois efeitos distintos, o efeito direto que é a polarização do material sob tensão mecânica e o efeito inverso correspondente ao deslocamento mecânico quando um potencial elétrico é aplicado ao material.

Baseado no potencial termodinâmico, ou seja, na energia livre, as equações intrínsecas dos materiais piezoelétricos são derivadas da troca de energia eletromecânica. Assim o fenômeno piezoelétrico pode ser formulado usando a equação 1, que reflete o efeito piezoelétrico direto e o efeito inverso deduzido pela equação 2, que descreve a deformação do material quando um campo elétrico é aplicado <sup>24,25</sup>.

$$D_i = d_{ij}T_j + \varepsilon_{ik}^T E_k \quad (1)$$

$$S_i = s_{ik}^E T_k + d_{ij} E_j \quad (2)$$

onde  $D$  é o deslocamento elétrico,  $d$  é o coeficiente de tensão piezoelétrico,  $T$  é o *stress* mecânico,  $\varepsilon$  é a constante dielétrica,  $E$  é o campo elétrico,  $\varepsilon^E$  é a conformidade no campo elétrico,  $S$  é a deformação e  $s$  é o coeficiente elástico. Os índices subscritos referem-se a diferentes direções dentro do sistema de coordenadas do material e sobrescrito,  $T$  significa que as constantes dielétricas são medidas sob tensão constante. Os subscritos  $i$  e  $k$  denotam os eixos de coordenadas, numerados de 1 a 3, semelhantes aos eixos de coordenadas cartesianas X, Y e Z. Por convenção, a direção 3 é definida como a direção de polarização do material

piezoelétrico como ilustra a Figura 2. O índice  $j$ , além dos mesmos três eixos, define os movimentos rotacionais ao seu redor; portanto, é indicado com números de 1 a 6. Os modos de operação, isto é, direções esperadas de deformação mecânica e campo elétrico de um dispositivo piezoelétrico, também são indicados usando os índices definidos <sup>26,27</sup>.

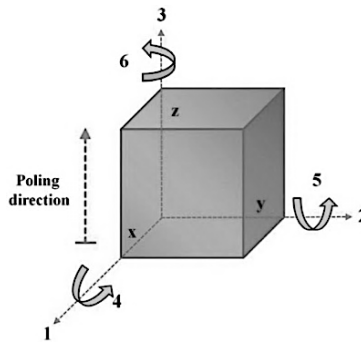


Figura 2: Sistema de direção de três eixos em matérias piezoelétricos. Fonte: <sup>27</sup>.

### 2.1.2. Coeficientes e modos piezoelétricos

O coeficiente de deformação piezoelétrico  $d_{ij}$  é um tensor ( $3 \times 6$ ) que é definido como a polarização elétrica gerada na direção  $i$  no material por unidade de tensão mecânica do índice  $j$  aplicada ou a tensão mecânica induzida do índice  $j$  por unidade de campo elétrico aplicado na direção  $i$ . A maioria dos materiais piezoelétricos tem apenas 3 ou 4 elementos do coeficiente piezoelétrico e os restantes elementos são zeros no tensor ( $3 \times 6$ ). Os dois elementos mais populares e comuns nos materiais piezoelétricos são  $d_{31}$  e  $d_{33}$ . O coeficiente  $d_{33}$  é chamado de coeficiente longitudinal, que descreve a polarização elétrica gerada na mesma direção que a tensão aplicada. O coeficiente  $d_{31}$  é chamado coeficiente transversal, que descreve a polarização elétrica gerada na direção perpendicular à direção da tensão aplicada <sup>28</sup>. Como ilustrado na Figura 3a e Figura 3b o modo  $d_{33}$  e  $g_{33}$  implica que as cargas são coletadas na superfície do eletrodo perpendicular à direção da polarização quando as forças mecânicas de tração ou compressão são aplicadas ao longo do eixo de polarização (força aplicada na mesma direção da

polarização do elemento piezoelétrico) <sup>29</sup>. Na Figura 3b, o modo  $d_{31}$  implica que as cargas são coletadas na superfície do eletrodo perpendicular à direção de polarização quando a força é aplicada ao longo da direção perpendicular ao eixo de polarização <sup>29</sup>. Segundo Bowen *et al.* <sup>30</sup> outras configurações são possíveis, mas a situação é mais complexa para materiais com menor simetria, mas estas duas configurações abrangem a maioria das situações de captação de energia piezoelétrica (PEH).

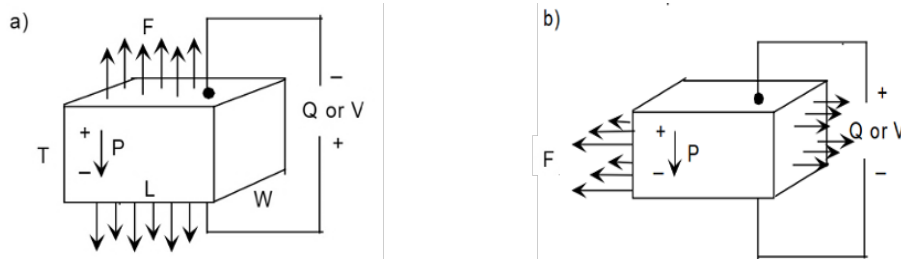


Figura 3: a) elementos no modo 33 e b) elementos no modo 31, são configurações de gerador piezoelétrico acionado por pressão mecânica. Q e V são a quantidade de carga e a tensão elétricas, respectivamente, F é a força aplicada, P é a direção da polarização,  $d_{33}$  e L, W e T são dimensões. Fonte: <sup>29</sup>.

Para uma dada força aplicada (F), a energia elétrica (E) que pode ser extraída de um elemento piezoelétrico é modelado como energia armazenada num condensador <sup>30,31</sup>. Assim, a equação geral de energia é expressa pela equação 3:

$$E = VQ \quad (3)$$

Onde para os elementos do modo 33, a quantidade de carga e tensão elétrica são escritos usando a equação:

$$Q = Q_{33} = Fd_{33} \quad V = V_{33} = \frac{Fg_{33}T}{LW} \quad (4)$$

e para o modo 31 a equação 5:

$$Q = Q_{31} = \frac{Fd_{31}L}{T} \quad V = V_{31} = \frac{Fg_{31}}{W} \quad (5)$$



De acordo com a análise da literatura <sup>29,32,33</sup> é possível obter uma potência média do elemento se aplicarmos uma tensão mecânica repetidamente durante um período de tempo. No entanto, é necessário assumir uma frequência a aplicar ( $f$ ), a tensão mecânica e a energia produzida. A potência elétrica ( $P$ ) disponível é dada pela equação 6:

$$P = VQf \quad (6)$$

Onde para cada modo e aplicando o *stress* mecânico  $\sigma$ , teremos as equações 7 e 8:

$$\text{Modo 33:} \quad P = \sigma^2 g_{33} d_{33} TWL f \quad (7)$$

$$\text{Modo 31:} \quad P = \sigma^2 g_{31} d_{31} TWL f \quad (8)$$

Se maximizarmos as variáveis  $\sigma$  e  $f$  no gerador, visto que a potência é diretamente proporcional ao quadrado da tensão mecânica aplicada e linearmente proporcional à frequência de aplicação dessa tensão, isto sem considerar a dinâmica do circuito e sabendo que as variáveis  $g_{ij}$  (coeficiente de tensão ou carga piezoelétrico) e  $d_{ij}$  (coeficiente de deformação piezoelétrico) dependem da escolha do material. É então possível determinar o melhor modo entre 33 e 31 para geração de energia dada a diferença de ordem de magnitude entre os modos. Convencionalmente, o modo 31 é o modo de acoplamento mais utilizado devido à maior simplicidade de aplicação. No entanto, o modo 31 produz um coeficiente de acoplamento menor do que o modo 33 <sup>34</sup>. Além das análises paramétricas, utilizadas para melhorar a eficiência na captação ou recolha de energia piezoelétrica, o coeficiente de acoplamento eletromecânico ( $k$ ), também tem uma forte influência na quantidade de energia convertida, sendo referente à quantidade de energia elétrica produzida quando comparada à tensão mecânica aplicada. Baker *et al.* <sup>35</sup> observaram que o modo de acoplamento 33 tem o coeficiente de acoplamento, mais elevado do que o modo 31. No caso do titanato zirconato de chumbo (PZT), o modo 33 apresentou uma eficiência quase três vezes maior que no modo 31 <sup>35</sup>.

## 2.2. Captação de energia piezoelétrica

A captação de energia piezoelétrica (PEH) é uma das tecnologias promissoras que pode captar vibração ou movimento ambiental e transformar em energia elétrica. A análise do fluxo de energia no processo de geração e armazenamento é crucial para a avaliação do desempenho ou eficiência dos dispositivos de PEH, por estes incluírem duas partes ou elementos fundamentais: a parte mecânica que gera eletricidade e o circuito elétrico que condiciona a eletricidade produzida <sup>36</sup>. Por sua vez, os materiais piezoelétricos são amplamente utilizados para estruturas inteligentes, normalmente classificadas em dois tipos, com base na direção da conversão de energia. O primeiro tipo é o atuador, no qual o elemento piezoelétrico sofre uma mudança de dimensão quando um campo elétrico é aplicado e a energia elétrica é convertida em energia mecânica com base no efeito piezoelétrico indireto ou inverso. O segundo tipo é o sensor, no qual um campo elétrico é produzido quando uma tensão mecânica é aplicada, a este é chamado efeito piezoelétrico direto, onde o gerador é baseado na conversão de energia mecânica em elétrica <sup>27,37</sup>. Como uma parte da energia da vibração mecânica é convertida em energia elétrica pelo material piezoelétrico, quando é dissipada pelo aquecimento de Joule, a energia é removida do sistema, resultando num efeito de amortecimento. O conceito por trás do amortecimento de derivação também é usado na captação de energia, no entanto, em vez de dissipar a energia é usada para alimentar outro dispositivo <sup>38</sup>. A Figura 4 ilustra de forma geral o conceito de conversão de energia piezoelétrica.

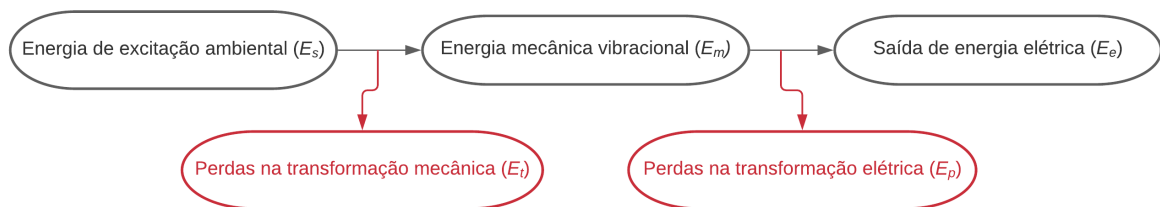


Figura 4: Fluxograma de energia do gerador piezoelétrico. Fonte: <sup>37</sup>

Na primeira etapa a energia do ambiente é transformada em energia mecânica de vibração e na segunda etapa, a energia da vibração mecânica é transformada em energia elétrica, na qual é usado o efeito piezoelétrico direto. A energia de vibração mecânica armazenada no sistema mecânico  $E_m$  não é aproveitada na sua totalidade devido à eficiência de conversão:

$$E_e = E_m - E_p = E_m \eta_{me} \quad (9)$$

A eficiência de conversão do elemento piezoelétrico é definida como:

$$\eta_{me} = \frac{E_e}{E_m} \quad (10)$$

A eficiência de conversão da fonte de excitação (ambiental) em energia cinética é definida usando a equação 11.

$$\eta_m = \frac{E_m}{E_s} \quad (11)$$

Para produzir a deformação máxima dos materiais piezoelétricos e, conseqüentemente, induzir a produção máxima de energia elétrica, o gerador piezoelétrico opera na frequência de ressonância vibracional da estrutura mecânica. Para vários dispositivos piezoelétricos, a conversão mecânica-elétrica é definida como a razão entre a energia armazenada no condensador e a energia armazenada no material (sob carga uniaxial e movimento sinusoidal) com os elétrodos piezoelétricos abertos. Fisicamente, o quadrado deste valor representa a porcentagem de energia mecânica de deformação que é convertida em energia elétrica e vice-versa. Para os casos de operação piezoelétrica, os coeficientes de acoplamento eletromecânicos amplamente estudados são o transversal e o longitudinal como referidos na literatura <sup>35,37,39</sup>.

Coeficiente de acoplamento:

$$K = \frac{\sqrt{\text{Energia elétrica\_saida}}}{\sqrt{\text{Energia mecânica\_entrada}}} \quad (12)$$

$$\text{Transversal:} \quad K_{31} = \frac{d_{31}}{\sqrt{S_{11}^E \varepsilon_3^T}} \quad (13)$$

$$\text{Longitudinal:} \quad K_{33} = \frac{d_{33}}{\sqrt{S_{33}^E \varepsilon_3^T}} \quad (14)$$

Segundo descrito por Lu *et al.*<sup>32</sup> e Takenaka *et al.*<sup>35</sup>, para aumentar a eficiência de conversão na parte piezoelétrica  $\eta_{me}$ , é desejado um fator de acoplamento ( $k$ ) alto, qualidade mecânica ( $Q_m$ ) baixo e alto coeficiente de temperatura de frequência ressonante ( $TC - fr$ ). Nesta perspectiva, o cristal piezoelétrico é mais promissor para produzir energia, pois tem um maior coeficiente de acoplamento não só, a configuração do dispositivo tem influência na captação de energia. Assim, a geometria, morfologia e orientação do material, são características que contribuem para o melhoramento do desempenho do dispositivo de captação<sup>38</sup>.

### 2.2.1. Estrutura do dispositivo piezoelétrico

A consola (*cantilever*) é uma das estruturas mais utilizadas para a recolha da energia mecânica a partir de vibrações utilizando material piezoelétrico conforme apresentado na Figura 5<sup>41</sup>. A estrutura do dispositivo de recolha de energia piezoelétrica (PEH) geralmente assume as formas de *cantilever*, vigas retas bimorfas (Figura 5a) ou unimorfas (Figura 5b)<sup>38,41</sup>. O *cantilever* bimorfo de modo 31 é mais comum e contém duas camadas piezoelétricas conectadas eletricamente entre si, com um calço central no meio. Esta estrutura de PEH é projetada para operar no modo de flexão e ter a camada superior dos elementos em tensão e a camada inferior em compressão ou vice-versa e gera carga elétrica com base no efeito piezoelétrico<sup>41</sup>.

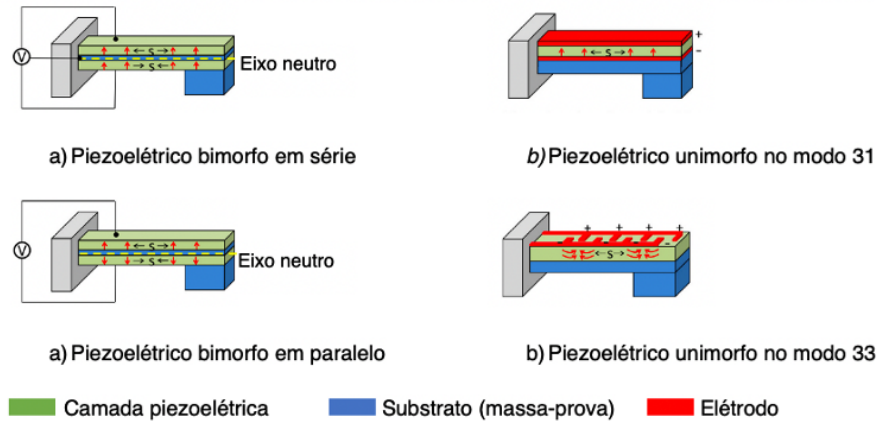


Figura 5: a) tipos de *cantilever*: a) bimorfo no modo 31 com conexões em série e paralelo; b) configuração unimorfo no modo 31 e 33. Fonte: <sup>41</sup>

A configuração unimorfa de PEH na base de viga é preferida para a implementação de sistemas microeletromecânicos <sup>41,42</sup>. Conforme demonstrado na Figura 5b, no modo 31, a camada piezoelétrica é ensanduichada entre os eléttrodos superior e inferior, enquanto no modo 33, o eléttrodo está no topo da camada piezoelétrica com padrão de eléttrodos interdigitais. Nos dois modos, a camada de filme fino piezoelétrico é revestida por um substrato elástico. A carga elétrica da camada piezoelétrica pode ser induzida perpendicularmente ou paralelamente à direção da deformação aplicada no modo 31, ou no modo 33.

O desempenho da configuração unimorfa de PEH depende fortemente do modo piezoelétrico, tendo como exemplo o material mais popular, o PZT, a configuração do PEH de modo 33 apresenta uma saída de tensão maior em relação ao PEH de modo 31 e este último produz corrente de saída relativamente maior que o modo 33. Como resultado o modo 31 apresenta a melhor potência de saída do que o modo 33 <sup>41,43,44</sup>. A Tabela 1 demonstra atuais projetos incluindo os PEH unimorfos e bimorfos com base em PZT.

Tabela 1: Resumo de PEH bimorfos e unimorfos.

Referência	Descrição do modelo	Potência	Frequência
Glynne <i>et al.</i> <sup>45</sup>	<i>Cantilever</i> unimorfo cônico com massa de prova	100 $\mu$ W	80.1 Hz
Goa <i>et al.</i> <sup>46</sup>	<i>Cantilever</i> unimorfo com camada de aço inoxidável	5.75 $\mu$ W	90 Hz
Johnson <i>et al.</i> <sup>47</sup>	<i>Cantilever</i> unimorfo de modo 31 utilizado para converter pequena amplitude de vibração mecânica a partir de aplicação da massa específica	0.41 $\mu$ W	240 Hz
Baker <i>et al.</i> <sup>35</sup>	Carga ou feixe de sanduíche metal montado como um <i>cantilever</i> unimorfo	30 $\mu$ W	125 Hz
Roundy <i>et al.</i> <sup>48</sup>	<i>Cantilever</i> bimorfo com massa colocada na extremidade livre	375 $\mu$ W	120 Hz
Leland <i>et al.</i> <sup>49</sup>	Piezoeétrico bimorfo suportado com massa de prova no centro	300 – 400 $\mu$ W	200-250 Hz
Wang <i>et al.</i> <sup>50</sup>	<i>Cantilever</i> bimorfo com espaçamento de ar para colheita de energia por vibração	32 mV/g	545 Hz
Pobering <i>et al.</i> <sup>51</sup>	Piezoeétrico bimorfo colocado em um fluxo instável para cima e para baixo	6.81 $\mu$ W	100 Hz

Johnson *et al.* <sup>47</sup> alegaram que usando a configuração unimorfo é possível obter energia elétrica máxima sob frequências operacionais mais baixas. Segundo o Baker *et al.* <sup>35</sup> PEH de formato triangular submetido a uma determinada carga resultou em deformações mais altas em comparação aos trapezoidais, enquanto os PEH retangulares resultaram numa menor tensão quando submetida à mesma carga. Neste estudo os PEH *cantilever* trapezoidal produziram 30% mais energia. Destes estudos pode se concluir que a geometria dos PEH tem um papel importante no processo de conversão e captação de energia.

Estudos realizados dão ênfase ao desenho do PEH. Para otimizar a captação de energia do *cantilever* bimorfo, Jiang *et al.* <sup>52</sup> e Pobering *et al.* <sup>51</sup> mostraram que a potência máxima pode ser captada aumentando o peso da massa de prova e diminuindo a espessura do bimorfo. Foi demonstrado que essas alterações nos parâmetros diminuem a frequência ressonante. Por outro lado, a potência de saída é proporcional à massa de prova anexada ao sistema <sup>48</sup>. Portanto, a massa de prova deve ser maximizada, mantendo outras restrições, como frequência de ressonância e limites de tensão.

## 2.3. Geradores piezoelétricos

Geradores piezoelétricos são geradores baseados em materiais, promissores para miniaturização de conjuntos de potência e a autoalimentação de dispositivos em micro ou nanoescala usados em sensores bioimplantáveis, monitoramento ambiental, capazes de coletar energia diretamente de fontes ambientais sem a necessidade de baterias <sup>53,54</sup>.

A aplicação de micro e nanotecnologias à conversão de energia cinética do ambiente em energia elétrica tem sido investigada em grande escala e com rápida expansão. Os primeiros geradores (G) piezoelétricos desenvolvidos, usavam nanofios <sup>55,56</sup>. Atualmente os geradores devem ser ambientalmente amigáveis, de modo que as propriedades piezoelétricas sejam usadas em sensores e atuadores. Os materiais em nanoescala, como nanofios (NW), nanobastões (NR), nanofolhas (NS), e nanofibras de PZT, BaTiO<sub>3</sub>, ZnO, são conhecidos como excelentes materiais piezoelétricos devido ao alto desempenho dielétrico e piezoelétrico <sup>57</sup>.

### 2.3.1. Fatores que afetam desempenho de geradores piezoelétricos

Os geradores piezoelétricos são dispositivos que permitem o aumento da flexibilidade e o desempenho na produção de energia, estes dependem fortemente do material piezoelétrico, dopagem química, morfologia microscópica e da seleção de substratos apropriados <sup>58</sup>. Os geradores piezoelétricos desenvolvidos com diferentes materiais piezoelétricos têm desempenhos diferentes. A escolha de materiais para os geradores é uma das questões mais importantes. Em seguida são descritas classes de materiais comuns em geradores (características e propriedades), onde o material mais investigado é o óxido de zinco (ZnO), pois é ecológico e altamente estável, com um excelente efeito piezoelétrico <sup>53</sup>.

### 2.3.1.1. Geradores baseados em ZnO

Um gerador para captar energia biomecânica precisa operar a baixas frequências (<10 Hz). O substrato do gerador deve ser flexível e dobrável, para poder responder à excitação de baixa frequência. Geradores flexíveis são úteis em áreas que requerem uma fonte de energia dobrável ou flexível, como sensores implantados nos músculos ou articulações. Estes sensores têm o potencial de converter diretamente a energia biomecânica ou hidráulica do corpo humano, como o fluxo de fluido corporal, de sangue, batimentos cardíacos e contração dos vasos sanguíneos, alongamento muscular ou piscada dos olhos, em eletricidade para alimentar os dispositivos implantados no corpo <sup>54</sup>. Para a aplicação de um gerador piezoelétrico em dispositivos bioimplantáveis, a biocompatibilidade do material é extremamente importante. Deste modo, o óxido de zinco (ZnO) tem uma boa biocompatibilidade. Além disso, este composto é multifuncional e favorável ao meio ambiente e é um dos materiais semicondutores II-VI mais importantes, com uma ampla faixa de banda direta de 3.37 eV <sup>59</sup>.

As partículas de óxido de zinco com tamanho nanométrico, têm sido usadas na indústria, devido as suas propriedades físico-químicas. A maior parte dos agentes atenuantes de raio ultravioleta é formulada incorporando o óxido de zinco estruturado em meios líquidos ou em meios poliméricos, pois tem um amplo espectro de absorção e elevada foto estabilidade <sup>60</sup>. Devido a estas características o óxido de zinco é extensamente reconhecido pelas suas propriedades medicinais (baixo potencial de irritabilidade e adstringência) e pelas suas propriedades bloqueadoras de raios ultravioleta. O óxido de zinco também é conhecido como emissor de luz verde, o que o torna um material apropriado para dispositivos optoelectrónicos na região entre o azul e o ultravioleta, para além de ser usado em dispositivos piezoelétricos <sup>59</sup>. Na Tabela 2 são sumariados diferentes geradores piezoelétricos baseados em nanopartículas de ZnO com enfoque para suas estruturas, características e propriedades elétricas.



Tabela 2: Resumo das características e propriedades de geradores baseados em ZnO.

Referência	Descrição do Gerador	Força	Freq. <sup>1</sup>	EH <sup>2</sup>	Corrente	Potência <sup>3</sup>
Al-ruqeishi <i>et al.</i> <sup>61</sup>	ZnO-NR: deposição química em fase vapor (CVD)	20 N	-	0.74 V	12E-6 A/cm <sup>2</sup>	8.9 μW/cm <sup>2</sup>
Aminullah <i>et al.</i> <sup>62</sup>	3D-ZnO-NS: membrana de óxido de alumínio anódico	29 N	6 Hz	895 mV	446 nA	50 nW/cm <sup>2</sup>
Yu <i>et al.</i> <sup>63</sup>	Nove ZnO-NW: ligados em paralelo e em série numa pilha	-	0.5 Hz	0.15 V	7.2 nA	2.8 nW/cm <sup>2</sup>
Parangusan <i>et al.</i> <sup>64</sup>	ZnO-NW: PVDF-HFP método de eletrofição	2.5 N	50 Hz	2.8 V	-	-

<sup>1</sup>**Freq:** frequência a que o gerador é submetido; <sup>2</sup>**EH:** tensão máxima que o gerador emite;

<sup>3</sup>**Potência:** densidade de potência por área.

As diferentes estruturas, propriedades e métodos de fabrico de geradores baseados em ZnO apresentados na Tabela 2 possuem várias aplicações importantes desde a produção de varistores com uma característica não linear de corrente e tensão, onde a densidade de corrente aumenta rapidamente com o campo elétrico. Estes geradores possuem outras aplicações como protetor de raios, linhas de alta tensão e de equipamentos elétricos que fornecem proteção contra surtos de tensão atmosférica na rede <sup>65</sup>. De acordo com Al-ruqeishi *et al.* <sup>61</sup> a técnica de deposição químico em fase vapor (CVD) de ZnO em nanobastões (NR) tem vantagens para a produção de grandes quantidades e em tempo recorde de geradores piezoelétricos. Em cada ciclo, a técnica de CVD consegue produzir 3 a 5 g de NR de ZnO. Aminullah *et al.* <sup>62</sup> demonstraram que a morfologia tridimensional 3D de ZnO NS policristalinos aprimorou a estabilidade e a durabilidade dos geradores piezoelétricos. Esta estabilidade é notável no desempenho de saída do 3D-ZnO nanofolhas (NS), onde foi observada que após operação contínua por um

período de 3 horas o gerador não alterou a sua eficiência de saída. Yu *et al.*<sup>63</sup> projetaram um gerador baseado em ZnO nanofios (NW) onde integraram verticalmente nove fios individuais de ZnO, com objetivo de melhorar a tensão e a corrente de saída de forma síncrona, misturando a estrutura paralela e em série. Esta experiência resultou num desempenho, três vezes superior que geradores de ZnO individuais, atingindo uma densidade energética, nove vezes superior que um gerador individual. Estes resultados mostraram que projetar e integrar geradores baseados em nanofios de ZnO em estruturas tridimensionais não apenas economiza espaço e aumenta a eficiência, como também pode melhorar o desempenho e aumentar a energia elétrica gerada por ZnO. Por outro lado, Parangusan *et al.*<sup>64</sup> usaram o método de eletrofiação de nanofibras de ZnO e codopados na matriz de fluoreto de polivinilideno hexafluoropropileno (PVDF-HFP) obtiveram uma alteração nas propriedades estruturais e morfológicas dos compósitos, o que revela um efeito significativo nas propriedades piezoelétricas de forma a se conseguir uma tensão de saída piezoelétrica de 2.8 V, considerada alta para geradores baseados em ZnO. A eficiência piezoelétrica aprimorada sugere o potencial do uso das nanofibras na área eletrônica e biomédica<sup>64</sup>.

#### 2.3.1.2. Geradores baseados em óxidos com estrutura perovskitica

Existe um amplo interesse em fabricar geradores usando materiais ferroelétricos como titanato zirconato de chumbo (PZT) e titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ), devido ao seu elevado desempenho piezoelétrico<sup>66</sup>. Porém, existe a necessidade de desenvolver materiais mais amigáveis do ambiente, sem chumbo e biodegradáveis, que sigam as restrições impostas pela União Europeia. O aparecimento de novos materiais tem reduzido o uso de materiais piezoelétricos à base de chumbo<sup>67,68</sup>, sendo o  $\text{BaTiO}_3$  uma boa alternativa. O  $\text{BaTiO}_3$  foi descoberto entre 1942 e 1944 e tem a estrutura do mineral perovskita ( $\text{CaTiO}_3$ )<sup>68</sup>.

O titanato de bário,  $\text{BaTiO}_3$  é um óxido que pode apresentar-se em cinco estruturas cristalinas: hexagonal, cúbica, tetragonal, ortorrômbica e

romboédrica <sup>68,69</sup>. A sua célula unitária apresenta a fórmula genérica  $ABO_3$ , onde “A” e “B” são catiões metálicos. A forma estrutural cúbica é a mais comum e é conhecida por perovskite como ilustra a Figura 6, onde “A” é coordenado 12 vezes em relação ao oxigênio (Figura 6c) e “B” está em coordenação octaédrica rodeada por oxigênio (Figura 6a e 6b). O local “A” está no vértice do cubo (Ba), o local “B” está no centro (Ti) e há um oxigênio no meio de cada face do cubo. Alternativamente, a estrutura pode ser representada com o local “B” no canto, o local “A” no centro e os aniões  $O^{2-}$  no ponto médio de cada aresta, respectivamente <sup>70</sup>.

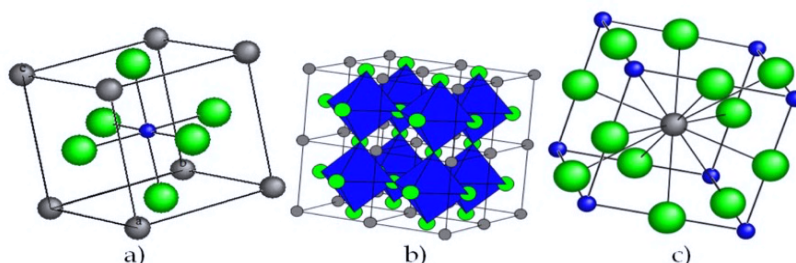


Figura 6: Diferentes vistas da célula unitária da estrutura da Perovskite cúbica,  $ABO_3$ . Fonte: <sup>70</sup>

O  $BaTiO_3$  é um cerâmico que possui um fator de acoplamento eletromecânico relativamente alto ( $k_{33}$ ), e é usado em aplicações piezoelétricas, como em sonares, embora a sua principal aplicação seja como condensador. Tem uma temperatura de Curie ( $T_c$ ) relativamente baixa entre 120 e 135 °C <sup>4,70,71</sup>, tornando a faixa de temperatura de trabalho deste cerâmico relativamente estreita para aplicações piezoelétricas reais. É desejável a expansão da temperatura de trabalho, por aumento da  $T_c$  de compostos à base de  $BaTiO_3$ . Com este objetivo, o sistema binário  $(1-x) BaTiO_3 - x(Bi_{0.5}K_{0.5}) TiO_3$  [BT-BKT] tem sido investigado relativamente às suas propriedades dielétricas e piezoelétricas, uma vez que o titanato de bismuto-potássio  $(Bi_{0.5}K_{0.5}) TiO_3$  [BKT] tem uma  $T_c$  relativamente alta de 380°C <sup>4,72</sup>.

Os padrões de difração de raios-X da cerâmica BT-BKT com  $0 \leq x \leq 1$  mostram uma fase única da estrutura perovskítica <sup>40,71</sup>. Por outro lado, o titanato

de bismuto-potássio ( $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}$ )  $\text{TiO}_3$  [BKT] é um ferroelétrico típico sem chumbo, com uma estrutura perovsquítica tetragonal à temperatura ambiente e tem uma  $T_c$  relativamente alta de  $380^\circ\text{C}$  <sup>4,72</sup>. Para soluções sólidas BT–BKT, a  $T_c$  aumenta com o aumento da quantidade de  $x$  <sup>5</sup>. A Tabela 3 sumariza as propriedades dielétricas e piezoelétricas da solução sólida, BT- BKT.

Tabela 3: Propriedade dielétricas e piezoelétricas do sistema BT-BKT. Fonte: <sup>67</sup>.

Propriedade	BT <sub>x</sub> –BKT (100-x)				
	$x$	0.2	0.4	0.6	0.8
Temperatura curie, $T_c$ [ $^\circ\text{C}$ ]		238	291	327	379
$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$		432	379	409	585
Fator de acoplamento, $k_{33}$		0.37	0.37	0.34	0.35
Coefficiente piezoelétrico, $d_{33}$ [pC/N]		66.7	61.3	60.3	69.3

A melhoria das propriedades dielétricas do  $\text{BaTiO}_3$  é desejável, visto que, alta propriedade piezoelétrica dos materiais vai significar a melhoria da engenharia de dispositivos. As propriedades e as aplicações práticas das partículas de  $\text{BaTiO}_3$  dependem fortemente do método de síntese. Sebastian *et al.* <sup>73</sup> provaram que o aumento da temperatura de calcinação de nanofibras de  $\text{BaTiO}_3$  favorece a formação da fase tetragonal sobre a fase cúbica. As propriedades dielétricas e piezoelétricas das macrofibras melhoram com o aumento da temperatura de calcinação, aumentando o grau de tetragonalidade que pode atingir os 100% <sup>73</sup>. Tomar *et al.* <sup>74</sup> demonstraram que a síntese sol-gel com adição de dopantes (por exemplo, estanho) pode melhorar as propriedades dielétricas em relação ao  $\text{BaTiO}_3$  puro ( $T_c = 292^\circ\text{C}$ ). Na Tabela 4 é sumariado os diferentes ganhos nas propriedades piezoelétricas e dielétricas do sistema, BT. Pode-se verificar que o aumento do coeficiente  $d_{33}$  é proporcional a temperatura de calcinação da nanofibra <sup>73</sup>. Logo pode-se considerar que o aumento das propriedades dielétricas do BT está correlacionado com a distorção da rede cúbica a tetragonal <sup>75,76</sup>.

Tabela 4: Propriedades piezoelétricas do BaTiO<sub>3</sub> sintetizado pelo método de calcinação. Fonte: <sup>73</sup>.

Campo elétrico	Temperatura de calcinação [°C]	1000	1100	1200	1350
0.04 kV/mm	$d_{33}$ [pm/V]	82.5	79.8	74	67
2 kV/mm		205	216	250	259

Por outro lado, a fusão de técnicas e métodos (calcinação, dopagem) aprimora as propriedades dielétricas, ferroelétricas e piezoelétricas do BT <sup>74,77</sup>. A Tabela 5, ilustra vários resultados de experiências desenvolvidas com BaTiO<sub>3</sub> como material base para a construção de geradores.

Tabela 5: Resumo de geradores altamente eficiente baseados em BaTiO<sub>3</sub>.

Referência	Descrição do gerador	Freq.	EH	Corrente	Potência
Chen <i>et al.</i> <sup>78</sup>	Gerador flexível (P(VDF-TrFE)) / BaTiO <sub>3</sub> Matriz de Micropilares	1 Hz	13.2 V	0.33 $\mu$ A/cm <sup>2</sup>	12.7 $\mu$ W/cm <sup>2</sup>
Shi <i>et al.</i> <sup>79</sup>	Gerador flexível celulose /BaTiO <sub>3</sub> (C/BT) à base (PDMS).	3 Hz	15.5 V	3.3 $\mu$ A	11.8 $\mu$ W
Sriphan <i>et al.</i> <sup>80</sup>	Gerador híbrido Ti <sub>0.8</sub> O <sub>2</sub> (TiNS)/(Ag NP) dopadas em BaTiO <sub>3</sub> dentro de (PDMS).	0.5 Hz	150 V	0.32 $\mu$ A/cm <sup>2</sup>	320 $\mu$ W/cm <sup>2</sup>

Em geral, o processo de fabrico de geradores com base em BaTiO<sub>3</sub> exibe alto nível de características piezoelétricas, mas a sua natureza rígida intrínseca restringe a sua aplicação em regiões flexíveis <sup>78</sup>. O uso de fluoreto de polivinilideno (PVDF) e do seu copolímero polivinilideno fluoreto-trifluoroetileno (P (VDF-TrFE)) tem mostrado melhor flexibilidade mecânica quando utilizados nos geradores à base de BaTiO<sub>3</sub>. Devido à sua simplicidade de processamento e biocompatibilidade, estes materiais são considerados ideais para captação de energia a partir de atividades humanas, no entanto, têm como desvantagem os baixos coeficientes piezoelétricos <sup>78,79</sup>. Portanto, a integração de cargas piezoelétricas de óxidos cerâmicos com polímeros flexíveis tornou-se cada vez

mais atraente na construção de geradores flexíveis de alto desempenho <sup>81</sup>. Os ganhos mais comuns ao aprimorar os geradores à base de BaTiO<sub>3</sub> variam entre 0.5 e 17 V dependendo do compósito. Sriphan *et al.* <sup>80</sup> reportaram um ganho muito elevado na saída do gerador, estes usaram um método híbrido onde associam gerador triboelétrico e piezoelétrico à base de filmes compósitos de óxido de titânio (Ti<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub>), nanopartículas de prata (Ag) e nanopós de BaTiO<sub>3</sub> codopados dentro do polidimetilsiloxano (PDMS). Este procedimento exibiu melhor desempenho de captação em todas as composições, com tensão de saída e densidade de corrente atingindo aproximadamente 150 V e 0.32  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , respectivamente. Mais uma vez, os resultados indicaram que a técnica de dopagem, melhora a saída elétrica dos geradores à base de BT/PDMS. Por outro lado, os geradores híbridos aumentam a eficiência de conversão e proporcionam altas saídas elétricas <sup>80,82</sup>.

#### 2.3.1.3. Efeitos da morfologia do BaTiO<sub>3</sub> no desempenho dos geradores

O BaTiO<sub>3</sub> em diferentes tamanhos (microescala e nanoescala – 1D, 2D e 3D) e morfologias (nanobastões, nanofios, nanotubos, nanofibras, nanopilares, nanofolhas e nanopartículas) resulta numa grande diferença nas características piezoelétricas <sup>83</sup>. A orientação das estruturas (vertical, horizontal ou oblíqua) relativamente ao campo elétrico é também importante no desempenho piezoelétrico. Lin *et al.* <sup>84</sup> desenvolveram um gerador piezoelétrico flexível e transparente com nanotubos de BaTiO<sub>3</sub> de alta qualidade e o polímero de polidimetilsiloxano (PDMS). A tensão de pico e a corrente do gerador atingiram um nível de 5.5 V e 350  $\text{nA}/\text{cm}^2$  respectivamente. Um procedimento similar foi realizado para desenvolver um gerador piezoelétrico flexível à base de nanofios de BaTiO<sub>3</sub>/PDMS) onde se registou a tensão e corrente de 7V e 360nA respectivamente <sup>85</sup>. Um material à base de nanopilares de BaTiO<sub>3</sub> foi sintetizado pelo método sol-gel aplicando polarização com campo elétrico elevado e radiação ultravioleta. O gerador fabricado usando este método demonstrou uma tensão de saída aprimorada de  $\sim 10\text{V}$  e densidade de corrente  $\sim 1.2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , respectivamente.

As propriedades piezoelétricas de nanofios e nanopilares são relativamente melhores e essa alta piezoelectricidade garante o alto desempenho dos geradores piezoelétricos. Por outro lado, o desempenho dos geradores é influenciado pela morfologia dos materiais dielétricos, como mostra a Tabela 6.

Tabela 6: Desempenho de geradores à base de BaTiO<sub>3</sub> dependentes da morfologia.

Referência	Descrição	Classificação	Morfologia	EH	Corrente
Hu <i>et al.</i> <sup>58,84,85</sup>	1D nanotubo, nanofios	Anisotrópico		9.5 mV-7 V	107-360 nA
Alluri <i>et al.</i> <sup>86</sup>	2D Nanofilmes	Anisotrópico		0.5-1 V	26-15000 nA
Sin <i>et al.</i> <sup>83,87</sup>	3D NP	Anisotrópico		6-8 V	800-1010 nA
Alluri <i>et al.</i> <sup>86</sup>	3D (BTO/Ca-alg/PDMS BTO)	Isotrópico		3.5-80 V	300-227000 nA

## 2.4. Polímeros piezoelétricos

Os polímeros piezoelétricos estão a ganhar uma grande importância devido ao seu enorme potencial de aplicação na área biomédica, geração e armazenamento de energia, monitorização e controlo. Comparados aos materiais cerâmicos piezoelétricos, os polímeros piezoelétricos são bons candidatos devido à sua flexibilidade, produção em grande escala, robustez e alto rendimento <sup>53</sup>.

### 2.4.1. Ácido Poli-lático

O ácido poli-lático (PLA) é um polímero hidrofóbico normalmente derivado de recursos renováveis e degradáveis, como milho, arroz, cana-de-açúcar e outros, e que se decompõe por hidrólise em dióxido de carbono. A biocompatibilidade e sustentabilidade (*Eco-friend*) é uma característica importante do PLA,

principalmente na produção de dispositivos médicos, na redução do problema de resíduos de lixo eletrônico e na substituição de polímeros petroquímicos <sup>88</sup>.

As propriedades mecânicas e físicas do PLA têm sido extensamente investigadas. Lasprilla *et al.* <sup>89</sup> demonstraram que a estereoquímica e o comportamento térmico têm influência direta na cristalinidade do PLA. A taxa de cristalinidade é uma propriedade muito importante, esta permite indicar a quantidade de região cristalina no polímero em relação ao conteúdo amorfo, outras características físicas, como densidade, calor específico e reologia do PLA são dependentes da sua temperatura de transição. A Tabela 7 ilustra as propriedades mecânicas e as propriedades físico-químicas do PLA amorfo.

Tabela 7: Propriedades físico-químicas de PLA. Fonte: <sup>90</sup>.

<b>Mecânicas</b>		<b>Térmicas-Físicas</b>	
Alongamento na rutura [%]	7	Densidade [g cm <sup>-3</sup> ]	1.21 a 1.25
Módulos de elasticidade [MPa]	3750	Temperatura de transição vítrea [°C]	45 a 60
Deformação plástica [MPa]	70	Temperatura de fusão [°C]	130 a 180
Resistência à flexão [MPa]	106	Condutividade térmica [W/mK]	0.111 a 0.195
Dureza Rockwell	88	Temperatura de deflexão [°C]	55
Tensão final [%]	6	Penetração de Vicat [°C]	59
Módulo de tração [kNm/g]	2.8	Impacto izod não entalhado [J/m]	195
		Impacto izod entalhado [J/m]	26

As propriedades térmicas, nomeadamente, a temperatura de fusão  $T_m$  e a temperatura de transição vítrea são dependentes do grau de cristalinidade, da massa molar, da pureza do polímero e da cinética de cristalização conforme investigado em vários trabalhos <sup>91-93</sup>. Foi observado que a pureza ótica necessária para cristalizar o PLA pode variar de 43 a 75%. Este processo de cristalização de PLA pode desempenhar um papel significativo no desempenho mecânico e na durabilidade, isto é, um aumento na cristalinidade do polímero pode levar a melhoria na rigidez, resistência, temperatura de deflexão térmica e resistência química <sup>90</sup>. O estero-isómeros do PLA (PLLA e PDLA) estão-se a tornar populares para a captação de energia devido às suas propriedades piezoelétricas. Segundo



Mishra *et al.*<sup>94</sup> os grupos carbonilo (C = O) presentes na estrutura do PLA induzem a polaridade sem adição do efeito de “*poling*” na sua estrutura cristalina (Tabela 8).

Tabela 8: Propriedades piezoelétricas e dielétricas do PLA.

Referência	Composição	PLA
Mishra <i>et al.</i> <sup>94</sup>	Coefficiente piezoelétrico, $d_{31}$ [pC/N]	1.58
	Coefficiente piezoelétrico, $d_{14}$ [pC/N]	10
	Fator de acoplamento, $k_{33}$	-
Elsawy <i>et al.</i> <sup>95</sup>	$\Delta\epsilon$	2.33

#### 2.4.2. Ácido Poli-L-lático

Devido à sua excelente biocompatibilidade e o carácter intrínseco piezoelétrico, o ácido Poli-L-lático (PLLA) tornar-se o polímero biodegradável sintético mais usado no campo biomédico. A biodegradabilidade e outras propriedades importantes, como a transparência, excelentes propriedades de formação de filme via fundição para revestimentos, boas propriedades térmicas, mecânicas e de processamento<sup>96,97</sup>, tem-se tornado importantes neste campo biomédico. O PLLA degrada-se no organismo, o que permite eliminar a necessidade de cirurgias adicionais para remover o dispositivo, melhorando a recuperação do paciente e otimizando os custos do sistema de saúde<sup>98</sup>. O PLLA é bastante estável nas condições quotidianas, embora se degrade lentamente em ambientes húmidos a acima da temperatura de transição vítrea de 55 °C. A sua resistência química é limitada, embora se diga que possui boa resistência a solventes em geral. O PLLA é um polímero rígido de alta cristalinidade (60 a 70%), cujas propriedades mecânicas são semelhantes às do poliestireno<sup>99</sup>. O grau de cristalinidade do polímero influencia as propriedades mecânicas e físicas como dureza, módulo, resistência à tração, rigidez e pontos de fusão. Se a quantidade de PLLA for superior a 90%, o polímero é semicristalino, enquanto em quantidades

menores levam a um polímero amorfo <sup>98</sup>. A Tabela 9 ilustra as propriedades mecânicas, térmicas e físicas do PLLA.

Tabela 9: Propriedades mecânicas e físicas do polímero PLLA. Fonte: <sup>92,99</sup>.

Mecânicas		Térmicas-Físicas	
Resistência à tração [MPa]	66 a 150	Densidade [g cm <sup>-3</sup> ]	1.24 a 1.30
Alongamento na rutura [%]	4	Temperatura-transição vítrea [°C]	55 a 65
Módulos de elasticidade [MPa]	4150	Temperatura de fusão [°C]	170 a 200
Deformação plástica [MPa]	70	Temperatura de deflexão [°C]	61
Resistência à flexão [MPa]	119	Penetração de Vicat [°C]	165
Dureza Rockwell	88	Impacto izod não entalhado [J/m]	1350
		Impacto izod entalhado [J/m]	66

Nos anos 90, verificou-se que usando um método de alongamento uniaxial ou um campo magnético, a cadeia de carbono do PLLA pode ser facilmente orientada numa direção paralela ou antiparalela para mostrar a piezoelectricidade ao longo da direção do cisalhamento <sup>89</sup>. O PLLA é termodinamicamente estável na estrutura  $\alpha$ -cristalina, onde os dipolos introduzidos pelos grupos carbonilo (C = O) não estão alinhados ao longo da cadeia principal do polímero <sup>101</sup>. Para formar uma conformação cristalina do material PLLA, os dipolos de C = O estão circularmente localizados ao redor da estrutura helicoidal da cadeia principal do polímero que é simétrica em torno do eixo da cadeia. Assim, o componente dipolo vai ser cancelado na direção perpendicular da cadeia polimérica e apenas o componente dipolo ao longo da cadeia polimérica permanecerá <sup>102</sup>. Os estímulos externos, como a eletrofiação, permitem que os dipolos sejam orientados unidireccionalmente na direção esticada, que é denominada estrutura  $\beta$ -cristalina, resultando na piezoelectricidade de cisalhamento  $d_{14}$ . Por outro lado, Zhao *et al.* <sup>102</sup> demonstraram pela primeira vez que as nanofibras de PLLA podem mostrar a propriedade piezoelétrica ao longo da direção  $d_{33}$  usando a eletrofiação. Sencadas *et al.* <sup>103</sup> verificaram que polindo as fibras de PLLA aplicando uma polarização em excesso de 100 e ~200 V com o intuito de promover a rotação da polarização e reversão completa dos dipolos das nanofibras, o coeficiente  $d_{33}$  alcançou um valor máximo

de aproximadamente 15 pC/N. Importa referir que este último resultado foi obtido usando fibras com um diâmetro médio de ~800 nm. Mesmo com este resultado muito alto do coeficiente  $d_{33}$ , vários autores reportaram resultados não superior a 4 pC/N. A Tabela 10 sumariza os resultados alcançados.

Tabela 10: Propriedades piezoelétricas e dielétricas do polímero PLLA.

Referência	Composição	PLLA
Zhao <i>et al.</i> <sup>102</sup> & Sencadas <i>et al.</i> <sup>103</sup>	Coeficiente piezoelétrico, $d_{33}$ [pC/N]	3.1 a 15
Shin <i>et al.</i> <sup>100,101</sup>	Coeficiente piezoelétrico, $d_{14}$ [pC/N]	9.82 a 12
	Fator de acoplamento, $k_{33}$	-
	$\epsilon'$	-

Entre os polímeros que possuem propriedades piezoelétricas, o ácido poli-L-lático (PLLA) é especial devido à sua conformação helicoidal da cadeia polimérica, levando a uma piezoeletricidade inerente ao cisalhamento, isto é, existe um acoplamento entre uma polarização uniaxial e a tensão de cisalhamento <sup>104,105</sup>. O PLLA por ser biocompatível e biodegradável tem um grande potencial na captação de energia e em aplicações biológicas <sup>106</sup>. A captação de energia tem sido avaliada usando nanofibras de PLLA fabricadas através de eletrospinning. Segundo Shin *et al.* <sup>90</sup>, este método gera nanofibras relativamente longas adequadas para o fabrico de geradores em larga escala. A Tabela 11 mostra os últimos resultados obtidos da aplicação de PLLA em geradores.

Tabela 11: Resultados da aplicação de PLLA como gerador piezoelétrico.

Referência	Descrição do gerador	EH	Corrente	Potência
Jing <i>et al.</i> <sup>105</sup>	Nanofibras de PLLA com 10nm-2 $\mu$ m de diâmetro e estrutura $\alpha$ -cristalina ( $d_{14}$ )	200-500 mV	100-200 pA	19.5 nW
Zhao <i>et al.</i> <sup>107</sup>	Filme de PLLA <i>cantilever</i> unimorfo com $d_{14}=9.57$ pC/N sob a frequência de excitação de 51Hz, 140°C	9.05-9.4V		14 $\mu$ W
Zhao <i>et al.</i> <sup>102</sup>	Fibra de PLLA com $d_{33}=3.1$ pC/N	20 mV	88 pA	

Pelos resultados demonstrados por Zhao *et al.* <sup>107</sup> pode-se afirmar que o gerador opera em condição térmica estável. O polímero PLLA mostrou-se ótimo para ser usado em baixa temperatura Curie ( $T_c$ ) para sensores e para captação de energia sob condições elevadas de temperatura <sup>107</sup>.

#### 2.4.3. Quitosana

A quitosana (CS) é um polímero obtido a partir da desacetilação da quitina, ou seja, da hidrólise de pelo menos 50% dos grupos acetilo da quitina. Geralmente é produzida a partir de organismos terrestres ou marinhos (casca de camarão, caranguejo), micro-organismos como fungos e enzimaticamente de resíduos de conchas de crustáceos <sup>108</sup>. Este biopolímero tem atraído muita atenção devido à sua biocompatibilidade, biodegradabilidade e não toxicidade, e tem sido usado em inúmeras aplicações biomédicas <sup>109</sup>.

A quitosana tem múltiplas propriedades físicas e químicas que a tornam fiável para várias aplicações, incluindo na proteção de alimentos, cosméticos, indústria têxtil, papel, agrícola, tratamento de águas residuais <sup>110</sup> e produtos farmacêuticos e biomédicos <sup>111</sup>. A sua massa molecular é considerada alta em relação aos outros biopolímeros. Comercialmente tem um grau de desacetilação que varia entre 70 e 95%, com massa molar na gama de  $10^{-4}$  a  $10^6$  g.mol<sup>-1</sup>. A elevada massa molecular influencia as propriedades reológicas da CS que é geralmente muito viscosa. A temperatura elevada, as propriedades físico-químicas da solução de CS podem alterar, como a solubilidade e viscosidade. Geralmente, o aquecimento da solução polimérica causa a degradação e perda de estabilidade. Segundo Annu *et al.* <sup>108</sup>, na faixa de temperatura de 30 a 110 °C a evaporação da água ocorre e consequentemente a humidade da solução é removida; entre 180 a 340 °C ocorre a decomposição parcial e na temperatura de 470 °C foi verificada a carbonização total da quitosana. Estudos realizados por Arca *et al.* <sup>112</sup>, verificaram que quanto maior o grau de desacetilação, maior será a resistência mecânica da quitosana de elevada massa molecular. A quitosana 95% desacetilada apresentou melhor propriedades mecânicas quando comparada com a 88% desacetilada com massa

molecular similar. Por outro lado, provaram que o grau de cristalinidade de CS é controlado pelo grau de desacetilação, ou seja, a taxa de degradação é inversamente relacionada com a desacetilação. Maior grau de desacetilação resulta em menor taxa de degradação.

Praveen *et al.* <sup>113</sup> investigaram a existência de propriedades piezoelétricas na solução de quitosana com grau de desacetilação de 91.2%. O coeficiente de deformação piezoelétrica de  $d_{33}$  filmes finos de quitosana (preparados com ácido fórmico), medido utilizando pressão hidráulica manual, mostrou que a amostra é estável, até aproximadamente 27 °C, e tem um coeficiente máximo de 18.4 pC/N para uma carga de 5 toneladas. No mesmo trabalho é possível verificar que o aumento da temperatura leva à diminuição do coeficiente, o que segundo os autores, acontece devido ao desaparecimento da não centro-simetria da quitosana. As propriedades dielétricas, piezoelétricas, piroelétricas e eletromecânicas são resumidas na Tabela 12.

Tabela 12: Propriedades piezoelétricas e dielétricas da CS.

Referência	Composição	CS
Praveen <i>et al.</i> <sup>113</sup>	Coeficiente piezoelétrico, $d_{33}$ [pC/N]	18.4
	Coeficiente piezoelétrico, $d_{14}$ [pC/N]	0.2 a 1.5
	Coeficiente piroelétrico, P [ $\mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$ ]	0.007
	Fator de acoplamento, $K_{33}$	-
Khare <i>et al.</i> <sup>114</sup>	$\epsilon'$	3.94
	Polarização remanescente, $P_R$ [ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ]	0.178

## 2.5. Efeito de compósitos de matriz polimérica em geradores BaTiO<sub>3</sub>

O desenvolvimento de materiais piezoelétricos compósitos resulta da necessidade de alcançar propriedades específicas num só material em termos de características mecânicas, físicas e dielétricas <sup>115</sup>.

### 2.5.1. Efeitos da adição de BaTiO<sub>3</sub> a matriz de PLA

O PLA como matriz tem sido amplamente estudado como potencial material para aplicações dielétricas. No entanto, o coeficiente dielétrico é inferior a 4, conseqüentemente não pode atender aos requisitos em aplicações onde se requer alto coeficiente de acoplamento. A introdução de nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub> pode melhorar as propriedades piezoelétricas e dielétricas bem como físicas e mecânicas dos compósitos de PLA, pois o BaTiO<sub>3</sub> tem propriedades piezoelétrica e dielétrica superiores que às do PLA.

Em 2015 Fan *et al.*<sup>116</sup> demonstraram o efeito de BaTiO<sub>3</sub> em PLA numa estrutura preparada usando *core-shell*. As propriedades dielétricas e a capacidade de armazenamento de energia do compósito de PLA-BaTiO<sub>3</sub> apresentam propriedades dielétricas e capacidade de armazenamento de energia significativamente melhorada em comparação com o PLA puro, exibindo alto potencial para dielétricos ecológicos e em aplicações de armazenamento de energia, como mostra a Figura 7.

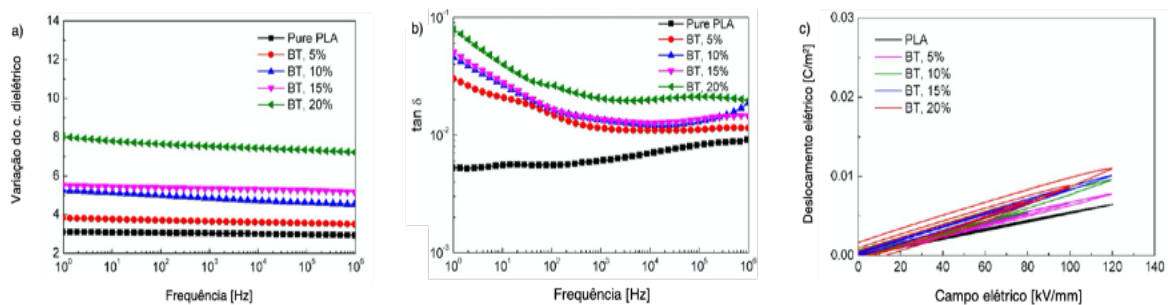


Figura 7: Variação dielétrica, tangente de perda dielétrica e deslocamento elétrico (a, b, c). Fonte: <sup>116</sup>

A Figura 7a e 7b ilustram a variação dielétrica e as perdas dielétricas do compósito à base de PLA em diferentes frações de BaTiO<sub>3</sub>, respectivamente. As diferentes frações mostram uma fraca dependência da frequência em relação à variação dielétrica (Figura 7a). Em todas as frações, os compósitos apresentam

melhorias no seu coeficiente dielétrico, com isto, conclui-se que a variação dielétrica é diretamente proporcional às cargas das nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub>. A menor perda dielétrica na Figura 7b deve-se à compatibilidade interfacial aprimorada entre as nanopartículas e a matriz de PLA, que suprime a perda de polarização dipolar da matriz de PLA <sup>116</sup>. Por outro lado, é possível verificar na Figura 7c que o deslocamento elétrico aumenta com o aumento da carga de nanopartículas bem como a polarização remanescente de cada compósito.

Usando a equação  $U = \int E dD$  onde  $E$  é o campo elétrico e  $D$  o deslocamento elétrico, Fan *et al.* <sup>116</sup> determinaram a densidade energética do compósito tendo como fração de 20% de volume de BaTiO<sub>3</sub> em 120 MV/m, o armazenamento total de energia foi cerca de 0.85 J/cm<sup>3</sup> e a perda total de energia foi de 0.56 J/cm<sup>3</sup> sobre as mesmas condições. Estes resultados demonstram que a introdução de nanopartículas *core-shell* resulta num aumento da ferroeletricidade dos compósitos. Porém, é preciso prestar atenção nas propriedades mecânicas e físicas que se pretendem atingir, pois, estas também sofrem alterações com o aumento da fração de BaTiO<sub>3</sub>.

#### 2.5.1. Efeitos da adição de BaTiO<sub>3</sub> a matriz de PLLA

Os polímeros orgânicos mesmo os inorgânicos têm um coeficiente dielétrico relativamente baixo, que normalmente varia entre 2-10 <sup>117,118</sup>. Para aumentar a coeficiente, a adição de cargas de pó ou nanopartículas (NP) de cerâmico com uma constante dielétrica alta, como o BaTiO<sub>3</sub>, pode ser incorporada na matriz polimérica (PLLA) <sup>119</sup>. A incorporação de NP de BaTiO<sub>3</sub> na matriz de PLLA permitiu o melhoramento da rugosidade, hidrofiliabilidade da superfície e das propriedades dielétricas <sup>118,120</sup>. As propriedades dielétricas aumentaram com o aumento da quantidade de BaTiO<sub>3</sub> <sup>121</sup>. Logo, existe uma relação direta entre o desempenho piezoelétrico de PLLA e o aumento das NP de BaTiO<sub>3</sub>.

### 2.5.2. Efeitos da adição de BaTiO<sub>3</sub> a matriz de CS

Aziz *et al.*<sup>122</sup> discutiram com base em espectroscopia o impacto de adição de NP de BaTiO<sub>3</sub> em polímeros sólidos com base em quitosana. A solução de quitosana foi adicionada 30% w/v de NH<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>. As cargas de BaTiO<sub>3</sub> tinham concentrações de 1, 3 e 5% w/v dispersas em 20 mL de solução de ácido acético. A constante dielétrica aumentou com adição de BaTiO<sub>3</sub> até 3% w/v e, subsequentemente, diminuiu com a adição de 5% w/v. Esta diminuição do valor da constante dielétrica pode ocorrer devido ao efeito de bloqueio, onde grãos de BaTiO<sub>3</sub> podem fazer com que as longas cadeias de polímero sejam imobilizadas, levando a uma diminuição na constante dielétrica e também na condutividade<sup>123</sup>.

Neagu *et al.*<sup>124</sup> relacionam a frequência e a variação da constante dielétrica de filmes compósitos de CS-BaTiO<sub>3</sub>. Os filmes apresentaram um aumento significativo da constante dielétrica em baixas frequências (10Hz a 1kHz), devido à forte polarização interfacial e efeitos do eletrodo<sup>125</sup>. Um aumento da constante dielétrica foi verificado com a redução de 30% para 10% de concentração de BaTiO<sub>3</sub> juntamente com uma redução importante das perdas dielétricas com adições de BaTiO<sub>3</sub>. A redução na perda dielétrica observado por Neagu *et al.*<sup>124</sup> pode estar associado ao mecanismo de relaxação na frequência de 1kHz.

Como referido anteriormente quanto maior for a constante e coeficiente dielétrico melhor será o desempenho do gerador. Murugan *et al.*<sup>126</sup> produziram filmes de 30 $\mu$ m com nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub> com dimensão de ~120nm embebidas em quitosana. Os filmes foram produzidos com concentrações de 10, 20 e 30mMol de BT. Ao contrário dos resultados obtidos por Aziz *et al.*<sup>122</sup>, quando a concentração de BaTiO<sub>3</sub> é de 30mMol, a corrente e tensão tem um crescimento linear e a resistividade do filme também aumenta, o que também justifica o maior número de partículas de BaTiO<sub>3</sub> ligado à quitosana.



## 2.6. Tecnologia 3D e *Robocasting*

A impressão tridimensional (3D) é uma forma de manufatura aditiva, na qual uma estrutura tridimensional é construída com base na deposição controlada digitalmente de materiais em camadas sucessivas para produzir um objeto. Estas camadas são formadas com base no CAD (*Computer Aided Design*), uma plataforma informática que facilita o projeto e desenho técnico <sup>127</sup>. A manufatura aditiva e subtrativa é considerada como subconjunto de prototipagem rápida, que abrangem técnicas para fabricar modelos e protótipos rapidamente. Esta tecnologia está em rápido desenvolvimento e promete revolucionar o setor de manufatura com tempos de produção mais rápidos, menos desperdício de material e com capacidade de imprimir configurações multimateriais exclusivas <sup>128</sup>. A escolha desta metodologia depende de alguns fatores, como a complexidade dos objetos a serem criados, o material, o número de repetições necessárias e o custo <sup>129</sup>. A impressão 3D é especificamente útil principalmente no campo biomédico, no qual são tipicamente necessários produtos personalizados para os pacientes <sup>130</sup>.

### 2.6.1. Processo e técnicas de impressão 3D

O processo de impressão em 3D começa com a criação de um modelo virtual do objeto a ser impresso. Isso é conseguido usando o *software* de desenho assistido por computador (CAD), ou um digitalizador tridimensional através de fotogrametria em que o modelo é obtido através da combinação de várias imagens tiradas de diferentes posições do objeto. Depois de o modelo 3D ser criado, pode ser convertido para o formato de arquivo STL (linguagem padrão de triângulo) que é reconhecido por maior parte das impressoras 3D, que por sua vez, é convertido num arquivo de código-G que armazena informações das superfícies do modelo (coordenadas) <sup>129</sup>. As impressoras operam com o procedimento de “fatiar” que consiste na geração de várias camadas de secção transversal 2D de todo o objeto.

## 2.6.2. Robocasting: princípios e técnicas

O *Robocasting* ou *Direct Ink Writing* (DIW) é uma técnica de manufatura aditiva na qual um filamento de uma pasta (conhecida como 'ink') é extrudido por um bico enquanto este é movido por uma plataforma CAD <sup>131</sup>. A pasta sai do bico em estado líquido ou bifásico (líquido-sólido), mas mantém a sua forma imediatamente, explorando a propriedade reológica do afinamento por cisalhamento. Difere da modelagem de deposição fundida, pois não depende da solidificação ou secagem para manter a sua forma após a extrusão. O *robocasting* começa com o processamento do *software* que divide um arquivo STL em camadas de espessura semelhante ao diâmetro do bico. A peça é produzida extrudindo continuamente um filamento de material na forma necessária para preencher a primeira camada. Em seguida, o bico é movido para baixo ou é movido para cima e a próxima camada é depositada no padrão necessário. Este padrão é repetido até que a forma 3D esteja concluída. Mecanismos numericamente controlados são normalmente usados para mover o bico no caminho calculado pelo CAD <sup>132,133</sup>.

### 2.6.2.1. *Robocasting* de geometrias complexas: Pilares

Para impressão 3D de objetos complexos são vários fatores que se devem tomar em conta, desde a velocidade da impressão, o espaçamento-direção entre linhas de impressão e a seleção do bico (diâmetro, forma, comprimento). O teste realizado por Feilden <sup>134</sup> em 2017, mostra que a impressão de pilares é complexa. Esta complexidade impediu que a impressão fosse realizada usando o padrão de varrimento matricial, devido à altura e largura muito reduzida das estruturas que propiciava o efeito de inclinação dos pilares. A solução foi imprimir cada pilar num movimento singular, com o bico extrusado à medida que sobe. Quando a altura do pilar é atingida, o êmbolo deve ser puxado bruscamente para cortar o fluxo. Essa ação é empacotada numa sub-rotina complexa como mostra a Figura 8.

```

$pullup = 5 - $height ;Defines the distance to retract after the pillar is printed
($pullup). The total distance (the retraction plus the height of the pillar ($height) is
set to 5mm.
G1 Z-5 F20 ;Moves the nozzle down 5mm, such that it is ~0.3 mm from the substrate. F20
refers to the speed of the move in mm/s.
G1 A$mag F10 ;Forces the plunger down by a distance of $mag. This begins the extrusion.
G1 Z$height F$speed ;Moves the nozzle up at a predefined speed ($speed) to the height of
the pillar.
G1 A-$mag F10 ;Pulls the plunger back to stop the flow. As material has been extruded,
this results in negative pressure in the syringe. This is recovered in the following
step by moving the plunger down again, enough to account for the material that has left
the syringe, such that the net pressure is zero by the end of the move.
G1 A$recoverplunger
G1 Z$pullup F20 ;Move back to ~5 mm from the substrate.
DWELL $dwell ;Wait at this position for a defined time ($dwell) to allow for pillar leaning.

```

Figura 8: Exemplo de código-G para impressão de micropilar. Fonte: <sup>134</sup>.

Em maio de 2020, Nan *et al.* <sup>135</sup> publicaram resultados satisfatórios onde demonstraram com sucesso a impressão 3D de matrizes de pilares de zircônia, alumina e titânia com a técnica de *robocasting*. Os autores apontam como condições primordiais para o sucesso da deposição autónoma, homogênea e autossustentação de um pilar o comportamento reológico da pasta, a sua formulação e a otimização do código.

### 2.6.3. *Robocasting* de BaTiO<sub>3</sub> e seus efeitos dielétricos

O *robocasting* é um método baseado em pasta e manufatura aditiva, que permite a fabricação 3D de forma livre de peças cerâmicas densas pela extrusão através de um bico. Para que o processo corra de forma eficiente deve-se atender a três critérios: 1) a pasta deve ser pseudoplástica o suficiente para fluir através de um orifício pequeno a taxas modestas de cisalhamento; 2) deve formar uma massa não fluida após a distribuição, isto é, transforma-se numa massa sólida após a deposição; e 3) deve ser capaz de suportar várias camadas sem criar defeitos de modo a formar uma massa uniforme <sup>136</sup>. Com estes critérios bem acautelados o efeito do *robocasting* na estrutura é significativa, bem como nas propriedades dielétricas e piezoelétricas do BaTiO<sub>3</sub> são efetivas. Lorenz *et al.* <sup>137</sup> demonstraram no estudo que a fabricação de forma livre de estruturas altamente densas com uma variedade de geometrias é possível com uma combinação de *robocasting* e pós-

tratamento com prensagem isostática a frio de BaTiO<sub>3</sub>. Para *robocasting*, pastas contendo 50 e 52% w/v foram desenvolvidas; as peças verdes resultantes de *robocasting* foram submetidas a prensagem isostática a frio numa pressão de 100 e 150 MPa. O BaTiO<sub>3</sub> com 52% w/v exibiu uma densidade relativa de 98%, comparado as amostras policristalinas de referência. Adicionalmente registou-se um acréscimo depois do *robocasting* do material em ambas variáveis em estudo coeficiente piezoelétrico (195 pC/N) e na carga ( $12 \times 10^{-3} V_m/N$ ) respetivamente.

O valor do  $d_{33}$  para amostra de referência, BT50 (50% w/v) e BT52 (52% w/v) foram de 150, 165 e 200 pC/N respetivamente, medidos sobre mesma frequência 110Hz. Adicionalmente pode se verificar que com a diminuição da frequência, o valor do  $d_{33}$  aumenta devido ao seu contributo extrínseco na variação do coeficiente piezoelétrico<sup>137,138</sup>. Curiosamente, apesar de uma distribuição semelhante de partículas, a amostra submetida a robocasting BT52 apresentou um  $d_{33}$  maior. Nos três casos, o  $d_{33}$  diminuiu com o aumento da temperatura até  $\sim 75$  °C, o que segundo Lorenz *et al.*<sup>137</sup> ocorre devido à fase ortorrômbica/tetragonal de temperatura mais baixa. Este fenómeno acontece devido às contribuições intrínsecas e extrínsecas do acoplamento eletromecânico na proximidade da temperatura de transição de fase, em que as propriedades piezoelétricas e dielétricas são maximizadas. Ao contrário o coeficiente de tensão/carga piezoelétrico  $g_{33}$ , não mostrou um pico próximo à temperatura de Curie. Como o coeficiente  $g_{33}$  depende de  $d_{33}$ , é de se esperar o menor valor na amostra de referência, bem como o aumento no valor com frequência decrescente.

A diminuição exponencial da viscosidade à medida que a taxa de cisalhamento aumenta permite que a pasta flua através do bico e mantenha a sua forma após a impressão quando é aplicada uma tensão.



### 3 Metodologia e Métodos

#### 3.1. Materiais

##### 3.1.1. Preparação das suspensões e/ou pastas

As partículas de titanato de bário foram sintetizadas por Dayana Sierra, por via hidrotermal seguindo o procedimento descrito por Guzmán *et al.* <sup>139</sup>.

O PLA-BaTiO<sub>3</sub> foi fabricado usando uma composição de 30% (w/v) de nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub> dispersas em diclorometano (Sigma-Aldrich) a que foram adicionados 70% (w/v) de pellets de PLA. A mistura foi sonicada por 5 min e agitada manualmente por 10 min. Este último procedimento foi repetido até obter-se uma pasta homogénea. Para o procedimento de *robocasting*, a pasta foi deixada em repouso e colocada a secar por 48 h até obter uma consistência ligeiramente dura.

O compósito de 1:1 de CS-BaTiO<sub>3</sub> foi fabricado adicionando 6% (w/v) de nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub> dispersas numa solução de ácido acético aquoso a 2% (v/v) (Aldrich, ≥ 99.7%) a 6% (w/v) de quitosana (peso molecular médio, 85% de desacetilação, Aldrich) adicionada em pequenas quantidades durante 3 dias sob agitação para facilitar a dissolução do pó e obter uma mistura homogénea. A pasta foi deixada em repouso por 2 a 4 dias para diminuir as bolhas de ar, pois não foi desgaseificada devido à elevada viscosidade. Foi obtida uma pasta semelhante a um gel branco e homogéneo.

#### 3.2. Desenvolvimento do código-G

O código-G equivalente a aerobasic foi desenvolvido no ambiente de desenvolvimento integrado (IDE) A3200 *Motion Composer suite* da Aerotech Inc. sob a metodologia de desenvolvimento ágil-*Scrum*. Foi usado este IDE para escrever, compilar, executar, depurar código-G. O IDE, permitiu acesso total às bibliotecas .NET, C e C++ e as *interfaces* da web REST para diagnósticos completos de informações de falhas e de status.

### 3.3. Impressão da estrutura

A seringa âmbar de 3 mL de paredes ZeroDraf com vedação hermética foi preenchida com a pasta. Duas variedades de agulhas e bicos, metálicas-inoxidáveis e cónicas de polietileno foram selecionadas para média e alta viscosidade com 250 e 410  $\mu\text{m}$  de diâmetro com calibre 22 e 25 (Nordson EFD, UK). A impressão foi realizada num equipamento robocasting (EBRD-A32, 3D Inks, LLC, Tulsa, OK USA) equipado com 2 cabeçotes de extrusão, com pressão de extrusão aplicada por 2 êmbolos independentes acionados por motores de passo nas direções X, Y e Z (Figura 9). As estruturas foram impressas em substratos de PET antiaderente, vidro e alumina com  $\sim 10$  mm de raio e  $150 \times 110 \times 2$  mm<sup>3</sup> de tamanho e espessura. No caso da pasta de CS - BaTiO<sub>3</sub>, as estruturas impressas foram arrefecidas drasticamente com uma mistura de gelo seco, acetona e nitrogénio líquido tendo depois sido colocadas 24 h no liofilizador (-80 °C). As de PLA-BaTiO<sub>3</sub> foram impressas e secas à temperatura ambiente.

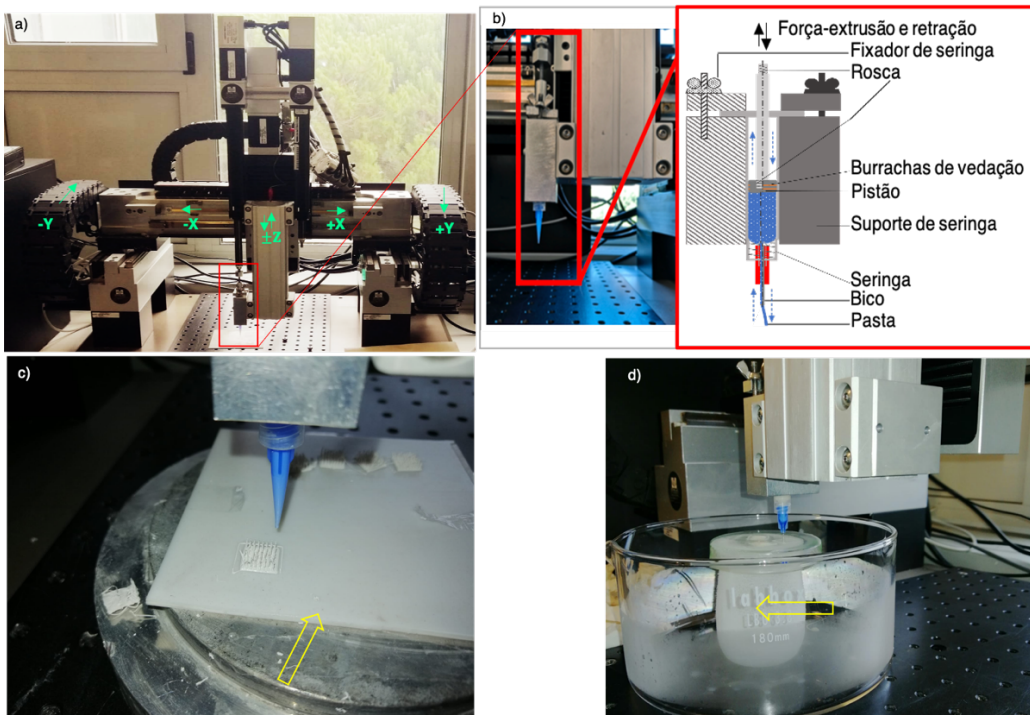


Figura 9: Desenho esquemático da técnica de *robocasting* a) caminhos programados, b) esquema de configuração da seringa. Fonte <sup>135</sup>, c) substrato de PET antiaderente para composto de PLA - BaTiO<sub>3</sub>, d) banho de gelo-seco e acetona, substrato de vidro para composto de CS - BaTiO<sub>3</sub>.

### 3.4. Caracterização estrutural, morfológica e funcional

#### *Difração de raios-X*

A difração de raios-X foi realizada no equipamento Philips XPERT-PRO de configuração 40 mA e 45 kV com radiação-X de Cu e  $\lambda$  (Cu-K $\alpha$ ) = 1.5406Å. Os ângulos de varrimento usados para identificação das fases cristalinas nas partículas de BaTiO<sub>3</sub> foram de  $5.0^\circ \geq 2\theta \geq 79.9^\circ$  com uma etapa de  $0.026^\circ$  e tempo de varrimento de 197.1 s sob o modo de digitalização PSD em temperatura ambiente. A análise é feita recorrendo ao *software* MATCH 3.11 e o PDF 04.016-2040 de *International Centre for Diffraction Data*. Como este método de caracterização não oferece exata cristalografia do BaTiO<sub>3</sub> houve a necessidade de conjugar com a espectroscopia Raman.

#### *Espectroscopia Raman*

Os espectros Raman foram obtidos utilizando o espectrofotómetro FT Raman Bruker RFS/100, com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , na gama  $4000$  e  $0 \text{ cm}^{-1}$ .

#### *Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)*

A análise FTIR das amostras foi realizada em num módulo de Platinum ATR ALPHA II a partir de espectrómetro Bruker. Os espectros foram adquiridos no modo de absorbância entre  $4000$  e  $400 \text{ cm}^{-1}$  (região do infravermelho médio) com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e 128 varrimentos. Três réplicas foram adquiridas para cada amostra.

#### *Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)*

Um equipamento Hitachi® modelo SU-70 foi usado para realizar a microscopia eletrónica de varrimento para caracterização morfológica e topográfica da estrutura em 3D e da estrutura de BaTiO<sub>3</sub>, bem como a sua dispersão nas matrizes de PLA e CS. A análise foi realizada sob resoluções que variam de 30 a



500 000 vezes com potencial de aceleração de 4.0 kV. As estruturas foram colocadas num porta-amostras alumínio e fixadas com fita de carbono. Todas as amostras foram revestidas com carbono.

#### *Análise térmica (TG/DTA/DTG)*

Um equipamento Hitachi modelo NEXTA STA 300 foi usado para obter os dados termogravimétricos (TG), a térmica diferencial (DTA) e derivada (DTG). As dinâmicas isotérmicas, foram obtidas em módulo, com um fluxo de nitrogénio de 42 mL/min, numa razão de aquecimento de 5 °C/min, variando a temperatura de aquecimento de 22.5 até 800 °C. Foram usados cadinhos de alumina e uma massa da amostra de 5.33 mg para o compósito CS - BaTiO<sub>3</sub> e 3.06 mg para o PLA - BaTiO<sub>3</sub>.

#### *Análise dielétrica (DEA)*

O coeficiente de carga piezoelétrica das amostras revestidas de elétrodo de prata e cobre foram medidas diretamente usando um atuador piezoelétrico, em que se aplicou um sinal de tensão senoidal com uma amplitude de  $\pm 0.5$  MPa e 10 V em frequências variáveis ( $f = 20$  Hz a 1 MHz). Um programa de controlo e análise foi usado para a aquisição da polarização, que foi determinada por um evaporador de iões (Polaron SEM Coating Unit E5000). As medições elétricas foram feitas usando o equipamento de teste de impedância LCR (Hewlett Packard 4284A). Esta análise permitiu obter valores de permitividade dielétrica e fator de perda dielétrica.

As propriedades morfológicas e piezoelétricas das amostras foram investigadas num microscópio comercial de sonda de varrimento Ntegra Prima (NT - MDT), implementado em microscopia de força atómica de contacto convencional (AFM) com extensão para o modo piezoresposta (PFM). Foram usados os seguintes parâmetros para as medições: *Cantilevers* macios revestidos de Pt/Ir com frequência de ressonância de 70 kHz e constante de força de 3 N/m

(Budget sensor); tensão alternada variada na faixa de 1-10 V e a corrente contínua de polarização (BV) na gama de 1-50 V.

#### *Medição do sinal piezoelétrico*

Uma análise preliminar do sinal piezoelétrico das amostras foi realizada num circuito com amplificador de carga OA1-LM741, resistência de 47 M $\Omega$  e um condensador de 10  $\mu$ F sob medida para tensão de pico de saída (V), captado pelo instrumento Arduino UNO R3 ATmega328p.



## 4 Resultados e discussão

### 4.1. Desenvolvimento do código-G e respetivo Aerobasic

A plataforma *A3200 Motion Composer Suite* da Aerotech Inc. foi usada para desenvolver o código-G equivalente a aerobasic, este ambiente de desenvolvimento integrado (IDE) é composto por um depurador e um construtor de *interface* gráfica amigável (GUI) que proporciona maior flexibilidade na edição, compilação e execução do código. O IDE permitiu usar os conceitos básicos e avançados de programação G, desde a definição no cabeçalho do programa de parâmetros; inicialização de variáveis como a taxa de extrusão, tamanho da matriz, diâmetro da seringa, altura da estrutura, velocidades e modos de impressão, bem como a programação de alto nível baseada em funções, procedimentos e sub-rotinas. Em seguida, estão descritos os passos da programação G, implementação e a sua validação.

O código foi desenvolvido em três etapas com funções construídas como programas independentes. Foram testados, verificando os dados de saída (movimentos e estrutura impressa) em relação aos resultados esperados. Com funções totalmente funcionais como programas autónomos, elas foram integradas num único programa de forma a interagir entre si. Esta forma de desenvolver e implementar projetos de *software* ajudou a economizar tempo de depuração durante o projeto, excluindo a própria função como fonte de erro ao compilar e executar o programa principal durante a integração. A codificação começou com o desenvolvimento do algoritmo para imprimir a base que sustenta os micropilares. Em seguida, inicia-se a função que imprime os micropilares e por fim as funções relacionadas com o movimento do êmbolo e movimentos relativos do pistão. A razão para esta ordem de trabalho foi para permitir uma depuração e integração mais fácil, seguindo o método de desenvolvimento ágil do *software*. A Figura 10 representa a primeira etapa de desenvolvimento do projeto (código-G): declaração e inicialização de variáveis.

```

;Definição do tamanho da matriz dos pilares(exemplo 10X10)
#define ARRAY SIZE 10

;Definição de variáveis
DVAR $EOP
DVAR $SY0On
DVAR $height
DVAR $nozzle
DVAR $pullup
DVAR $CurLay
DVAR $SY0EndSp
DVAR $Zcontrol
DVAR $SY0Speed
DVAR $SY0SpStep
DVAR $SY0Scalar
DVAR $SY0Stroke
DVAR $thickness
DVAR $SyringesInUse
DVAR $TM0, $TM1, $TM2
DVAR $TP0X, $TP0Y, $TP0Z
DVAR $Xcounter, $Ycounter
DVAR $waitsecond, $waitbase
DVAR $SY0Moving, $SY0StartSp
DVAR $JogControlMotionZAxis

; Inicialização de variáveis
$EOP=0
METRIC ;Unidades métricas
SECONDS ;Definir o tempo em segundos
INCREMENTAL ;Definir o modo incremental
RAMP RATE 700 ;Taxa de aceleração/desaceleração
VELOCITY ON ;Habilitar a velocidade para os eixos
G16 X Y Z ;Definir os eixos X Y Z para i j k circulares
RAMP TYPE SINE
CoordinatedAccelLimit=300 ;Definir acel. limite para uma tarefa
CoordinatedCircularAccelLimit=300 ;Definir acel. limite para tarefas
ENABLE X Y Z ;Habilitar as coordenadas X Y Z
ENABLE U ;Habilitar a coordenada relativa U (êmbolo)
$SyringesInUse = 0.41 ;Diâmetro do bico da seringa
$height = 2 ;Definir a altura do pilar
$waitsecond = 5 ;Definir um Tempo
$waitbase = 1.75 ;Esperar 1.75 segundo para formar a base do pilar
$pullup=8 ;Definir altura para limpeza do bico
$JogControlMotionZAxis = 0.0 ;Retirar do Jogo Control
$thickness = 0.305*2*$SyringesInUse ;Altura-base: perde 69.5% do diâmetro depois da deposição
$Zcontrol=($JogControlMotionZAxis+$thickness) ;Controlar a distancia de deposição dos pilares
$nozzle=$height+2 ;Ajusto do bico depois da retração do material (PLA\BT)
$SY0Scalar=1
$TP0X = -37.0353
$TP0Y = 1.8275
$TP0Z = 0.3975

```

Figura 10: Definição e inicialização de variáveis.

Nesta primeira etapa de declaração de variáveis, uma variável importante é inicializada no ponto 1, a mesma permite agregar uma série de valores do mesmo tipo, cada valor contido possui uma posição associada (índice) que é utilizada para acedê-lo. Este índice foi definido para simplificar e otimizar o processo de impressão da matriz que envolve no total 100, posições diferentes. Por outro lado,

existe uma necessidade de controlar a coordenada absoluta do eixo Z no ponto 2. Para tal, antes de iniciar qualquer impressão é necessário ajustar os eixos usando a ferramenta RoboCAD 4.1.1.12 no seu menu *Jog control*, este processo é imprescindível para obter os valores concretos dos eixos após o ajuste do *robocasting* de modo a definir com precisão no ponto 3, a espessura ou altura da base e o acesso correto da mesma para iniciar a extrusão de micropilares. Na Figura 11 é apresentado o algoritmo para imprimir a base que suporta a matriz de micropilares.

```

;=====Programa principal para imprimir o substrato\base=====
      WAIT (ISDONE(X Y Z)) -1
      $SY0Speed = 0.0104
      $SY0Stroke = -0.0417
      CALL SY0PlungerDown ;Chamar a função para descer embolo
      CALL SY0Start ;Chamar a função para activar a coordenada
relativa U de modo a iniciar a impressão

;Impressão da border 1 de forma incremental
G1 X10 F10
G1 Y10 F10
G1 X-10 F10
G1 Y-10 F10
G1 X0.3608 Y0.3608 F30 ;Pequeno salto
      WAIT (ISDONE(X Y Z)) -1
      $SY0Speed = 0.0104
      $SY0Stroke = -0.2127

;Impressão do primeiro layer
CALL SY0Start

      G1 X9.2784 F10; NSeg=0
      G1 Y0.4639 F10; NSeg=1
      G1 X-9.2784 F10; NSeg=2
      G1 Y0.4639 F10; NSeg=3
      G1 X9.2784 F10; NSeg=4
      G1 Y0.4639 F10; NSeg=5
      G1 X-9.2784 F10; NSeg=6
      G1 Y0.4639 F10; NSeg=7
      G1 X9.2784 F10; NSeg=8
      G1 Y0.4639 F10; NSeg=9
      G1 X-9.2784 F10; NSeg=10
      G1 Y0.4639 F10; NSeg=11
      G1 X9.2784 F10; NSeg=12
      G1 Y0.4639 F10; NSeg=13
      G1 X-9.2784 F10; NSeg=14
      G1 Y0.4639 F10; NSeg=15
      G1 X9.2784 F10; NSeg=16
      G1 Y0.4639 F10; NSeg=17
      G1 X-9.2784 F10; NSeg=18
      G1 Y0.4639 F10; NSeg=19
      G1 X9.2784 F10; NSeg=20
      G1 Y0.4639 F10; NSeg=21
      G1 X-9.2784 F10; NSeg=22
      G1 Y0.4639 F10; NSeg=23
      G1 X9.2784 F10; NSeg=24
      G1 Y0.4639 F10; NSeg=25
      G1 X-9.2784 F10; NSeg=26
      G1 Y0.4639 F10; NSeg=27
      G1 X9.2784 F10; NSeg=28
      G1 Y0.4639 F10; NSeg=29
      G1 X-9.2784 F10; NSeg=30
      G1 Y0.4639 F10; NSeg=31
      G1 X9.2784 F10; NSeg=32
      G1 Y0.4639 F10; NSeg=33
      G1 X-9.2784 F10; NSeg=34
      G1 Y0.4639 F10; NSeg=35
      G1 X9.2784 F10; NSeg=36
      G1 Y0.4639 F10; NSeg=37
      G1 X-9.2784 F10; NSeg=38
      G1 Y0.4639 F10; NSeg=39
      G1 X9.2784 F10; NSeg=40
      $CurLay=1

```

Figura 11: Código-G para imprimir uma fronteira e conjunto filamentos para formar a base.

Como ilustrado na Figura 11, o processo de impressão da estrutura começa com a deposição das camadas que formam o substrato que suporta os micropilares. Na etapa 1 do código, é depositado a fronteira com perímetro igual 40 mm, isto é, a camada tem uma área total de 100 mm<sup>2</sup> que são suficientes para suportar um conjunto de 81 micropilares com diâmetros que variam entre 250 e 410 μm. Em seguida, um pequeno salto é definido para iniciar a deposição de um conjunto de camadas paralelas na etapa 2 que vão formar a base para suportar os micropilares. Na Figura 12 foi desenvolvido um conjunto de instruções para percorrer uma matriz 10×10.

```

; =====Programa principal para imprimir pilares=====
HOME X Y
ABSOLUTE
; Array 9X9: y=i+0.41 "i" corresponde ao índice do array e 0.41 o diâmetro do bico (pillar)
FOR $Ycounter=0.2 TO ARRAY_SIZE STEP 1.205 ;Ciclo para posição Y 1mm de separação
  G1 Y$Ycounter F20
  FOR $Xcounter=0.2 TO ARRAY_SIZE STEP 1.205 ;Ciclo para posição X 1mm de separação
    CALL pillar ;Chamar a função que vai imprimir o pillar
  NEXT $Xcounter ;Incrementar posição X
NEXT $Ycounter ;Incrementar posição Y
VELOCITY OFF;
$EOP=1 ;Fim do programa
END PROGRAM

```

Figura 12: Instrução ou ciclo para imprimir uma matriz de micropilares.

Logicamente foi inicializado no ponto 1 da Figura 12, um vetor com 10 posições, mas devido ao raio da base do micropilar (205 μm) e o espaçamento definido entre os micropilares (1 mm) a matriz foi reajustada para 9×9 conforme  $y = i + 0.205$ . Onde  $i$  corresponde ao índice definido no vetor e  $y$  e a posição real no *robocasting*.

Após a execução do conjunto de instruções para formar a base na Figura 11, é imperioso que os eixos estejam ou permaneçam na última posição X e Y após o último movimento para dar início a impressão dos micropilares. Por essa razão, a declaração da instrução 1 na Figura 12, que é responsável por redefinir e inicializar

as coordenadas X e Y tomando como posição inicial a última posição após a impressão da base. Neste procedimento em algumas plataformas como a de EBRD-A32 os eixos não voltam ao estado inicial, passando deste modo a reconhecer a posição atual (*Home*) como posição inicial, conseqüente limitação da plataforma de outros movimentos longos particularmente à esquerda no eixo X e a frente do eixo Y. Com isso, é imperioso salvar os ficheiros de pré-configuração dos eixos num outro diretório para posterior reposição. Na instrução 2 da mesma figura, é definido o modo de operação dos eixos, neste caso o modo absoluto para permitir o acesso concreto as posições já definidas pelo sistema, ou seja, este modo reconhece as coordenadas inicializadas X e Y. Por conseguinte, ao se chamar a “função pillar” todos os seus parâmetros passam assumir valores absolutos. Isto é, os movimentos a partir do ponto 1 (*Home*) são feitos com base na nova posição, desabilitando modo incremental que previamente esteve definido e habilitado, que o mesmo consiste em realizar movimentos com base na sua posição inicial do *Jog control*. A definição do modo absoluto permitiu o acesso à base e às posições de forma exata, concreta e controlada. Finalmente no ponto 3 são definidas as instruções cruciais para o sucesso do algoritmo. Estes, são definidos recorrendo a conceitos de linguagem de programação de alto nível com os quais foi possível idealizar e facilitar o cálculo das posições de cada pilar, adicionando simplesmente um deslocamento que é o valor do raio da base e a separação, ou seja, adicionando a localização de memória do primeiro elemento da matriz. Esta estrutura algorítmica permitiu de forma significativa a redução do tamanho do código, recursos computacionais (memória) e otimização do processo. Declara-se uma quantidade de posições do mesmo tipo que representa o índice associado à posição e este retrata elementos individuais disponíveis na matriz no mesmo espaço de memória <sup>140</sup>. Assim, é apresentado com sucesso o algoritmo de varrimento matricial numericamente controlado para o Modelo EBRD-A32, 3D Inks, LLC (Tulsa, OK USA). A Figura 13 descreve o procedimento de impressão de um único pilar.



```

;===== Procedimentos e\ou sub-rotinas =====
;Função pilares
DFS pillar
  VELOCITY ON
  WAIT (ISDONE(X Y Z)) -1
  $SY0Moving = 1
  ABSOLUTE
  G1 Z$Zcontrol F15 ;$Zcontrol-posição para iniciar a extrusão do material
  $SY0Speed = 0.0185
  $SY0Stroke = -0.1
  CALL SY0Start ;Depositar 0.1mm de material para formar a base
  DWELL $waitbase ;Esperar 1 segundo e 750 milissegundos para formar a base
  CALL SY0Plungermaterial ;Chamar a função para depositar material
  ABSOLUTE
  G1 Z($height+$Zcontrol) F1.4 ;Formar o pilar com altura=$height
  CALL SY0Plungerretraction ;Chamar a função para retrair material
  CALL SY0Stop ;Chamar a função para abortar a extrusão
  ABSOLUTE
  G1 Z($pullup+$Zcontrol) F1.8 ;Subir 8mm para limpeza (PLA\BT)
  VELOCITY OFF
  DWELL $waitsecond ;Esperar 5 segundos para limpeza do bico
ENDDFS

```

Figura 13: Estrutura de instruções para impressão do micropilar.

A estrutura segue os padrões de desenho exigidos para a geração de algoritmos e procura maximizar as boas práticas de desenvolvimento de modo a evitar dependências, maximizar a compreensibilidade e atribuir responsabilidades a cada procedimento desenvolvido. Com isso, se reduz o impacto das mudanças e aumenta o potencial de reutilização do código bem como a testagem e descarte isolado de cada procedimento.

Na “função pilar” certificamo-nos da definição dos parâmetros no modo absoluto e a instrução 1 vai permitir o acesso a base de forma controlada e ajustável. Em seguida, no ponto 2 é definida uma velocidade ligeiramente baixa para formar o micropilar sem sofrer cisalhamento até uma determinada altura e depois o material deve sofrer uma retração ou corte para formar o bico do pilar e o mesmo ficar verticalmente livre na base, conforme e formando um ângulo de 90° em relação à base. A instrução 3 é importante para a limpeza de excessos de pasta, caso existam, executando a subida do êmbolo com uma velocidade ligeiramente maior para confirmar a retração e a separação do material. No fim do procedimento

é utilizada a instrução “DWELL” para que o êmbolo aguarde por um certo tempo de modo a facilitar a limpeza do bico da seringa antes que passe para outra posição. Na Figura 14 estão representados três subprocedimentos que merecem especial atenção na execução da função de impressão do micropilar. O primeiro é o procedimento “SY0Plungermaterial” que é chamado na função para controlar a taxa de extrusão, para isso, no ponto 4 da mesma figura são definidas duas variáveis fundamentais para alimentação do material para formar o micropilar, dependendo da altura e do diâmetro que se pretende estes valores devem ser ajustados. No caso concreto de uma altura que varia de 1 a 3 mm e diâmetro do bico de 410  $\mu\text{m}$ , a taxa de extrusão pode ser ajustada entre 0.138 a 0.150 mm de material a uma velocidade de alimentação de 1.3 a 1.8 mm/s dependendo da reologia do material. Por outro lado, existe a necessidade de efetuar um corte e formar um bico para que se forme o micropilar como se deseja, com isso, o procedimento “SY0Plungerretraction” e “SY0Stop” são chamados de forma sequencial para retrainir o material e parar a extrusão do material. Para além de uma taxa de extrusão, uma taxa de retração também deve ser definida que não deve comprometer a homogeneidade dos micropilares, isto é, não podemos retrainir uma quantidade superior que a extrusão pretendida. Por fim, é adicionado um procedimento “SY0Start” para realizar movimentos incrementais para percorrer a base que sustenta os micropilares a uma certa velocidade e taxa contínua de extrusão do material.

```

DFS SY0Plungermaterial ;Função para extrudir material
WAIT (ISDONE(X Y Z)) -1
IF (ISDONE (U))
ELSE
| ABORT U
ENDIF
G1 U-0.140 F1.3 ;Material a extrudir e velocidade de alimentação
WAIT (ISDONE(U)) -1
$$Y0On=1
ENDDFS

DFS SY0SPlungerretraction ;Função para cortar e retrain material
WAIT (ISDONE(X Y Z)) -1
IF (ISDONE (U))
ELSE;
| ABORT U
ENDIF;
G1 U0.138 F3 ;Material a retrain e velocidade de retração
WAIT (ISDONE(U)) -1
$$Y0On=0
ENDDFS

DFS SY0Start ;Função para extrusão incremental de material
WAIT (ISDONE(X Y Z)) -1
MOVEINC U $$Y0Stroke $$Y0Speed*$$Y0Scalar
$$Y0Moving=1
ENDDFS

DFS SY0PlungerDown
WAIT (ISDONE(X Y Z)) -1
IF (ISDONE (U))
ELSE
| ABORT U
ENDIF
G1 U-0.1 F30
WAIT (ISDONE(U)) -1
$$Y0On=1
ENDDFS

DFS SY0PlungerUp
WAIT (ISDONE(X Y Z)) -1
IF (ISDONE (U))
ELSE;
| ABORT U
ENDIF;
G1 U0.138 F30
WAIT (ISDONE(U)) -1
$$Y0On=0
ENDDFS

DFS SY0Stop
WAIT (ISDONE(X Y Z)) -1
ABORT U
SY0Moving=0
ENDDFS

```

Figura 14: Estrutura de procedimentos: extrudir, retrain, iniciar, baixar e subir êmbolo e parar extrusão.

A arquitetura funcional e algorítmica de impressão de micropilares foi apresentada usando aerobasic equivalente a código-G para a impressora *robocasting* do modelo EBRD-A32, 3D Inks (LLC, Tulsa, OK USA). Foi usada uma abordagem de desenvolvimento ágil com sucesso, que se mostrou eficaz na redução de tempo e no aumento contínuo da eficiência e qualidade do algoritmo. Para comprovar o funcionamento e eficiente do código-G, várias simulações com pastas e reologias diferentes são realizadas para validação e teste do código.

## 4.2. Validação do código-G e impressão das estruturas

Para o teste e validação do código foram utilizadas quatro pastas diferentes: zircônia, alumina, PLA-BaTiO<sub>3</sub> e CS-BaTiO<sub>3</sub>. Considerando o trabalho recente <sup>135</sup>, que utiliza pastas de zircônia e alumina, testes de fiabilidade e réplica dos resultados foi realizado. Na Tabela 13 estão definidas as condições iniciais para o processo de *robocasting*.

Para dar início a impressão, a seringa é carregada com pasta para o *robocasting* e colocado no êmbolo em contato com o pistão-pasta. Deve-se tomar cuidado para garantir que não haja folga na configuração para que, quando o êmbolo iniciar os movimentos, a força seja aplicada diretamente na pasta. Se houver um espaço de ar entre o pistão e a pasta, ou se houver bolhas de ar na pasta, isso vai dificultar o processo de início e paragem da extrusão, pois as bolhas de ar comprimidas armazenam energia e forçam a extrusão a continuar após o êmbolo ter parado. Por outro lado, é preciso prestar atenção à viscosidade da pasta e à configuração da seringa, pois pastas altamente viscosas, como, por exemplo a quitosana, podem escapar pela parte superior da seringa.

Tabela 13: Condições de impressão de um conjunto de micropilares.

Parâmetros	Valor
Diâmetro da base	0.250 a 0.410 mm
Altura dos micropilares	1 a 3 mm
Área de impressão	100 mm <sup>2</sup>
Micropilares	9x9 unidades
Diâmetro do bico	250 e 410 μm
Percentagem de preenchimento	99%
Velocidade X, Y, Z	1 a 50 mm/s
Extrusão	0.138 a 0.150 mm
Retração	0.138 a 0.150 mm
Temperatura da extrusora	22 °C

O modelo EBRD-A32, 3D Inks (LLC, Tulsa, OK USA) apresenta dois métodos de acesso a dados: i) sequencial e ii) aleatório. Apesar do acesso aleatório ser mais eficiente (rápido) em relação ao modelo sequencial, este é mais difícil de controlar, além disso o acesso sequencial é apropriado para percorrer um grupo de elementos

como micropilares em uma matriz de memória sendo acedido na sequência pretendida e ordenadamente, facilitando o controlo do processo.

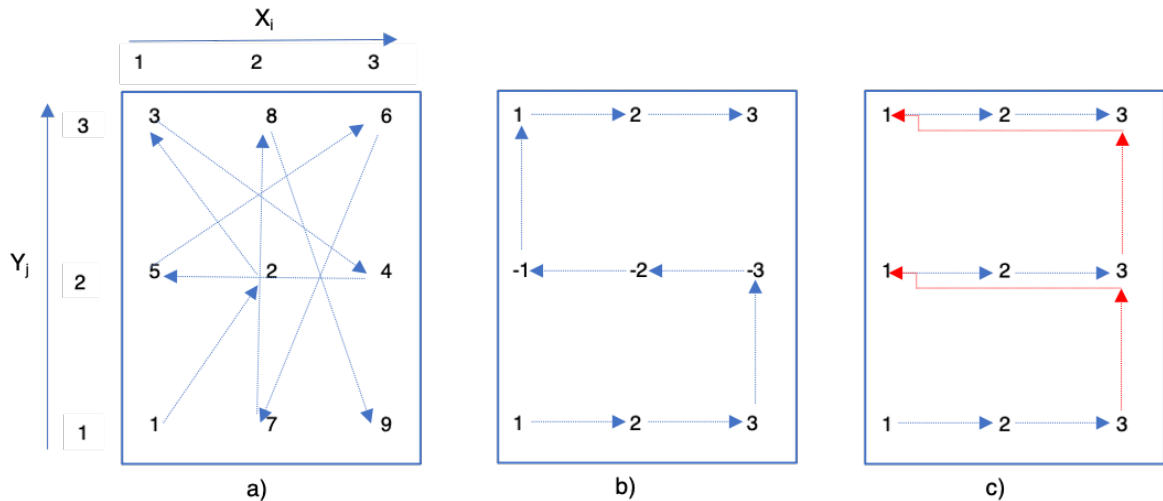


Figura 15: Método aleatório (a) e (b, c) sequencial de acesso e preenchimento da matriz.

Como pode ser verificado na Figura 15a a sequência de acesso à posição é aleatória e a mesma é gerida pelo sistema, dependendo da eficiência do algoritmo de varrimento, que pode variar e/ou aumentar a complexidade. O mais prático é controlar a construção dos vetores e das matrizes, acedendo às posições  $X$ ,  $Y$  de forma sequencial no modo incremental ou absoluto. Os modos que geralmente o modelo EBRD-A32 tem adotado para o acesso aos índices da matriz são o incremental (Figura 15b) e absoluto (Figura 15c). O modo absoluto mostrou ser tão eficiente quanto o modo incremental utilizado num trabalho anterior<sup>135</sup>. Mesmo percorrendo uma posição a mais, ou seja, quando se acede a linha  $Y_2$  é necessário primeiro aceder à posição 3 e logo em seguida o êmbolo é movido sem parar para iniciar a impressão na posição inicial e absoluta  $X_1$ , depois  $X_2$  e por fim  $X_3$ . Este procedimento de varrimento matricial simplifica a compreensão do algoritmo e dá a liberdade ao utilizador mesmo sem domínio profundo de linguagens de programação para poder alterar os parâmetros de modo a otimizar o código às condições necessárias.

Para que a deposição dos micropilares ocorra com sucesso nas posições predefinidas é necessário ter em consideração vários fatores, nomeadamente, tipo de agulha, taxa de extrusão e retração, tempo de formação da base do micropilar e a otimização do código para atender a diferentes reologias do material a ser impresso. A Figura 16 ilustra os resultados de impressão de estruturas em micropilares com pastas de zircónia e alumina extrudadas usando agulhas metálicas de 250 e 410  $\mu\text{m}$  de diâmetro.

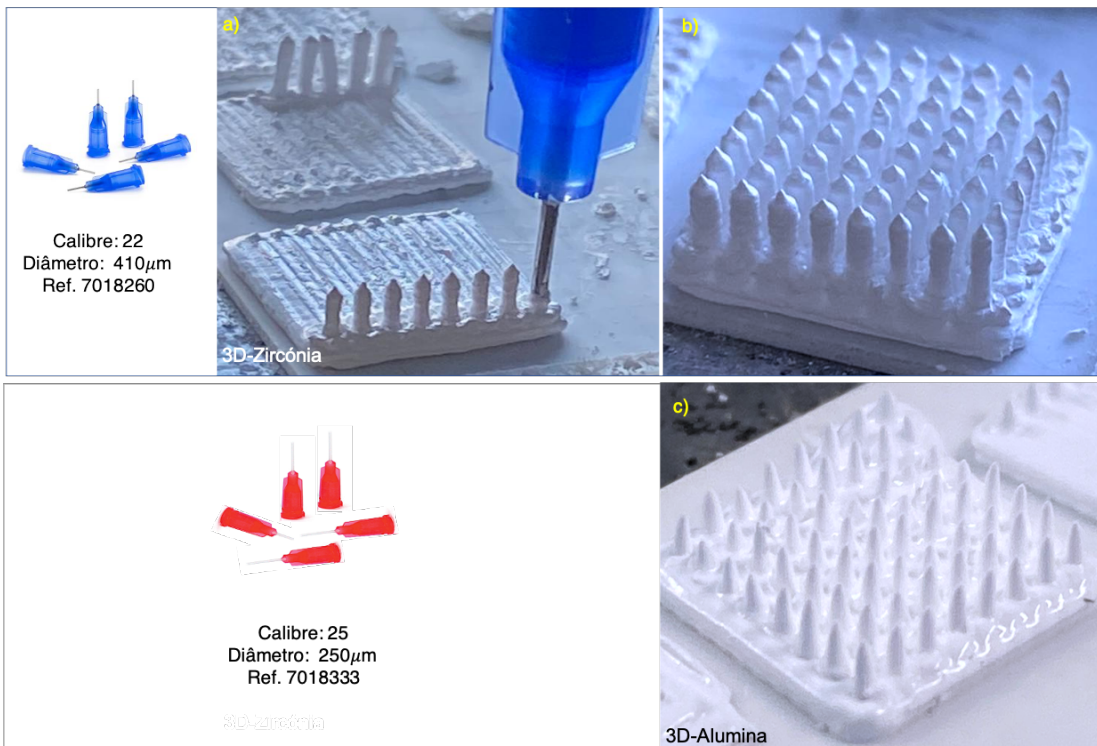


Figura 16: Impressão de uma matriz de micropilares de zircónia (a, b) e alumina (c). Apresenta-se também as agulhas utilizadas na impressão dos micropilares de zircónia (agulha azul com 410  $\mu\text{m}$  de diâmetro) e dos micropilares de alumina (agulha vermelha com 250  $\mu\text{m}$ ).

O processo de impressão começa com a formação do substrato por deposição de duas camadas de filamentos perpendiculares em forma de malha ou rede do mesmo material, que sustentam a deposição livre dos micropilares. Foram usadas agulhas metálicas feitas de aço inoxidável passivado polido e com diâmetro de 250 e 410  $\mu\text{m}$  para soluções de baixa viscosidade para pasta de Alumina e Zircónia

respetivamente. Após a impressão do substrato, o bico da agulha acede à superfície do mesmo, num movimento perpendicular para baixo, sendo extrudido um volume controlado de material pela agulha com uma certa taxa de alimentação (Figura 16a). A seringa sobe a uma velocidade predefinida de modo que a pasta extrudida seja depositada livremente até uma altura predeterminada. Em seguida, a velocidade de movimento muda de taxa de alimentação para taxa de retração na mesma direção perpendicular e no sentido de baixo para cima de forma controlada. Este processo vai separar a pasta da agulha e formar o bico do micropilar. Por fim a seringa vai a uma posição mais acima para a limpeza de excessos e preparação para o acesso à próxima posição de deposição. Ao repetir esta ação vetor a vetor, uma matriz controlada de micropilares é obtida conforme a Figura 16.

Para se obter micropilares homogêneos, o volume, a taxa de extrusão e retração da pasta, são condições primordiais para reprodutibilidade dos micropilares <sup>135</sup>. A Figura 16b ilustra uma impressão usando os parâmetros de extrusão e retração ajustados para imprimir micropilares com uma altura de 3000  $\mu\text{m}$ . Para se atingir estes resultados várias experiências foram efetuadas de modo a ajustar a velocidade e o volume do material. Logo, este ajuste e cálculo é feito na base da diferença de altura e da velocidade com que o pistão é movido para baixo ou para cima com diferentes taxas de extrusão e retração. Neste caso, o movimento do êmbolo para a extrusão foi de -0.150 mm com uma velocidade de 2 mm/s e uma velocidade de conformação do micropilar 1.8 mm/s. Este último, deve ser menor ou igual 1.8 mm/s para evitar cortes descontrolados antes de se atingir a altura pretendida. Em seguida, uma taxa de retração com um movimento do êmbolo para cima de 0.148 mm é definida com uma velocidade de 3 mm/s para realizar a separação e formar o bico do micropilar. Alguns constrangimentos foram verificados nos testes com a pasta de zircónia e alumina. Se a diferença absoluta entre as taxas de extrusão e retração for elevada, a pasta passa a ser excessiva para cada micropilar ou, pelo contrário, a quantidade da pasta será insuficiente para formar micropilares sucessivos e homogêneos. Na Figura 16c está representada a impressão da pasta de alumina usando uma agulha de

250  $\mu\text{m}$  de diâmetro com uma taxa de extrusão de -0.140 mm a uma velocidade de 1.2 mm/s, uma taxa de retração de 0.138 mm a uma velocidade de 2 mm/s e velocidade de conformação do micropilar igual a 1.8 mm/s de acordo com a características e formação da pasta e altura do micropilar (2000  $\mu\text{m}$ ).

Os resultados obtidos com zircônia e alumina, evidenciam a grande importância do estudo da reologia da pasta. Esta informação permite definir as taxas de extrusão e retração a usar no processo de *robocasting*. Para se realizar as experiências com pastas e agulhas diferentes é necessário otimizar o código-G de acordo com a reologia e configuração. A Figura 17 mostra o efeito das agulhas em relação a característica do material.

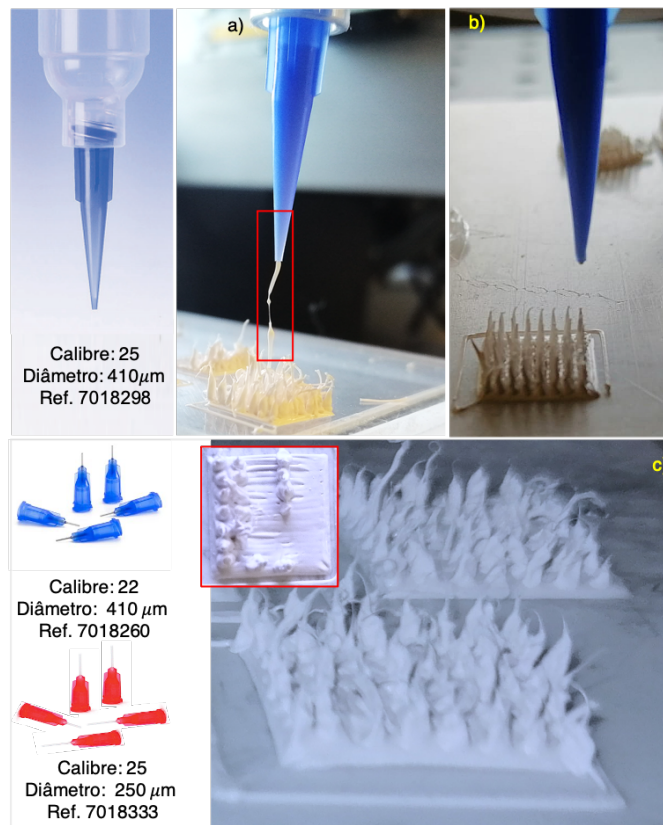


Figura 17: Impressão de uma matriz de micropilares de PLA-BaTiO<sub>3</sub> a) influência da reologia no processo de retração, dificuldade de corte da pasta b) atingida a reologia e as características necessárias da pasta c) o processo de formação do micropilar e retração da pasta na agulha metálica cria filamentos contínuos e resiste ao movimento de extrusão e retração.



O processo de impressão de micropilares de compósitos depende da configuração do equipamento, desde a seleção adequada das agulhas até o estudo da reologia do material. A Figura 17, ilustra o efeito que cada configuração pode causar ao processo de *robocasting* da pasta de PLA-BaTiO<sub>3</sub>. A Figura 17a, ilustra o que acontece quando a formulação da pasta não é adequada no processo de impressão e a capacidade de a mesma retrair após atingir a altura de separação. Devido à sua propriedade viscoelástica, a pasta não gera o corte ou separação desejada na altura pretendida, formando desse modo micropilares com alturas irregulares e com filamentos na ponta de separação. Na Figura 17b, foi usada uma pasta de PLA-BaTiO<sub>3</sub> com 48 h de repouso, este tempo de repouso ajudou a diminuir as bolhas de ar, a viscoelasticidade e a endurecer a pasta antes do processo de *robocasting*. A velocidade de retração neste caso, deve ser muito superior em relação a de extrusão, este resultado contraria o que está descrito na literatura e nas simulações prévias de zircônia e alumina, onde se refere que, para se obter micropilares homogêneos a velocidade de retração deve variar entre 1 a 3 mm/s <sup>135</sup>. Para a matriz representada na Figura 17b foi usada uma agulha de 410 μm de diâmetro, com uma taxa de extrusão de -0.135 mm e uma velocidade de 1.8 mm/s com velocidade de conformação de 1.8mm/s para micropilares de 3000 μm de altura, uma taxa de retração de 0.132 mm e uma velocidade de 50 mm/s. Esta velocidade de retração 17 vezes superior ao intervalo descrito, se deve a formação da pasta e as características viscoelástica-dura e que para separação e formar o bico do micropilar na altura desejada é necessária uma velocidade de retração excessiva. Por outro lado, a seleção da agulha tem influência no processo de *robocasting* de PLA-BaTiO<sub>3</sub>. A Figura 17c, representa o efeito da agulha metálica no processo de *robocasting* de PLA-BaTiO<sub>3</sub>. O efeito criado no topo dos micropilares e a insuficiência da pasta para formar a matriz de micropilar deve-se ao atrito cinético e ao torque exercido sob agulha, ou seja, a pasta resiste ao movimento em superfícies sólidas metálicas e de diâmetro muito inferior, a força realizada pelo êmbolo não é suficiente para vencer o atrito das agulhas metálicas de 250 e 410 μm de diâmetro. Por essa razão, foi selecionada a

agulha plástica polimérica com configuração cônica que se mostrou ser ideal para pastas ligeiramente duras e densas.

A Figura 18 mostra a impressão de micropilares do compósito CS - BaTiO<sub>3</sub> usando a técnica de *robocasting* e um banho de gelo-seco (gás carbônico) e nitrogênio líquido com -78 °C e -196 °C, respectivamente, para congelar a estrutura assim que a pasta em forma de gel é extrudada.

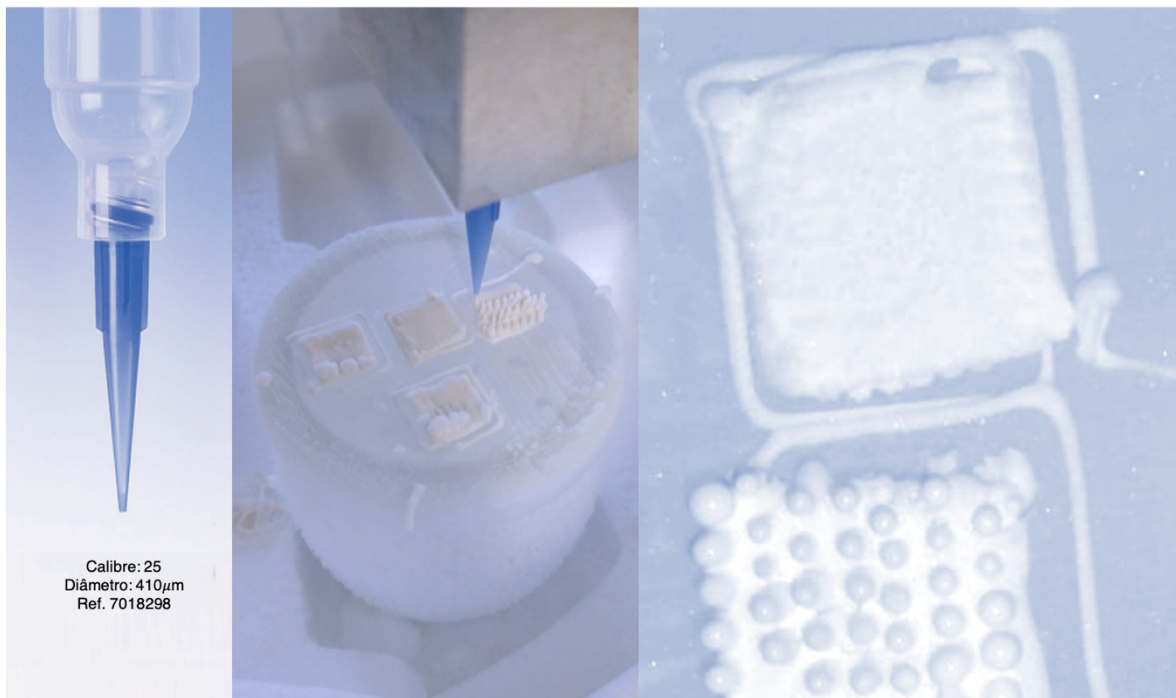


Figura 18: Impressão da matriz de micropilares de CS-BaTiO<sub>3</sub> sob banho frio.

Neste procedimento, a agulha, a reologia da suspensão, o tempo e a velocidade de conformação são fatores a considerar. Como a pasta de CS se apresenta na forma líquida, e se a mistura com as nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub> no compósito não for homogênea, a pasta não atravessa agulha metálica de 250 e 410  $\mu\text{m}$  de diâmetro, escapando pela parte superior da seringa devido à sua baixa viscosidade. Para impressão da matriz de micropilares de CS - BaTiO<sub>3</sub>, uma agulha plástica de 410  $\mu\text{m}$  de diâmetro foi usada, com taxas de extrusão de

- 0.145mm a uma velocidade de 1.8mm/s e uma velocidade de conformação de 1mm/s para micropilares de 3000  $\mu\text{m}$  de altura, uma taxa de retração de 0.139mm a uma velocidade de 3mm/s. A velocidade de conformação ou velocidade de impressão é crucial para o congelamento imediato dos micropilares. Quanto menor for a velocidade, melhor o congelamento. Dorj *et al.*<sup>141</sup> referem a utilização de gelo-seco (-50 °C) para a produção de uma estrutura de quitosana e vidro nanobioativo (CS - nBG) com dimensões de 10×10×3 mm. O sucesso na produção desta estrutura é devido à pequena espessura da estrutura, além disso a primeira camada transfere com facilidade a temperatura para as camadas subsequentes. No caso de impressão de micropilares de CS-BaTiO<sub>3</sub> de 3 mm de altura sob uma base do mesmo compósito de aproximadamente 1.5 mm de espessura, o gelo-seco (-78 °C) é insuficiente, pois forma um líquido na superfície superior da camada dificultando a deposição dos micropilares. Para tal, o nitrogénio e acetona líquida foram usados no banho juntamente com o gelo-seco como ilustra a Figura 9c e 18. Para não congelar a seringa na base, o tempo de formação da base do micropilar passou a ser 0.75 s e o tempo de conformação do micropilar (congelamento) passou a 10 s sob uma velocidade de deposição de 1 mm/s por micropilar.

Estes resultados demonstram que o código-G foi validado com sucesso, imprimindo diferentes estruturas em 3D sob a técnica de *robocasting*. As principais dificuldades residem ainda em encontrar uma reologia estável, otimizar o código para cada configuração e o uso da agulha com ponta metálica para as soluções de CS-BaTiO<sub>3</sub> e PLA-BaTiO<sub>3</sub>. Por outro lado, entende-se que o problema das agulhas pode ser resolvido caso se usem agulhas para diferentes viscosidades e pontas. No entanto, as agulhas de ponta cónicas que foram utilizadas com frequência mostram ser eficazes para iniciar processo de *robocasting* de compósitos.

### 4.3. Caracterização da estrutura de PLA-BaTiO<sub>3</sub>

#### 4.3.1. Microscopia eletrônica de varrimento (SEM)

Vários parâmetros têm de ser considerados para que o processo de *robocasting* ocorra com sucesso como: a homogeneidade da pasta, velocidade de impressão, padrão de varrimento, espaçamento, tipo e tamanho do bico. Neste trabalho foi escolhido um bico cônico e dependendo da velocidade de extrusão e quantidade de pasta era possível controlar e minimizar o espaço entre os filamentos durante a impressão. A Figura 19 ilustra a impressão de barras que formam a base que suporta os micropilares. Na Figura 19e é visível que as estruturas que são produzidas pelo processo de *robocasting* apresentavam vazios entre os filamentos impressos nas regiões de *interface*, isto é, nas regiões de formação das linhas. Neste caso temos duas camadas cruzadas uma por cima da outra, conseqüentemente formam-se espaços vazios na estrutura. Uma razão para a formação desses espaços vazios pode ser atribuída não só à rotação dos filamentos impressos ao longo da direção de extrusão, mas também da reologia da pasta que após impressa endurece imediatamente, deformando quando recebe outra camada. Na Figura 19a é visível a deformação das camadas impressas, em que a primeira camada (linhas) da pasta de PLA-BaTiO<sub>3</sub> alarga ou relaxa após receber outra camada por cima, fechando quase na totalidade o vazio que existia na primeira camada. Assim observam-se linhas vazias na última camada com uma separação padrão de 1.32 mm entre linhas extrudidas por *robocasting* (Figura 19a). A Figura 19b ilustra alguns excessos e arrastamento que podem ocorrer caso a pasta não esteja homogênea. Devido à distribuição irregular ou aleatória das partículas e algumas aglomerações ao longo da matriz de PLA (Figura 19c, 19d), as partículas podem entupir a ponta da agulha por algum instante e acumular pasta, levando a que nas próximas fases ocorra algum excesso na impressão. A Figura 19d ilustra algumas partículas aglomeradas, com diferentes espaçamentos e desorganizadas e com defeitos pontuais.

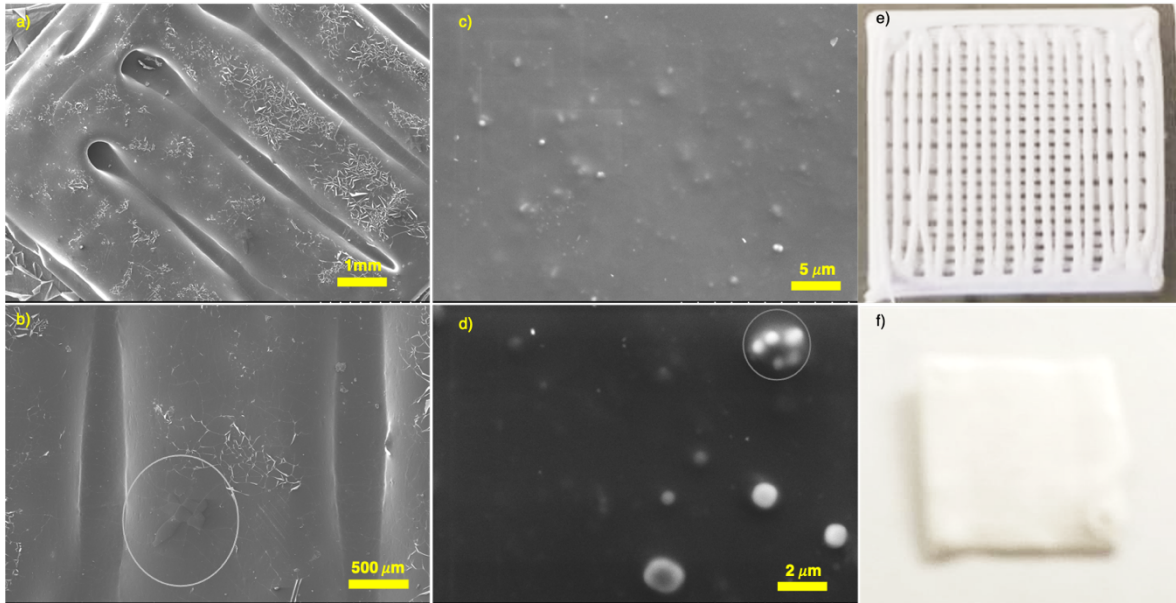


Figura 19: Micrografias (a-d) de microscopia eletrônica de varrimento (SEM) da base impressa por *robocasting* utilizando a pasta de PLA-BaTiO<sub>3</sub>. As imagens à direita (e, f) são fotografias digitais das bases impressas pelo método de *robocasting*.

A morfologia da estrutura e as distribuições de tamanho de grão foram analisadas usando SEM e os resultados são apresentados nas Figuras 20a e 20b. Verifica-se que as partículas são tendencialmente isotrópicas, tem uma forma cúbica e estão distribuídas de uma maneira homogênea na matriz polimérica. Os tamanhos de grão foram calculados usando em média 46 grãos, revelando um tamanho médio das partículas de  $380\text{nm} \pm 74$  (Figura 20a).

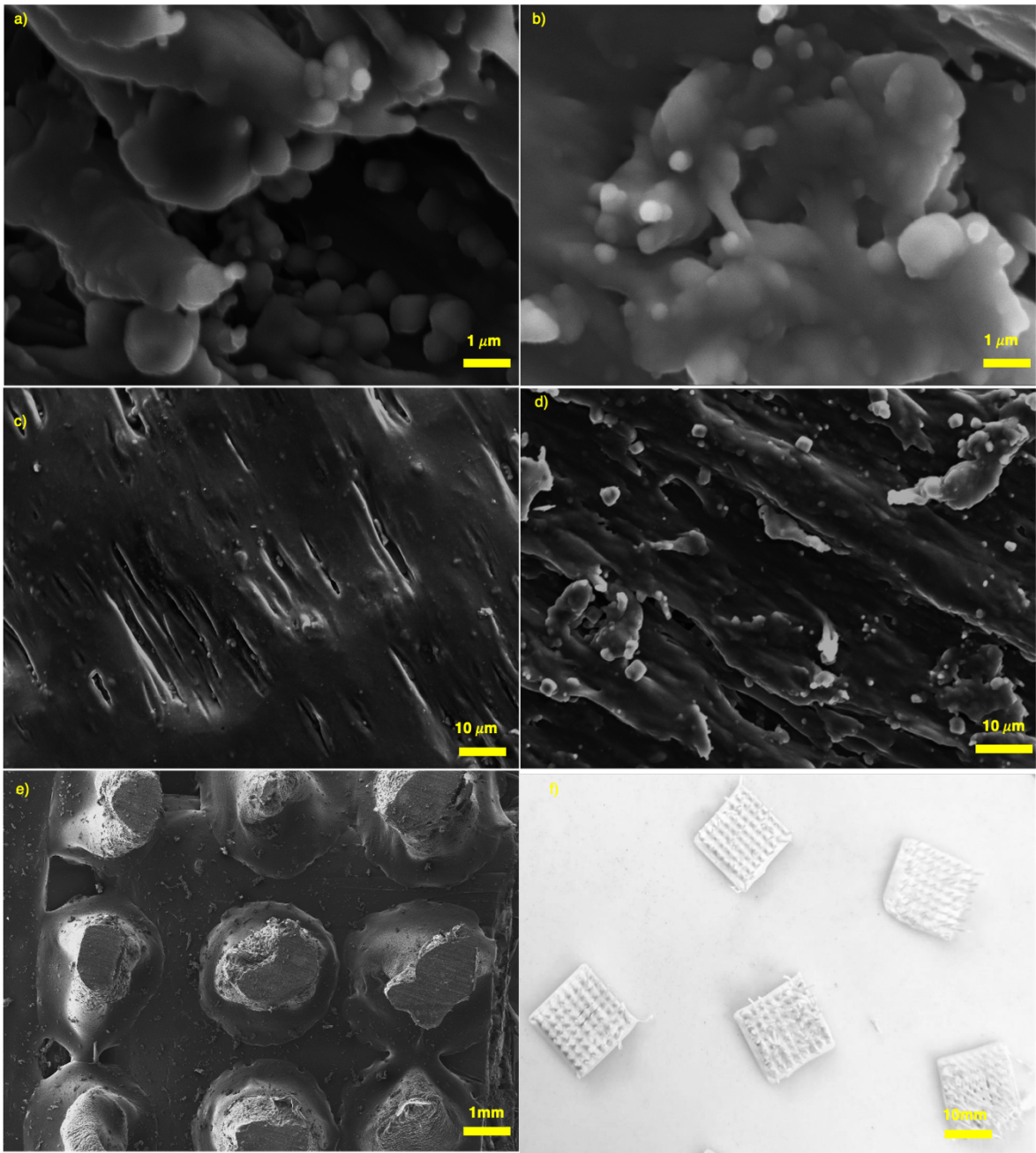


Figura 20: Imagens de SEM (a, b, c, d, e) da distribuição das partículas de  $\text{BaTiO}_3$  na matriz de PLA (a, b) a vista da porosidade da amostra (c, d), distribuição e forma dos micropilares e do detalhe da superfície dos micropilares (e). A imagem mostra uma fotografia de vários conjuntos de micropilares impressos pelo método de *robocasting* (f).

As Figura 20c e 20d indicam que as forças de cisalhamento e a evaporação rápida do solvente (diclorometano) durante a impressão resultam no alongamento

da estrutura, criando espaçamentos e porosidade na matriz, conferindo-lhe um aspeto irregular, como é visível nas imagens de SEM realizadas as secções transversais das amostras de PLA-BaTiO<sub>3</sub> (Figura 21a e 21b). Estas imagens confirmaram a existência de vários poros distribuídos ao longo da amostra com uma área média de 1.032  $\mu\text{m}^2$  (Figura 21b). No entanto, a técnica de *robocasting* por natureza é um procedimento que consiste na impressão de um conjunto de filamentos milimetricamente separados um do outro para formar uma determinada camada (Figura 19e-fotografias digitais). Esta técnica introduz por natureza uma porosidade uniforme na amostra. Para além do efeito uniforme que é criado pela técnica de *robocasting*, o método de preparação do compósito de PLA - BaTiO<sub>3</sub> influencia na porosidade irregular da amostra (Figura 21b). O processo manual de mistura do PLA e BaTiO<sub>3</sub> incorpora ar na mistura e conseqüentemente forma espaços ocultos no compósito. Para minimizar este problema a pasta foi deixada em repouso (48h) a secar até obter uma reologia considerada apropriada para o processo de *robocasting* e reduzir a presença de bolhas de ar.

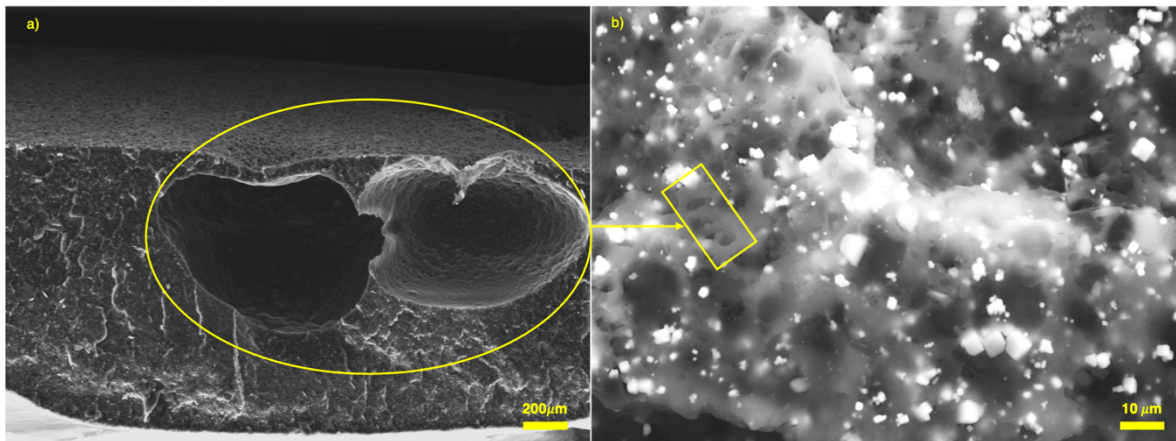


Figura 21: Imagens de SEM (a, b) da secção transversal com diferentes ampliações, para visualizar a estrutura interna e a porosidade da amostra de PLA-BaTiO<sub>3</sub> impressa pelo método de *robocasting*.

#### 4.3.2. Difração de Raio-X (XRD)

A identificação e quantificação das fases cristalinas da amostra de PLA - BaTiO<sub>3</sub> foram realizadas utilizando a técnica de difração de raios-X. A Figura 22 mostra o difratograma de raio-X das partículas de BT, do PLA e da base impressa do compósito PLA - BaTiO<sub>3</sub>. O BaTiO<sub>3</sub> apresenta a fase cristalográfica tetragonal, que é provada pelo aparecimento de reflexões de raio-X no  $2\theta$  de 22.18°, 31.49°, 38.85°, 45.15°, 50.73°, 56.08° e 65.71° e uma divisão de pico dos planos [200] e [002] para  $2\theta = 44^\circ$  a  $46^\circ$ <sup>142</sup>. Os padrões de XRD do PLA mostraram que a matriz polimérica tem uma estrutura tendencialmente amorfa com reflexões visíveis a  $2\theta = 16.6^\circ$  e  $18.7^\circ$ ,  $20.7^\circ$  e  $22.3^\circ$  que indicam a presença de algumas zonas mais cristalinas. A estrutura cristalina de BaTiO<sub>3</sub> mantém-se depois da mistura com o polímero (PLA) usando diclorometano apesar de ser menos visível a distorção dos picos [101] e [110] e [002] e [200] após a mistura.



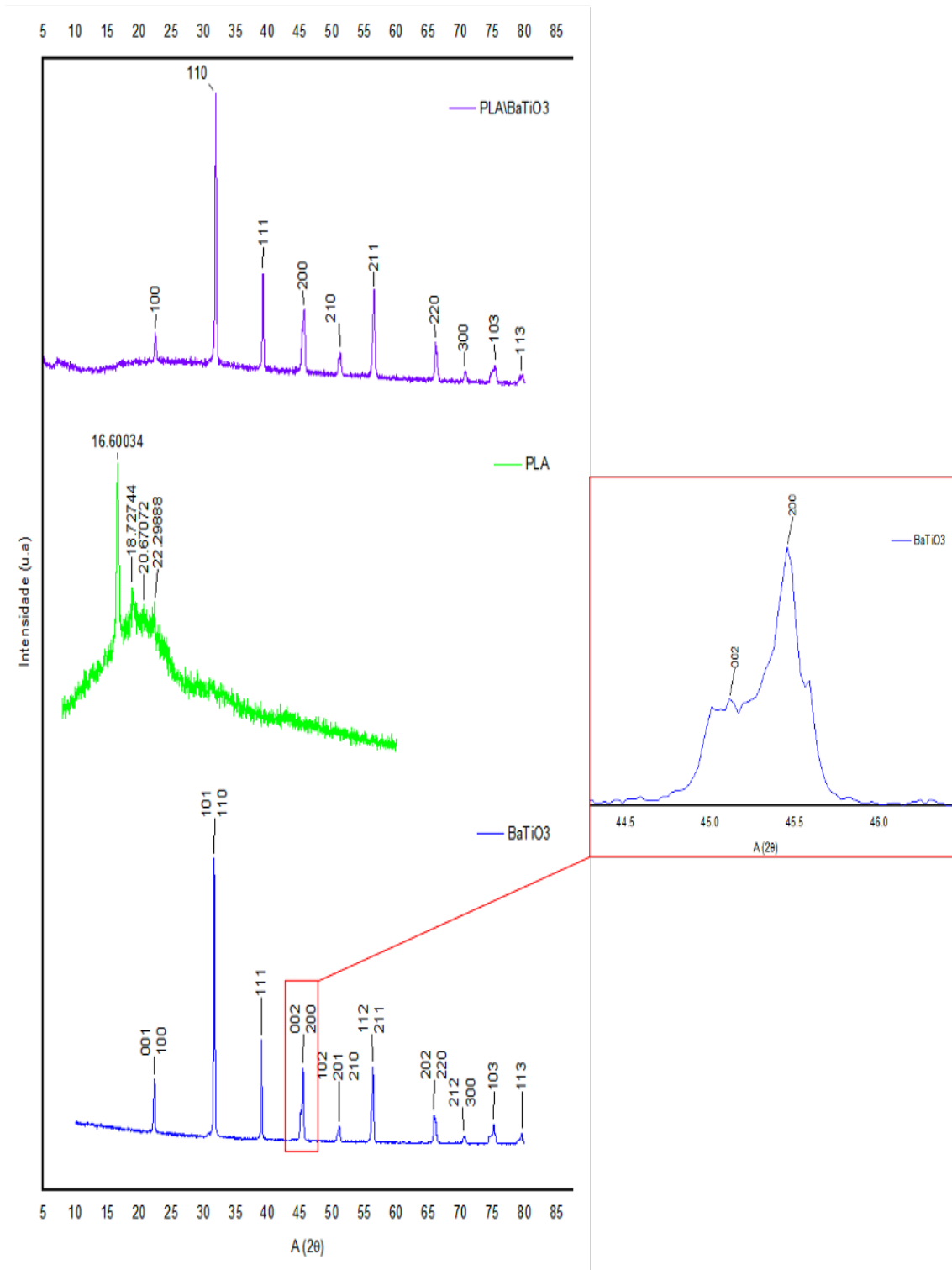


Figura 22: Difração de raio-X de BaTiO<sub>3</sub>, PLA e do composto PLA-BaTiO<sub>3</sub>.

### 4.3.3. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi usada para investigar as fases cristalinas presentes no compósito. A Figura 23 mostra o espectro de Raman do compósito onde são visíveis os modos vibracionais característicos do BaTiO<sub>3</sub> tetragonal: 1893 cm<sup>-1</sup> A1[E(TO1)], 3054 cm<sup>-1</sup> B1[E (TO + LO)], 513.41 cm<sup>-1</sup> A1[E(TO3)] e 713.97 cm<sup>-1</sup> A1[LO/E (LO)]. Os resultados Raman presentes na Figura 23 estão de acordo com os dados encontrados na literatura <sup>143,144</sup>. O BaTiO<sub>3</sub> tetragonal é caracterizado por uma banda nítida e um pico agudo a 305 cm<sup>-1</sup> e bandas mais largas assimétricas a 513 e 713 cm<sup>-1</sup>. O espectro observado é uma clara evidência que o BaTiO<sub>3</sub> está presente no compósito na sua fase cristalográfica tetragonal.

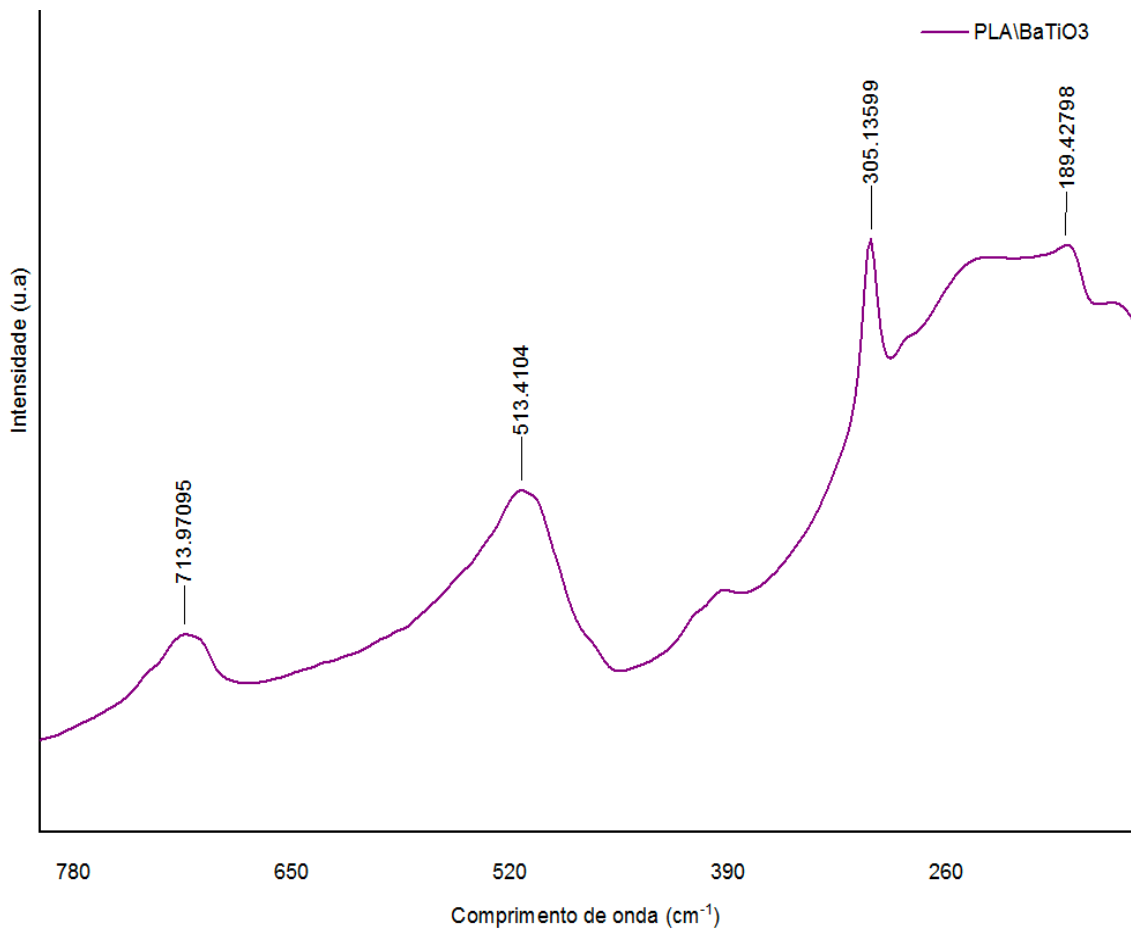


Figura 23: Espectro de Raman do compósito de PLA-BaTiO<sub>3</sub>.

#### 4.3.4. Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 24 mostra os espectros FTIR de BaTiO<sub>3</sub>, PLA e PLA-BaTiO<sub>3</sub> na faixa de comprimento de onda entre 400 - 4000 cm<sup>-1</sup>. No espectro das partículas de BaTiO<sub>3</sub> são visíveis as absorções características a 2968 e 3413 cm<sup>-1</sup> das vibrações de alongamento O-H, devidas à presença de água na superfície das partículas. A absorção a 2359 cm<sup>-1</sup> é atribuída à vibração O=C=O <sup>145</sup>. Os picos em 422 cm<sup>-1</sup> e 496 cm<sup>-1</sup> são atribuídos à presença de BaTiO<sub>3</sub> e que correspondem ao alongamento da banda de absorção da ligação Ti-O do octaedro TiO<sub>6</sub> ligado aos íons Ba<sup>2+</sup>. No caso da fase cúbica de BaTiO<sub>3</sub>, o pico é normalmente deslocado para uma frequência mais alta (aqui visível como um ombro a 570 cm<sup>-1</sup>). Quando o octaedro é distorcido devido à transformação em fase tetragonal, a banda é deslocada para valores próximos dos 500 cm<sup>-1</sup> aqui visível a cerca de 496 cm<sup>-1</sup>. O espectro do PLA em que a intensidade dos picos foi normalizada pela altura do maior pico apresentado (1749 cm<sup>-1</sup>) indica a presença dos grupos funcionais característicos nas frequências de alongamento características para C = O, -CH<sub>3</sub> simétrico e C – O, em 1749, 2998, 2945 e 1082 cm<sup>-1</sup>, respetivamente. As frequências de vibração do -CH<sub>3</sub> assimétrica e -CH<sub>3</sub> simétrica foram identificadas a 1454 e 1359 cm<sup>-1</sup>, respetivamente <sup>146</sup>. O compósito de PLA-BaTiO<sub>3</sub> mostrou quase os mesmos picos de absorção que o PLA, mais os picos relacionados com à presença de nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub> na amostra (banda a 576 cm<sup>-1</sup> e o pico a 439 cm<sup>-1</sup>). Pode-se concluir que, a manutenção dos picos de PLA no compósito de PLA-BaTiO<sub>3</sub> prova a pouca interação química entre os componentes da mistura.

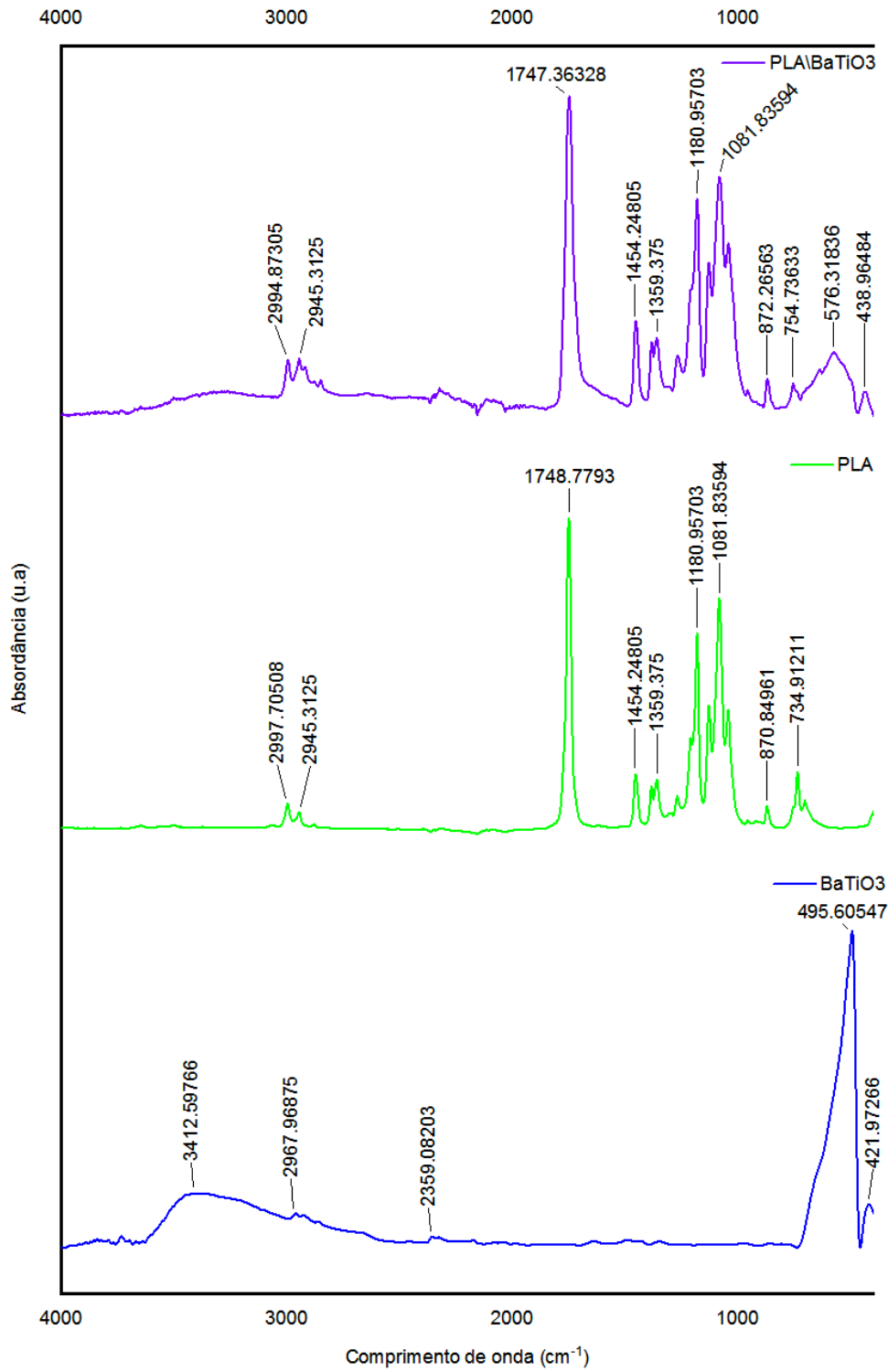


Figura 24: Espectros de infravermelho com transformada de Fourier de BaTiO<sub>3</sub>, PLA e PLA-BaTiO<sub>3</sub>.

#### 4.3.5. Análise térmica (TG/DTG e DTA)

As curvas TG/DTG e DTA do compósito PLA-BaTiO<sub>3</sub> são apresentadas na Figura 25. Na curva TG são visualizadas três etapas principais e uma última estacionária de perdas de massa: uma primeira etapa entre 55 e 209 °C com perda de massa de cerca de 5% devida à desidratação da amostra; a segunda etapa entre 210 e 315 °C, com uma perda de 25% correspondente à decomposição do polímero; a terceira entre 315 e 349 °C com cerca 23% de perda de massa que pode ser atribuída à deposição de grupos carbonatos e alcóxidos na superfície das partículas de BT e por fim a quarta etapa que ocorre a perda de 5% na faixa de temperatura de 350 e 400 °C. A curva DTA apresenta 3 eventos: 1 endotérmico e 2 exotérmicos representados por picos descendentes e ascendentes, respectivamente.

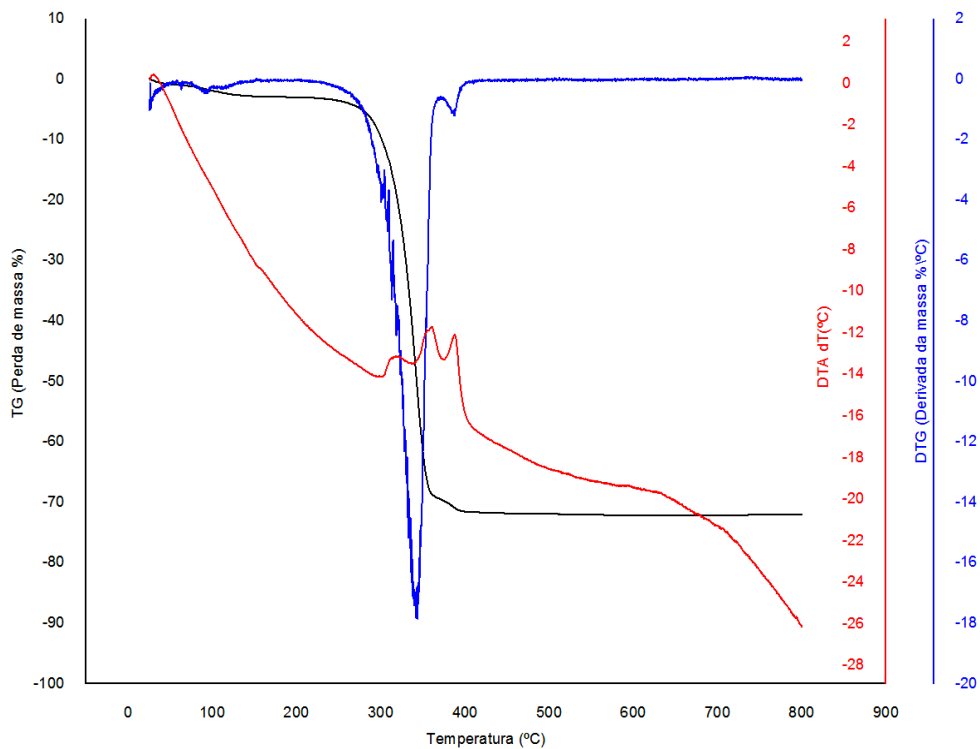


Figura 25: Curvas de TG/DTG e DTA do PLA-BaTiO<sub>3</sub> na razão de aquecimento de 5°C/min com fluxo a 42 mL/min e massa da amostra de 3.06 mg.

A amostra apresentou uma estabilidade térmica até 55 °C. O PLA puro tem um padrão de decomposição entre 281 e 400 °C, o que demonstra que a adição de BaTiO<sub>3</sub> na fração mássica da matriz de PLA não influenciam a temperatura padrão de degradação do PLA <sup>147</sup>. Considerando a perda global de massa até aos 800 °C podemos dizer que reflete essencialmente a decomposição térmica do PLA, mantendo-se a massa correspondente às partículas de BT colocadas na formulação.

#### 4.3.6. Caraterização dielétrica

A determinação da constante dielétrica permite averiguar a capacidade de um isolador de armazenar energia elétrica e varia em função da frequência. O material a ser testado foi montado numa geometria de condensador plano entre eléctrodos de prata (Ag) ou de cobre (Cu), tendo-se optado pelo uso da prata por permitir medir valores ligeiramente superiores. A constante dielétrica complexa ( $\hat{\epsilon} = \epsilon' - i\epsilon''$ ) da amostra da PLA-BaTiO<sub>3</sub> foi medida em função da frequência na faixa entre 1 kHz e 1 MHz (Figura 26). Foi verificado que a constante dielétrica varia muito pouco no intervalo de frequências medidas à semelhança com o descrito na literatura em compósitos de PLA e titanato de bário preparados por extrusão <sup>147,148</sup>. Os autores do estudo mencionado atribuem a baixa variabilidade dos valores da constante à temperatura de realização das medidas, que sendo inferior à temperatura de transição vítrea do PLA (63 °C), não permite a relaxação da polarização. Assim os baixos valores medidos podem estar relacionados com as características do PLA. Outra questão, poderá ser o facto dos compósitos preparados terem natureza heterogénea e possuírem para além dos dois componentes (PLA e BaTiO<sub>3</sub>) porosidade preenchida com ar, que segundo a literatura tem influência nas propriedades dielétricas especialmente as frequências mais baixas <sup>149-151</sup>. Por outro lado, o aumento da porosidade da amostra é inversamente proporcional à constante dielétrica ou permitividade <sup>151</sup>. Assim, seria necessário fazer mais estudos da variação da constante dielétrica em função da

frequência das partículas de BaTiO<sub>3</sub> e do PLA isoladamente e depois tentar modular o efeito da porosidade nas medidas.

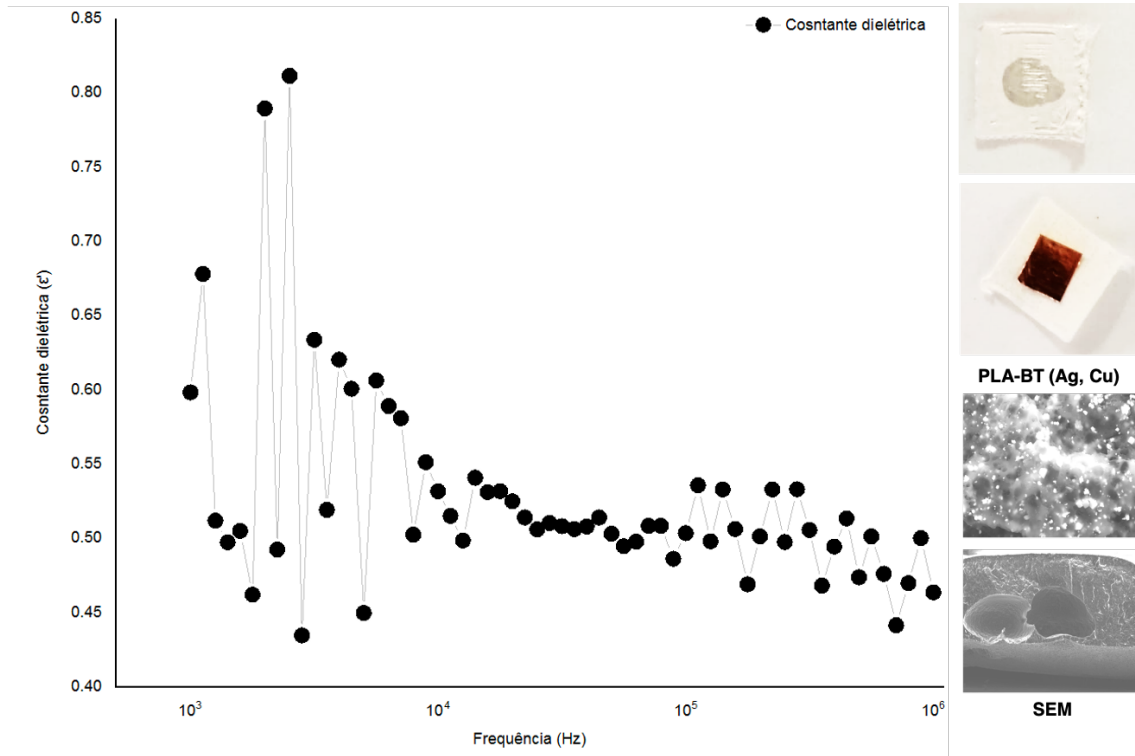


Figura 26: Constante dielétrica de PLA-BaTiO<sub>3</sub> 3D em função da frequência logarítmica no intervalo de 1 kHz a 1 MHz. Na parte direita da figura é observável, no topo, o compósito com eletrodo de prata e cobre e na base as micrografias de SEM do compósito impresso (secção transversal).

A perda dielétrica ou fator de dissipação ( $\tan \delta$ ) mostrado na Figura 27, é expressa como a razão da parte imaginária da constante dielétrica pela parte real ( $\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$ ) é a diferença de fase entre o campo elétrico aplicado e a corrente induzida. Parece haver uma tendência muito ligeira de redução das perdas nas frequências mais baixas, no geral, mais uma vez as variações são mínimas e pouco conclusivas.

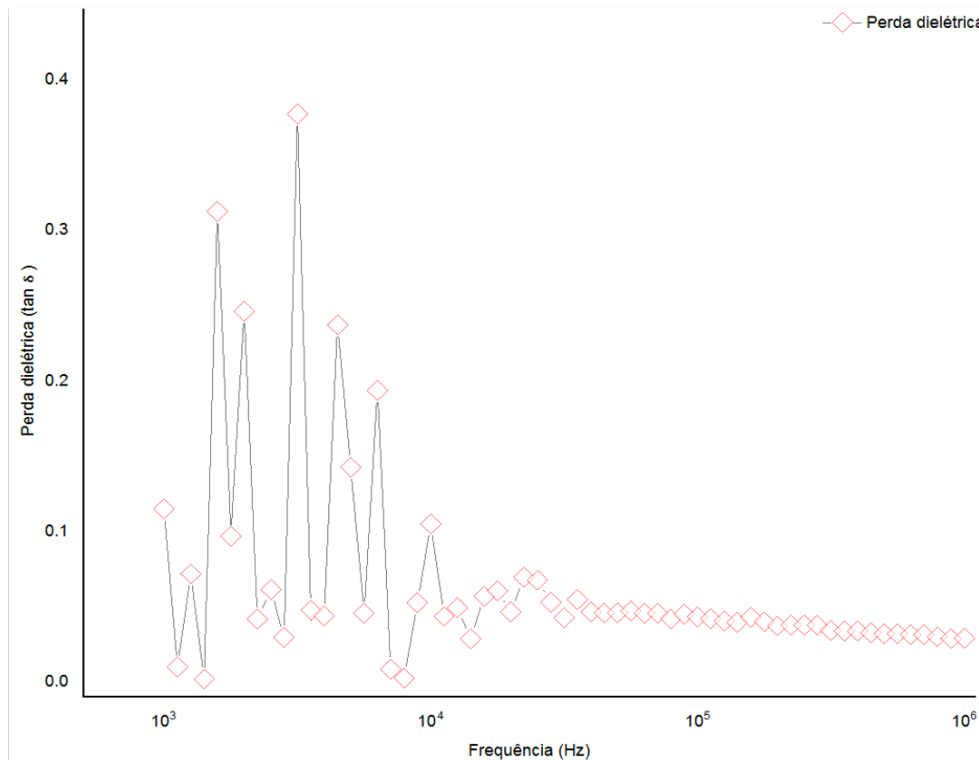


Figura 27: Perda dielétrica de PLA-BaTiO<sub>3</sub> 3D em função da frequência logarítmica no intervalo de 1 kHz a 1 MHz.

#### 4.3.6.1. Microscopia de força de resposta piezoelétrica (PFM) para amostra de PLA-BaTiO<sub>3</sub>

Os compósitos impressos por *robocasting* foram caracterizados por microscopia de força atômica e microscopia de força de resposta piezoelétrica (PFM). Os resultados da análise da topografia da base impressa da amostra de PLA-BaTiO<sub>3</sub> demonstram que a distribuição de partículas de BaTiO<sub>3</sub> na matriz de PLA está de acordo com os resultados de SEM (Figura 28a, 28b e 28c). As medições de PFM revelaram respostas distintas das partículas de BaTiO<sub>3</sub> e do polímero. Na Figura 28 (b, c, d e e) as setas amarelas mostram a partícula de BT presente na imagem de SEM (Figura 28a e 28b) em termos de topografia na imagem de AFM (Figura 28c) e as imagens PFM fora (Figura 28d) e dentro do plano (Figura 28e). Além da resposta de PFM relacionada com as partículas de BaTiO<sub>3</sub>,



o compósito demonstrou fortes propriedades piezoelétricas sem comutação observada até  $\pm 50$  DC BV (corrente contínua de polarização).

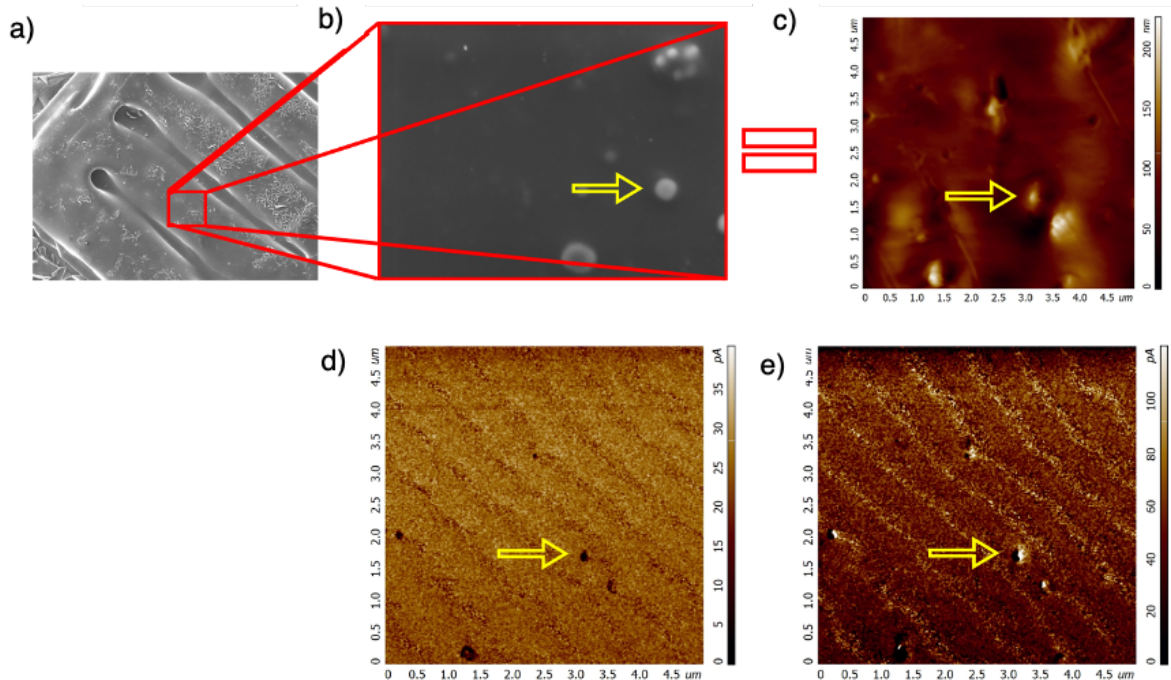


Figura 28: Micrografias da base impressa do PLA-BaTiO<sub>3</sub>: (a, b) em SEM, c) topografia AFM, d) PFM fora do plano, e) PFM no plano.

Os resultados da morfologia e da orientação vertical na amostra de micropilares de PLA-BaTiO<sub>3</sub> demonstraram correlação entre as imagens de SEM e AFM, onde a aglomeração de partículas de BaTiO<sub>3</sub> foi verificada (Figura 29a, 29b e 29c). A resposta de PFM confirma essas observações, identificando sinais coincidentes fora do plano e no plano dessas áreas numa forma de estrutura de domínio relacionada com a aglomeração (regiões delimitadas a amarelo na Figura 29b e 29d). Uma aplicação de  $\pm 30$  DC BV padrão resulta na redistribuição das estruturas de domínio, revelando, assim, o comportamento de comutação da amostra (Figura 29f e 29g).

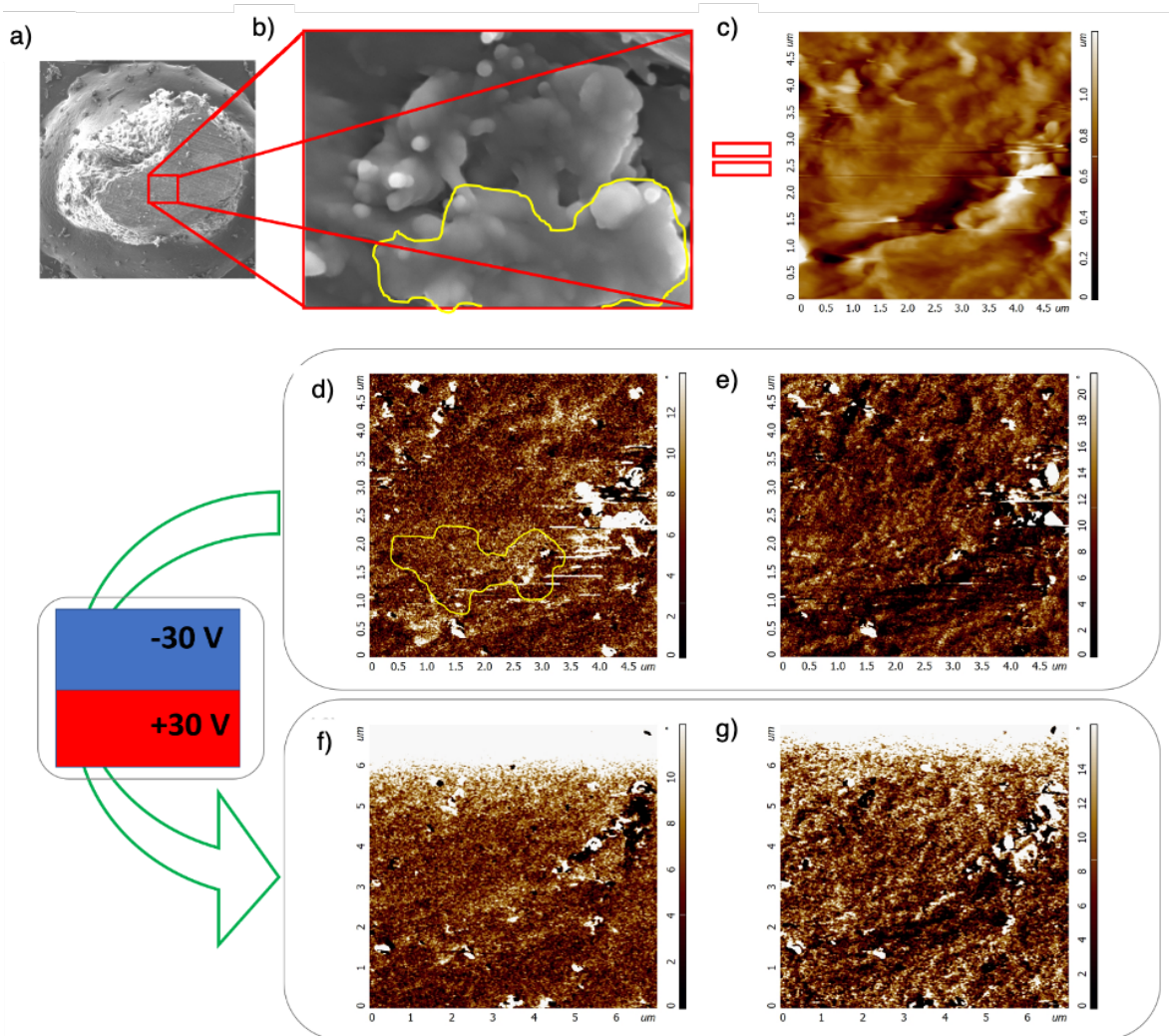


Figura 29: Micrografias da base impressa do PLA-BaTiO<sub>3</sub>: (a, b) em SEM, c) topografia AFM, d) PFM fora do plano, e) PFM no plano.

#### 4.3.7. Desempenho elétrico da estrutura plana e micropilares (PLA-BaTiO<sub>3</sub>)

A Figura 30 representa a configuração usada para testar o sinal gerado pelas amostras planas e de micropilares. A tensão de circuito aberto (V) é medida sob uma força mecânica periódica com uma velocidade de disparo de 1 m/s na aceleração de 0.6 g numa frequência ~2 Hz. Para aumentar a potência do sinal um amplificador OA1LM741 foi usado e o mesmo produziu uma tensão com menores

quedas na saída. Um condensador de  $10\ \mu\text{F}$  e uma resistência de  $47\ \text{M}\Omega$  foi usada para controlar as taxas de carga e descarga do circuito (Figura 30d e c).

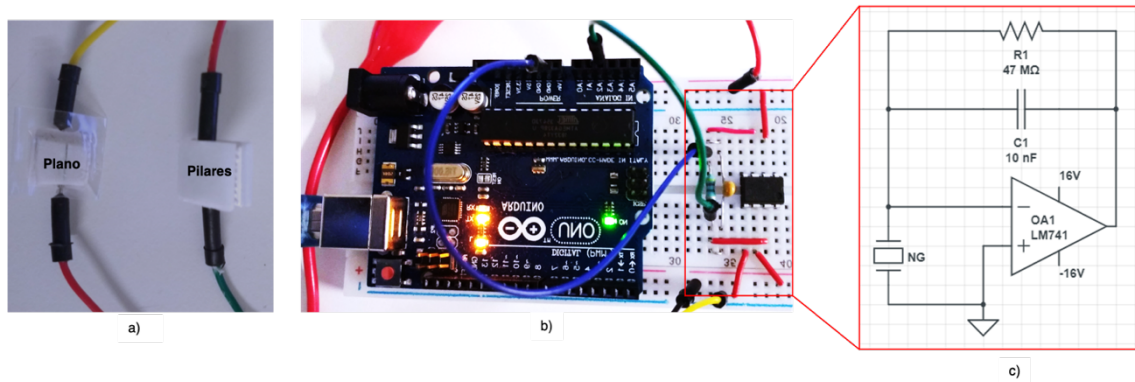


Figura 30: Desenho esquemático do circuito a) encapsulamento das amostras de PLA-BaTiO<sub>3</sub>, elétrodos e cabos condutores com fita condutora de cobre, b) representação fotográfica da configuração do Arduino, c) representação esquemática e detalhada do circuito.

A Figura 31 ilustra o desempenho da saída elétrica do gerador piezoelétrico. Duas camadas planas foram fabricadas pelo método de *robocasting*, com uma espessura de  $446\ \mu\text{m}$  e uma área de  $1\ \text{cm}^2$ . Na estrutura plana foram colocadas fitas de cobre condutor, uma de cada lado, para funcionarem como elétrodos. O circuito produz uma tensão de saída máxima ( $0.5\ \text{V}$  pico), densidade de corrente teórica de  $10.64\ \text{nA/cm}^2$ , densidade de potência teórica máxima de  $532\ \text{nW/cm}^2$  correspondente a  $26.6\ \text{nJ}$ , energia produzida no intervalo de  $5\ \text{s}$ .

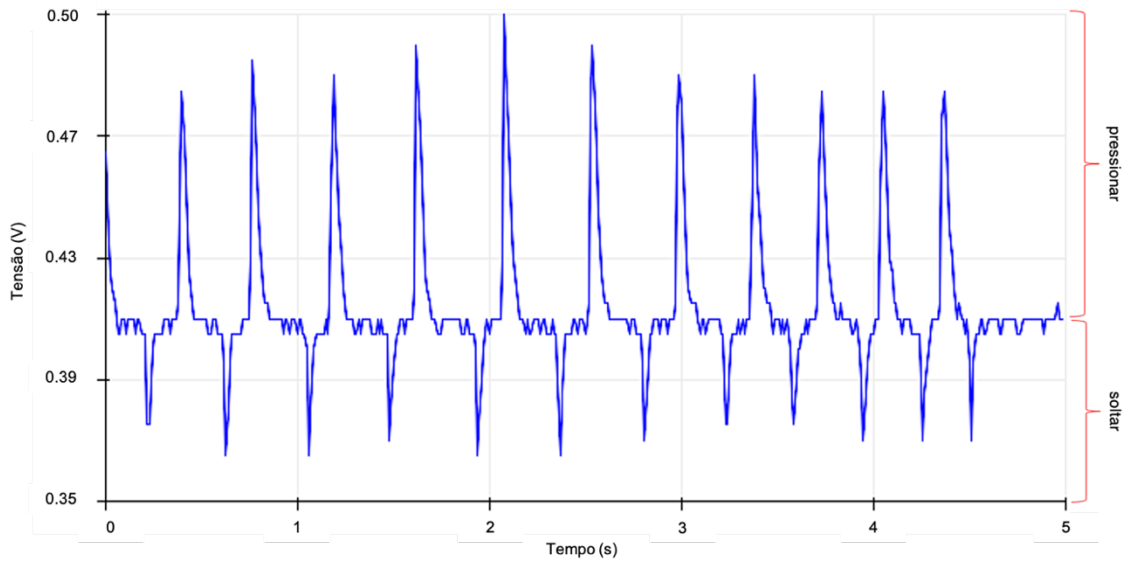


Figura 31: Geração da tensão em um circuito aberto em função do tempo, para um gerador piezoelétrico de configuração plana.

De forma idêntica, a estrutura de micropilares de orientação vertical com uma base de  $446 \mu\text{m}$  de espessura,  $3 \text{ mm}$  de altura individual,  $410 \mu\text{m}$  de diâmetro da base, área de  $1 \text{ cm}^2$  preenchido por uma matriz  $9 \times 9$  unidades de micropilares com espaçamento de  $1 \text{ mm}$  foi ensanduichada entre fitas de cobre condutora como mostra a Figura 20b (fotografia das estruturas de micropilares) e Figura 30a. O circuito produz uma tensão de saída máxima de  $0.6 \text{ V}$  pico, densidade de corrente teórica de  $12.77 \text{ nA/cm}^2$ , densidade de potência teórica máxima de  $765 \text{ nW/cm}^2$  correspondente a  $38.4 \text{ nJ}$  de energia produzida no intervalo de  $5 \text{ s}$ . Com estes resultados pode-se afirmar que o desempenho elétrico do compósito foi aprimorado com a nova configuração (Figura 32).

No geral, a geometria (micropilares) e orientação vertical das estruturas impressas pelo método de *robocasting* tem um desempenho ligeiramente maior em relação à configuração plana, como pode se verificar pela tensão de saída e aumento da corrente em  $20\%$ , e a densidade de potência e a energia produzida aumenta significativamente em  $43\%$ . Assim pode se afirmar que o processo de

*robocasting* de micropilares e orientação vertical podem influenciar no desempenho dos geradores piezoelétricos a base de PLA - BaTiO<sub>3</sub>.

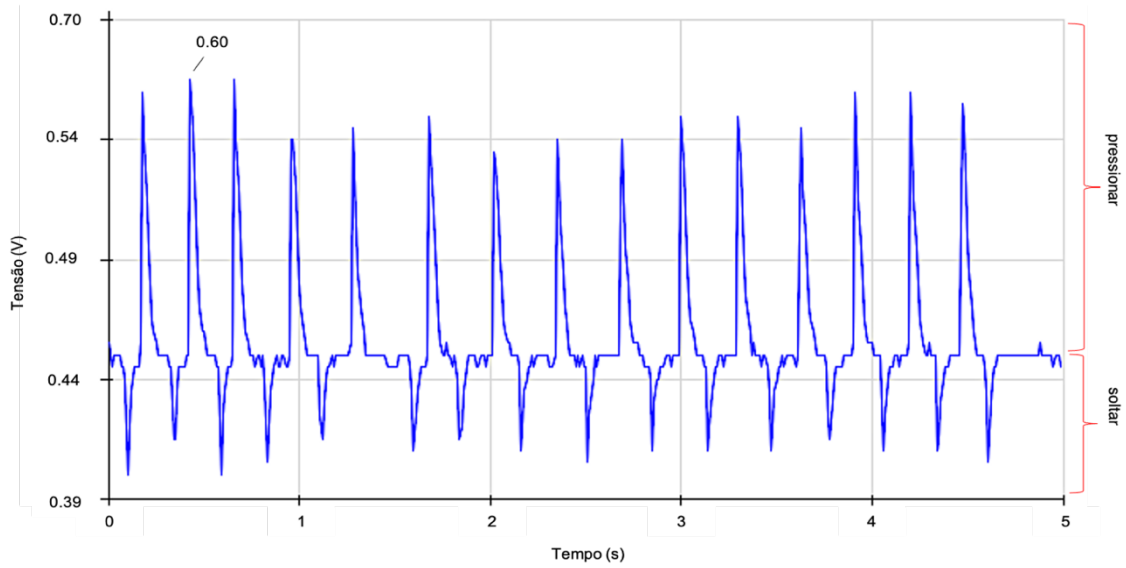


Figura 32: Geração da tensão (voltes) em circuito aberto, do gerador piezoelétrico baseado em compósito de PLA-BaTiO<sub>3</sub> (configuração-micropilares) em função do tempo.

#### 4.4. Caracterização da estrutura de CS-BaTiO<sub>3</sub>

##### 4.4.1. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

As imagens de SEM das Figuras 33, 34 e 35 ilustram as morfologias das estruturas de CS-BaTiO<sub>3</sub> produzidas pela técnica de *robocasting* que posteriormente foram liofilizadas. Foram impressas inicialmente estruturas planas de CS-BaTiO<sub>3</sub> que serviram de base para suportar os micropilares (Figura 33a). A estrutura é microporosa (Figura 33a e 33b). Uma análise da superfície revelou a presença de nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub> e pequenos aglomerados na matriz de quitosana (CS) (Figura 33c e 33d). A microporosidade e o tamanho dos poros estão intrinsecamente ligados ao processo de congelamento em gelo-seco e acetona, e nitrogénio líquido à temperatura de -78 °C e -196 °C, respetivamente, e a subsequente sublimação durante o processo de liofilização.

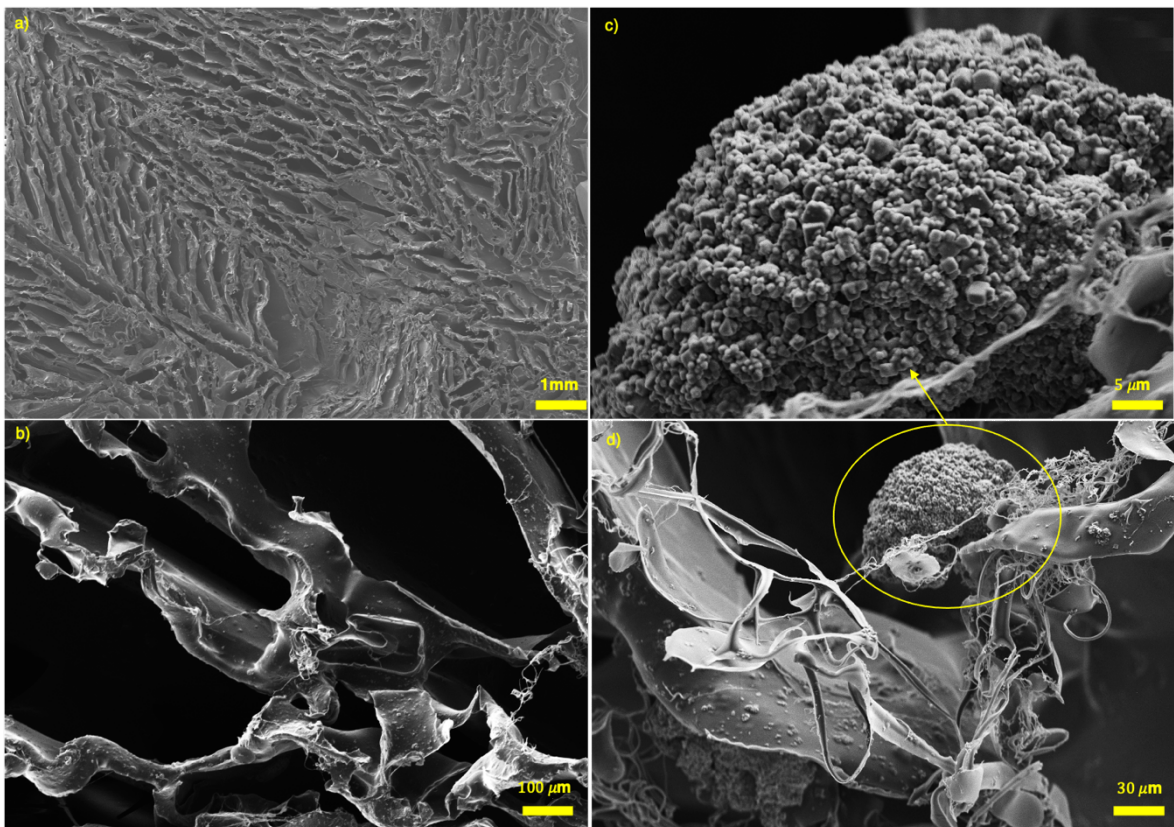


Figura 33: Imagens de SEM das bases impressas por *robocasting* da pasta de CS-BaTiO<sub>3</sub> e posteriormente liofilizadas.

As imagens obtidas do corte transversal da amostra de CS-BaTiO<sub>3</sub> revelaram a microporosidade da estrutura (Figura 34). A estrutura do corte transversal apresenta uma morfologia irregular sem uma direção exata dos poros (Figura 34b). O resultado é uma matriz complexa com microporosidade anisotrópica gerada no processo de congelamento do compósito, devido à formação de cristais de gelo e posterior liofilização. O tamanho médio de poros é de cerca de 100 μm, mas o aspecto anisotrópico dificulta a medição exata do tamanho de algumas cavidades na matriz.

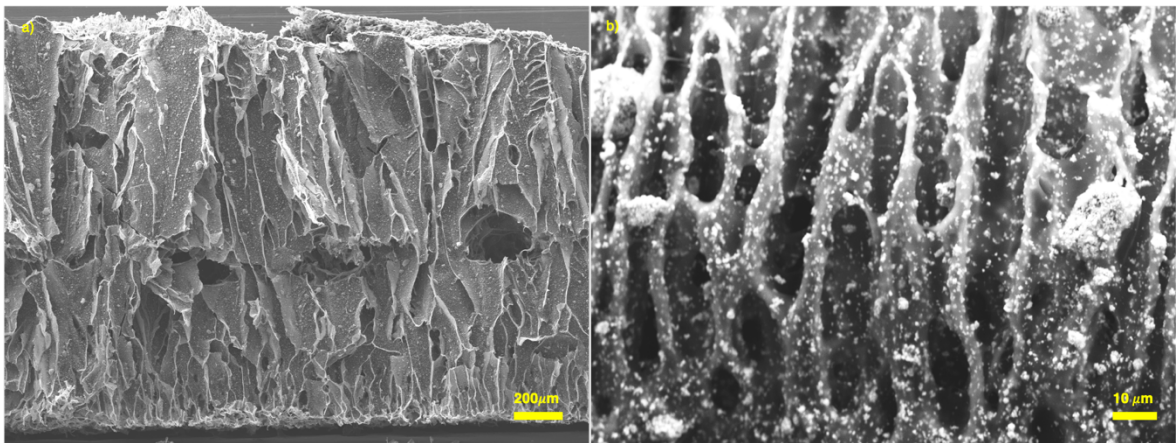


Figura 34: Imagens de SEM (a, b) da secção transversal para visualizar a estrutura interna da amostra de CS-BaTiO<sub>3</sub> impressa pelo método de *robocasting*, submetidos a congelamento em gelo-seco e em nitrogénio líquido.

As imagens de SEM apresentadas na Figura 35 mostram as morfologias dos micropilares produzidos pela técnica de *robocasting* com a pasta CS-BaTiO<sub>3</sub>. Depois da liofilização, observou-se um aumento da estrutura cilíndrica e a redução significativa do tamanho do bico na parte superior do micropilar. Esta observação deve-se à formação de cristais de gelo na ponta dos micropilares, exercendo algum peso e causando o encolhimento do bico, sendo a água sublimada durante o processo de liofilização (Figura 35a). Os micropilares também apresentam uma

estrutura microporosa, tal como foi observado nas bases. As nanopartículas de  $\text{BaTiO}_3$  estão distribuídas na matriz polimérica em pequenos aglomerados num distanciamento médio entre elas de 0.25 nm (Figura 35b). Uma análise mais minuciosa da superfície revelou a presença de componentes fibrosas (Figura 35c).

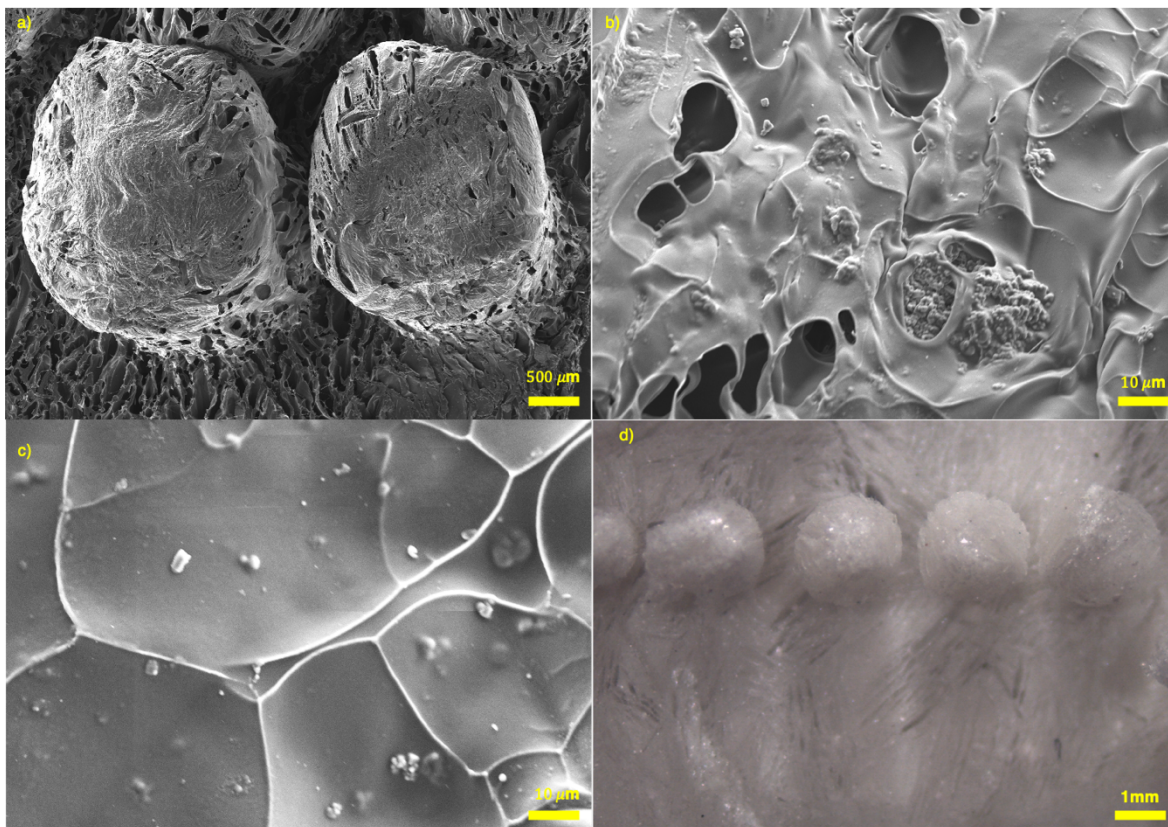


Figura 35: Imagens de SEM dos micropilares (a), e a sua superfície (b, c), Foto depois da liofilização coletada numa lupa em escala milimétrica (d).

Estes resultados demonstram que a solução de CS- $\text{BaTiO}_3$ , nas condições de impressão utilizadas, permitiu a impressão do compósito com a orientação vertical, preservando a sua configuração. Além disso, depois da impressão das duas camadas que suportaram os micropilares, viu-se a necessidade de se aumentar o nitrogénio líquido ( $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ) para fornecer condições para as camadas transferirem a temperatura de modo a conformar e manter a estrutura dos micropilares.



#### 4.4.2. Difração de Raios-X (XRD)

Os difratogramas de XRD obtidos das partículas de BaTiO<sub>3</sub>, quitosana e do compósito CS-BaTiO<sub>3</sub> são mostrados na Figura 36. No difratograma de BaTiO<sub>3</sub> foi possível identificar a presença da fase cristalina de BaTiO<sub>3</sub> em estrutura tetragonal. O difratograma de XRD da quitosana apresentou o padrão típico deste biopolímero semicristalino, com reflexões largas centradas a  $2\theta$  de 10° e 20°. É verificada a presença de picos que indicam a existência de uma organização motivada pelas interações com o ácido acético utilizado para dissolver a quitosana. Segundo Qu *et al.*<sup>152</sup> a quitosana pode ligar-se a outros compostos, por exemplo, o ácido láctico, formando arranjos aleatórios das cadeias poliméricas, indicando que a estrutura original da quitosana foi alterada. O difratograma do compósito mostra a preservação da estrutura cristalina do BaTiO<sub>3</sub>, podendo ser verificado na ampliação (apresentada no lado direito da Figura 36) que é o pico localizado na região a  $2\theta$  44-47° bastante largo, indicando que a estrutura das partículas de BaTiO<sub>3</sub> após imersas na quitosana, deverá ser tetragonal.

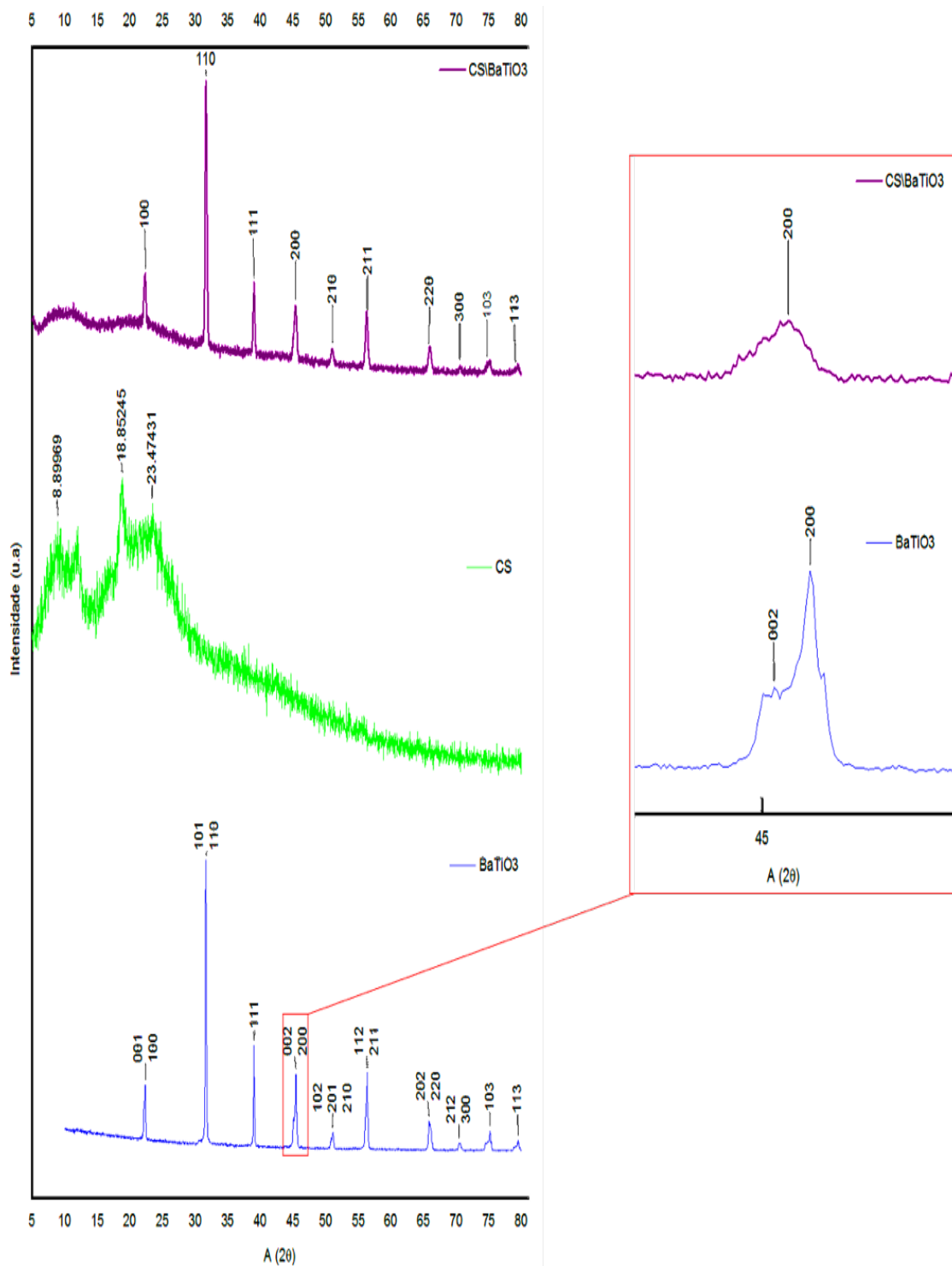


Figura 36: Difração raios-X de BaTiO<sub>3</sub>, CS e do compósito CS-BaTiO<sub>3</sub>. Na parte direita da figura, apresenta-se uma ampliação da região a  $2\theta$  44-47° para se verificar a distorção da fase cúbica a tetragonal.

#### 4.4.1. Espectroscopia Raman

A Figura 37 mostra o espectro de Raman do compósito onde são visíveis os modos vibracionais característicos do BaTiO<sub>3</sub> tetragonal: 187 cm<sup>-1</sup> A1[E(TO1)], 307 cm<sup>-1</sup> B1[E (TO + LO)] que está relacionado à assimetria do octaedro TiO<sub>6</sub> do BaTiO<sub>3</sub>, 515 cm<sup>-1</sup> A1[E(TO3)] que está associada ao seu modo longitudinal e 715 cm<sup>-1</sup> A1[LO/E (LO)]. Os resultados da cristalografia tetragonal confirmada pelo espectro de Raman validam os dados de XRD e correspondem aos dados encontrados na literatura<sup>139,143,144</sup>. BaTiO<sub>3</sub> tetragonal é caracterizado por banda nítida e pico agudo a 305 a 307 cm<sup>-1</sup> e bandas mais largas assimétricas entre 513 a 520 cm<sup>-1</sup> e 713 a 720 cm<sup>-1</sup><sup>153</sup>.

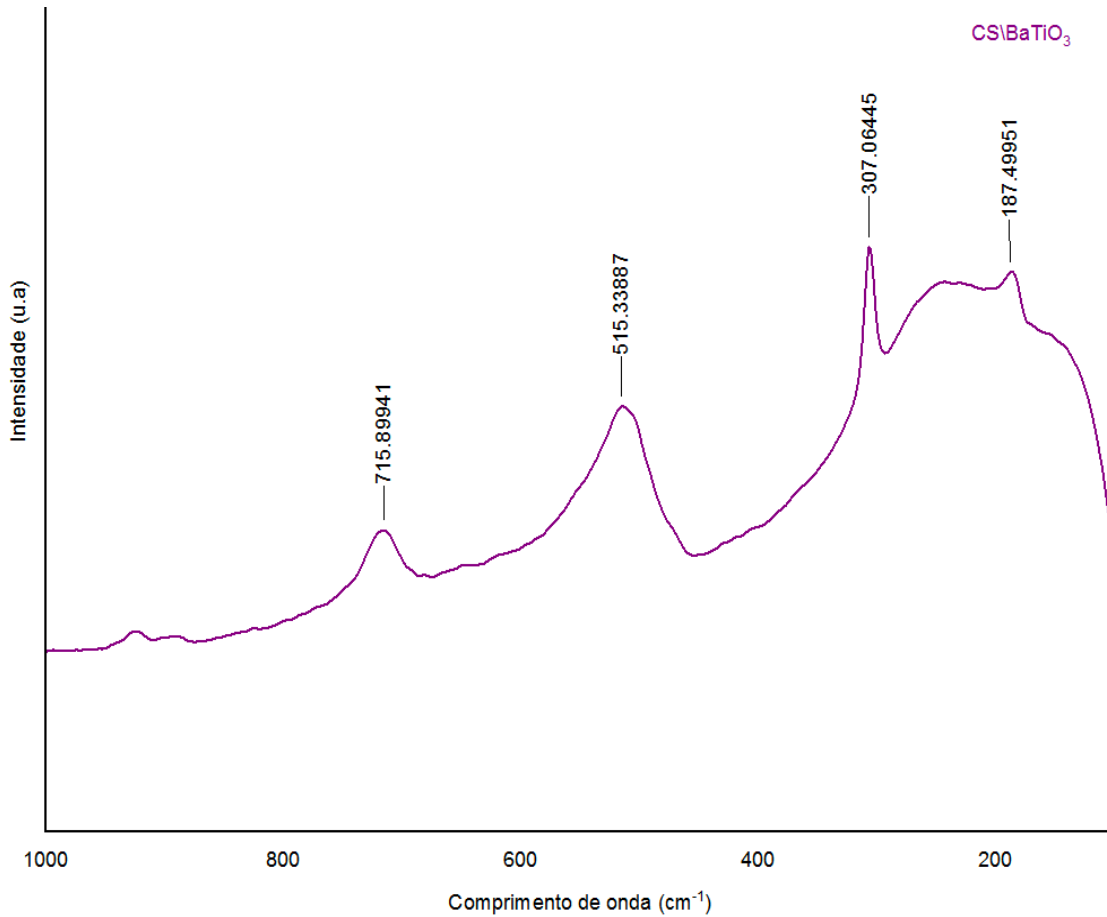


Figura 37: Espectro Raman do compósito CS-BaTiO<sub>3</sub>.

#### 4.4.2. Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 38 mostra os espectros de infravermelho de quitosana e do compósito CS-BaTiO<sub>3</sub>. A quitosana (CS) apresenta uma banda longa no comprimento de onda de 3268 cm<sup>-1</sup> correspondente às vibrações de alongamento dos grupos O-H e N-H. Os picos de absorção em 2877 cm<sup>-1</sup> e 2928 cm<sup>-1</sup> foram atribuídos às vibrações de alongamento assimétrico e simétrico de grupos CH de ligação simples. A banda de vibração em 1639 cm<sup>-1</sup> no espectro da quitosana indicam a presença de O=C–NHR (amida I), enquanto o pico de absorção em 1546 cm<sup>-1</sup> mostra a presença de amida II. Além disso, os picos em 1064 cm<sup>-1</sup> e 1022 cm<sup>-1</sup> se devem à vibração de alongamento C-N e deformação axial do C-O-C, respectivamente, e a banda 898 cm<sup>-1</sup> se deve a presença de sacarídeos<sup>154,155</sup>. A análise do FTIR de quitosana permitiu comprovar que a quitosana não é 100% desacetilada, pois possui uma banda característica da amida (O=C–NHR). No espectro do compósito (CS-BaTiO<sub>3</sub>), para além das bandas características da quitosana, é visível um “ombro” a cerca de 500 cm<sup>-1</sup> e um novo pico, no comprimento de onda 430 cm<sup>-1</sup>, que corresponde a presença de BaTiO<sub>3</sub> na matriz de CS.

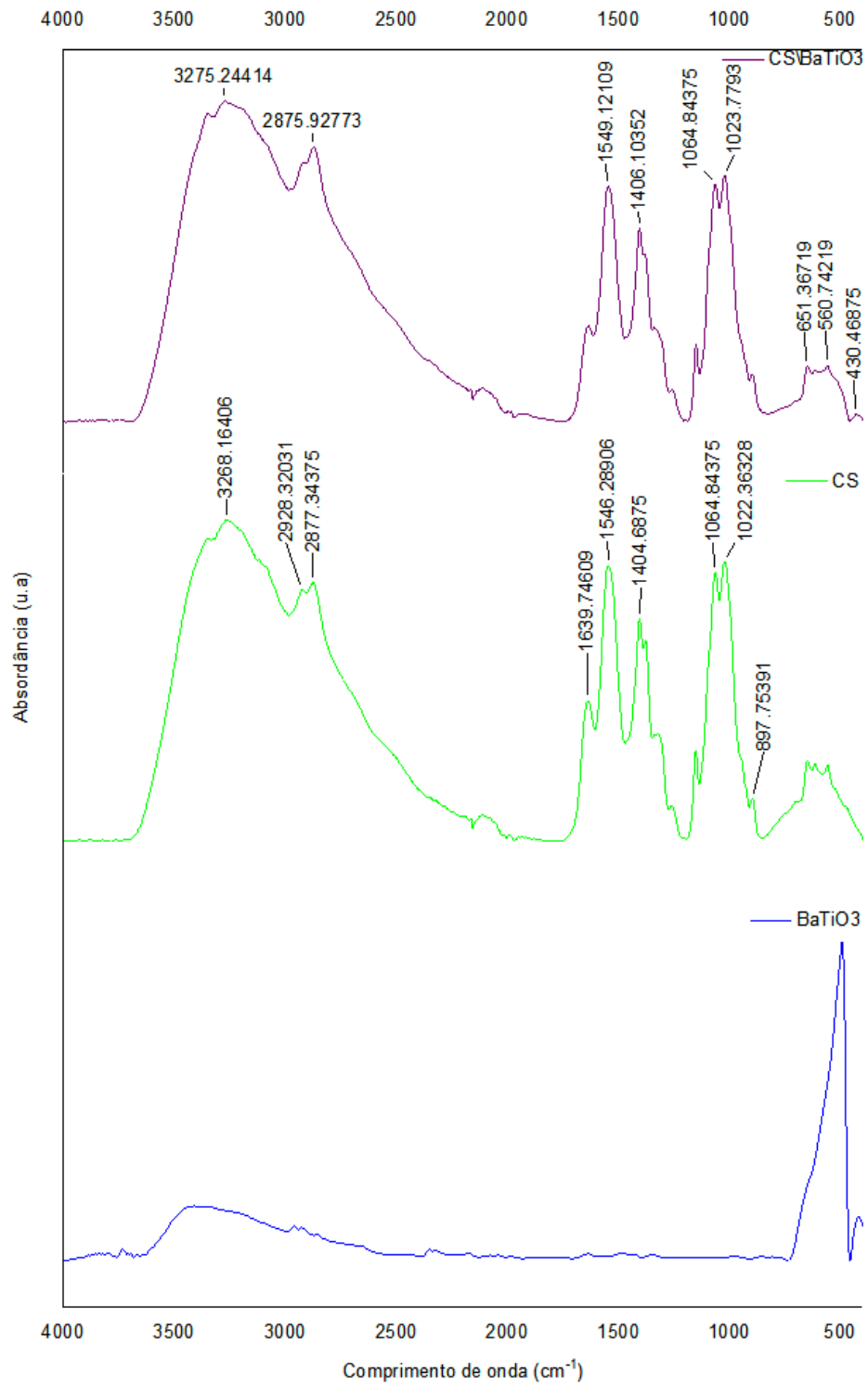


Figura 38: Espectros de infravermelho com transformada de Fourier de BaTiO<sub>3</sub>, CS e CS-BaTiO<sub>3</sub>.

#### 4.4.1. Análise térmica (TG\DTG e DTA)

As curvas da decomposição térmica do compósito CS-BaTiO<sub>3</sub> são apresentadas na Figura 39. Na curva TG são visualizadas três etapas principais: a primeira etapa entre ~22 e 213 °C com perda de 20% de massa devido à desidratação; a segunda entre ~214 e 461 °C com 38% de perda de massa relacionada a decomposição do polímero; e a terceira entre ~466 e 501 °C com 2% de perda que pode ser atribuída à decomposição de grupos carbonatos e alcóxidos na superfície das partículas de BaTiO<sub>3</sub>. A curva DTA mostrou um pico endotérmico em 216 °C. Após a perda de massa, a curva DTA mostrou um evento endotérmico em 476 °C e um evento exotérmico em 492 °C, referentes à decomposição de resíduos. Cerca de 40% da massa não é perdida no aquecimento até 800 °C, correspondendo aproximadamente à massa inicial de BaTiO<sub>3</sub>.

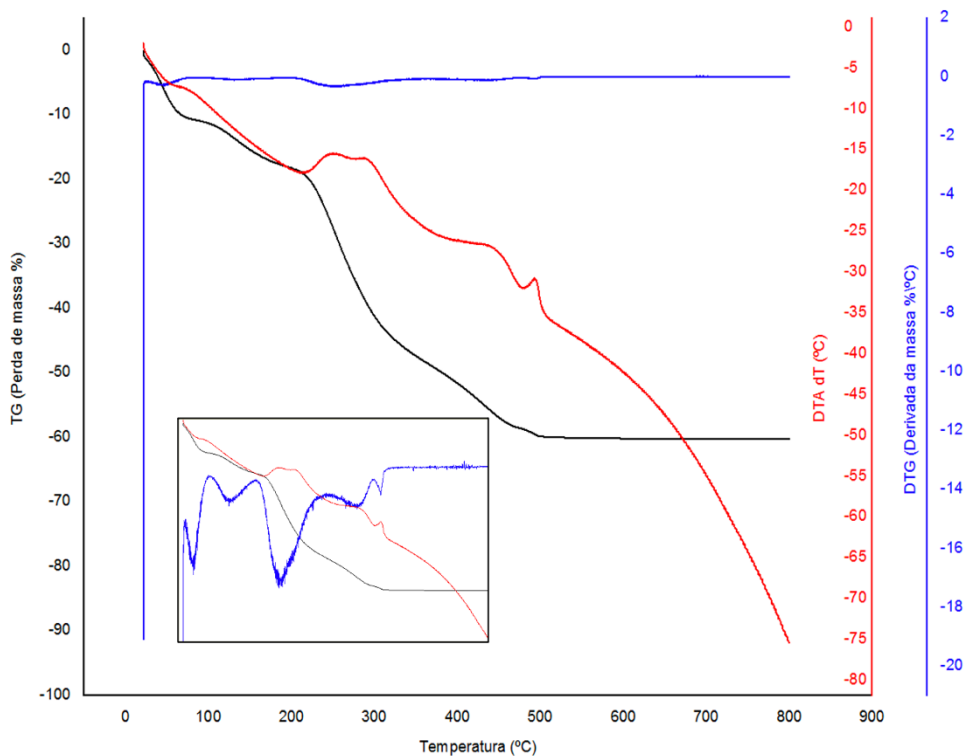


Figura 39: Curvas de TG/DTG e DTA do CS-BaTiO<sub>3</sub> na razão de aquecimento de 5°C/min, com fluxo 42 mL/min, massa da amostra em torno de 5,3 mg.

#### 4.4.2. Caracterização dielétrica

As medidas dielétricas do compósito CS-BaTiO<sub>3</sub> são apresentadas na Figura 40. Os valores da constante dielétrica são muito baixo em comparação com compósitos que contêm material dielétrico na fase tetragonal, onde o valor padrão é na ordem dos  $\epsilon > 1000$  dependendo do tamanho da NP de BaTiO<sub>3</sub><sup>156</sup>. A liofilização<sup>157</sup> e a impressão a baixas temperaturas<sup>158</sup> levou a que a fase piezoelétrica e a porosidade ficassem interconectadas, levando a valores muito baixos de permissividade<sup>159</sup>.

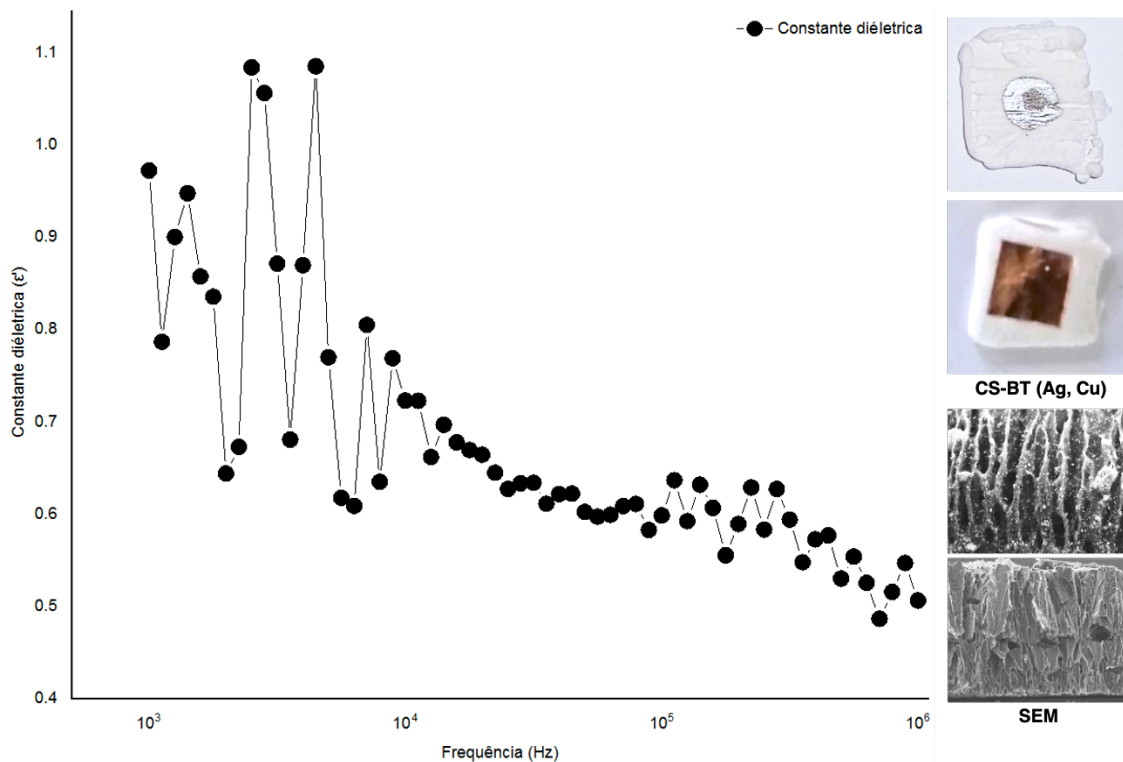


Figura 40: Constante dielétrica de CS-BaTiO<sub>3</sub> 3D em função da frequência logarítmica no intervalo de 1 kHz a 1 MHz. Na parte direita da figura é observável, no topo, o compósito com eletrodo de prata e cobre e na base as micrografias de SEM do compósito impresso (secção transversal).

Na Figura 41 observam-se as perdas dielétricas no intervalo de baixas frequências de 1 kHz a 1 MHz. Verifica-se alguma variabilidade nas perdas para frequências mais baixas que podem ser associados à aglomeração do BaTiO<sub>3</sub> (Figura 33b SEM de CS-BaTiO<sub>3</sub>)<sup>160</sup>. Para frequências entre 1 kHz a 10 kHz, as

perdas são mais significativas podendo ser justificadas pela elevada porosidade das amostras.

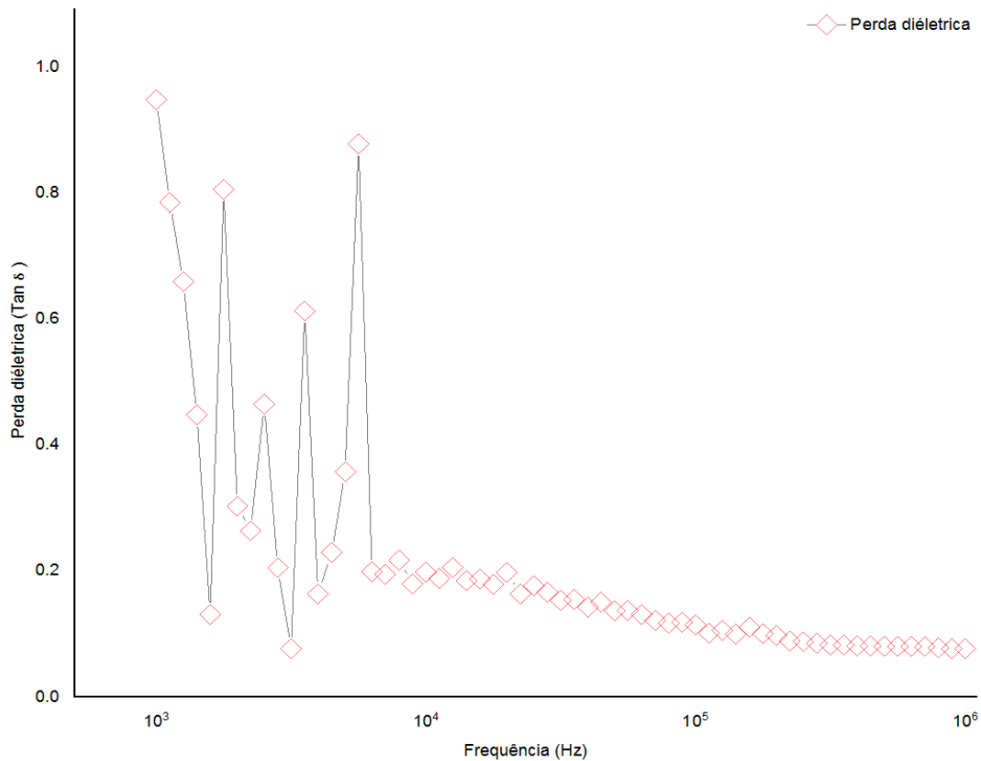


Figura 41: Perda dielétrica de CS-BaTiO<sub>3</sub> 3D em função da frequência logarítmica no intervalo de 1 kHz a 1 MHz.

#### 4.4.2.1. Microscopia de força de resposta piezoelétrica (PFM) para amostra de CS-BaTiO<sub>3</sub>

Os resultados da morfologia da amostra de CS-BaTiO<sub>3</sub> por AFM mostram que a estrutura plana é semelhante às observadas nas imagens obtidas por SEM (Figuras 42a, b, e c). As respostas de PFM fora do plano e dentro do plano estão relacionadas com a topografia e independentes da distribuição de partículas de BaTiO<sub>3</sub>, revelando assim a estrutura do domínio fixada apenas na morfologia do terraço-saliência (linhas amarelas nas Figuras 42b e 42d). Esta estrutura de domínio está relacionada com a quitosana, onde as partículas BaTiO<sub>3</sub> encapsuladas aumentam as propriedades piezoelétricas (pode ser visto em



contraste preto dentro de domínios de resposta PFM no plano da Figura 35e). A aplicação de  $\pm 30$  DC BV padrão resulta em: 1) redistribuição das estruturas de domínio, revelando assim o comportamento de comutação da amostra, ou 2) deformação da amostra sob tensão aplicada (Figuras 42f e 42g).

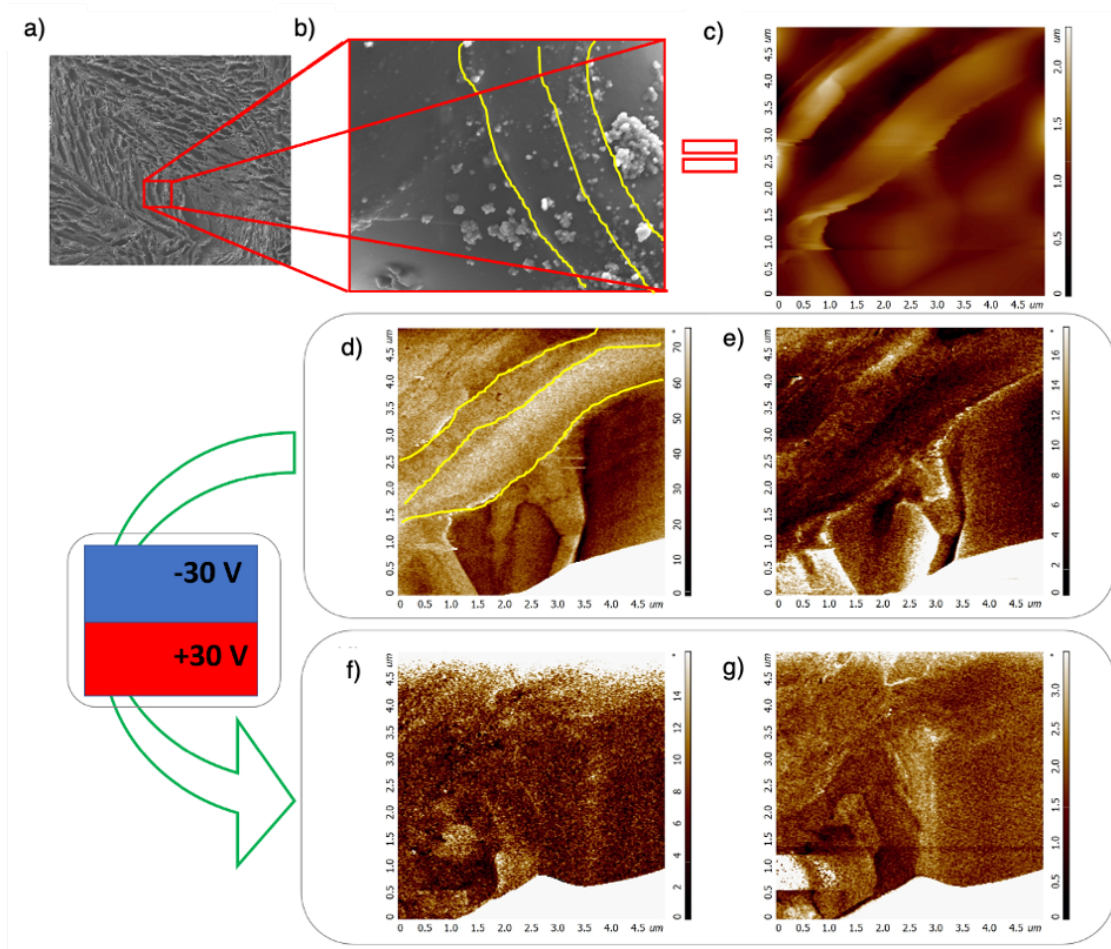


Figura 42: Micrografias da estrutura da base de CS-BaTiO<sub>3</sub> impressa por *robocasting* e liofilizada: (a, b) em SEM, (c) topografia de AFM, (d, f) PFM fora do plano, (e, g) PFM no plano antes e depois de aplicação da tensão (DC BV).

A topografia da amostra de micropilares de CS-BaTiO<sub>3</sub> possui um perfil muito rugoso com dobras entre os planos de cerca de vários micrómetros, como pode ser visto nas imagens de SEM e AFM (Figura 43a, b e c). Essas torções e terraços são a estrutura de domínio essencial do material de quitosana, mas com propriedades

polares significativamente aprimoradas 1) por partículas BaTiO<sub>3</sub> encapsuladas e 2) pela forma de micropilares da amostra. As propriedades polares melhoradas em relação ao ferroelétrico (que é relativamente raro em polímeros) são verificadas por meio dos resultados de PFM correspondentes, revelando imagens de piezoresposta fora do plano e no plano fortemente correlacionado (Figura 43d e 43e). A estrutura do domínio está relacionada com a topografia, com grãos muito distintos e limites de domínio típicos para materiais cerâmicos, mas não para amostras de polímero (linhas a amarelo na Figura 43b e setas amarelas na Figura 43 d e e). A confirmação adicional de ferroeletricidade ocorre devido à comutação de polarização estável de acordo com a mudança de polaridade na aplicação do  $\pm 30$  DC BV padrão (Figuras 43f e 43g) e a redistribuição correspondente da estrutura do domínio inicial (Figuras 43h e 43k).

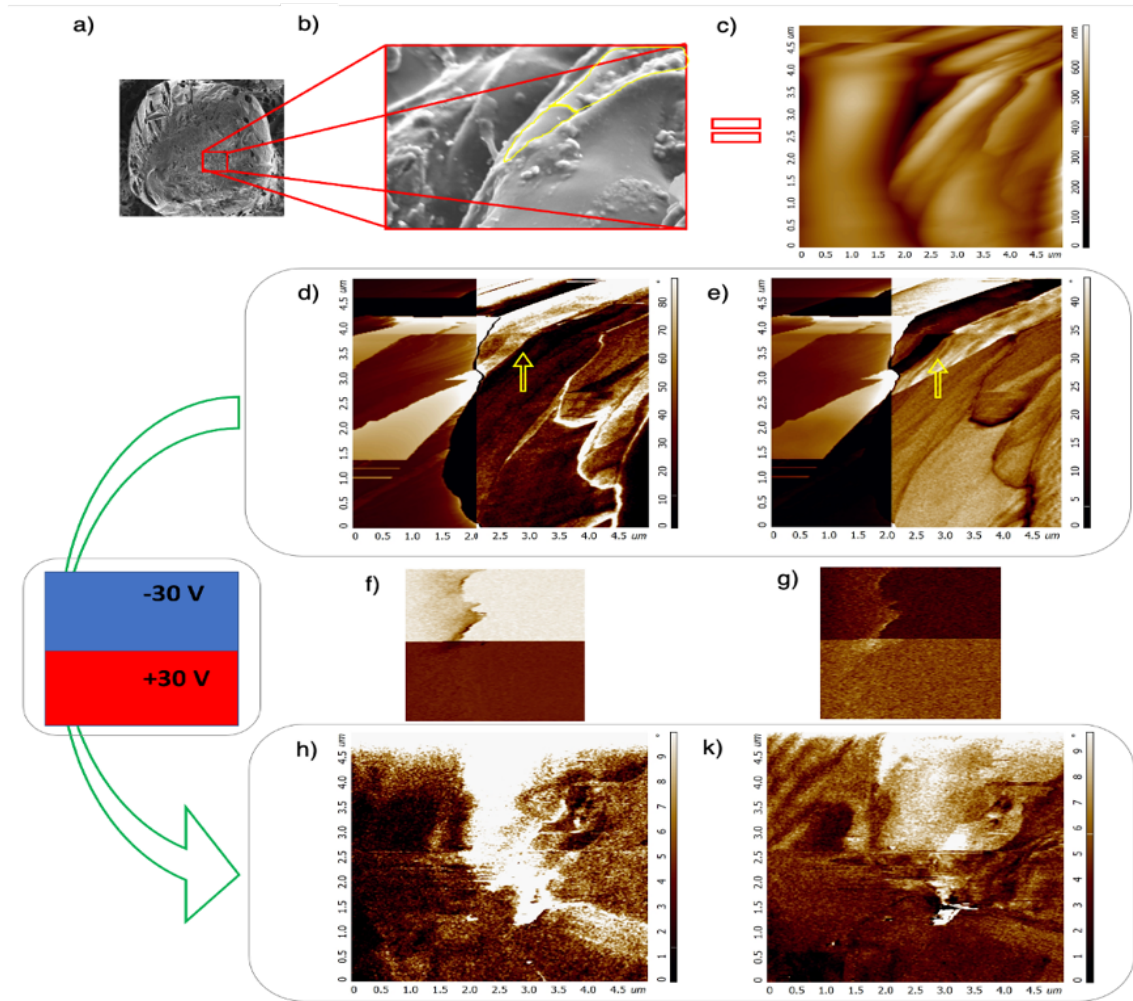


Figura 43: Imagens da estrutura em micropilares de CS-BaTiO<sub>3</sub> impressa por *robocasting* e liofilizada: (a, b) SEM é igual à Figura 30, c) topografia AFM, (d, f, h) PFM fora do plano e (e, g, k) no plano antes, durante e após a aplicação DC BV.

#### 4.4.3. Desempenho elétrico da estrutura plana e micropilares (CS-BaTiO<sub>3</sub>)

Duas camadas de CS-BaTiO<sub>3</sub> planas foram fabricadas pelo método de *robocasting* com uma espessura de 995  $\mu\text{m}$  e uma área de 1  $\text{cm}^2$  encapsulados com fita de cobre condutora (Figura 44). O circuito produz uma tensão de saída máxima de 0.405V (pico), densidade de corrente teórica de 8.62  $\text{nA}/\text{cm}^2$ , densidade de potência teórica máxima de 349  $\text{nW}/\text{cm}^2$  correspondente a 17.5 nJ de energia produzida no intervalo de 5 s. Não foi possível fazer a medida idêntica na amostra

com micropilares em virtude da situação pandémica e da limitação de acesso aos laboratórios.

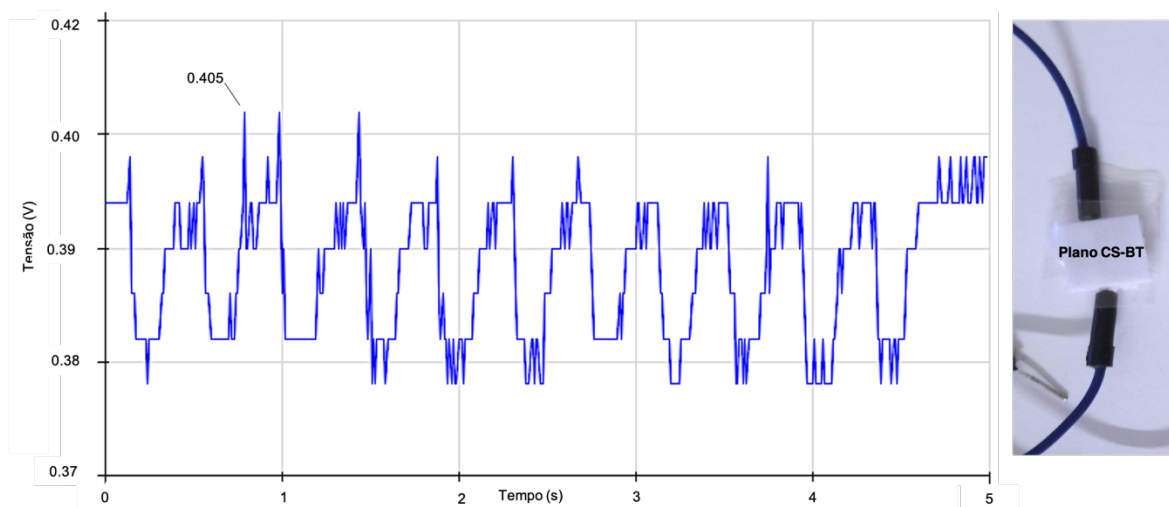


Figura 44: Geração da tensão em um circuito aberto em função do tempo, para um gerador piezoelétrico de configuração plana.



## 5 Conclusão

A obtenção de energia elétrica ainda continua um desafio, apesar da expansão da energia solar, eólica e bem consolidada energia hídrica e termoelétrica. É evidente que formas mais limpas e sustentáveis de geração energética são necessárias para que toda a demanda por eletricidade seja suprida. Esforços mundiais estão a ser desenvolvidos para tornar as fontes limpas uma opção completamente viável e amplamente utilizada. Portanto, a importância do desenvolvimento de técnicas ambientalmente sustentáveis e limpas para geração de energia como a piezoelectricidade abre espaço para novos recursos e possível substituição de várias fontes de energia que podem vir a escassear, e estimular novas tecnologias. Nesse sentido, este trabalho procurou buscar potenciais formas de geração de energia sustentável recorrendo a materiais biodegradáveis e cerâmicos com propriedades piezoelétricas.

O processamento de manufatura aditiva por *robocasting* e a caracterização de dois compósitos piezoelétricos, PLA - BaTiO<sub>3</sub> e o CS - BaTiO<sub>3</sub>, foram realizados com o objetivo de serem utilizados para aplicações em geradores piezoelétricos.

Foi desenvolvido um código-G para imprimir os biocompósitos com propriedades piezoelétricas usando tecnologia *robocasting* (3D) sob a técnica de varrimento matricial numericamente controlado para imprimir micropilares com dimensões controladas de compósitos à base de nanopartículas de titanato de bário (BaTiO<sub>3</sub>) na matriz polimérica biodegradável de ácido poli-lático (PLA) e, ou quitosana (CS). Este procedimento e tecnologia evidenciou a importância da otimização da taxa e velocidade de extrusão e retração para diferentes pastas de modo a se atingir um equilíbrio adequado para o sucesso do processo de *robocasting*. O algoritmo foi desenvolvido de modo ser executado na impressora *robocasting* modelo EBRD-A32, 3D Inks (LLC, Tulsa, OK USA). Para validar e comprovar a eficiência do algoritmo, simulações com pastas características diferentes foram realizadas. Portanto, as principais dificuldades residem em

encontrar uma reologia estável e parâmetros de otimização predefinidos para atender a reologia ou a nova configuração. No geral, a construção da geometria vertical em forma de micropilares de compósitos piezoelétricos para captação de energia vibracional agregar conhecimento na área de energias sustentáveis principalmente por se tratar de material benigno ao ambiente e sustentável, suscetíveis ao paradigma de economia circular e baixo carbono. Para além disto, esta técnica de deposição livre por *robocasting* de micropilares pode aprimorar as propriedades físicas, mecânicas e dielétricas dos compósitos, aumentar a eficiência de fabricação de estruturas complexas em 3D e diminuir a necessidade de fabrico, corte e o uso de moldes, controlando com precisão os parâmetros de otimização.

A análise estrutural, morfológica e geométrica das estruturas impressas pela técnica de *robocasting* foram feitas por difração de raios-X, espectroscopia de FTIR e Raman e SEM. Verificou-se a presença de nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub> com estrutura tetragonal antes e depois da imobilização nas matrizes poliméricas. As amostras produzidas demonstraram possuir elevada porosidade devida ao processo de impressão do *robocasting* (porosidade regular e uniforme). A presença de bolhas de ar nas soluções poliméricas viscosas pode justificar também a porosidade (presença de bolhas de ar - porosidade irregular). O processo de solidificação (cristais de gelos formados) e liofilização (remoção dos cristais de gelo e criação de espaços ocios) no caso da amostra CS-BaTiO<sub>3</sub> é outra das explicações da porosidade obtida. As amostras apresentaram a mesma morfologia de nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub> isotrópica com formato cúbico uniforme e distribuídos aleatoriamente com pequenos aglomerados na matriz polimérica.

As análises de XRD e Raman mostraram que todas as partículas de BaTiO<sub>3</sub> são tetragonais à temperatura ambiente. O FTIR mostrou que há pouca interação química entre os componentes da mistura dos compósitos. Mais além, na amostra de CS - BaTiO<sub>3</sub> observou-se a presença de amida (O=C–NHR) que confirmou a desacetilação quitosana. Observou-se que a estabilidade térmica do compósito de PLA - BaTiO<sub>3</sub> é menor que a do CS - BaTiO<sub>3</sub>.

A análise das propriedades dielétricas dos compósitos não foi conclusiva. Em geral os compósitos apresentaram baixas constantes dielétricas independentemente da gama de frequência medida. Verificou-se a necessidade de fazer estudos mais aprofundados para o perfeito entendimento. Seria necessário fazer amostras controlo de biopolímeros e também das partículas de BaTiO<sub>3</sub> para se poderem relacionar os resultados e eventualmente modelar resposta com exclusão da componente da porosidade.

Os resultados de PFM revelaram resposta piezoelétrica em ambos os compósitos embora aparentemente de naturezas diferentes. No caso dos compósitos de PLA, foram observados domínios piezoelétricos atribuíveis às partículas de BaTiO<sub>3</sub>. No caso do CS- BaTiO<sub>3</sub> aparentemente os domínios integram também o polímero, parecendo indicar que a liofilização possa ter um papel importante na piezoelectricidade da quitosana.

No geral, as análises preliminares do sinal das amostras de PLA - BaTiO<sub>3</sub> e CS - BaTiO<sub>3</sub> impressas pelo método de *robocasting* exibiram respostas piezoelétricas e as partículas dielétricas de BaTiO<sub>3</sub> introduzidas na matriz polimérica de PLA e CS aumentaram as saídas elétricas. A estrutura em micropilares da amostra de PLA - BaTiO<sub>3</sub> apresenta melhor desempenho na saída elétrica em relação a estrutura plana. Assim pode se afirmar que o processo de *robocasting* de estruturas complexas (micropilares) e orientados verticalmente podem influenciar significativamente no desempenho dos geradores piezoelétricos.

## **Recomendações**

Incorporado na visão do curso e do trabalho realizado, as seguintes sugestões são propostas:

- Intensificar e promover investigações e a interdisciplinaridade para reforçar a aposta na sustentabilidade energética e nas soluções tecnológicas benignas ao ambiente;



- Promover a geração de energia elétrica por meio de matérias autossustentáveis, capazes de converter pequenos gradientes de energia mecânica em elétrica e de custo baixo, por exemplo: pisos piezoelétricos;

### **Limitações**

- O acesso restrito e condicionado aos laboratórios e equipamentos da Universidade de Aveiro em virtude da pandemia da COVID-19, limitou a réplica de vários ensaios;
- Pouco domínio do método de análise e caracterização de estruturas, com isso, muito tempo de estudo e investigação foi necessário.
- Escassa informação e literaturas, relativa a linguagem G para a impressora de cerâmicos particularmente o Modelo EBRD-A32, 3D Inks (LLC, Tulsa, OK USA) da Aerotech Inc.

### **Sugestões para trabalhos futuros**

- Estudar a reologia da pasta de PLA-BaTiO<sub>3</sub> e CS-BaTiO<sub>3</sub> de forma a definir com clareza os parâmetros de otimização do código-G;
- Fazer o tratamento térmico das partículas de BaTiO<sub>3</sub> antes da inclusão na matriz de quitosana e submissão a temperaturas baixas;
- Realizar medidas dielétricas em faixas baixas que 100 Hz e acima de 1 MHz;
- Analisar o desempenho elétrico de geradores com geométrica e orientação vertical (micropilares) de CS-BaTiO<sub>3</sub>;
- Avaliar a eficiência de conversão dos geradores piezoelétricos produzidos por *robocasting*;
- Comprovar a eficiência teórica (COMSOL Multiphysics) e experimental dos geradores piezoelétrica;
- Definir a aplicação dos geradores piezoelétricos;
- Avaliar o ciclo de vida dos geradores piezoelétricos sustentáveis.

## Referências

- (1) Sun, H.; Yin, M.; Wei, W.; Li, J.; Wang, H.; Jin, X. MEMS Based Energy Harvesting for the Internet of Things: A Survey. *Microsyst. Technol.* **2018**, *24* (7), 2853–2869. <https://doi.org/10.1007/s00542-018-3763-z>.
- (2) Sarker, M. R.; Julai, S.; Sabri, M. F. M.; Said, S. M.; Islam, M. M.; Tahir, M. Review of Piezoelectric Energy Harvesting System and Application of Optimization Techniques to Enhance the Performance of the Harvesting System. *Sensors Actuators A Phys.* **2019**, *300*, 111634. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.111634>.
- (3) Saito, Y.; Takao, H.; Tani, T.; Nonoyama, T.; Takatori, K.; Homma, T.; Nagaya, T.; Nakamura, M. Lead-Free Piezoceramics. *Nature* **2004**, *432* (7013), 84–87. <https://doi.org/10.1038/nature03028>.
- (4) Takenaka, T.; Nagata, H.; Hiruma, Y. Current Developments and Prospective of Lead-Free Piezoelectric Ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, *47* (5), 3787–3801. <https://doi.org/10.1143/JJAP.47.3787>.
- (5) Takenaka, T. Lead-Free Piezo-Ceramics. In *Advanced Piezoelectric Materials*; Elsevier: Tokyo, 2010; pp 130–170. <https://doi.org/10.1533/9781845699758.1.130>.
- (6) Ahmed, R.; Mir, F.; Banerjee, S. A Review on Energy Harvesting Approaches for Renewable Energies from Ambient Vibrations and Acoustic Waves Using Piezoelectricity. *Smart Mater. Struct.* **2017**, *26* (8), 085031. <https://doi.org/10.1088/1361-665X/aa7bfb>.
- (7) Zheng, T.; Yue, Z.; Wallace, G. G.; Du, Y.; Higgins, M. J. Nanoscale Piezoelectric Effect of Biodegradable PLA-Based Composite Fibers by Piezoresponse Force Microscopy. *Nanotechnology* **2020**, *31* (37). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab96e3>.
- (8) Prokhorov, E.; Bárcenas, G. L.; España Sánchez, B. L.; Franco, B.; Padilla-Vaca, F.; Hernández Landaverde, M. A.; Yáñez Limón, J. M.; López, R. A. Chitosan-BaTiO<sub>3</sub> Nanostructured Piezopolymer for Tissue Engineering. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2020**, *196* (July), 111296. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.111296>.
- (9) Su, R.; Hsain, H. A.; Wu, M.; Zhang, D.; Hu, X.; Wang, Z.; Wang, X.; Li, F. tang; Chen, X.; Zhu, L.; et al. Nano-Ferroelectric for High Efficiency Overall Water Splitting under Ultrasonic Vibration. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2019**, *58* (42), 15076–15081. <https://doi.org/10.1002/anie.201907695>.

- (10) Cohen, S. R. *THE BEGINNINGS OF PIEZOELECTRICITY*; KATZIR, S., Ed.; BOSTON STUDIES IN PHILOSOPHY OF SCIENCE; Springer Netherlands: Dordrecht, 2006; Vol. 246. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-4670-4>.
- (11) Dannier, A.; Brando, G.; Ruggiero, F. The Piezoelectric Phenomenon in Energy Harvesting Scenarios: A Theoretical Study of Viable Applications in Unbalanced Rotor Systems. *Energies* **2019**, *12* (4), 708. <https://doi.org/10.3390/en12040708>.
- (12) Li, X.; Wei, X.; Xu, T.; Pan, D.; Zhao, J.; Chen, Q. Remarkable and Crystal-Structure-Dependent Piezoelectric and Piezoresistive Effects of InAs Nanowires. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (18), 2852–2858. <https://doi.org/10.1002/adma.201500037>.
- (13) Duck, F. ‘The Electrical Expansion of Quartz’ by Jacques and Pierre Curie. *Ultrasound* **2009**, *17* (4), 197–203. <https://doi.org/10.1179/174227109X12500830049951>.
- (14) Tichý, J.; Erhart, J.; Kittinger, E.; Přivratská, J. *Fundamentals of Piezoelectric Sensorics*; Intergovernmental Panel on Climate Change, Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2010; Vol. 53. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-68427-5>.
- (15) Vives, A. A. *Piezoelectric Transducers and Applications*; Vives, A. A., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2008. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-77508-9>.
- (16) Wei, H.; Wang, H.; Xia, Y.; Cui, D.; Shi, Y.; Dong, M.; Liu, C.; Ding, T.; Zhang, J.; Ma, Y.; et al. An Overview of Lead-Free Piezoelectric Materials and Devices. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6* (46), 12446–12467. <https://doi.org/10.1039/C8TC04515A>.
- (17) Cho, J. H.; Richards, R. F.; Bahr, D. F.; Richards, C. D.; Anderson, M. J. Efficiency of Energy Conversion by Piezoelectrics. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89* (10), 104107. <https://doi.org/10.1063/1.2344868>.
- (18) Yang, Z.; Zu, J. Comparison of PZN-PT, PMN-PT Single Crystals and PZT Ceramic for Vibration Energy Harvesting. *Energy Convers. Manag.* **2016**, *122*, 321–329. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.05.085>.
- (19) Yang, Z.; Erturk, A.; Zu, J. On the Efficiency of Piezoelectric Energy Harvesters. *Extrem. Mech. Lett.* **2017**, *15*, 26–37. <https://doi.org/10.1016/j.eml.2017.05.002>.
- (20) Yang, Z.; Zhou, S.; Zu, J.; Inman, D. High-Performance Piezoelectric Energy

- Harvesters and Their Applications. *Joule* **2018**, 2 (4), 642–697. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.03.011>.
- (21) Li, Z.; Yang, Z.; Naguib, H. E. Introducing Revolute Joints into Piezoelectric Energy Harvesters. *Energy* **2020**, 192, 116604. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116604>.
- (22) Li, Z.; Naguib, H. E. Effect of Revolute Joint Mechanism on the Performance of Cantilever Piezoelectric Energy Harvester. *Smart Mater. Struct.* **2019**, 28 (8), 085043. <https://doi.org/10.1088/1361-665X/ab2205>.
- (23) Elliott, A. D. T.; Miller, L. M.; Halvorsen, E.; Wright, P. K.; Mitcheson, P. D. Which Is Better, Electrostatic or Piezoelectric Energy Harvesting Systems? *J. Phys. Conf. Ser.* **2015**, 660 (1), 012128. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/660/1/012128>.
- (24) Jean-Mistral, C.; Basrour, S.; Chaillout, J. J. Comparison of Electroactive Polymers for Energy Scavenging Applications. *Smart Mater. Struct.* **2010**, 19 (8). <https://doi.org/10.1088/0964-1726/19/8/085012>.
- (25) Chilabi, H. J.; Salleh, H.; Supeni, E. E.; As'array, A.; Rezali, K. A. M.; Atrah, A. B. Harvesting Energy from Planetary Gear Using Piezoelectric Material. *Energies* **2020**, 13 (1), 223. <https://doi.org/10.3390/en13010223>.
- (26) Toprak, A.; Tigli, O. Piezoelectric Energy Harvesting: State-of-the-Art and Challenges. *Appl. Phys. Rev.* **2014**, 1 (3). <https://doi.org/10.1063/1.4896166>.
- (27) Priya, S.; Song, H.; Zhou, Y.; Varghese, R.; Chopra, A. A Review on Piezoelectric Energy Harvesting: Materials, Methods, and Circuits. *Energy Harvest. Syst.* **2017**, 4 (1), 3–39. <https://doi.org/10.1515/ehs-2016-0028>.
- (28) Ramadan, K. S.; Sameoto, D.; Evoy, S. A Review of Piezoelectric Polymers as Functional Materials for Electromechanical Transducers. *Smart Mater. Struct.* **2014**, 23 (3). <https://doi.org/10.1088/0964-1726/23/3/033001>.
- (29) Ramsay, M. J.; Clark, W. W. Piezoelectric Energy Harvesting for Bio MEMS Applications. **2001**, 4332, 429–438.
- (30) Bowen, C. R.; Kim, H. A.; Weaver, P. M.; Dunn, S. Piezoelectric and Ferroelectric Materials and Structures for Energy Harvesting Applications. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7 (1), 25–44. <https://doi.org/10.1039/C3EE42454E>.
- (31) Eisberg, N. Chemistry & Industry. *Chem. Ind.* **2011**, 75 (19), 24–25. <https://doi.org/10.1002/cind.001>.

- (32) Inman, S. P.; J., D. *Energy Harvesting Technologies*; Priya, S., Inman, D. J., Eds.; Springer US: Boston, MA, 2009. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-76464-1>.
- (33) Erturk, A.; Inman, D. J. *Piezoelectric Energy Harvesting*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2011. <https://doi.org/10.1002/9781119991151>.
- (34) Hehn, T.; Manoli, Y. *CMOS Circuits for Piezoelectric Energy Harvesters*; Chun, K., Itoh, K., Lee, T. H., Sakurai, T., Sansen, W. M. C., Schmitt-Landsiedel, D., Eds.; Springer Series in Advanced Microelectronics; Springer Netherlands: Dordrecht, 2015; Vol. 38. <https://doi.org/10.1007/978-94-017-9288-2>.
- (35) Baker, J.; Roundy, S.; Wright, P. Alternative Geometries for Increasing Power Density in Vibration Energy Scavenging for Wireless Sensor Networks. In *3rd International Energy Conversion Engineering Conference*; American Institute of Aeronautics and Astronautics: Reston, Virginia, 2005; Vol. 2, pp 959–970. <https://doi.org/10.2514/6.2005-5617>.
- (36) Gholikhani, M.; Roshani, H.; Dessouky, S.; Papagiannakis, A. T. A Critical Review of Roadway Energy Harvesting Technologies. *Appl. Energy* **2020**, *261* (December 2019), 114388. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114388>.
- (37) Lu, F.; Lee, H. P.; Lim, S. P. Modeling and Analysis of Micro Piezoelectric Power Generators For. **2004**, *57*. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/13/1/007>.
- (38) Anton, S. R.; Sodano, H. A. A Review of Power Harvesting Using Piezoelectric Materials (2003–2006). *Smart Mater. Struct.* **2007**, *16* (3), R1–R21. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/16/3/R01>.
- (39) Jefferies, D. Introducing the Engineer to the Customer. *Eng. Manag. J.* **1991**, *1* (4), 146. <https://doi.org/10.1049/em:19910037>.
- (40) Takenaka, T.; Nagata, H. Current Status and Prospects of Lead-Free Piezoelectric Ceramics. **2005**, *25* (April), 2693–2700. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.125>.
- (41) Liu, H.; Zhong, J.; Lee, C.; Lee, S.-W.; Lin, L. A Comprehensive Review on Piezoelectric Energy Harvesting Technology: Materials, Mechanisms, and Applications. *Appl. Phys. Rev.* **2018**, *5* (4), 041306. <https://doi.org/10.1063/1.5074184>.
- (42) Shabara, M.; Rahman Badawi, A.; Xu, T.-B. Comprehensive Piezoelectric Material Application Issues on Energy Harvesting for Artificial Intelligence Systems. In *AIAA Scitech 2020 Forum*; American Institute of Aeronautics and

Astronautics: Reston, Virginia, 2020; pp 1–24. <https://doi.org/10.2514/6.2020-1862>.

- (43) Lee, B. S.; Lin, S. C.; Wu, W. J.; Wang, X. Y.; Chang, P. Z.; Lee, C. K. Piezoelectric MEMS Generators Fabricated with an Aerosol Deposition PZT Thin Film. *J. Micromechanics Microengineering* **2009**, *19* (6), 065014. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/19/6/065014>.
- (44) Kim, S.-B.; Park, H.; Kim, S.-H.; Wickle, H. C.; Park, J.-H.; Kim, D.-J. Comparison of MEMS PZT Cantilevers Based on D31 and D33 Modes for Vibration Energy Harvesting. *J. Microelectromechanical Syst.* **2013**, *22* (1), 26–33. <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2012.2213069>.
- (45) Glynne-Jones, P.; Beeby, S. P.; White, N. M. Towards a Piezoelectric Vibration-Powered Microgenerator. *IEE Proc. Sci. Meas. Technol.* **2001**, *148* (2), 68–72. <https://doi.org/10.1049/ip-smt:20010323>.
- (46) Gao, X.; Shih, W.-H.; Shih, W. Y. Vibration Energy Harvesting Using Piezoelectric Unimorph Cantilevers with Unequal Piezoelectric and Nonpiezoelectric Lengths. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97* (23), 233503. <https://doi.org/10.1063/1.3521389>.
- (47) Johnson, T. J.; Charnegie, D.; Clark, W. W.; Buric, M.; Kusic, G. Energy Harvesting from Mechanical Vibrations Using Piezoelectric Cantilever Beams. In *Smart Structures and Materials 2006: Damping and Isolation*; Clark, W. W., Ahmadian, M., Lumsdaine, A., Eds.; 2006; Vol. 6169, p 61690D. <https://doi.org/10.1117/12.659466>.
- (48) Roundy, S.; Wright, P. K. A Piezoelectric Vibration Based Generator for Wireless Electronics. *Smart Mater. Struct.* **2004**, *13* (5), 1131–1142. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/13/5/018>.
- (49) Leland, E. S.; Wright, P. K. Resonance Tuning of Piezoelectric Vibration Energy Scavenging Generators Using Compressive Axial Preload. *Smart Mater. Struct.* **2006**, *15* (5), 1413–1420. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/15/5/030>.
- (50) Wang, Z.; Xu, Y. Vibration Energy Harvesting Device Based on Air-Spaced Piezoelectric Cantilevers. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90* (26), 263512. <https://doi.org/10.1063/1.2752726>.
- (51) Pobering, S.; Schwesinger, N. A Novel Hydropower Harvesting Device. In *2004 International Conference on MEMS, NANO and Smart Systems (ICMENS'04)*; IEEE, 2004; pp 480–485. <https://doi.org/10.1109/ICMENS.2004.1508997>.

- (52) Jiang, S.; Li, X.; Guo, S.; Hu, Y.; Yang, J.; Jiang, Q. Performance of a Piezoelectric Bimorph for Scavenging Vibration Energy. *Smart Mater. Struct.* **2005**, *14* (4), 769–774. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/14/4/036>.
- (53) Hu, F.; Cai, Q.; Liao, F.; Shao, M.; Lee, S.-T. Recent Advancements in Nanogenerators for Energy Harvesting. *Small* **2015**, *11* (42), 5611–5628. <https://doi.org/10.1002/sml.201501011>.
- (54) Kumar, B.; Kim, S. W. Recent Advances in Power Generation through Piezoelectric Nanogenerators. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (47), 18946–18958. <https://doi.org/10.1039/c1jm13066h>.
- (55) Mariello, M.; Guido, F.; Mastronardi, V. M.; Todaro, M. T.; Desmaële, D.; De Vittorio, M. Nanogenerators for Harvesting Mechanical Energy Conveyed by Liquids. *Nano Energy* **2019**, *57* (October 2018), 141–156. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.12.027>.
- (56) Kim, S.-W.; Lee, K. J.; Wang, Z. L. Nanogenerators and Piezo/Tribo-Tronics. *Nano Energy* **2019**, *61* (May), 637–638. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.05.018>.
- (57) Sabry, R. S.; Hussein, A. D. PVDF: ZnO/BaTiO<sub>3</sub> as High out-Put Piezoelectric Nanogenerator. *Polym. Test.* **2019**, *79* (January). <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106001>.
- (58) Hu, D.; Yao, M.; Fan, Y.; Ma, C.; Fan, M.; Liu, M. Strategies to Achieve High Performance Piezoelectric Nanogenerators. *Nano Energy* **2019**, *55* (September 2018), 288–304. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.10.053>.
- (59) Kumar, B.; Kim, S. W. Energy Harvesting Based on Semiconducting Piezoelectric ZnO Nanostructures. *Nano Energy* **2012**, *1* (3), 342–355. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.02.001>.
- (60) Djuriić, A. B.; Ng, A. M. C.; Chen, X. Y. ZnO Nanostructures for Optoelectronics: Material Properties and Device Applications. *Prog. Quantum Electron.* **2010**, *34* (4), 191–259. <https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2010.04.001>.
- (61) Al-Ruqeishi, M. S.; Mohiuddin, T.; Al-Habsi, B.; Al-Ruqeishi, F.; Al-Fahdi, A.; Al-Khusaibi, A. Piezoelectric Nanogenerator Based on ZnO Nanorods. *Arab. J. Chem.* **2019**, *12* (8), 5173–5179. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.12.010>.
- (62) Aminullah; Kasi, A. K.; Najma, B.; Kasi, J. K.; Rafique, S.; Bokhari, M. Fabrication of Piezoelectric Nanogenerator Using 3D-ZnO Nanosheets and

- Optimization of Charge Storage System. *Mater. Res. Bull.* **2020**, *123* (November 2019). <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.110711>.
- (63) Yu, A.; Li, H.; Tang, H.; Liu, T.; Jiang, P.; Wang, Z. L. Vertically Integrated Nanogenerator Based on ZnO Nanowire Arrays. *Phys. status solidi - Rapid Res. Lett.* **2011**, *5* (4), 162–164. <https://doi.org/10.1002/pssr.201105120>.
- (64) Parangusan, H.; Ponnamma, D.; Al-Maadeed, M. A. A. Stretchable Electrospun PVDF-HFP/Co-ZnO Nanofibers as Piezoelectric Nanogenerators. *Sci. Rep.* **2018**, *8* (1), 754. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-19082-3>.
- (65) Tsonos, C.; Kanapitsas, A.; Triantis, D.; Anastasiadis, C.; Stavrakas, I.; Pissis, P.; Neagu, E. Interface States and MWS Polarization Contributions to the Dielectric Response of Low Voltage ZnO Varistor. *Ceram. Int.* **2011**, *37* (1), 207–214. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.08.036>.
- (66) Lin, C.; Muliana, A. Micromechanics Modeling of Hysteretic Responses of Piezoelectric Composites. In *Creep and Fatigue in Polymer Matrix Composites*; Elsevier, 2019; pp 121–155. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102601-4.00004-7>.
- (67) Cardoso, V. F.; Ribeiro, C.; Lanceros-Mendez, S. *Advanced Piezoelectric Materials*, Second.; Uchino, K., Ed.; Elsevier: Duxford, 2017. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-01989-X>.
- (68) Nagata, H.; Takenaka, T. Bi-Based Lead-Free Piezoelectric Ceramics. In *Advanced Piezoelectric Materials*; Elsevier: Chiba, 2017; pp 155–196. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102135-4.00004-7>.
- (69) Teh, Y. C.; Saif, A. A.; Poopalan, P. Sol-Gel Synthesis and Characterization of Ba<sub>1-x</sub>GdxTiO<sub>3+δ</sub> Thin Films on SiO<sub>2</sub>/Si Substrates Using Spin-Coating Technique. *Mater. Sci.* **2017**, *23* (1), 51–56. <https://doi.org/10.5755/j01.ms.23.1.13954>.
- (70) Lopez-Juarez, R.; Gonzalez, F.; Villafuerte-Castrejo, M.-E. Lead-Free Ferroelectric Ceramics with Perovskite Structure. In *Ferroelectrics - Material Aspects*; (Ed.), D. M. L., Ed.; InTech, 2011; pp 306–330. <https://doi.org/10.5772/20107>.
- (71) Panda, P. K. Review: Environmental Friendly Lead-Free Piezoelectric Materials. *J. Mater. Sci.* **2009**, *44* (19), 5049–5062. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3643-0>.
- (72) Bührer, C. F. Some Properties of Bismuth Perovskites. *J. Chem. Phys.* **1962**,



36 (3), 798–803. <https://doi.org/10.1063/1.1732613>.

- (73) Sebastian, T.; Michalek, A.; Hedayati, M.; Lusiola, T.; Clemens, F. Enhancing Dielectric Properties of Barium Titanate Macrofibers. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2019**, *39* (13), 3716–3721. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.05.040>.
- (74) Tomar, R.; Pandey, R.; Singh, N. B.; Gupta, M. K.; Gupta, P. Electrical Properties of Barium Titanate in Presence of Sn<sup>2+</sup> Dopant. *SN Appl. Sci.* **2020**, *2* (2), 226. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2017-8>.
- (75) Cochran, W. Crystal Stability and the Theory of Ferroelectricity. *Adv. Phys.* **1960**, *9* (36), 387–423. <https://doi.org/10.1080/00018736000101229>.
- (76) Zhu, D.; Liu, H.; Luo, H.; Sun, S.; Chen, J. Tetragonal Phase and Enhanced Depolarization Temperature in Ba-Rich (Bi,Na)TiO<sub>3</sub>–BaTiO<sub>3</sub> Lead-Free Piezoelectrics. *Ceram. Int.* **2020**, *46* (3), 3708–3714. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.091>.
- (77) Liu, X.; Zhu, M.; Chen, Z.; Fang, B.; Ding, J.; Zhao, X.; Xu, H.; Luo, H. Structure and Electrical Properties of Li-Doped BaTiO<sub>3</sub>–CaTiO<sub>3</sub>–BaZrO<sub>3</sub> Lead-Free Ceramics Prepared by Citrate Method. *J. Alloys Compd.* **2014**, *613*, 219–225. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.046>.
- (78) Chen, X.; Li, X.; Shao, J.; An, N.; Tian, H.; Wang, C.; Han, T.; Wang, L.; Lu, B. High-Performance Piezoelectric Nanogenerators with Imprinted P(VDF-TrFE)/BaTiO<sub>3</sub> Nanocomposite Micropillars for Self-Powered Flexible Sensors. *Small* **2017**, *13* (23), 1604245. <https://doi.org/10.1002/sml.201604245>.
- (79) Shi, K.; Huang, X.; Sun, B.; Wu, Z.; He, J.; Jiang, P. Cellulose/BaTiO<sub>3</sub> Aerogel Paper Based Flexible Piezoelectric Nanogenerators and the Electric Coupling with Triboelectricity. *Nano Energy* **2019**, *57* (November 2018), 450–458. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.12.076>.
- (80) Sriphan, S.; Charoonsuk, T.; Maluangnont, T.; Vittayakorn, N. High-Performance Hybridized Composites-Based Piezoelectric and Triboelectric Nanogenerators Based on BaTiO<sub>3</sub>/PDMS Composite Film Modified with TiO<sub>2</sub> Nanosheets and Silver Nanopowders Cofillers. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2* (5), 3840–3850. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00513>.
- (81) Shi, K.; Sun, B.; Huang, X.; Jiang, P. Synergistic Effect of Graphene Nanosheet and BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles on Performance Enhancement of Electrospun PVDF Nanofiber Mat for Flexible Piezoelectric Nanogenerators. *Nano Energy* **2018**, *52* (May), 153–162.

<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.07.053>.

- (82) Pal, A.; Sasmal, A.; Manoj, B.; Rao, D. P.; Haldar, A. K.; Sen, S. Enhancement in Energy Storage and Piezoelectric Performance of Three Phase (PZT/MWCNT/PVDF) Composite. *Mater. Chem. Phys.* **2020**, *244* (November 2019), 122639. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122639>.
- (83) Shin, S.-H.; Choi, S.-Y.; Lee, M. H.; Nah, J. High-Performance Piezoelectric Nanogenerators via Imprinted Sol–Gel BaTiO<sub>3</sub> Nanopillar Array. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (47), 41099–41103. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b11773>.
- (84) Lin, Z.-H.; Yang, Y.; Wu, J. M.; Liu, Y.; Zhang, F.; Wang, Z. L. BaTiO<sub>3</sub> Nanotubes-Based Flexible and Transparent Nanogenerators. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3* (23), 3599–3604. <https://doi.org/10.1021/jz301805f>.
- (85) Park, K.-I.; Bae, S. Bin; Yang, S. H.; Lee, H. I.; Lee, K.; Lee, S. J. Lead-Free BaTiO<sub>3</sub> Nanowires-Based Flexible Nanocomposite Generator. *Nanoscale* **2014**, *6* (15), 8962. <https://doi.org/10.1039/C4NR02246G>.
- (86) Alluri, N. R.; Selvarajan, S.; Chandrasekhar, A.; Saravanakumar, B.; Jeong, J. H.; Kim, S.-J. Piezoelectric BaTiO<sub>3</sub> /Alginate Spherical Composite Beads for Energy Harvesting and Self-Powered Wearable Flexion Sensor. *Compos. Sci. Technol.* **2017**, *142*, 65–78. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.02.001>.
- (87) Alluri, N. R.; Saravanakumar, B.; Kim, S.-J. Flexible, Hybrid Piezoelectric Film (BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>)/PVDF Nanogenerator as a Self-Powered Fluid Velocity Sensor. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (18), 9831–9840. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01760>.
- (88) Chen, Y.; Geever, L. M.; Killion, J. A.; Lyons, J. G.; Higginbotham, C. L.; Devine, D. M. Review of Multifarious Applications of Poly (Lactic Acid). *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2016**, *55* (10), 1057–1075. <https://doi.org/10.1080/03602559.2015.1132465>.
- (89) Lasprilla, A. J. R.; Martinez, G. A. R.; Lunelli, B. H.; Jardini, A. L.; Filho, R. M. Poly-Lactic Acid Synthesis for Application in Biomedical Devices — A Review. *Biotechnol. Adv.* **2012**, *30* (1), 321–328. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.06.019>.
- (90) Farah, S.; Anderson, D. G.; Langer, R. Physical and Mechanical Properties of PLA, and Their Functions in Widespread Applications — A Comprehensive Review. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2016**, *107*, 367–392. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.012>.

- (91) Saeidlou, S.; Huneault, M. A.; Li, H.; Park, C. B. Poly(Lactic Acid) Crystallization. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37* (12), 1657–1677. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.07.005>.
- (92) Yu, B.; Cao, Y.; Sun, H.; Han, J. The Structure and Properties of Biodegradable PLLA/PDLA for Melt-Blown Nonwovens. *J. Polym. Environ.* **2017**, *25* (2), 510–517. <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0827-y>.
- (93) Harris, A. M.; Lee, E. C. Improving Mechanical Performance of Injection Molded PLA by Controlling Crystallinity. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *107* (4), 2246–2255. <https://doi.org/10.1002/app.27261>.
- (94) Mishra, S.; Unnikrishnan, L.; Nayak, S. K.; Mohanty, S. Advances in Piezoelectric Polymer Composites for Energy Harvesting Applications: A Systematic Review. *Macromol. Mater. Eng.* **2019**, *304* (1), 1800463. <https://doi.org/10.1002/mame.201800463>.
- (95) Elsayy, M. A.; Saad, G. R.; Sayed, A. M. Mechanical, Thermal, and Dielectric Properties of Poly(Lactic Acid)/Chitosan Nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.* **2016**, *56* (9), 987–994. <https://doi.org/10.1002/pen.24328>.
- (96) Cheng, Y.; Deng, S.; Chen, P.; Ruan, R. Polylactic Acid ( PLA ) Synthesis and Modification Cations: A Review. **2009**, *4* (3), 259–264. <https://doi.org/10.1007/s11458-009-0092-x>.
- (97) Cava, D.; Giménez, E.; Gavara, R.; Lagaron, J. M. Comparative Performance and Barrier Properties of Biodegradable Thermoplastics and Nanobiocomposites versus PET for Food Packaging Applications. *J. Plast. Film Sheeting* **2006**, *22* (4), 265–274. <https://doi.org/10.1177/8756087906071354>.
- (98) Casalini, T.; Rossi, F.; Castrovinci, A.; Perale, G. A Perspective on Polylactic Acid-Based Polymers Use for Nanoparticles Synthesis and Applications. *Front. Bioeng. Biotechnol.* **2019**, *7* (October), 1–16. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2019.00259>.
- (99) GoodFellow; Materials, Y. global supplier for. Poly L lactic acid - Biopolymer - online catalogue source - supplier of research materials in small quantities - Goodfellow <http://www.goodfellow.com/E/Poly-L-lactic-acid-Biopolymer.html>.
- (100) Fukada, E. New Piezoelectric Polymers. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1998**, *37* (Part 1, No. 5B), 2775–2780. <https://doi.org/10.1143/JJAP.37.2775>.
- (101) Shin, D.-M.; Hong, S. W.; Hwang, Y.-H. Recent Advances in Organic Piezoelectric Biomaterials for Energy and Biomedical Applications.

*Nanomaterials* **2020**, *10* (1), 123. <https://doi.org/10.3390/nano10010123>.

- (102) Zhao, G.; Huang, B.; Zhang, J.; Wang, A.; Ren, K.; Wang, Z. L. Electrospun Poly(L-Lactic Acid) Nanofibers for Nanogenerator and Diagnostic Sensor Applications. *Macromol. Mater. Eng.* **2017**, *302* (5), 1–7. <https://doi.org/10.1002/mame.201600476>.
- (103) Sencadas, V.; Ribeiro, C.; Heredia, A.; Bdikin, I. K.; Kholkin, A. L.; Lanceros-Mendez, S. Local Piezoelectric Activity of Single Poly(L-Lactic Acid) (PLLA) Microfibers. *Appl. Phys. A* **2012**, *109* (1), 51–55. <https://doi.org/10.1007/s00339-012-7095-z>.
- (104) Smith, M.; Calahorra, Y.; Jing, Q.; Kar-Narayan, S. Direct Observation of Shear Piezoelectricity in Poly-L-Lactic Acid Nanowires. *APL Mater.* **2017**, *5* (7), 074105. <https://doi.org/10.1063/1.4979547>.
- (105) Jing, Q.; Kar-Narayan, S. Nanostructured Polymer-Based Piezoelectric and Triboelectric Materials and Devices for Energy Harvesting Applications. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2018**, *51* (30), 303001. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aac827>.
- (106) Fukada. Recent Developments of Polar Piezoelectric Polymers. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **2006**, *13* (5), 1110–1119. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2006.247839>.
- (107) Zhao, C.; Zhang, J.; Wang, Z. L.; Ren, K. A Poly(L-Lactic Acid) Polymer-Based Thermally Stable Cantilever for Vibration Energy Harvesting Applications. *Adv. Sustain. Syst.* **2017**, *1* (9), 1700068. <https://doi.org/10.1002/adsu.201700068>.
- (108) Annu; Ahmed, S.; Ikram, S. *Chitosan: Derivatives, Composites and Applications*; Ahmed, S., Ikram, S., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2017; Vol. 119. <https://doi.org/10.1002/9781119364849>.
- (109) Kalantari, K.; Afifi, A. M.; Jahangirian, H.; Webster, T. J. Biomedical Applications of Chitosan Electrospun Nanofibers as a Green Polymer – Review. *Carbohydr. Polym.* **2019**, *207* (October 2018), 588–600. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.12.011>.
- (110) Muxika, A.; Etxabide, A.; Uranga, J.; Guerrero, P.; de la Caba, K. Chitosan as a Bioactive Polymer: Processing, Properties and Applications. *Int. J. Biol. Macromol.* **2017**, *105*, 1358–1368. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.07.087>.
- (111) Frank, L. A.; Onzi, G. R.; Morawski, A. S.; Pohlmann, A. R.; Guterres, S. S.;

- Contri, R. V. Chitosan as a Coating Material for Nanoparticles Intended for Biomedical Applications. *React. Funct. Polym.* **2020**, *147* (December 2019), 104459. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.104459>.
- (112) Arca, H. Ç.; Şenel, S. Chitosan Based Systems for Tissue Engineering Part II: Soft Tissues. *Fabad J. Pharm. Sci.* **2008**, *33* (4), 211–216.
- (113) Praveen, E.; Murugan, S.; Jayakumar, K. Investigations on the Existence of Piezoelectric Property of a Bio-Polymer – Chitosan and Its Application in Vibration Sensors. *RSC Adv.* **2017**, *7* (56), 35490–35495. <https://doi.org/10.1039/C7RA04752E>.
- (114) Khare, D.; Basu, B.; Dubey, A. K. Electrical Stimulation and Piezoelectric Biomaterials for Bone Tissue Engineering Applications. *Biomaterials* **2020**, *258* (August), 120280. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2020.120280>.
- (115) Kim, J. *Multifunctional Smart Biopolymer Composites as Actuators*; Elsevier Inc., 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809261-3.00011-5>.
- (116) Fan, Y.; Huang, X.; Wang, G.; Jiang, P. Core–Shell Structured Biopolymer@BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles for Biopolymer Nanocomposites with Significantly Enhanced Dielectric Properties and Energy Storage Capability. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (49), 27330–27339. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09619>.
- (117) Popielarz, R.; Chiang, C. K. Polymer Composites with the Dielectric Constant Comparable to That of Barium Titanate Ceramics. *Mater. Sci. Eng. B* **2007**, *139* (1), 48–54. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.01.035>.
- (118) Munakata, F.; Yoshino, K.; Nemoto, K.; Abe, S.; Ito, A. Effect of Self-Assembly Material Texture and Dielectric Properties of BaTiO<sub>3</sub>/Poly-L-Lactic-Acid Composites. *Mater. Lett.* **2018**, *221*, 147–149. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.03.008>.
- (119) Barber, P.; Balasubramanian, S.; Anguchamy, Y.; Gong, S.; Wibowo, A.; Gao, H.; Ploehn, H.; Zur Loye, H.-C. Polymer Composite and Nanocomposite Dielectric Materials for Pulse Power Energy Storage. *Materials (Basel)*. **2009**, *2* (4), 1697–1733. <https://doi.org/10.3390/ma2041697>.
- (120) Li, Y.; Dai, X.; Bai, Y.; Liu, Y.; Wang, Y.; Liu, O.; Yan, F.; Tang, Z.; Zhang, X.; Deng, X. Electroactive BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticle-Functionalized Fibrous Scaffolds Enhance Osteogenic Differentiation of Mesenchymal Stem Cells. *Int. J. Nanomedicine* **2017**, *Volume 12*, 4007–4018. <https://doi.org/10.2147/IJN.S135605>.

- (121) TAKEDA, M.; YOSHINO, K.; MIZUKAMI, Y.; SATO, Y.; ITO, A.; BAO, Y.; MUNAKATA, F. Fractal Characters of Material Texture of Self-Assembled BaTiO<sub>3</sub>/Poly-L-Lactic-Acid Composites. *J. Japan Soc. Powder Powder Metall.* **2019**, *66* (3), 122–127. <https://doi.org/10.2497/jjspm.66.122>.
- (122) Aziz, S.; Karim, W.; Qadir, K.; Zafar, Q. Proton Ion Conducting Solid Polymer Electrolytes Based on Chitosan Incorporated with Various Amounts of Barium Titanate (BaTiO<sub>3</sub>). *Int. J. Electrochem. Sci.* **2018**, *13* (6), 6112–6125. <https://doi.org/10.20964/2018.06.38>.
- (123) Aziz, S. B. Role of Dielectric Constant on Ion Transport: Reformulated Arrhenius Equation. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2016**, *2016*, 1–11. <https://doi.org/10.1155/2016/2527013>.
- (124) Neagu, A. M.; Curecheriu, L. P.; Cazacu, A.; Mitoseriu, L. Impedance Analysis and Tunability of BaTiO<sub>3</sub>–Chitosan Composites: Towards Active Dielectrics for Flexible Electronics. *Compos. Part B Eng.* **2014**, *66*, 109–116. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.04.020>.
- (125) González-Campos, J. B.; Prokhorov, E.; Luna-Bárceñas, G.; Fonseca-García, A.; Sanchez, I. C. Dielectric Relaxations of Chitosan: The Effect of Water on the  $\alpha$ -Relaxation and the Glass Transition Temperature. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2009**, *47* (22), 2259–2271. <https://doi.org/10.1002/polb.21823>.
- (126) Murugan, S.; Karthikesan, D.; Sellathurai, S.; Praveen, E.; Jayakumar, K. Design of Mechanical Sensing System Based on Nano BaTiO<sub>3</sub> Embedded in Biopolymer Electret. In *2014 Fifth International Symposium on Electronic System Design*; IEEE, 2014; pp 199–202. <https://doi.org/10.1109/ISED.2014.48>.
- (127) Prasad, L. K.; Smyth, H. 3D Printing Technologies for Drug Delivery: A Review. *Drug Dev. Ind. Pharm.* **2016**, *42* (7), 1019–1031. <https://doi.org/10.3109/03639045.2015.1120743>.
- (128) Bhushan, B.; Caspers, M. An Overview of Additive Manufacturing (3D Printing) for Microfabrication. *Microsyst. Technol.* **2017**, *23* (4), 1117–1124. <https://doi.org/10.1007/s00542-017-3342-8>.
- (129) Ambrosi, A.; Pumera, M. 3D-Printing Technologies for Electrochemical Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45* (10), 2740–2755. <https://doi.org/10.1039/c5cs00714c>.
- (130) Ngo, T. D.; Kashani, A.; Imbalzano, G.; Nguyen, K. T. Q.; Hui, D. Additive Manufacturing (3D Printing): A Review of Materials, Methods, Applications and Challenges. *Compos. Part B Eng.* **2018**, *143* (February), 172–196.

<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012>.

- (131) Peng, E.; Zhang, D.; Ding, J. Ceramic Robocasting: Recent Achievements, Potential, and Future Developments. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (47), 1–14. <https://doi.org/10.1002/adma.201802404>.
- (132) Feilden, E.; Blanca, E. G.-T.; Giuliani, F.; Saiz, E.; Vandeperre, L. Robocasting of Structural Ceramic Parts with Hydrogel Inks. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2016**, *36* (10), 2525–2533. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.03.001>.
- (133) Xu, M.; Gratson, G. M.; Duoss, E. B.; Shepherd, R. F.; Lewis, J. A. Biomimetic Silicification of 3D Polyamine-Rich Scaffolds Assembled by Direct Ink Writing. *Soft Matter* **2006**, *2* (3), 205–209. <https://doi.org/10.1039/b517278k>.
- (134) Feilden, E. Additive Manufacturing of Ceramics and Ceramic Composites via Robocasting, Imperial College London, 2017.
- (135) Nan, B.; Galindo-Rosales, F. J.; Ferreira, J. M. F. 3D Printing Vertically: Direct Ink Writing Free-Standing Pillar Arrays. *Mater. Today* **2020**, *35* (May), 16–24. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2020.01.003>.
- (136) Cesarano, J. A Review of Robocasting Technology. *MRS Proc.* **1998**, *542*, 133. <https://doi.org/10.1557/PROC-542-133>.
- (137) Lorenz, M.; Martin, A.; Webber, K. G.; Travitzky, N. Electromechanical Properties of Robocasted Barium Titanate Ceramics. *Adv. Eng. Mater.* **2020**, *22* (9), 2000325. <https://doi.org/10.1002/adem.202000325>.
- (138) Damjanovic, D. Stress and Frequency Dependence of the Direct Piezoelectric Effect in Ferroelectric Ceramics. *J. Appl. Phys.* **1997**, *82* (4), 1788–1797. <https://doi.org/10.1063/1.365981>.
- (139) Guzmán Sierra, D. L.; Bdikin, I.; Tkach, A.; Vilarinho, P. M.; Nunes, C.; Ferreira, P. Flexible Piezoelectric Chitosan and Barium Titanate Biocomposite Films for Sensor Applications. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**. <https://doi.org/10.1002/ejic.202000938>.
- (140) Jenkins, M. A.; Glasgow, J. I. A Logical Basis for Nested Array Data Structures. *Comput. Lang.* **1989**, *14* (1), 35–51. [https://doi.org/10.1016/0096-0551\(89\)90029-5](https://doi.org/10.1016/0096-0551(89)90029-5).
- (141) Dorj, B.; Park, J.-H.; Kim, H.-W. Robocasting Chitosan/Nanobioactive Glass Dual-Pore Structured Scaffolds for Bone Engineering. *Mater. Lett.* **2012**, *73*, 119–122. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.12.107>.

- (142) Yoon, D. H. Tetragonality of Barium Titanate Powder for a Ceramic Capacitor Application. *J. Ceram. Process. Res.* **2006**, *7* (4), 343–354.
- (143) Upadhyay, S. K.; Reddy, V. R.; Lakshmi, N. Study of  $(1-x)$  BaTiO<sub>3</sub> –  $x$  Ni<sub>0.5</sub> Zn<sub>0.5</sub> Fe<sub>2</sub> O<sub>4</sub> ( $x = 5, 10$  and  $15\%$ ) Magneto-Electric Ceramic Composites. *J. Asian Ceram. Soc.* **2013**, *1* (4), 346–350. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2013.10.001>.
- (144) El Ghandouri, A.; Sayouri, S.; Lamcharfi, T.; Elbasset, A. Structural, Microstructural and Dielectric Properties of Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>(1-x)O<sub>3</sub></sub> Prepared by Sol Gel Method. *J. Adv. Dielectr.* **2019**, *09* (03), 1950026. <https://doi.org/10.1142/S2010135X19500267>.
- (145) Akbas, H. Z.; Aydin, Z.; Karahan, I. H.; Dilsizoglu, T.; Turgut, S. PROCESS CONTROL USING FT-IR ANALYSIS OF BaTiO<sub>3</sub> FROM ULTRASONICALLY ACTIVATED BaCO<sub>3</sub> AND TiO<sub>2</sub>. *17th Res. World Int. Conf.* **2016**, *11* (June), 27–30. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.35422.64325>.
- (146) Chieng, B.; Ibrahim, N.; Yunus, W.; Hussein, M. Poly(Lactic Acid)/Poly(Ethylene Glycol) Polymer Nanocomposites: Effects of Graphene Nanoplatelets. *Polymers (Basel)*. **2013**, *6* (1), 93–104. <https://doi.org/10.3390/polym6010093>.
- (147) Su, G.; Li, W.-D.; Liu, H.-J.; Wang, F.; Liu, Y.; Zhang, G.-J. Dielectric and Thermal Properties of Polylactic Acid/Barium Titanate Composites. In *2020 IEEE International Conference on High Voltage Engineering and Application (ICHVE)*; IEEE, 2020; pp 1–4. <https://doi.org/10.1109/ICHVE49031.2020.9279398>.
- (148) Humera, N.; Riaz, S.; Ahmad, N.; Arshad, F.; Zafar, R.; Ali, S.; Idrees, S.; Noor, H.; Atiq, S.; Naseem, S. Colossal Dielectric Constant and Ferroelectric Investigation of BaTiO<sub>3</sub> Nano-Ceramics. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2020**, *31* (7), 5402–5415. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03100-8>.
- (149) Cheng, C.; Fan, R.; Ren, Y.; Ding, T.; Qian, L.; Guo, J.; Li, X.; An, L.; Lei, Y.; Yin, Y.; et al. Radio Frequency Negative Permittivity in Random Carbon Nanotubes/Alumina Nanocomposites. *Nanoscale* **2017**, *9* (18), 5779–5787. <https://doi.org/10.1039/C7NR01516J>.
- (150) Yan, K. L.; Fan, R. H.; Shi, Z. C.; Chen, M.; Qian, L.; Wei, Y. L.; Sun, K.; Li, J. Negative Permittivity Behavior and Magnetic Performance of Perovskite La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> at High-Frequency. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (6), 1028–1033. <https://doi.org/10.1039/c3tc31906g>.
- (151) George, G.; Joseph, K.; Nagarajan, E. R.; Tomlal Jose, E.; George, K. C.



- Dielectric Behaviour of PP/Jute Yarn Commingled Composites: Effect of Fibre Content, Chemical Treatments, Temperature and Moisture. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2013**, *47* (1), 12–21. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.11.009>.
- (152) Qu, X.; Wirsén, A.; Albertsson, A.-C. Novel PH-Sensitive Chitosan Hydrogels: Swelling Behavior and States of Water. *Polymer (Guildf)*. **2000**, *41* (12), 4589–4598. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00685-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00685-0).
- (153) Lee, H.-W. W.; Moon, S.; Choi, C.-H. H.; Kim, D. K. Synthesis and Size Control of Tetragonal Barium Titanate Nanopowders by Facile Solvothermal Method. *J. Am. Ceram. Soc.* **2012**, *95* (8), 2429–2434. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05085.x>.
- (154) Rahman, N. A.; Abu Hanifah, S.; Mobarak, N. N.; Su'ait, M. S.; Ahmad, A.; Shyuan, L. K.; Khoon, L. T. Synthesis and Characterizations of O-Nitrochitosan Based Biopolymer Electrolyte for Electrochemical Devices. *PLoS One* **2019**, *14* (2), e0212066. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0212066>.
- (155) Bashir, S.; Teo, Y. Y. I. N.; Ramesh, S.; Ramesh, K.; Rizwan, M.; Rizwan, M. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PH-SENSITIVE N-SUCCINYL CHITOSAN HYDROGEL AND ITS PROPERTIES FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS. *J. Chil. Chem. Soc.* **2019**, *64* (3), 4571–4574. <https://doi.org/10.4067/S0717-97072019000304571>.
- (156) Fang, C.; Chen, L.; Zhou, D. Influence of Domain on Grain Size Effects of the Dielectric Properties of BaTiO<sub>3</sub> Nanoceramics and Nanoparticles. *Phys. B Condens. Matter* **2013**, *409* (1), 83–86. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.10.016>.
- (157) Al-Shakarchi, E. K. Dielectric Properties of BaTiO<sub>3</sub>-Ceramic Prepared by Freeze Drying Method. *J. Korean Phys. Soc.* **2010**, *57* (2), 245–250. <https://doi.org/10.3938/jkps.57.245>.
- (158) Tura, V.; Mitoseriu, L. Ageing of Low Field Dielectric Constant and Losses in (Hf, Zr)-Doped BaTiO<sub>3</sub> Ceramics. *Europhys. Lett.* **2000**, *50* (6), 810–815. <https://doi.org/10.1209/epl/i2000-00553-2>.
- (159) Bowen, C. R.; Perry, A.; Lewis, A. C. F.; Kara, H. Processing and Properties of Porous Piezoelectric Materials with High Hydrostatic Figures of Merit. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2004**, *24* (2), 541–545. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00194-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00194-8).
- (160) Jiang, S.; Jin, L.; Hou, H.; Zhang, L. Polymer-Based Nanocomposites with

High Dielectric Permittivity. In *Polymer-Based Multifunctional Nanocomposites and Their Applications*; Elsevier, **2019**; pp 201–243. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815067-2.00008-1>.