



Universidade de Aveiro
2020

**Tatiana Susana Melo
Miranda**

**Manufatura Aditiva de Sensores Capacitivos em
Componentes Automóveis Termoplásticos**



Universidade de Aveiro
2020

**Tatiana Susana Melo
Miranda**

**Manufatura Aditiva de Sensores Capacitivos em
Componentes Automóveis Termoplásticos**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica da Doutora Paula Maria Lousada Silveirinha Vilarinho, Professora Associada do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro, coorientação do Doutor Pedro Nicolau Faria da Fonseca, Professor auxiliar do Departamento de Eletrónica, Telecomunicações e Informática da Universidade de Aveiro, e coorientação da Mestre Ana Alves da Empresa Simoldes Plásticos.

Dedico este trabalho ao Mateus, o membro mais novo da minha família, meu sobrinho e afilhado.

o júri

presidente

Prof. Doutor João André da Costa Tedim
Professor Auxiliar em Regime Laboral, Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Luís Manuel Cadillon Martins Costa
Professor Associado C/ Agregação, Universidade de Aveiro

Prof.^a Doutora Paula Maria Lousada Silveirinha Vilarinho
Professora Associada, Universidade de Aveiro

agradecimentos

O alcançar desta etapa não teria sido possível sem a colaboração e dedicação por parte de várias pessoas ao longo deste projeto tese. Por esta razão, quero expressar os meus agradecimentos a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a finalização do mesmo.

Agradeço em primeiro lugar à professora Paula M. Vilarinho, ao professor Pedro Fonseca e à Mestre Ana Alves pela oportunidade, orientação e partilha de conhecimento.

Agradeço à empresa Simoldes Plásticos pela oportunidade e à Universidade de Aveiro pelo acolhimento durante estes 5 anos.

A todos os técnicos de laboratório pela disponibilidade e auxílio, nomeadamente à Eng^a Ana Reis da Simoldes, e à Eng^a Ana Ribeiro, Eng^o Artur Sarabando, Eng^a Célia Miranda e Eng^a Marta Ferro do DEMaC. Ao Dr. Miguel Neto e à Mestre Dayana Sierra do CICECO.

Ao Mestre André dos Santos e à Mestre Joana Baltazar pela apresentação ao *Robocasting* utilizado.

Às minhas colegas de laboratório Camila Souza, Sheila Oliveira e Anna Wlódarkiewicz pelo companheirismo. Ao Dr. Ricardo Silva por todas as perguntas fora da caixa e por acreditar sempre que eu seria capaz de muito mais. Ao Mestre Miguel Rêgo do IT pelo auxílio nas medidas elétricas e por toda a disponibilidade, interajuda e discussões produtivas.

Aos meus amigos, Alice Dolganov, Inês Rodrigues, Luís Figueiredo, Samuel Moreira, Rui Neves, Rodrigo Montes, Joana Cartaxo e Gonçalo Guimarães por acreditaram sempre nas minhas capacidades, pela amizade, incentivo e apoio.

Aos meus companheiros do núcleo de estudantes de materiais (NEM-AAUAv) e da faina académica pelos desafios contantes.

Por último, aos seres mais importantes da minha vida, a minha família. À minha mãe, Maria de Fátima Melo, pela oportunidade, educação e encorajamento que sempre me deu ao longo do meu percurso académico. Às minhas irmãs, Tânia e Natália, pela companhia e carinho. Sem a minha família nunca teria concretizado o sonho de ser mestre, a eles devo tudo.

A todos, o meu Muito Obrigada.

palavras-chave

Manufatura Aditiva, Impressão 3D, eletrônica impressa, tinta de nanopartículas de prata, *robocasting*, escrita direta de tinta, termoplásticos, tintas condutoras, sensores capacitivos

resumo

Este trabalho de projeto tese de mestrado enquadra-se no âmbito de projetos de I&D, estabelecidos entre a Universidade de Aveiro (DEMaC e DETI) e a Simoldes Plásticos com a finalidade de desenvolver estruturas plásticas inteligentes por recurso à eletrónica impressa por tecnologias de manufatura aditiva (MA), para componentes de automóveis. O objeto de estudo foi a impressão por *Robocasting* de sensores capacitivos em tinta de nanopartículas de prata sobre placas de Acrilonitrilo Butadieno Estireno (ABS) e Polipropileno (PP), injetadas na Simoldes Plásticos, a sua caracterização estrutural e microestrutural e em termos de desempenho elétrico e a comparação (benchmarking) com outros sensores capacitivos produzidos com outros materiais e outros processos, nomeadamente filamento polimérico condutor por *Fused Deposition Modeling* (FDM) e cobre por Comando Numérico Computadorizado (CNC).

Neste enquadramento, o presente projeto contempla experimentalmente: i) a caracterização das placas de ABS e PP e da tinta de prata, ii) o desenho para a impressão dos sensores iii) as impressões dos sensores capacitivos por *Robocasting* e FDM e iv) a caracterização físico — química, estrutural e elétrica dos sensores capacitivos.

A caracterização química e física das placas de ABS e PP e da tinta de prata permitiu relacionar as suas propriedades com a otimização das impressões.

A partir de tinta de nanopartículas de prata comercial, imprimiram-se por *Robocasting* sensores capacitivos com diversas geometrias nas placas. As impressões revelaram-se de elevada complexidade e dependência da viscosidade da tinta de prata. Por recurso a tratamentos térmicos para aumentar a viscosidade da referida tinta otimizaram-se as impressões.

O comportamento elétrico dos sensores impressos com tinta de prata com diferentes tratamentos térmicos foi reproduzível. A capacidade interna dos sensores sem o dedo varia entre $3,25 \times 10^{-11} F$ e $3,43 \times 10^{-11} F$ e com o dedo varia entre $5,45 \times 10^{-11} F$ e $6,64 \times 10^{-11} F$.

Por fim, comparou-se o desempenho elétrico de um dos tipos de sensores capacitivos impressos com diferentes materiais e por diferentes técnicas: de prata por *Robocasting* e de ácido poliláctico condutor (PLA) impresso por FDM e um sensor de cobre (Cu) fabricado pelo processo de CNC. A capacidade interna dos sensores sem o dedo é de $2,70 \times 10^{-11} F$, $2,76 \times 10^{-11} F$ e $2,89 \times 10^{-11}$ e com o dedo é de $3,16 \times 10^{-11} F$ e $4,16 \times 10^{-11} F$ e $4,64 \times 10^{-11} F$ para os sensores de PLA condutor, tinta de prata e cobre, respetivamente. O desempenho dos sensores impressos é assim comparável ao desempenho dos tradicionais sensores de cobre, o que demonstra o potencial e a oportunidade para os sensores capacitivos impressos por MA no universo da indústria automóvel.



Figura 1: Resumo visual do projeto tese: Manufatura Aditiva de sensores capacitivos para componentes plásticos da indústria automóvel.

keywords

Additive Manufacturing, 3D printing, printed electronics, silver nanoparticle inks, robocasting, direct ink writing, thermoplastics, conductive inks, capacitive sensors.

abstract

This master's thesis project work falls within the scope of R&D projects, established between the University of Aveiro (DEMaC and DETI) and Simoldes Plásticos to develop intelligent plastic structures using printed electronics by additive manufacturing (AM) technologies, for automotive components. The object of study was the printing by Robocasting of capacitive sensors in silver nanoparticles ink on Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS) and Polypropylene (PP) plates, injected in Simoldes Plásticos, its structural and microstructural characterization and in terms of electrical performance and comparison (benchmarking) with other capacitive sensors produced with other materials and other processes, namely conductive polymer filament by Fused Deposition Modeling (FDM) and copper by Computer Numerical Command (CNC).

In this context, the present project experimentally contemplates: i) the characterization of the ABS and PP plates and the silver ink, ii) the drawing and printing of the sensors, iii) the printing of the capacitive sensors by Robocasting and iv) the physical – chemical, structural and electrical characterization of the capacitive sensors.

The chemical and physical characterization of the ABS and PP plates and the silver ink allowed to relate their properties to the optimization of the prints.

Based on commercial silver nanoparticles ink, capacitive sensors with different geometries were printed by Robocasting on the plates. The prints proved to be highly complex and dependent on the viscosity of the ink, the sensor printing was optimized.

The electrical behaviour of sensors printed with silver ink with different thermic treatments, these proved to be uniform. The internal capacity of the sensors without the finger varies between $3,25 \times 10^{-11} F$ and $3,43 \times 10^{-11} F$ and with the finger varies between $5,45 \times 10^{-11} F$ and $6,64 \times 10^{-11} F$.

Finally, the electrical performance of a printed silver sensor was compared with a capacitive conductive polylactic acid (PLA) sensor printed by FDM and a copper sensor (Cu) manufactured by CNC. The internal capacity of the sensors without the finger is $2,70 \times 10^{-11} F$, $2,76 \times 10^{-11} F$ and $2,89 \times 10^{-11}$ and with the finger is $3,16 \times 10^{-11} F$ e $4,16 \times 10^{-11} F$ e $4,64 \times 10^{-11} F$ for the conductive PLA sensor, silver ink and copper, respectively.

The performance of the printed sensors is thus comparable to the performance of the traditional copper sensors, which demonstrates the potential and the opportunity for the capacitive sensors printed by AM in the universe of the automotive industry.

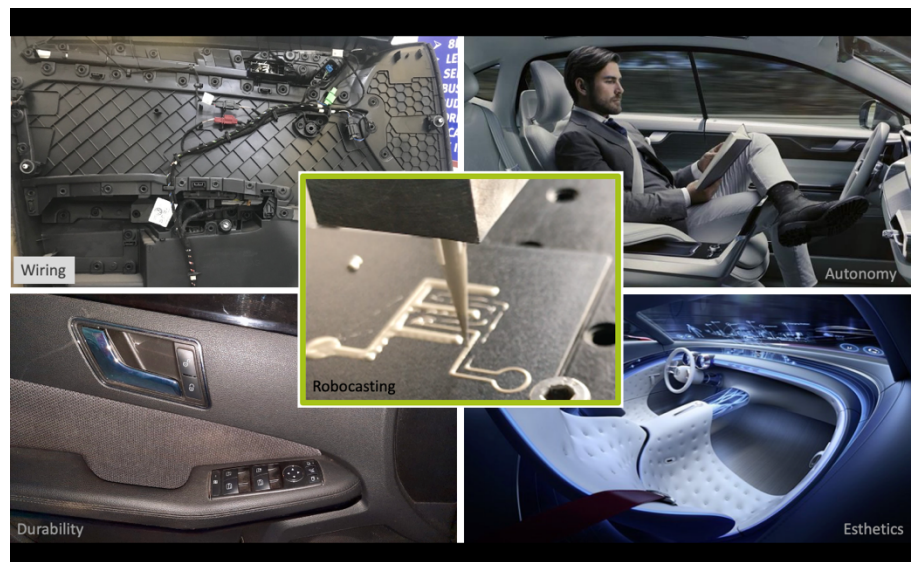


Fig. 1: Graphical abstract of thesis project: Additive Manufacturing of capacitive sensors for plastic components in the automotive industry.

Índice

<i>Índice de Figuras</i>	<i>i</i>
<i>Lista de Abreviaturas</i>	<i>xi</i>
<i>Lista de Símbolos</i>	<i>xiv</i>
1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	9
2.1. Manufatura Aditiva	9
2.2. Impressão de componentes eletrônicos	16
2.4. Robocasting	19
2.5. Pastas condutoras	21
2.6. Sensores de Toque	24
2.6.1. Sensores capacitivos.....	26
3. Procedimento Experimental	28
3.1. Caracterização dos Materiais	28
3.1.1. Difração de Raios X	28
3.1.2. Análises Térmicas.....	29
3.1.3. Espectroscopia de Dispersão de Energia	30
3.1.4. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier em modo de Refletância Atenuada.....	31
3.1.5. Distribuição Granulométrica da Tinta de Prata	33

3.1.6. Análise da Superfície dos Plásticos	35
3.3. Impressões por Robocasting	40
3.4. Caracterização dos Sensores Capacitivos.....	44
3.3.1. Microscopia Ótica	44
3.3.2. Microscópio Eletrónico de Varrimento.....	44
3.3.3. Manufatura de Sensores de Comparação.....	45
3.3.4. Caracterização da Resposta Elétrica	46
4. Resultados e Discussão.....	50
4.1. Caracterização das Placas Termoplásticas	50
4.2. Caracterização da Tinta de Prata	63
4.3. Impressões por Robocasting	71
4.3.1. Design dos sensores capacitivos para MA	71
4.3.2. Impressões por <i>Robocasting</i>	74
4.4. Caracterização dos Sensores Capacitivos.....	81
5. Conclusão.....	93
6. Trabalhos Futuros	95
Bibliografia.....	96
Anexos.....	<i>i</i>

Índice de Figuras

Figura 1: Resumo visual do projeto tese: Manufatura Aditiva de sensores capacitivos para componentes plásticos da indústria automóvel.	7
Figura 2: Esquema do processo de moldagem por injeção de peças poliméricas. Adaptado da ref. [2].	2
Figura 3: Constituição de um painel de porta exemplo (SEAT ATECA): A) cintura; B) abertura de porta, C) embelezador; D) medalhão; E) corpo do painel; F) pega da porta; G) apoia-braço e H) bolsa.	4
Figura 4: Evolução do gasto por peça das tecnologias subtrativa, formativa e aditiva, em função do número de peças produzidas e da complexidade da forma da peça. Adaptado da ref. [10].	7
Figura 5: Parte interna de um painel de porta, que se apresenta com os componentes eletrónicos, revestidos pela cabelagem, que são integrados pela Simoldes Plásticos.	8
Figura 6: Esquema das etapas do processo de fabrico por Manufatura Aditiva.	11
Figura 7: Classificação dos Processos de Manufatura Aditiva baseado na norma ASTM F2792-12 ^a [15].	12
Figura 8: Classificação e técnicas de impressão por contato e sem contato que podem ser usadas para fabricar componentes e circuitos eletrónicos. Adaptado da ref. [19].	17
Figura 9: Ilustração esquemática dos componentes do Robocasting com exemplo de uma peça impressa. Adaptado da ref. [19].	20
Figura 10: Solução coloidal de prata em diferentes estágios de agregação, do estado com menor agregação até ao estado mais agregado: a) amarelo claro, b) cor de laranja, c) violeta, d) cinza [31].	22
Figura 11: Princípio do sensor de toque do tipo capacitivo: sensor intocado com capacitância parasita C_0 , sensor tocado com capacitância adicional C_T [36].	25

Figura 12: Sensores de toque de auto capacitância. À esquerda o sensor quadrado a cheio e à direita o sensor circular a cheio com respectivas dimensões mínimas e máximas [38].	27
Figura 13: Sensores de toque de capacidade mútua. À esquerda o sensor quadrado interdigitado e à direita o sensor circular interdigitado com respetivas dimensões mínimas e máximas para os elétrodos X e Y. Adaptado da ref. [38].	27
Figura 14: Equipamento EMITACH – K950 X para a deposição de uma camada fina de grafite para as amostras não condutoras (ABS e PP).	30
Figura 15: Amostras preparadas para o SEM-EDS: A) Plástico ABS revestido com grafite; B) Plástico PP revestido com grafite; C) Tinta de Prata curada na estufa a 50 °C.	31
Figura 16: Equipamento Fourier-transform infrared spectroscopy 4700 Jasco presente no laboratório da Simoldes Plásticos.	32
Figura 17: A) Equipamento MALVERN modelo Zetasizer Nano ZS; B) Célula de imersão ZEN 1002.	34
Figura 18: Placas plásticas injetadas na SP: A) PP e B) ABS.	36
Figura 19: Perfil 3D traçado para a amostras ABS_1_1 realizado no perfilómetro Sensofar P Lu neox.	38
Figura 20: Esquema dos ângulos de contacto e a sua relação com a molhabilidade e a tensão superficial. Adaptado da ref. [51].	39
Figura 21: Método de gota séssil: amostra de PP onde foram dispensadas gotas de água com 3 μ L ao longo do seu comprimento.	40
Figura 22: Robocasting 3D Inks, LLC, modelo EBRD-A32_-0_ e legenda dos seus eixos e principais componentes.	41
Figura 23: Seringa de 3ml com tinta de prata e bico com diâmetro de 0,20 mm.	41

Figura 24: Esquema do processo para converter o ficheiro STL num ficheiro G-Code utilizando as potencialidades do programa RoboCAD.	43
Figura 25: Esquema do processo para a utilização do programa RoboCAD para configurar os parâmetros básicos da seringa a utilizar na impressão.	43
Figura 26: Esquema do processo para impressão no Robocasting utilizando o programa RoboCAD.....	43
Figura 27: Preparação da área da secção transversal: A) Sensor impresso em PP mergulhado em azoto líquido; B) Sensor impresso destacado do PP após ser mergulhado em Azoto líquido; C) Corte transversal no sensor impresso em PP.	45
Figura 28: Fotografias do conjunto de sensores fabricados: A) sensor meia-lua impresso com tinta prata por Robocasting; B) sensor meia-lua impresso por FDM com filamento condutor de PLA e C) sensor de referência meia-lua usinado por CNC em cobre.....	46
Figura 29: Esquema do circuito para testes aos sensores capacitivos meia-lua.....	47
Figura 30: Tempo de subida do sinal da tensão, observado num osciloscópio, sendo o sinal azul correspondente à onda quadrada da fonte e o sinal amarelo a voltagem através do sensor.....	48
Figura 31: Difratoograma de raios X do plástico ABS. Registo típico do ABS, não havendo clara identificação de picos de difração correspondentes à presença de fases cristalinas.	51
Figura 32: Difratoograma de raios X do plástico PP com a identificação de três fases cristalinas, silicato de magnésio hidratado $Mg_3SiO_{10}(OH)_2$, poli(p-metiltinilbenzeno) $(C_9H_8)_n$ e, por fim, $PP(C_3H_6)_n$	52
Figura 33: Curvas TG e DSC do plástico ABS, obtidas em atmosfera de ar e com taxa de aquecimento de 10 °C/min.	53
Figura 34: Curvas TG e DSC do plástico PP, obtidas em atmosfera de ar e com taxa de aquecimento de 10 °C/min.	54

Figura 35: Espectro de energia elementar por EDS dos plásticos ABS e PP. A azul encontra-se o espectro de energia elementar do ABS com a identificação química do carbono (C) e a rosa o espectro de energia elementar do PP com identificação química do oxigénio (O), magnésio (Mg), alumínio (Al), silício (Si), bário (Ba) e titânio (Ti).....	55
Figura 36: Espectro de FTIR-ATR de cinco ensaios realizados ao plástico ABS no intervalo de comprimento de onda 400 cm^{-1} a 3400 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} e 16 scans.	56
Figura 37: Espectro de FTIR-ATR de cinco ensaios realizados ao plástico PP no intervalo de comprimento de onda 400 cm^{-1} a 3400 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} e 16 scans.	57
Figura 38: Rugosidade das placas de ABS e PP no rugosímetro Hommel Tester T100. Valor da rugosidade de cada uma das metades das placas (sendo ABS_1 e PP_1 relativo à metade mais rugosa das placas e ABS_2 e PP_2 a menos rugosa).....	58
Figura 39: Esquema de um perfil numa superfície. Adaptado de [60].	59
Figura 40: Medidas de perfilometria. Alturas máximas do pico e do poço das placas de ABS e PP.....	60
Figura 41: Medidas de perfilometria. Médias aritméticas da altura e da raiz quadrada da altura das placas de ABS e PP.....	61
Figura 42: Difratoograma de raios X da tinta de prata após realização de cinco tratamentos térmicos diferentes: cura a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, cura a $125\text{ }^{\circ}\text{C}$, cura a $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, calcinação a $195\text{ }^{\circ}\text{C}$ e, por fim, calcinação a $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ realizado com célula de cobre ($\text{Cu-K}\alpha$), intervalo $2\theta\ 5^{\circ}$ a 40° e tempo de exposição 197s. Identificação da prata (Ag) em todos os ensaios realizados revelando estabilidade da tinta de prata após tratamentos térmicos a diferentes temperaturas.	63
Figura 43: Gráfico das curvas TG e DSC da tinta de prata, obtidas em atmosfera de ar e com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$	64

Figura 44: Espectro de energia elementar por EDS da tinta de prata curada na estufa a 50 °C com a identificação química da prata (Ag), oxigênio (O), alumínio (Al) e carbono (C).	65
Figura 45: Espectro obtido pela análise FTIR de cinco ensaios realizados à tinta de prata no intervalo de comprimento de onda 400 cm ⁻¹ a 3400 cm ⁻¹ com uma resolução de 4 cm ⁻¹ e 16 scans.	66
Figura 46: Distribuição granulométrica de três ensaios das NPAg obtida por DLS, para a adição de 6 µl de PVA com concentração de 20 mM.	67
Figura 47: Micrografias SEM da tinta de prata com ampliação de: A) X 10 000, B) X 15 000 e C) X 50 000.	68
Figura 48: Micrografias TEM das NPAg com ampliação: A) e B) x150K; C) x500K; D) x600K da zona a; E) x600K da zona b e F) x600K da zona c.	69
Figura 49: Desenhos CAD da 1ª série de sensores. A) Sensor circular a cheio com diâmetro de 20 mm; B) Sensor quadrado a cheio com diâmetro de 20 mm; C) Sensor circular interdigitado com diâmetro de 20 mm, espessura do eletrodo X de 2 mm, espessura do eletrodo Y de 1 mm e distanciamento entre eletrodos de 1,5 mm; D) Sensor quadrado interdigitado com lado de 20 mm, espessura do eletrodo X de 2 mm, espessura do eletrodo Y de 1 mm e distanciamento entre eletrodos de 1,5 mm.	71
Figura 50: Desenhos CAD da 2ª série de sensores. A) Sensor retangular_3 com comprimento e largura de 20 mm, espessura de eletrodos de 2 mm e distanciamento entre eletrodos de 1,5 mm; B) Sensor retangular_4 com comprimento e largura de 19,5 mm, espessura de eletrodos de 1,5 mm e distanciamento entre eletrodos de 1,5 mm.	72
Figura 51: Desenhos CAD da 3ª série de sensores. A) Sensor circular a cheio com diâmetro de 20 mm; B) Sensor circular interdigitado com diâmetro de 20 mm, espessura do eletrodo X de 2 mm, espessura do eletrodo Y de 1 mm e distanciamento entre eletrodos de 1,5 mm; C) Sensor quadrado a cheio com diâmetro de 20 mm D) Sensor quadrado interdigitado com lado de 20 mm, espessura do eletrodo X de 2 mm, espessura do eletrodo Y de 1 mm e distanciamento entre eletrodos de 1,5 mm.	73

Figura 52: Desenhos CAD DA 3ª série de sensores. A) Sensor retangular_3 com comprimento e largura de 20 mm, espessura de elétrodos de 2 mm e distanciamento entre elétrodos de 1,5 mm; B) Sensor retangular_4 com comprimento e largura de 19,5 mm, espessura de elétrodos de 1,5 mm e distanciamento entre elétrodos de 1,5 mm.	73
Figura 53: Transição de um sensor de placas paralelas para um sensor de campo periférico: (a) condensador de placas paralelas cujos (b) elétrodos abrem para providenciar (c) acesso unilateral ao material de teste [63].	74
Figura 54: Desenho CAD do sensor meia-lua com semicírculo de 9 mm de diâmetro e espaçamento de elétrodos de 1,5 mm.	74
Figura 55: Primeiras impressões dos sensores circular a cheio e circular interdigitado utilizando tinta de prata sem envelhecimento por Robocasting.	76
Figura 56: Sensores impressos com tinta de prata sem envelhecimento por Robocasting: A) e B) sensor meia-lua e C) e D) Sensor circular a cheio.	77
Figura 57: Impressões por Robocasting com tinta de prata com o 1º envelhecimento (20h a 40 °C e 2h a 50 °C).	78
Figura 58: Impressões por Robocasting com tinta de prata com o 2º envelhecimento (22h a 50 °C).	78
Figura 59: Impressões por Robocasting com tinta de prata com o 3º envelhecimento (5h a 60 °C, 15h a 70 °C, 2h a 80 °C e 1h a 85 °C).	79
Figura 60: Impressões por Robocasting com tinta de prata com o 4º envelhecimento (15h a 50 °C e 1h a 85 °C).	79
Figura 61: Impressões por Robocasting com tinta de prata com o 5º envelhecimento (15h a 80 °C e 2h a 85 °C).	80
Figura 62: Sensor circular a cheio da 1ª série impresso com tinta de prata sem envelhecimento em PP.	80

Figura 63: Micrografia do sensor meia lua impresso com tinta de prata sem envelhecimento e espaçamento entre elétrodos 1,5 mm. A seta indica um excesso de tinta no local de término da impressão.....	81
Figura 64: Micrografia do sensor meia lua impresso com tinta de prata sem envelhecimento e espaçamento teórico entre elétrodos de 2,5 mm.	82
Figura 65: Micrografia com ampliação de x30 da secção transversal do sensor circular a cheio impresso com tinta de prata sem envelhecimento na placa de ABS.	83
Figura 66: Micrografia com ampliação de x300 da secção transversal do sensor circular a cheio impresso com tinta de prata sem envelhecimento na placa de ABS.....	84
Figura 67: Micrografia com ampliação de x600000 da tinta de prata sem envelhecimento presente na secção transversal do sensor circular a cheio impresso na placa de ABS....	84
Figura 68: Micrografia com ampliação de x30 da secção transversal do sensor circular a cheio impresso com tinta de prata na placa de PP.....	85
Figura 69: Micrografia com ampliação de x300 da secção transversal do sensor circular a cheio impresso com tinta de prata sem envelhecimento na placa de PP.	85
Figura 70: Micrografia com ampliação de x600000 da tinta de prata sem envelhecimento presente na secção transversal do sensor circular a cheio impresso na placa de PP.	86
Figura 71: Gráfico da variação do tempo de subida em função da resistência elétrica externa utilizada para os seis sensores meia-lua impressos com tinta de prata sem envelhecimento e com os 5 diferentes envelhecimentos.....	87
Figura 72: Sensor meia lua de tinta de prata sem envelhecimento: Gráfico da variação da média do tempo de subida em função do tempo (dias) realizado ao longo de 22 dias. ..	90
Figura 73: Gráfico da variação do tempo de subida em função da resistência elétrica externa utilizada para os sensores meia-lua: impresso com tinta de prata (Ag), impresso com PLA condutor (PLA) e referência de cobre (Cu).	91

Figura 74. Gráfico das curvas TG e DSC da tinta de prata, obtidas em atmosfera de ar e com taxa de aquecimento de 10 °C/min realizado pelo software do equipamento.i

Figura 75: Representação gráfica das medições dos ângulos de contacto das placas de ABS (a azul) e PP (a rosa) das metades mais e menos rugosas.vi

Índice de Tabelas

Tabela 1: Propriedades físicas dos polímeros PP e ABS. Adaptado das ref. [7], [8] e [9]	6
Tabela 2: Descrição dos processos de Manufatura Aditiva, tecnologias, materiais e forma do material, segundo a norma ASTM F2792-12 ^a . Adaptado da ref. [10]	13
Tabela 3: Comparação das duas abordagens para impressão de pasta. Adaptado da ref. [9]	18
Tabela 4: Tratamentos térmicos realizados à tinta de prata	42
Tabela 5: Tensão superficial (γ) das duas metades das placas de ABS e PP	62
Tabela 6: Dados obtidos do PDI e Z-Average para os ensaios realizados na análise DLS	67
Tabela 7: Resultados das medidas realizadas ao diâmetro da NPAg no ImageJ às micrografias com ampliação de x500K e x600K	70
Tabela 8: Contabilização dos sensores impressos nas placas de ABS e PP	75
Tabela 9: Resistência interna e capacidade interna dos sensores meia-lua impressos com tinta de prata com e sem envelhecimento	88
Tabela 10: Resistência interna e capacidade interna dos sensores meia-lua: impresso com tinta de prata, impresso com PLA condutor e referência de cobre	92
Tabela 11: Resultados do Rugosímetro para o plástico ABS_1	i
Tabela 12: Resultados do Rugosímetro para o plástico ABS_2	i
Tabela 13: Resultados do Rugosímetro para plástico PP_1	ii
Tabela 14: Resultados do Rugosímetro para plástico PP_2	ii
Tabela 15: Resultados do Perfilómetro Sensofar para plástico ABS_1	ii

Tabela 16: Resultados do Perfilómetro Sofar para plástico ABS_2	ii
Tabela 17: Resultados do Perfilómetro Sofar para o plástico PP_1	iii
Tabela 18: Resultados do Perfilómetro Sofar para o plástico PP_2	iii
Tabela 19: Resultados das medições dos ângulos de contacto com água e diiodometano na placa de ABS	iii
Tabela 20: Resultados das medições dos ângulos de contacto com água e diiodometano na placa de PP	iv
Tabela 21: Medições realizadas no ImageJ à micrografia TEM presente na Figura 52	vii
Tabela 22: Medições realizadas no ImageJ à micrografia TEM presente na Figura 53	viii
Tabela 23: Medições realizadas no ImageJ à micrografia TEM presente na Figura 54	...x
Tabela 24: Medições realizadas no ImageJ à micrografia TEM presente na Figura 55	...x
Tabela 25: Medições realizadas no ImageJ ao sensor meia lua impresso com tinta de prata e espaçamento entre eléctrodos 1,5 mm.....	xii
Tabela 26: Medições realizadas no ImageJ ao sensor meia lua impresso com tinta de prata e espaçamento entre eléctrodos 2,5 mm.....	xii
Tabela 27: Valores da variação do tempo de subida em função da resistência eléctrica externa utilizada para os cinco sensores meia-lua impressos com tinta de prata com diferentes tratamentos térmicos.....	xiv
Tabela 28: Valores da variação do tempo de subida em função da resistência eléctrica externa utilizada para os sensores meia-lua: impresso com tinta de prata, impresso com PLA condutor e referência de cobre.....	xiii

Lista de Abreviaturas

ABS – Acrilonitrilo-butadieno-estireno

AgNP – Nanopartículas de Prata

ATG – Análises Termogravimétricas

BJ – *Binder Jetting*- Jato de Ligante

CAD – *Computer Aided Desing*- Desenho assistido por computador

DED- *Direct Energy Deposition*- Deposição Direta de Energia

DEMaC – Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica

DETI – Departamento de Engenharia de Telecomunicações e Informática

DIW – *Direct Ink Writting*- Escrita Direta de Tinta

DLS – Dynamic Light Scattering – Dispersão Dinâmica de Luz

DLW – *Direct Laser Writing* - Impressão Direta de Laser

DRX – Difração de Raios- x

DSC – *Differential Scanning Calorimetry* – Análise Calorimétrica Diferencial

EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy*- Espetroscopia de Dispersão de Energia

EI – Eletrônica Impressa

FDM – *Fused Deposition Modeling*- Modelação de deposição fundida

FGMs – *Functionally Graded Materials* - Materiais modificados gradualmente

FGSs – *Functionally Graded Structures* - Estruturas modificadas gradualmente

FTIR- ATR – *Fourier- transform Infrared Spectroscopy Atenuated Total Reflectance* - Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier em Modo Refletância Atenuada

HMI – *Human- Machine Interface*- Interface homem- máquina

IL – *Interference Lithography*- Litografia por Interferência

IMD – *In-mould decoration*

IML – *In-mould labelling*

IT – Instituto de Telecomunicações

I&D – Investigação e Desenvolvimento

LEDs – *Light Emitting Diodes*- Díodo Emissor de Luz

LOM – *Laminated Object Manufacturing* - Fabricação de objetos laminados

MA – Manufatura Aditiva

ME – *Material Extrusion*- Extrusão de Material

MJ – *Material Jetting*- Jato de Material

NP – Nanopartículas

OEM – *Original Equipment Manufacturer*- Produtor de Equipamento Original

OWRK – Equação Owens – Wendt – Rabel – Kaelble

PA – Poliamida

PBF – *Powder Bed Fusion*- Fusão em Cama de Pó

PP – Polipropileno

PAA – Ácido poliacrílico

PDI – Índice de polidispersividade

PVA – Acetato de Polivinilo

PVP – Polivinilpirrolidona

RC – *Robocasting* – Deposição Robótica

RP – *Rapid Prototyping* – Prototipagem Rápida

SEM – *Scanning Electron Microscopy*- Microscópi eletrônico de varredura

SL – *Sheet Lamination*- Laminação de Folha

SP – Simoldes Plásticos

STL – *Standard Tessellation Language*- Linguagem de mosaico padrão

TPU – Poliuretano Termoplástico

UAM – *Ultrasonic Additive Manufacturing* – Manufatura Aditiva Ultrassônica

UV – Ultravioleta

UX – *User Experience*- Experiência do usuário

VP – *Vat Photopolymerization* – Fotopolimerização em cuba

3D – Três Dimensões

Lista de Símbolos

A_p – Área dos pratos

A – Absorvância medida

Ag – Prata

$AgNO_3$ – Nitrato de Prata

γ_l – Tensão superficial do líquido

γ_{sl} – Tensão na interface sólido – líquido

γ_s – Tensão superficial do sólido

γ^d – Tensão superficial da componente dispersiva

γ^p – Tensão superficial da componente Polar

γ_l^d – Tensão superficial do líquido da componente dispersiva

γ_s^d – Tensão superficial do sólido da componente dispersiva

γ_l^p – Tensão superficial do líquido da componente polar

γ_s^p – Tensão superficial do sólido da componente polar

C – Capacitância

C_i – Capacidade interna

c – Concentração do analíto

d – Distância

d_{hkl} – Distância interplanos

ε – Coeficiente de atenuação molar

ϵ_0 – Permitividade do ar

ϵ_r – Permitividade relativa

H – Hidrogénio

He – Hélio

I – Intensidade medida da luz transmitida

I₀ – Intensidade de referência da luz sem o analito

θ_c – Ângulo de contacto

θ_{hkl} – Ângulo de incidência nos planos hkl

θ – Ângulo entre o raio incidente e a superfície

λ – Comprimento de onda

l – Comprimento percorrido através da solução

Li – Lítio

n – Número inteiro

N_A – Constante de Avogadro

ΔP – Gradiente de pressão

r – Posição radial dentro do bico

R_{Max} – Rugosidade máxima

R_a – Média aritmética dos desvios das asperidades em relação à linha média

R_z – Rugosidade unitária obtida em cinco comprimentos de medição unitários dentro do perfil da rugosidade

R₁ – Resistência elétrica externa

R_i – Resistência elétrica interna

s – Expoente *power law*

S_a – Média aritmética da altura

S_q – Média da raiz quadrada da altura

S_p – Altura máxima do pico

S_v – Altura máxima do poço

t_r – Tempo de subida

V_f – Fração volumétrica das nanopartículas de prata

V_c – Fração crítica de volume

σ – Condutividade da pasta

σ_0 – Condutividade da prata

σ_e – Secção transversal de atenuação

τ_r – Tensão de cisalhamento radialmente variável

1. Introdução

O grupo Simoldes teve o seu início em 1959, com a constituição da Simoldes Aços, que se dedica à produção de moldes de aço para injeção de peças plásticas. Presentemente, é considerada o maior fabricante de moldes da Europa. Em 1980, foi criada a Simoldes Plásticos, S.A, (doravante designada por SP), com sede em Oliveira de Azeméis [1]. Trata-se da primeira fábrica do grupo dedicada à produção de peças plásticas pelo processo de moldagem por injeção, com a finalidade de aproveitar o conhecimento já existente na Simoldes Aços.

Atualmente, a SP é uma das maiores produtoras de peças termoplásticas em Portugal e opera como fornecedora especializada na cadeia de valor global do setor automóvel. Para os fornecedores de componentes automóveis, o reconhecimento mais relevante não é a existência de uma marca comercial, mas sim o prestígio do fornecedor junto das OEM (*Original Equipment Manufacturer*). Os componentes são fabricados por fornecedores, designados de 1^a, 2^a e outras linhas, conforme o seu posicionamento na cadeia de fornecimento das OEM.

Neste contexto, ao longo da sua atividade, a SP tem vindo a construir uma excelente reputação no mercado, sendo considerada fornecedora de 1^a linha pelas principais OEM do setor automóvel - grupo Volkswagen, grupo PSA, Ford e Renault [1].

A unidade industrial SP está dividida em seis naves. Duas naves dedicam-se à produção por moldagem por injeção de baixa tonelagem (150- 850 Ton) de peças de pequenas dimensões. As outras duas naves estão alocadas à produção de peças de maiores dimensões, por recurso ao mesmo processamento, porém com moldes de maiores dimensões (900- 3200 Ton). Uma nave para receção de matérias-primas e armazenamento. A última nave destina-se à montagem de painéis de porta de automóveis e armazenamento das peças após produção. Existe ainda a unidade de revestimentos, criada em 2015, onde se efetua a rebordagem dos revestimentos das cinturas, medalhões e apoia-braços dos vários modelos de painéis de porta em produção.

A principal tecnologia utilizada é moldagem por a injeção, com as variantes de injeção direta, bi-injeção, *one-shot*, injeção baixa pressão, injeção com gás, injeção híbrida e injeção com pressão. Como tecnologias de acabamento pode referir-se a soldadura por

laser, vibração, ultrassons e pontos quentes, corte por laser, ultrassons, colagem, termoformação a vácuo, IMD (*in-mould decoration* – Decoração no molde) e IML (*in-mould labelling* – Etiquetagem no molde).

A moldagem por injeção (esquemáticamente representada na Figura 2) é um dos processos cíclicos mais versáteis para produção de peças poliméricas, pois pode ser automatizado e permite a obtenção de elevadas taxas de produção com elevada qualidade do produto final e bom acabamento superficial [2].

A moldagem por injeção consiste na injeção de material termoplástico fundido para um molde de aço. O processo inicia-se com a alimentação de material termoplástico na forma de granulado (através do funil), é aquecido até à sua plastificação e forçado pela rosca a entrar no interior da cavidade do molde, que se encontra sob arrefecimento. Este processo é cíclico e pode ser dividido em seis etapas: fecho e trancamento do molde, enchimento ou injeção, pressurização, arrefecimento/ plasticização, abertura e ejeção e pausa ou tempo morto [3].

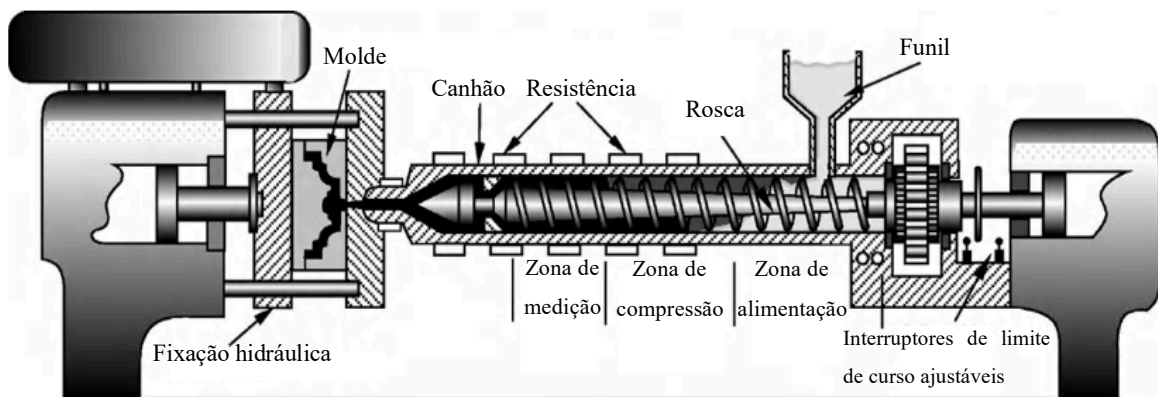


Figura 2: Esquema do processo de moldagem por injeção de peças poliméricas. Adaptado da ref. [2].

Os moldes utilizados no processo de moldagem por injeção são produzidos em aço, devido às suas características físico químicas e mecânicas que se adequam ao processo em causa. O aço resiste às condições adversas do processo de injeção (temperaturas e pressões elevadas). No entanto, o seu custo é elevado (da ordem dos milhares de euros

por molde) e devido à sua dureza a fabricação exige um esforço acrescido de trabalho / maquinação. Os moldes de aço são pesados e requerem ainda sistemas de arrefecimento complexos. Os custos de manutenção dos moldes de aço são igualmente elevados. Assim, de modo a amortizar o investimento efetuado, e porque cada peça requer um molde específico, o número de peças fabricadas com cada molde deverá ser elevado, ou seja, na ordem dos milhões de peças. Esta tecnologia é assim caracterizada pela necessidade de produzir elevadas quantidades de peças, por forma a compensar o elevado investimento inicial nas máquinas e moldes [2].

A indústria automóvel é um setor industrial altamente exigente e competitivo, no qual todos os anos, são apresentados novos conceitos de carros, e que ultimamente se focam na experiência do utilizador (*User experience – UX*) e na interface homem-máquina (*Human-Machine Interface - HMI*). No entanto, devido a indicadores ambientais existem objetivos que são considerados atualmente fundamentais, nomeadamente: aumento da autonomia dos veículos elétricos, redução de peso e integração de energias limpas no automóvel.

A grande questão que se coloca atualmente é como serão os veículos do futuro. São várias as incógnitas, desde a natureza da motorização (*Fuel cell*, elétrico, híbrido ou combustão interna), a aceitação e proliferação do automóvel autónomo, à forma de alcançar a redução de peso de forma sustentável, entre outros.

De qualquer forma e no âmbito deste quadro de incerteza, a indústria automóvel pretende entregar um automóvel personalizado para cada cliente [4]. Esta ideia será possível devido aos avanços e implementação generalizada da Indústria 4.0 (Quarta Revolução Industrial é impulsionada por tecnologias inovadoras que causam efeitos profundos, quer nos sistemas de produção quer nos modelos de negócio [5]), desde a projeção do design até à entrega [4]. E por outro lado, os plásticos respondem aos desafios do setor automóvel cujos requisitos são maiores do que nunca. Enquanto os utilizadores querem carros de alto desempenho com maior conforto, segurança, eficiência de combustível, estilo e preços mais baixos, a sociedade, considerando as questões ambientais, exige níveis mais baixos de poluição e maior recuperação no final da vida útil. Só a inovação contínua e interdisciplinar capacitará designers e engenheiros de criar e melhorar ainda mais o desempenho do carro [6].

Os produtos com maior comercialização pela SP na Europa são: painéis de porta, pilares e proteções exteriores. Os painéis de porta (Figura 3) são o seu principal produto e apresentam vários componentes na sua constituição. Alguns componentes como o embelezador e o apoia-braços podem incorporar componentes eletrónicos como díodos emissores de luz (LEDs) e dispositivos mecânicos de abertura e fecho de vidros. Estes componentes eletrónicos são adquiridos a fornecedores externos e integrados pela SP.



Figura 3: Constituição de um painel de porta exemplo (SEAT ATECA): A) cintura; B) abertura de porta, C) embelezador; D) medalhão; E) corpo do painel; F) pega da porta; G) apoia-braço e H) bolsa.

A SP mantém uma atividade sustentada na investigação e no desenvolvimento (I&D) de novas soluções ao nível dos materiais, das tecnologias de produção e de novos produtos, sempre orientadas para a produção de componentes termoplásticos para a indústria automóvel. Neste enquadramento, a SP pretende afirmar-se na área da Manufatura Aditiva (MA), de forma a potenciar a sua capacidade de customizar produtos.

O presente trabalho, a ser realizado sob a forma de projeto tese de mestrado na SP e em colaboração com o Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica (DEMaC) e o Departamento de Engenharia de Telecomunicações e Informática (DETI), e no âmbito do projecto de I&D em Co-promoção I&D Empresas, Clube de Fornecedores, intitulado “AM4SP - Additive Manufacturing for Smart Plastics” (POCI-01-0247-FEDER-75021), está precisamente enquadrado nesta filosofia da empresa, e tem como motivação a necessidade de desenvolvimento de novos painéis de porta para a indústria automóvel, funcionais, inteligentes e desenvolvidos com recurso a tecnologias mais sustentáveis. O objeto de estudo deste projeto é assim o desenvolvimento de sensores capacitivos impressos por tecnologias de manufatura aditiva (MA), como o *Robocasting*, sobre placas poliméricas dos painéis de porta. Para o fabrico dos sensores será usada tinta condutora de nanopartículas de prata comercial e os polímeros sobre os quais estes sensores serão impressos são, placas de Acrilonitrilo Butadieno Estireno (ABS) e Polipropileno (PP), moldadas por injeção na SP. Deverão ser garantidas as condições que permitam que os sensores sejam curados sem degradar as propriedades dos substratos poliméricos. Note-se que estes dois termoplásticos são utilizados pela SP para a injeção de painéis de porta. Por fim, realizar uma comparação entre os sensores impressos em tinta condutora de nanopartículas de prata comercial por *Robocasting*, em filamento polimérico condutor por Fused Deposition Modeling (FDM) e o sensor de referência em cobre (Cu) produzido pela técnica subtrativa CNC (Controlo Numérico Computadorizado).

Na indústria automóvel o termoplástico mais usado é baseado no polímero PP, contudo também são habituais o ABS e a poliamida (PA). Os termoplásticos apresentam, para além do polímero principal, uma variedade muito elevada de aditivos que podem ser incorporados em percentagens distintas, e que apresentam diversas funções. Pode referir-se que existem aditivos que são incorporados para melhorar o processo de injeção (estabilizantes, plasticizantes e antioxidantes e lubrificantes), melhorar as propriedades mecânicas (agentes reforçadores como por ex: pó de talco ou fibras de vidro) ou simplesmente para se obter a coloração desejada (corantes e pigmentos) [6].

O ABS $(C_8H_8C_4H_6C_3H_3N)_n$ [7] é um polímero durável e resistente às adversidades climáticas. É rígido, mas com características semelhantes à borracha, o que lhe confere boa resistência térmica e resistência ao impacto. O PP $(C_3H_6)_n$ [8] é muito utilizado pois tem baixo custo, é resistente quimicamente, impermeável à água e apresenta boa

resistência aos raios ultravioleta (UV). Estes polímeros, após adição de aditivos, são utilizados na indústria automível para além da produção de painéis de porta, para para-choques, envolvente do sistema de luzes, partes de assentos, componentes eletrónicos, entre outros [6]. Algumas propriedades físicas destes polímeros são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades físicas dos polímeros PP e ABS. Adaptado das ref. [7], [8] e [9]

Polímero	Resistência à tração (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência ao impacto (J/m)	Densidade (g/cm³)	Ponto de fusão (°C)
ABS	41	2,3	347	1,03-1,09	220-260
PP	35,8	1,6	43	0,84- 0,91	120- 176

A MA é uma oportunidade única e relevante para dotar e potenciar conceitos inovadores na indústria automível. Contrariamente à moldagem por injeção, tem potencial, para se tornar uma ferramenta de fabricação de menor custo e sem desperdício de material para a fabricação de estruturas complexas e de peças em pequenas quantidades, uma vez que não é necessária a utilização de moldes. Como demonstrado na Figura 4, no processo aditivo o custo por peça é independente do número de objetos a produzir, bem como da sua complexidade geométrica [10], [11]. No entanto, os custos envolvidos e tempo exigido para a fabricação podem ser elevados. Assim, atualmente, apenas na produção de componentes em pequenas séries, componentes de geometria complexa e customizados é que a MA se está a revelar vantajosa. Atualmente, a maioria dos equipamentos de MA não apresentam a capacidade de produzir componentes de grandes dimensões. Os componentes manufacturados apresentam propriedades anisotrópicas, sendo que algumas propriedades físicas finais das partes/ peças impressas são dependentes da direção de impressão [12], entre outras limitações.

No entanto, com o crescente interesse pela indústria de vários setores, pela MA tem-se assistido a um crescimento exponencial de aplicações industriais, de novos equipamentos e software e até mesmo de *feedstock*. No futuro, a MA não será vista só como um processo

independente, sendo provável que se torne parte integrante de um sistema com vários processos ou um processo integrado de vários sistemas para corresponder ao desenvolvimento de novos materiais e novos requisitos de produtos [12].

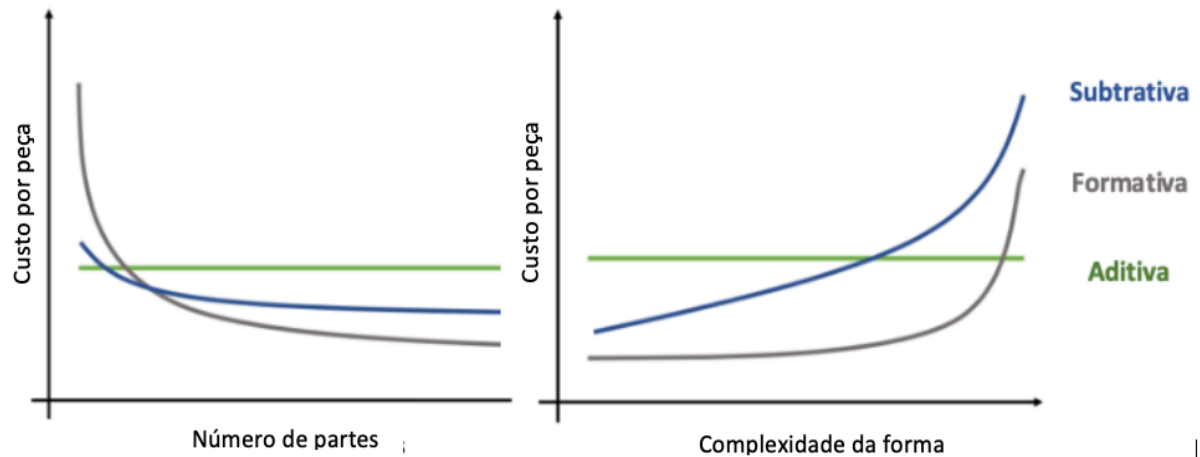


Figura 4: Evolução do gasto por peça das tecnologias subtrativa, formativa e aditiva, em função do número de peças produzidas e da complexidade da forma da peça. Adaptado da ref. [10].

Na indústria automóvel e aeroespacial, alguns dos benefícios da MA são: ciclos de desenvolvimentos mais rápidos, consolidação de partes, redução de peso, novas e personalizadas geometrias [4], [11]. Este mercado é fortemente competitivo e exigente e no qual o conforto, a estética e a elevada resistência dos materiais demarcam a linha da frente [11].

Assim neste projeto, a impressão de sensores capacitivos tem como objetivo a redução de peso do painel de porta, utilizando a menor quantidade de material possível em comparação com os componentes eletrónicos atualmente integrados pela SP (Figura 5). Por outro há também um interesse no desenvolvimento de soluções customizadas a cada cliente, ou seja, peças com elevado valor acrescentado e por conseguinte mais caras [4]. Espera-se ainda e como resultado destes desenvolvimentos, ter a capacidade de desenvolver outra eletrónica que acresça funcionalidade aos painéis de porta e aumentar ainda mais o seu valor acrescentado e oferecer soluções no sentido da autonomia do automóvel, baseada em sensores e atuadores eletrónicos.

De salientar que até ao momento e que seja do nosso conhecimento, a indústria automóvel não tem soluções eletrónicas impressas viáveis, pois ainda é necessário um grande investimento e só será interessante para as OEMs se estas obtiverem o retorno do financiamento.



Figura 5: Parte interna de um painel de porta, que se apresenta com os componentes eletrónicos, revestidos pela cabelagem, que são integrados pela Simoldes Plásticos.

2. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é apresentado o estado de arte do tema em estudo, ou seja, da eletrónica impressa para a indústria automóvel e por recurso a tecnologias de MA. Primeiramente introduz-se a MA, conceitos, processos e aplicações. Seguidamente, apresenta-se o estado atual de desenvolvimento da eletrónica impressa, a sua evolução, a relação com o sector automóvel e com as tecnologias de MA. Por fim apresenta-se informação relevante sobre sensores capacitivos ao toque, as suas propriedades e diferentes designs atualmente utilizados. Termina-se fazendo a ligação entre o estado da arte no tópico e os objetivos deste trabalho.

2.1. Manufatura Aditiva

Vivem-se globalmente momentos únicos e sem precedentes, com claros desafios colocados por mudanças climáticas, uma população crescente e uma redução drástica dos recursos naturais. A resposta a estes desafios passa também pela implementação de uma industrialização inclusiva e sustentável, aliada à inovação baseada na introdução e promoção de novas tecnologias, que promovam o mercado internacional e garantam o uso eficiente dos recursos. Impulsionar a utilização eficiente dos recursos, através da transição para uma economia limpa e circular, restaurar a biodiversidade e reduzir a poluição, de modo a garantir que em 2050: i) já não existam emissões líquidas de gases com efeito de estufa e ii) o crescimento económico seja dissociado da exploração dos recursos, são as metas do Pacto Ecológico Europeu (Green Deal [13]). E é, precisamente neste contexto, que a indústria irá evoluir e, para tal, deverá assentar em inovação tecnológica e tecnologias facilitadores. Uma delas será certamente, a MA [14].

A MA é o termo normalizado (ASTM International F2792-12a [15]) para o que costumava ser chamado de prototipagem rápida (*rapid prototyping - RP*) e comumente conhecido como impressão 3D. Pode ser definida como o processo que converte um modelo desenvolvido em CAD (*Computer Aided Design*) para a criação de objetos tridimensionais, através da deposição de materiais camada a camada, começando o processo pela base e acabando no topo, em oposição às tecnologias de manufatura subtrativa [12],[16].

Esta capacidade de construção de um objeto “de baixo para cima (*bottom up*)” dota a MA de inúmeras vantagens e que se tornam claras quando esta é comparada com a manufatura tradicional e nas quais se incluem: 1. Flexibilidade das partes / formas / singularidade, ou seja, a total liberdade geométrica de design / projeto (sem tecnologia rival comparável); 2. Eficiência de fabrico / recursos / sustentabilidade / circularidade, isto é, quase 100% de utilização de material (livre de resíduos) e 3. Flexibilidade de produção, noutros termos, com prazos de entrega curtos, transferência mais rápida para o mercado, customização sem adição de outras ferramentas ou custo de fabricação [10], [14].

Em termos de *design*, a MA oferece uma liberdade quase ilimitada e que permite criar formas complexas com uma grande variedade de materiais, idealmente sem desperdício, alguns impossíveis de fabricar integralmente por qualquer outra tecnologia ou manualmente. Este aspeto é de particular relevância e crê-se que a sua exploração, por exemplo, no fabrico de materiais com estruturas modificadas gradualmente (*Functionally Graded Structures, FGSS*) e de materiais modificados gradualmente (*Functionally Graded Materials, FGMs*) ao longo do corpo do objeto (e a diferentes escalas), resultando na mudança intencional e correspondente nas propriedades do material / objeto, o que permitirá manufaturar objetos para funções e aplicações específicas, até agora inexecutáveis e/ou com desempenho otimizado [10], [12], [14],[16].

Esta característica única de construção, eleva as expectativas em relação ao carácter disruptivo da MA, uma tecnologia versátil, flexível, altamente personalizável e, como tal, pode adequar-se à maioria dos setores da produção industrial. Os materiais para manufaturar estes objetos podem ser de muitos tipos, o que inclui: metais, cerâmicos, polímeros, compósitos e híbridos [10], [12], [14],[16].

O processo de deposição por tecnologias de MA consiste na projeção de peças por CAD, guardadas em STL (*Standard Tessellation Language*) e carregadas num *software* de *slicing*. O formato STL apenas utiliza a descrição tridimensional da superfície da geometria, definindo a superfície como uma malha de vértices, sem gerar informações relevantes, como textura ou cor. Pode haver alguma manipulação geral do arquivo para que ele tenha o tamanho, a posição, a orientação e, se necessário, os suportes para a construção [16]. Por fim, o ficheiro é convertido num *G-Code* e transferido para a impressora (Figura 6).



Figura 6: Esquema das etapas do processo de fabrico por Manufatura Aditiva.

Após a impressão as peças podem exigir um acabamento adicional antes de estarem prontas para utilização. As peças podem ter baixa resistência mecânica, suportes que necessitam ser removidos ou requererem acabamento superficial [16].

Segundo a norma ASTM F2792-12a [15] a MA pode ser classificada em sete processos, como esquematizado na Figura 7 e são estes: (1) Fotopolimerização em cuba (*Vat Photopolymerization*); (2) Extrusão de material (*Material Extrusion*); (3) Jato de material (*Material Jetting*); (4) Fusão em cama de pó (*Powder Bed Fusion*); (5) Deposição direta de energia (*Direct Energy Deposition*); (6) Laminação de folha (*Sheet Lamination*); (7) Jato de Ligante (*Binder Jetting*).

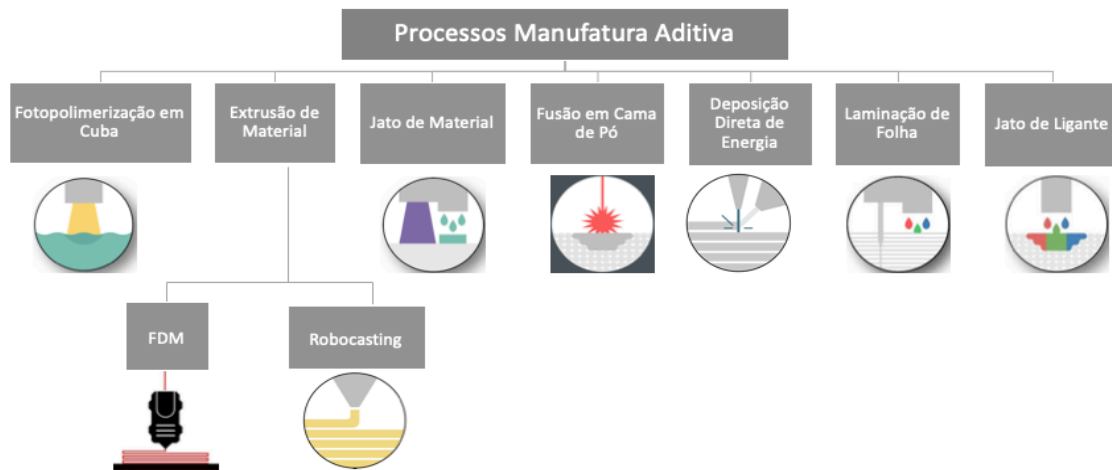


Figura 7: Classificação dos Processos de Manufatura Aditiva baseado na norma ASTM F2792-12ª [15].

- **Fotopolimerização em cuba (*Vat photopolymerization - VP*)**

Utiliza uma resina polimérica fotossensível líquida, na qual o modelo é construído camada a camada. A luz ultravioleta é utilizada para curar/endurecer a resina quando exposta ao laser. A plataforma move-se para baixo à medida que a nova camada é curada [12], [15], [17].

- **Extrusão de material (*Material Extrusion - ME*)**

O material é sujeito a pressões constantes e é empurrado até um bico extrusor. O material é extrudado e solidifica no substrato logo depois de sair do bico extrusor [12], [15], [17]. O *Robocasting* e a modelação de deposição fundida (*Fused Deposition Modeling -FDM*) são tecnologias que pertencem a este processo.

- **Jato de material (*Material Jetting -MJ*)**

A criação do objeto ocorre através de um jato que deposita o material, no estado líquido, camada a camada. As gotículas de líquido são depositadas na plataforma de trabalho, para amolecer parcialmente a camada anterior de material e solidificar como uma peça única durante o processo de jato de material [12], [15], [17].

- **Fusão em cama de pó (*Powder Bed Fusion-PBF*)**

Ocorre a fusão (total ou parcial) dos pó através de uma fonte térmica (laser ou feixes de elétrons de elevada energia). Os mecanismos de ligação das camadas / partículas deste processo são maioritariamente a sinterização e a fusão. Após ligação dos pó de uma camada, a superfície da camada seguinte é preparada com recurso a um rolo ou uma lâmina que uniformiza o pó depositado antes do processo de ligação [12], [15], [17].

- **Deposição direta de energia (*Direct Energy Deposition -DED*)**

O processo inicia-se com a deposição de pó do material numa superfície. A fonte de energia (laser, feixe de elétrons ou arco de plasma) vai fundir o pó e, após a sua solidificação o processo repete-se formando um objeto sólido. É utilizado principalmente na indústria de metais de alta tecnologia e em aplicações de fabrico rápido. [12], [15], [17].

- **Laminação de folha (*Sheet Lamination - SL*)**

É um processo de laminação de folhas que inclui a MA ultrassónica (UAM – Ultrasonic Additive Manufacturing) e objetos laminados utilizando laser (LOM - *Laminated Object Manufacturing*). Cada folha de material pode ser considerada como uma das camadas da secção transversal do objeto [12], [15], [17].

- **Jato de Ligante (*Binder Jetting -BJ*)**

A fabricação é realizada pelo processo de aglutinação das partículas por ação de um ligante. As partículas de pó são unidas pela deposição seletiva de um agente ligante líquido e a peça é criada através da fixação destas. Permite a impressão de uma variedade de materiais na forma de pó, incluindo cerâmicos, metais, vidros e polímeros. [12], [15], [17].

Dentro de cada um destes processos existe um conjunto de tecnologias específicas (Tabela2). Nesta tabela é apresentado um resumo dos diferentes processos, respetivas tecnologias e materiais e forma dos materiais. Para cada processo são apresentadas vantagens e limitações relevantes.

A MA, comparativamente ao processo de moldagem por injeção, é uma tecnologia emergente com benefícios para a indústria automóvel, permitindo a redução de peso dos componentes, transporte e perdas de material, peças com funcionalidades únicas e otimizadas e possibilidade de impressão de peças de reposição para remanufatura e reparo [18].

Tabela 2: Descrição dos processos de Manufatura Aditiva, tecnologias, materiais e forma do material, segundo a norma ASTM F2792-12^a. Adaptado da ref. [10]

Processos de MA	Tecnologias	Materiais	Forma do material	Descrição do Processo	Vantagens	Limitações
Fotopolimerização em cuba	<ul style="list-style-type: none"> -Estereolitografia (<i>Stereolithography</i>) - Processamento digital de luz (<i>Digital Light Processing</i>) - Produção contínua de interface líquida (<i>Continuous Liquid Interphase Printing</i>) 	<ul style="list-style-type: none"> Polímeros Cerâmicos Compósitos 	<ul style="list-style-type: none"> Líquido Suspensão 	Resina polimérica fotossensível é curada seletivamente por laser	<ul style="list-style-type: none"> Bom acabamento superficial Resolução de impressão elevada Boas propriedades mecânicas finais 	<ul style="list-style-type: none"> Elevados tempos de impressão Restrições a nível das dimensões finais Custo associado aos fotopolímeros
Extrusão de Material	<ul style="list-style-type: none"> - Fabricação de Filamentos Fundidos (<i>Fused Deposition Modeling</i>) - <i>Robocasting</i> - <i>Bioplotting</i> - <i>Construção por contornos</i> (<i>Contour Crafting</i>) 	<ul style="list-style-type: none"> Polímeros Metais Cerâmicos Compósitos 	<ul style="list-style-type: none"> Filamento Pasta Suspensão 	O material é dispensado seletivamente através de um bico	<ul style="list-style-type: none"> Baixo custo Vasta variedade de materiais Elevada densidade dos produtos finais Fácil instalação e utilização dos equipamentos 	<ul style="list-style-type: none"> Baixa resolução lateral

Processos de MA	Tecnologias	Materiais	Forma do material	Descrição do Processo	Vantagens	Limitações
Jato de Material	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Polyjet</i> - <i>MultiJet Modeling</i> 	<ul style="list-style-type: none"> Polímeros Metais Compósitos 	<ul style="list-style-type: none"> Líquido Suspensão 	Gotas de material são depositadas seletivamente na plataforma de trabalho	<ul style="list-style-type: none"> Objetos com gradação de propriedades Elevada resolução de impressão 	<ul style="list-style-type: none"> Entupimento dos bicos de impressão Limitação nos materiais disponíveis Baixa resistência mecânica
Fusão em cama de pó	<ul style="list-style-type: none"> -Sinterização seletiva a laser (<i>Selective Laser Sintering</i>) - Fusão seletiva a laser (<i>Selective Laser Melting</i>) - Sinterização direta de metais a laser (<i>Direct Metal Laser Sintering</i>) - Fusão por Feixe de Eletrões (<i>Electron Beam Melting</i>) 	<ul style="list-style-type: none"> Polímeros Metais Cerâmicos Compósitos 	Pó	A energia térmica funde (de forma total ou parcial) seletivamente e localmente o material na cama de pó	<ul style="list-style-type: none"> Elevada resolução de impressão Boa resistência mecânica das peças Bom acabamento superficial 	<ul style="list-style-type: none"> Requer tratamento térmico pós-conformação Materiais absorvem a energia no comprimento de onda do laser
Deposição direta de energia	<ul style="list-style-type: none"> -<i>Laser Engineered Net Shaping</i> -MA por feixe de eletrões (<i>Electron Beam Additive Manufacturing</i>) - Deposição de metal por laser (<i>Laser Metal Deposition</i>) 	<ul style="list-style-type: none"> Metais 	Pó	A energia térmica concentrada é usada para fundir o pó num ponto, enquanto é depositado	<ul style="list-style-type: none"> Baixo desperdício de material Boa resistência mecânica das peças Elevada velocidade de impressão 	<ul style="list-style-type: none"> Elevados consumos de energia

Processos de MA	Tecnologias	Materiais	Forma do material	Descrição do Processo	Vantagens	Limitações
Laminação de Folha	<ul style="list-style-type: none"> - Consolidação ultrassônica (<i>Ultrasonic Consolidation</i>) - Fabricação de objetos laminados (<i>Laminated Object Manufacturing</i>) 	<ul style="list-style-type: none"> Polímeros Metais Papel 	<ul style="list-style-type: none"> Folha Chapa Laminado 	Folhas de material são sobrepostas para formar um objeto	Baixo custo de materiais e equipamentos	Necessidade de materiais na forma de folha
Jato de Ligante	<ul style="list-style-type: none"> - <i>3D Printing</i> - <i>Multi Jet Printing</i> 	<ul style="list-style-type: none"> Polímeros Metais Cerâmicos Compósitos 	Pó	O ligante líquido é depositado seletivamente para unir o pó	<ul style="list-style-type: none"> Baixo consumo de energia Elevada variedade de materiais disponíveis Boa capacidade de reutilização de material Boa resolução de impressão 	Baixa resistência mecânica após conformação

2.2. Impressão de componentes eletrônicos

Os métodos convencionais de fabricação de componentes eletrônicos baseiam-se principalmente em processos de fotolitografia, que são de natureza subtrativa. Apesar da sua fiabilidade, apresentam desvantagens, como configurações caras e complicadas, preparação química perigosa e poluente, e geram uma quantidade considerável de desperdício de material dispendioso, como os metais de terras raras [19].

A eletrônica impressa (EI) abrange um conjunto de tecnologias de impressão para a produção de circuitos e dispositivos elétricos (por ex: condutores, semicondutores e dielétricos), sobre uma variedade alargada de substratos [19], [20].

Técnicas de EI como a serigrafia, flexografia, rotogravura e litografia são as mais comumente utilizadas, para além das tecnologias de jato de tinta e de jato de aerossol [20], [19], [21]. Estas técnicas podem ser classificadas principalmente em duas categorias: (i) impressão por contato e (ii) sem contato (Figura 8) [19].

A impressão por contato, impressão de transferência ou impressão rolo a rolo refere-se às técnicas de impressão (Figura 8) que transferem a pasta por contato direto entre esta e o substrato alvo. A principal desvantagem consiste no possível dano à camada inferior durante o processo de impressão consecutivo. Esta técnica requer normalmente um elevado investimento inicial e um período mais longo de preparação para impressão devido à configuração de início. Outra desvantagem é que nem toda a pasta no rolo/placa é transferida para o substrato, originando desperdício de material [19].

A impressão sem contato, também conhecida como impressão direta, é a técnica de impressão (Figura 8) capaz de ejetar com precisão, através de um bico, sem nenhum contato direto entre o bico e o substrato. Deste modo, a contaminação pelo bico é reduzida. No entanto, a obstrução destes e a propagação indesejada da pasta impressa são ainda grandes desvantagens. O padrão exato é impresso devido à deposição precisa e, portanto, é um processo relativamente demorado [19].

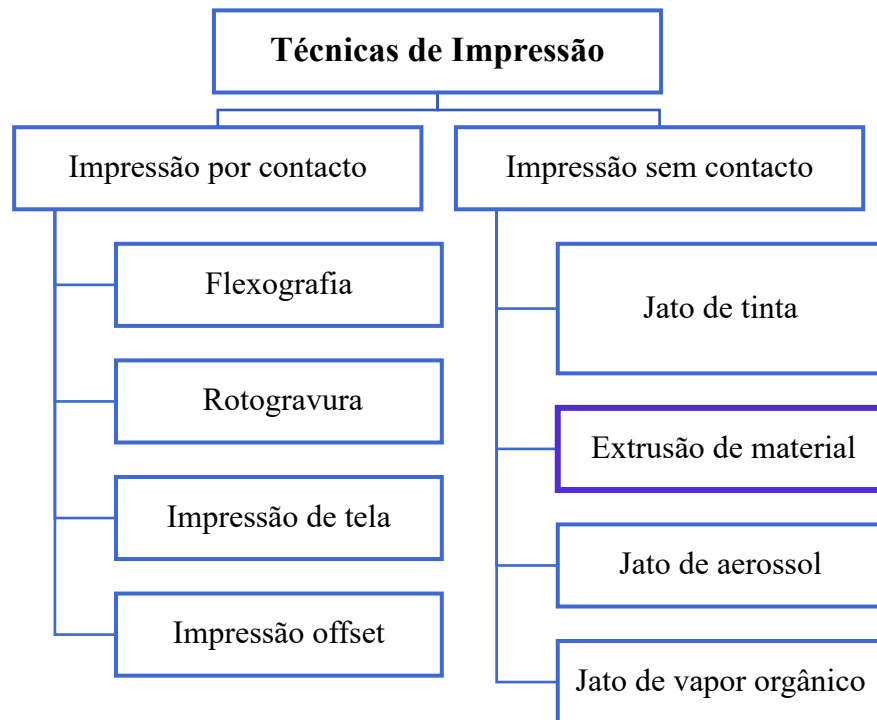


Figura 8: Classificação e técnicas de impressão por contacto e sem contacto que podem ser usadas para fabricar componentes e circuitos eletrónicos. Adaptado da ref. [19].

Na Tabela 3 estão descritas as técnicas, informação relativa à pasta e tamanho mínimo de diâmetro para cada abordagem.

Para a fabricação totalmente programável de eletrónica de alto desempenho são necessárias novas pastas condutoras imprimíveis, juntamente com a integração dos recursos de fabricação de eletrónica [22].

Devido às novas formulações que são processadas a temperaturas compatíveis com substratos poliméricos, a EI está a possibilitar uma alargada variedade de novas aplicações. Embora ainda existam obstáculos, como a precisão à microescala e defeitos na impressão, que precisam de ser ultrapassados, há já soluções a progredir a um ritmo considerável, que estão a permitir alcançar resultados significativos [19].

No caso da EI por tecnologias de MA, os materiais imprimem-se na forma líquida ou semilíquida sobre o substrato de acordo com o ficheiro CAD [21]. Após a impressão podem ocorrer montagens e fabricações auxiliares, como o encapsulamento.

Tabela 3: Comparação das duas abordagens para impressão de pasta. Adaptado da ref. [9]

Técnicas	Design da pasta	Tamanho mínimo do filamento impresso
<i>Robocasting</i>	Gel coloidal concentrado	Diâmetro 200 μm
	Gel de nanopartículas concentrado	Diâmetro 100 μm
	Solução de polímero viscoso	Diâmetro 200 μm
	Complexos de polieletrólitos concentrados	< 1 μm
Deposição de fundido	Polímero termoplástico fundido	Diâmetro 100 μm
	Polímero fundido carregado com partículas (máx. sólidos ~50%)	Diâmetro 100 μm
Escrita por <i>micropen</i>	Fluído coloidal concentrado e diluído para cisalhamento	Diâmetro 25 μm
Impressão a quente	Cera coloidal carregada	70 μm lateral, <1 μm altura

2.4. Robocasting

No processo de Extrusão de materiais, dever-se-á destacar a tecnologia de *Robocasting* (RC), como uma técnica que permite a impressão de pastas.

O *Robocasting* (RC), também conhecido como extrusão robótica de material ou *Direct Ink Writing (DIW)*, é um dos métodos mais populares de impressão 3D na área da impressão de dispositivos de energia, devido ao baixo custo, à flexibilidade do material e à capacidade de construir estruturas 3D arbitrárias sem ferramentas adicionais, máscaras litográficas ou matrizes [23].

É uma técnica de MA onde ocorre uma deposição robótica contínua de um filamento de uma pasta (também designado por tinta ou suspensão coloidal), através de uma ponta de impressão (bico), enquanto este se movimenta através da plataforma [17], [24], [25]. A pasta é colocada no reservatório e por ação de pressão, atravessa um canal que une o reservatório até à saída (bico).

As propriedades físico – químicas da pasta, designadamente o seu comportamento reológico, são críticas para o processo por RC. A pasta deve ser homogénea e viscoelástica para fluir através do bico e ser capaz de suportar múltiplas camadas, sem defeitos, para formar uma camada uniforme [25], [26], [27].

O diâmetro do filamento é determinado pelo diâmetro do bico, reologia da pasta, velocidade e parâmetros de impressão [23], [26], [27]. Durante a impressão os filamentos de pasta são extrudidos a uma taxa volumétrica de fluxo uniforme, que determina a quantidade de material extrudido através do bico [26].

Os parâmetros físicos que ocorrem na deposição da pasta através do bico de extrusão são descritos pela seguinte equação [26]:

$$\tau_r = \frac{r \Delta P}{2l} \quad \text{Equação 1}$$

onde ΔP é o gradiente de pressão aplicado, que provoca uma tensão de cisalhamento radialmente variável (τ_r), r é a posição radial dentro do bico (por exemplo, $r = 0$ no eixo central e $r = R$ na parede do bico).

Após impressão a peça é tipicamente muito frágil. Secagem, queima de ligantes e sinterização são os passos que se seguem para dar à peça as propriedades mecânicas necessárias. Dependendo da composição e reologia da pasta, velocidade de impressão e ambiente de impressão, a técnica de RC permite a manufatura de objetos de estrutura intrincada (com regiões onde a estrutura não é suportada por baixo), difíceis de preparar por outras técnicas de MA [28].

Como referido na secção 2.1, os objetos são construídos camada a camada, através da extrusão de pasta com base no arquivo CAD. O ficheiro CAD é carregado em software de *slicing* que divide o modelo em planos paralelos e a distância entre os planos corresponde à espessura de camada. Após este processo, o arquivo é convertido em *G-Code* que dá informação ao robô para se mover nas 3 direções (x, y, z). Esta informação é guardada num cartão de memória que é posteriormente inserido no equipamento de RC (Figura 9).

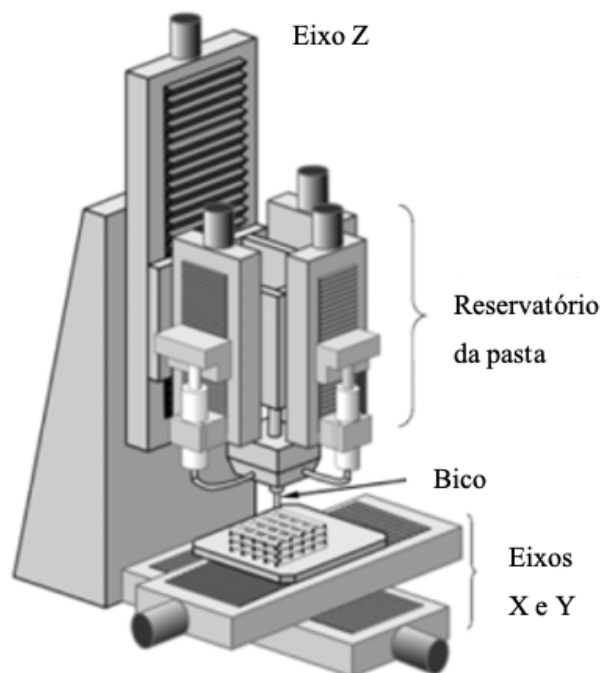


Figura 9: Ilustração esquemática dos componentes do Robocasting com exemplo de uma peça impressa. Adaptado da ref. [19].

2.5. Pastas condutoras

Um dos principais desafios da impressão de circuitos eletrônicos é a realização de padrões condutores impressos a 3 dimensões (3D) com resistividade próxima à dos metais [29]. A uniformidade dos padrões impressos influenciam a qualidade da interface entre os dois componentes adjacentes e conseqüentemente o seu desempenho elétrico [28].

Algumas estruturas são um grande desafio para o design de pastas, devido ao peso das camadas subjacentes. A pasta deve ser capaz de suportar múltiplas camadas sem defeitos para formar uma massa uniforme. Assim, apenas pastas preparadas especificamente para o efeito e com controlo rigoroso da reologia podem fluir suavemente pelo bico de deposição, manter a forma por ação das camadas adjacentes sucessivamente depositadas e minimizar a retração induzida pela cura após a deposição [23].

Dado que é difícil imprimir padrões condutores com metais no estado líquido, a alternativa mais conveniente é a impressão de pastas com nanopartículas (NP) de metais [24], [30].

As pastas a imprimir podem conter ou não solventes, de base aquosa ou orgânica e a sua viscosidade e tensão superficial variam consideravelmente. Estas pastas consistem numa mistura de pigmentos, polímeros, solventes e aditivos [21].

Parâmetros específicos, como viscosidade apropriada da pasta, tensão de escoamento sob cisalhamento e compressão alta, e propriedades viscoelásticas bem controladas devem ser considerados para a obtenção de uma pasta para impressão [23], [27]. Normalmente, a viscosidade destas pastas situam-se no seguinte intervalo: 10^2 - 10^6 mPa [23].

Para padrões condutores impressos, as pastas condutoras comumente usadas são as pastas de nanopartículas de prata (AgNP), como atrás referido. A prata (Ag) oxida lentamente formando uma camada de óxido condutor ao seu redor, não afetando substancialmente a condutividade da pasta ao longo do tempo [24], [30]. Por esse motivo a Ag tem sido um dos metais mais utilizados na fabricação de pastas condutoras.

Em termos de síntese, B. Y. Ahn *et al.* [31] referem que as pastas condutoras de AgNP são constituídas por uma fonte de prata, um estabilizador e um redutor. Quando se

adiciona a fonte de prata, como por exemplo o nitrato de prata (AgNO_3), a solução exibe uma mudança gradual de cor de amarelo avermelhado para preto, que coincide com a formação de AgNP. Utilizando como fonte de prata uma solução diluída de nitrato de prata e, adicionando gradualmente ao meio redutor, observou-se a transição para quatro fases de diferentes cores (Figura 10), indicando o aumento de tamanho das nanopartículas, desde a cor amarela até ao cinzento [31].

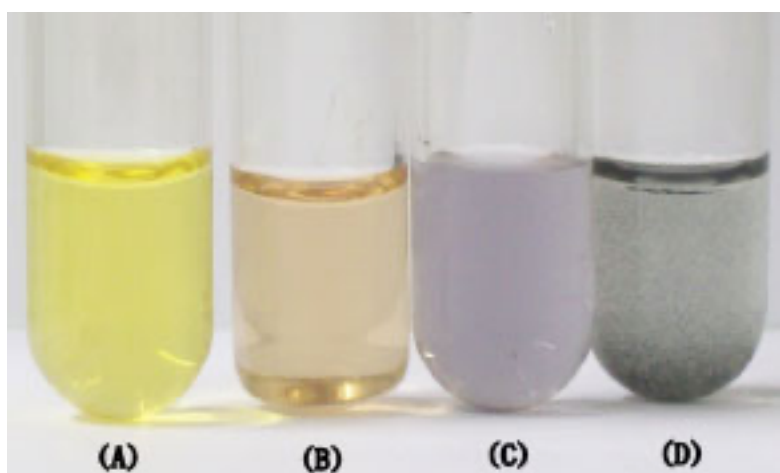


Figura 10: Solução coloidal de prata em diferentes estágios de agregação, do estado com menor agregação até ao estado mais agregado: a) amarelo claro, b) cor de laranja, c) violeta, d) cinza [31].

Este fenómeno pode ser explicado pela adição de solução de nitrato de prata, que origina aglomeração das partículas. Para as AgNP, o hiato de energia entre a banda de valência e a banda de condução é diferente do da estrutura de bandas da Ag macroscópica. Este efeito, relacionado com o fenómeno de confinamento quântico à nanoescala é responsável pela mudança de cor do sistema; coloração amarela das AgNP e coloração prateada para Ag macroscópica [31].

Contudo, as pastas de AgNP após armazenamento prolongado tendem a aglomerar ou a formar sedimentos, o que leva a problemas de impressão, como má qualidade de impressão, entupimento dos bicos e deterioração do desempenho elétrico. Embora as partículas de tamanho nanométrico se depositem muito lentamente e o movimento Browniano das NP possa neutralizar o efeito da gravidade, elas acabam por se aglomerar

devido às forças atrativas de Van der Waals. Quando as partículas colidem e aglomeram, sendo a velocidade de sedimentação proporcional ao quadrado do diâmetro das partículas, esses aglomerados de tamanho maior depositam-se muito mais rapidamente e deterioram a capacidade de impressão das tintas AgNP [32].

Para evitar a agregação das nanopartículas, a preparação das soluções coloidais é efetuada em presença de estabilizadores, que se adsorvem na superfície das nanopartículas, formando uma camada auto-organizada que impede a coalescência. Para este fim, alguns dos estabilizadores mais eficazes são os poliméricos, como, por exemplo, polivinilpirrolidona (PVP), acetato de polivinilo (PVA) e ácido poliacrílico (PAA) [31].

Após a impressão, os objetos podem ser curados a aproximadamente 120 °C, sem degradação das propriedades elétricas, devido à alta estabilidade química da pasta. Uma das formas de diminuir o tempo de cura é diminuir a percentagem de água com recurso a solventes mais voláteis, como por exemplo o etanol [28]. No entanto, se a evaporação do solvente for demasiado rápida pode originar a fissuração do material impresso, pois esta situação traduz-se num forte fluxo capilar que tenta conduzir o solvente até à superfície. A molhabilidade das NP influencia a fissuração, dado que apesar dessa evaporação, para NP extremamente hidrofílicas (baixo ângulo de contato e consequentemente, boa molhabilidade) não há aprisionamento de ar no sistema [29].

Para contornar estes problemas e inclusivamente melhorar o comportamento ao nível da impressão recorre-se à utilização: (i) utilização de NP extremamente hidrofílicas e (ii) utilização de matrizes polimérica à base de poliuretano termoplásticos (TPU)[22].

Foram realizados trabalhos de investigação onde se imprimiram dispersões orgânicas de AgNP para o fabrico de elétrodos para LEDs, interconexões em circuitos eletrónicos [28], indutores e condensadores [33], devido à sua elevada condutividade. As suspensões de AgNP com alto teor de sólidos exibem boa fluidez e têm melhor condutividade do que outros tipos de pastas de NP metálicas [32].

A condutividade da pasta em função da fração volumétrica de AgNP é calculada pela seguinte expressão [22]:

$$\sigma = \sigma_0(V_f - V_c)^s \quad \text{Equação 2}$$

onde, σ é a condutividade da pasta, σ_0 é a condutividade da prata, V_f é a fração volumétrica das AgNP, V_c é a fração crítica de volume na percolação e s é o expoente *power law*.

As pastas à base de NP trazem novos desafios, como a possibilidade de desenvolvimento de poros, aglomeração indesejada, fissuração, etc. Todos esses efeitos afetam negativamente a condutividade elétrica dos padrões impressos. Um controlo cuidadoso da taxa de deposição, bem como do processo de cura, permite a eliminação ou uma redução significativa dos vários problemas mencionados [29].

2.6. Sensores de Toque

Um sensor de toque é um tipo de equipamento que captura e regista o toque físico num dispositivo e/ ou objeto. Ao contrário de um botão ou outro controlo manual, os sensores de toque são mais sensíveis e costumam responder de maneira diferente a diferentes tipos de toque (tocar ou deslizar). Estes sensores são muito utilizados em dispositivos de tecnologia de consumo, como *smartphones*, *tablets* e *smartwatches* [34], [35].

A MA tem se tornado um método comum para a fabricação de uma ampla variedade de sensores de toque. Atualmente, as aplicações destes sensores vão muito além da prototipagem. Na verdade, existe uma grande variedade de sensores impressos por MA, que vão desde a base polimérica até a peças metálicas. Isto tem possibilitado uma resposta mais rápida, mais flexível e uma maior sensibilidade por meio da otimização dos processos de MA [17].

Os sensores de toque podem ser classificados de acordo com o seu método de transdução (ou elemento de deteção): (i) resistivos, (ii) capacitivos, (iii) piezoelétricos e (iv) óticos.

Os sensores de toque, de acordo com a classificação anterior, (Figura 11) geram um sinal elétrico devido à alteração da capacitância provocada pela capacidade elétrica do corpo humano (por exemplo: dedo) [36], [37], [38]. A capacidade criada pelo dedo resulta essencialmente da água presente no corpo humano.

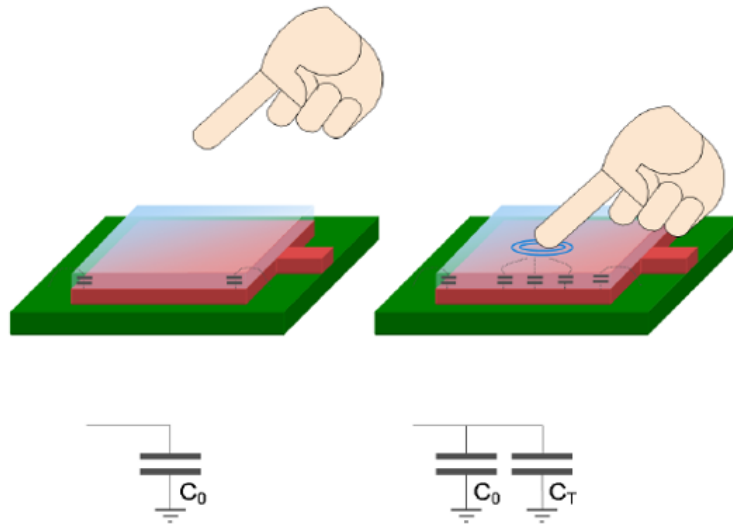


Figura 11: Princípio do sensor de toque do tipo capacitivo: sensor intocado com capacitância parasita C_0 , sensor tocado com capacitância adicional C_T [36].

O condensador de placas paralelas mais simples é constituído por dois condutores separados por um isolador, constituído por material dielétrico. Neste caso, o material dielétrico é o ar ou o próprio dedo, que possui uma constante dielétrica significativamente diferente. Assim, quando o utilizador aproxima o dedo da superfície do sensor de toque, a constante dielétrica altera-se e, por isso, a capacidade aos terminais do condensador varia. A capacidade de um condensador de placas paralelas é dada pela equação 3 [36], [37].

$$C = \varepsilon_0 \times \varepsilon_r \times \frac{A_p}{d}, \quad \varepsilon_0 = 8,85419 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1} \quad \text{Equação 3}$$

Em que C é a capacidade; ε_0 é a permissividade do vazio; ε_r permissividade relativa, também por vezes designada de constante dielétrica do material isolador entre os pratos condutores; A_p é a área das placas e d é a distância entre as placas.

Quando o sensor de toque capacitivo é tocado pelo dedo o curso físico que um sensor de toque regista é enviado para uma unidade de processamento/software que o processa [34], [35]. A sensibilidade do sensor pode ocorrer devido a diferentes fatores: (i) alteração do meio dielétrico, (ii) alteração da distância e (iii) alteração da área dos pratos [36], [37].

2.6.1. Sensores capacitivos

Os sensores capacitivos são cada vez mais populares, não apenas para produtos de consumo, mas também para aplicações industriais como o ramo automóvel. Existem várias razões para este desenvolvimento [36]:

- 1) Design de produto atraente: permitem a criação de designs flexíveis para criação de produtos mais atraentes;
- 2) Durabilidade: os elementos de toque não contêm peças móveis, como dispositivos de atuação mecânica. Assim, não há desgaste destas peças;
- 3) Robustez: em comparação com as soluções convencionais, não são necessários orifícios ou outras aberturas onde humidade e poeira possam entrar no dispositivo, o que permite aumentar a resistência a ambientes agressivos;
- 4) Custo: fabricação mais simples e económica, pois não são necessárias aberturas e proteções.

O processo para projetar sensores capacitivos é complexo e com muitas decisões a serem tomadas de forma a construir um design de sensores reais que formam a interface com o utilizador [38]. Existem dois tipos de sensores de toque capacitivos: os sensores de auto-capacitância e os sensores de capacidade mútua [38]. Os sensores auto-capacitivos (Figura 12) utilizam um único eletrodo de sensor para medir a capacitância aparente entre o eletrodo e o circuito do sensor de toque. O princípio de funcionamento pode ser explicado pensando num condensador de placas paralelas em que uma das placas do condensador é representado pelo eletrodo e a segunda placa do condensador representado pelo ambiente que rodeia o eletrodo (capacidade parasítica) e que se encontra acoplado à *terra* pelo toque do dedo que, sendo condutor, origina capacidade ao toque [38].

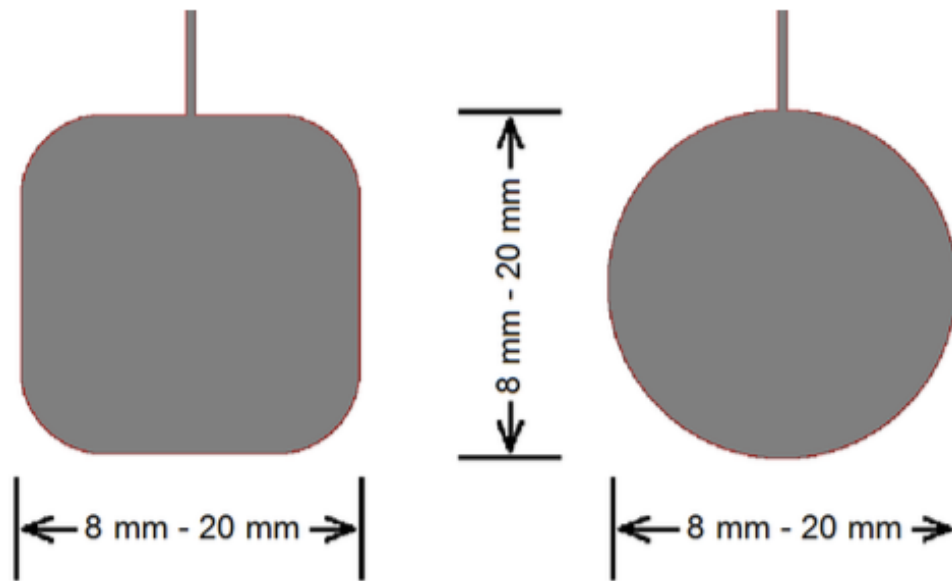


Figura 12: Sensores de toque de auto capacitância. À esquerda o sensor quadrado a cheio e à direita o sensor circular a cheio com respectivas dimensões mínimas e máximas [38].

Já os sensores de toque de capacidade mútua (Figura 13) são constituídos por dois eléctrodos próximos um do outro, entre os quais a capacidade é medida, geralmente com segmentos interdigitados para otimizar o comprimento dos condutores paralelos que formam a capacitância base do sensor [38].

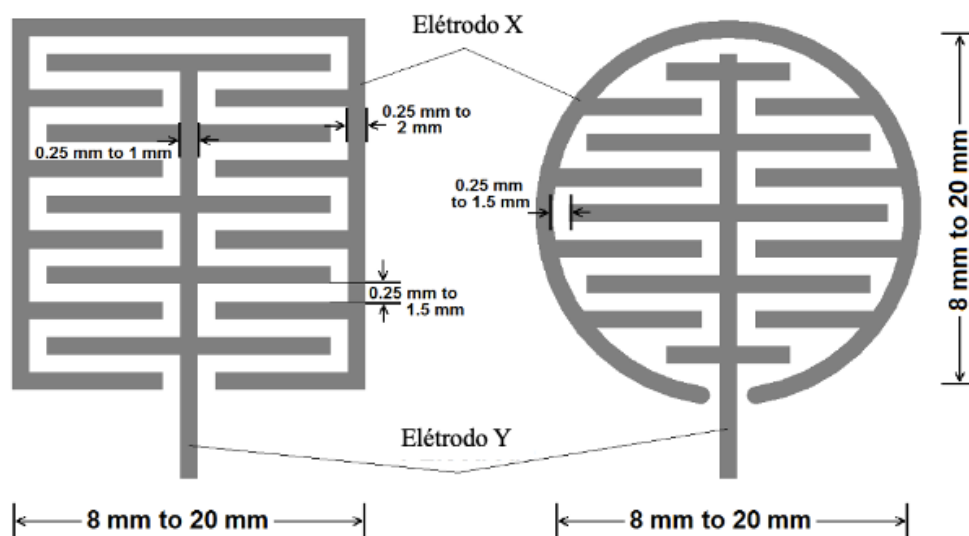


Figura 13: Sensores de toque de capacidade mútua. À esquerda o sensor quadrado interdigitado e à direita o sensor circular interdigitado com respectivas dimensões mínimas e máximas para os eléctrodos X e Y. Adaptado da ref. [38].

3. Procedimento Experimental

Este capítulo descreve o procedimento experimental utilizado ao longo neste projeto e divide-se em três partes: i) caracterização dos materiais, ii) impressão dos sensores capacitivos por *Robocasting*, como a técnica principal deste trabalho e impressão de sensores capacitivos por técnicas alternativas (*Fused Deposition Modeling* (FDM) e *Computer Numerical Control* (CNC)) e, por fim, iii) caracterização dos sensores impressos.

Os materiais alvo deste estudo são os substratos plásticos ABS e PP, injetados na SP, e a tinta de prata, *DuPont 5025 Silver Conductor*, adquirida ao fornecedor externo *DuPont* para impressão dos sensores capacitivos.

Para efeitos de comparação de desempenho dos referidos sensores foram utilizados materiais alternativos, ácido polilático (PLA) com negro de carbono e folha de cobre.

3.1. Caracterização dos Materiais

3.1.1. Difração de Raios X

A análise de difração de raios X (DRX) tem como princípio o fenômeno de difração de raios X no qual os átomos de um cristal, como resultado do seu espaçamento interatômico regular, originam um padrão de interferência das ondas do feixe de raios X incidente, ou seja, difração do feixe em muitas direções específicas. Medindo os ângulos e as intensidades dos feixes difratados, as posições atômicas no cristal podem ser determinadas, bem como a sua desordem, tensões mecânicas, grau de cristalinidade, entre outras informações de natureza cristalográfica. Os raios X que são difratados de acordo com um determinado ângulo que corresponde às direções cristalográficas características do material, são determinados pela lei de *Bragg* [39], [40].

$$2d \operatorname{sen} \theta = n \lambda \quad \text{Equação 4}$$

onde d é a distância, θ é o ângulo de incidência, n é um número inteiro e λ é o comprimento de onda.

Após cortar os plásticos em prismas com cerca de $1 \times 1 \times 1$ cm, estes foram analisados no equipamento de DRX X'Pert Pro, da PANalytical, com tempo de exposição de 197s e com um intervalo 2θ de 5° a 40° numa célula de cobre (Cu - $K\alpha$) à temperatura ambiente. Para identificação das fases através dos picos de difração de raios X gerados, foi utilizada uma base de dados integrada.

Quanto à tinta de prata, esta foi analisada após diferentes tratamentos térmicos, três curas e duas calcinações a diferentes temperaturas. Foram realizadas curas a 50°C durante 48h, a 125°C durante 9h e, por último, a 140°C durante 6h, justificado nos resultados do subcapítulo das análises térmicas (secção 4.1.2). Para a calcinação, colocou-se a tinta de prata num cadinho cerâmico e posicionou-se no interior do forno elétrico *Termolab*, junto ao termopar. Foram definidos os seguintes parâmetros: taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, tempo de patamar de 120 min e taxa de arrefecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. As duas calcinações foram realizadas à temperatura patamar de 195°C e outra a 260°C . Posteriormente, estas amostras foram moídas em almofariz analisadas por DRX, utilizando as mesmas condições experimentais acima descritas exceto o intervalo 2θ que foi de 5° a 80° .

3.1.2. Análises Térmicas

A análise calorimétrica diferencial (*Differential scanning calorimetry – DSC*) é uma das técnicas de análise térmica comumente usadas para caracterização de materiais. De acordo com a norma ASTM E473, a DSC é uma técnica na qual a diferença de calor na amostra a ser analisada e na amostra de referência é medida em função da temperatura, enquanto submetidas a um programa de temperatura controlado. O ensaio é programado de modo a que a temperatura aumente linearmente em função do tempo. A amostra de referência deve ter uma capacidade de calor bem definida ao longo da variação de temperatura considerada. As várias temperaturas características de fenómenos físico – químicos dependentes da temperatura, capacidade calorífica, temperaturas de fusão e cristalização e o calor de fusão, entre outros podem ser determinados a taxas de aquecimento e/ou arrefecimento constante [41].

É comum registar-se a variação de peso com a temperatura durante a DSC, com uma técnica chamada análise termogravimétrica (TG). Esta regista a perda de peso das amostras em estudo com o aumento da temperatura e fornece informações adicionais sobre as transformações que ocorrem em função da temperatura [41].

Estas duas técnicas foram usadas para analisar os plásticos ABS e PP e a tinta de prata. Para os plásticos ABS e PP o equipamento utilizado foi *Hitachi*, modelo *STA300*. O equipamento *NETZSCH*, modelo *STA449C* foi utilizado para analisar a tinta de prata. As análises foram realizadas no intervalo de temperaturas entre 30 °C a 260 °C, a uma taxa de 10 °C/min em atmosfera de ar.

3.1.3. Espectroscopia de Dispersão de Energia

A espectroscopia de dispersão de energia (*energy dispersive spectroscopy* - EDS) é uma técnica de microanálise utilizada na microscopia eletrônica de varrimento (SEM) que permite uma análise química elementar capaz de identificar e quantificar todos os elementos da tabela periódica, exceto hidrogénio (H), hélio (He) e lítio (Li) [40].

É uma das variantes da espectroscopia de fluorescência de Raios X, que se baseia na análise dos raios X emitidos pela amostra de matéria em resposta à incidência de partículas carregadas, neste caso um feixe de elétrons. Cada elemento químico tem uma estrutura atômica única, de modo que os raios X emitidos são característicos desta estrutura única, que permitem identificar o elemento em causa [39], [40].

Para estas análises procedeu-se à preparação das amostras dos plásticos ABS e PP, por corte e colocação em suporte de amostra SEM típico e com cola de carbono. Como são materiais não condutores, recorreu-se ao aparelho EMITACH – K950 X (Figura 14), para se depositar uma fina camada de grafite na sua superfície (Figura 15).



Figura 14: Equipamento EMITACH – K950 X para a deposição de uma camada fina de grafite para as amostras não condutoras (ABS e PP).

Para a tinta de prata, como é um material condutor, esta foi apenas colada uma lamela de vidro ao porta-amostras com cola de carbono (Figura 15) e, posteriormente, depositou-se a tinta de prata e secou-se na estufa a 50 °C.

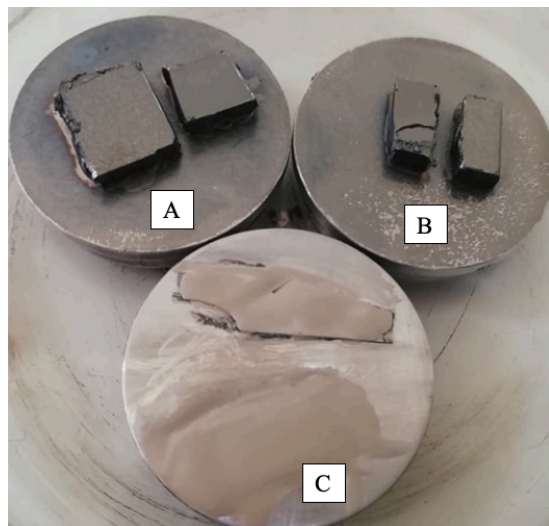


Figura 15: Amostras preparadas para o SEM-EDS: A) Plástico ABS revestido com grafite; B) Plástico PP revestido com grafite; C) Tinta de Prata curada na estufa a 50 °C.

Por fim, recorrendo ao microscópio Hitachi SEM SU-70 acoplado com um espectrómetro de energia dispersiva de raios X EDS Bruker foi realizada a análise química.

3.1.4. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier em modo de Refletância Atenuada

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica de espectroscopia de absorção em que a energia absorvida se situa na região do infravermelho do espectro eletromagnético. É uma das técnicas que permite a identificação de compostos químicos, porque se baseia na identificação de modos vibracionais característicos de cada molécula. Se uma dada molécula recebe a radiação eletromagnética com a mesma energia de vibração entra em modo de ressonância e, sob certas condições, a energia é absorvida. As frequências de ressonância podem ser relacionadas com o comprimento da ligação da molécula em causa e com as massas dos átomos da referida molécula [42].

O método de análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é assim usado para fazer análises qualitativas e quantitativas. Esta técnica baseia-se na absorção da radiação infravermelha por parte das moléculas presentes numa determinada amostra, em que estas vão sofrer uma variação de estado vibracional. O feixe de infravermelhos (IR) incide na amostra no módulo de refletância total atenuada (ATR) e provoca inúmeras refletâncias. As moléculas apenas absorvem a energia de radiação com exatamente a mesma energia de um destes estados vibracionais [42].

As amostras de PP e ABS foram colocadas diretamente na célula de refletância total atenuada (ATR) enquanto que a tinta de prata foi depositada num substrato de ABS, curada e posteriormente analisada juntamente com os plásticos no equipamento *Fourier-transform infrared spectroscopy 4700 Jasco* (Figura 16), no intervalo de comprimento de onda de 400 cm^{-1} a 3400 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} e 16 *scans*.

Por fim, para a análise das amostras foram utilizados três softwares distintos. O *Spectra Measurement* para a leitura da amostra, o *Know It All* para realizar a pesquisa na base de dados e o *Spectra Analysis* para proceder ao tratamento dos espetros, bem como para a correção da linha de base.



Figura 16: Equipamento Fourier-transform infrared spectroscopy 4700 Jasco presente no laboratório da Simoldes Plásticos.

3.1.5. Distribuição Granulométrica da Tinta de Prata

3.1.5.1. Dispersão Dinâmica de Luz

A dispersão dinâmica de luz (*Dynamic Light Scattering* - DLS) é uma técnica física que permite a determinação do perfil de distribuição de tamanho médio de partículas (geralmente partículas sub micrométricas) em suspensão [43].

Quando a luz atinge partículas pequenas espalha-se em todas as direções (designado o espalhamento de Rayleigh), desde que as partículas sejam pequenas em comparação com o comprimento de onda (abaixo de 250 nm). A dispersão da luz incidente é proporcional ao raio das NPs [43].

O analisador de dispersão dinâmica de luz fornece os dados para a distribuição granulométrica, o tamanho médio do diâmetro das NP (*Z-average*) e o índice de polidispersividade (PDI) da amostra analisada. Em resumo, para valores de $PDI < 0,1$ a amostra é unimodal, as NP são esféricas, e o *Z-average* pode ser utilizado para comparar com outras técnicas de distribuição granulométrica. Para $0,1 < PDI < 0,5$ os valores de *Z-average* podem ser utilizados para fins comparativos. Para $PDI > 0,5$ o valor de *Z-average* não é fiável [44].

Para preparação da amostra, diluiu-se a tinta de prata em diacetato de etileno glicol ($C_6H_{10}O_4$), sendo o dispersante indicado pelo fornecedor. Como este reagente ataca quimicamente as células poliméricas, utilizou-se a célula de imersão *ZEN 1002* (Figura 17). Com a célula inclinada, para garantir que não ocorre a formação de bolha, verteu-se cerca de 1ml de solução para esta. Por fim, introduziu-se a célula no equipamento *MALVERN*, modelo *Zetasizer Nano ZS* (Figura 17), e procedeu-se à análise. Os ensaios não foram validados e o equipamento apresentava o erro devido à aglomeração das NPAg.

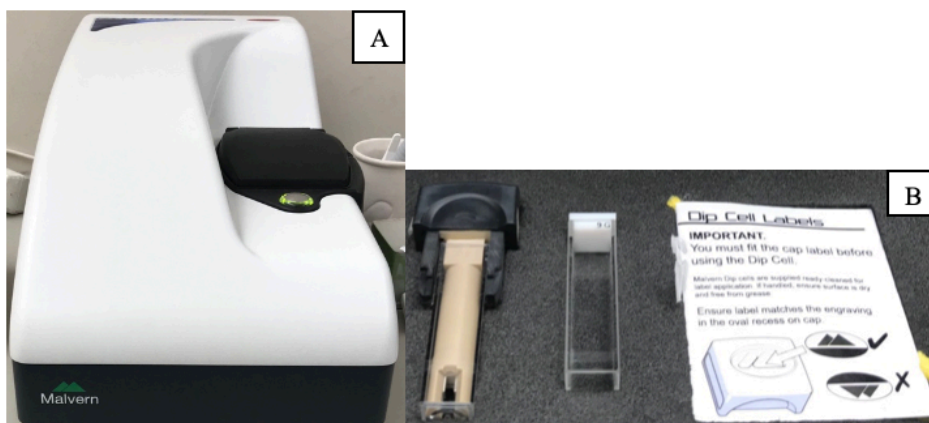


Figura 17: A) Equipamento MALVERN modelo Zetasizer Nano ZS; B) Célula de imersão ZEN 1002.

Como referido na secção 2.4 o PVA é um estabilizador de NPAg [31] e, por isso, preparou-se uma solução de PVA diluído em $C_6H_{10}O_4$ com uma concentração de 20mM. O PVA não é solúvel em $C_6H_{10}O_4$ à temperatura ambiente, portanto, na preparação a solução foi mantida no agitador a 50 °C durante 18 h. Foram adicionados 2 μ l da solução de PVA à solução diluída de NPAg até um total de 16 μ l. Entre cada adição colocou-se a solução no equipamento de ultrassons da *Paralab* durante 3 min. Apenas 2 ensaios foram validados (solução com adição total de 6 μ l de PVA).

3.1.5.2. Microscópio Eletrónico de Varrimento

O microscópio eletrónico de varrimento (*scanning electron microscopy- SEM*) de alta resolução permite a caracterização do tamanho e forma das nanopartículas, sendo que a preparação da amostra e a aquisição da imagem são relativamente rápidas e simples. O sinal responsável pela criação da imagem SEM é dado pelos elétrons secundários e/ou os elétrons retroespalhados resultantes do bombardeamento pelo feixe de elétrons primários da amostra [45].

Por forma a observar-se a tinta de prata e as NPAg utilizou-se a amostra de tinta de prata preparada na secção 3.1.3 para a análise EDS e, por fim, fez-se a observação por SEM.

3.1.5.3. Microscópio Eletrónico de Transmissão

A microscopia eletrónica de transmissão (*Transmission Electron Microscopy* – TEM) tem o mesmo princípio de operação que o SEM [40], no entanto, a aceleração de eletrões tem um potencial maior, acima dos 300 keV, de modo a atravessar a amostra em direção ao detetor abaixo desta, ou seja, operar em modo de transmissão. A amostra deve ter uma espessura mínima, de modo que os eletrões que passam pela amostra sejam absorvidos ou dispersos e, conseqüentemente, alterem as suas direções. Esta dispersão é influenciada pelo arranjo atómico do material [46].

Utilizou-se a mesma solução utilizada na secção 3.1.5.1 para a análise de DLS (6 µl de PVA). Depositou-se uma gota desta solução numa grelha micrométrica de cobre, mesh de 400 µm, com um filme de carbono da *Agar Scientific*. A análise TEM foi realizada no microscópio eletrónico de energia filtrada *EF-TEM*, marca *JEOL*, modelo *2200FS*, com uma potência de aceleração de 200 kV. Esta técnica permitiu observar a forma e tamanho das NPAg. O tamanho médio das NPAg foi determinado medindo as partículas de cada amostra com auxílio do software *ImageJ_win_64*.

3.1.6. Análise da Superfície dos Plásticos

A impressão de materiais dissimilares sobre as superfícies dos plásticos usados neste estudo, obriga à caracterização da sua superfície. Designadamente será importante conhecer e quantificar a rugosidade e a molhabilidade. Assim conduziram-se testes rugosidade, perfilometria e tensão superficial.

As placas de ABS e PP (Figura 18) com dimensões de (18 × 9,5) cm encontravam-se divididas em duas metades distintas (8 × 9,4) cm com diferentes rugosidades superficiais. Em cada placa encontra-se identificado a diferença de rugosidade, a metade menos rugosa apresenta 50% da metade mais rugosa.

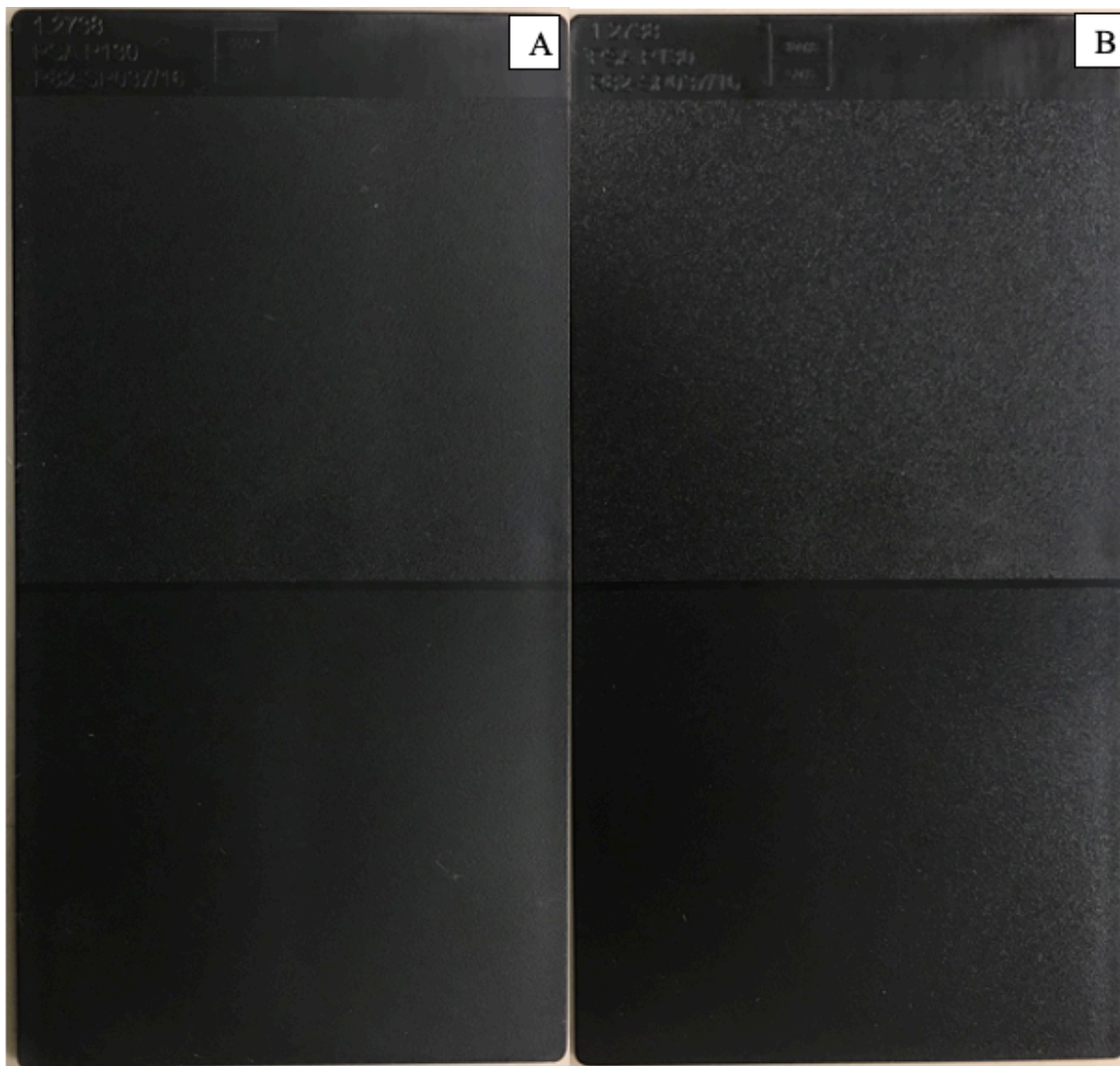


Figura 18: Placas plásticas injetadas na SP: A) PP e B) ABS.

3.1.6.1 Rugosímetro

A rugosidade superficial é um parâmetro que influencia diretamente a adesividade dos sensores capacitivos impressos no substrato. Para avaliar a informação descrita nas placas, utilizou-se o rugosímetro *Hommel Tester T1000* para medir a rugosidade. Colocaram-se as placas a analisar debaixo do apalpador a uma distância máxima de 5 mm, garantindo que a amostra e o apalpador estão sob superfícies planas. Cada amostra foi alvo de dez medições num campo de medição de 320 μm , a uma velocidade de 0,50 mm/s, com curso de apalpação de 4,8 mm e segundo a norma ISO 16610-21 [47].

As informações relevantes para este trabalho, que o rugosímetro fornece são: o maior valor de rugosidade obtido da avaliação de cinco comprimentos de medição unitários (rugosidade máxima, R_{\max}), a média aritmética dos desvios das asperidades em relação à linha média (R_a), o valor médio da rugosidade unitária obtida em cinco comprimentos de medição unitários dentro do perfil da rugosidade (R_z).

3.1.6.2. Perfilómetro

A perfilometria ótica 3D é uma técnica ótica não destrutiva, que realiza análises topográficas tridimensionais com resolução sub-nanométrica, capaz de fornecer uma análise qualitativa e quantitativa da rugosidade da superfície em estudo.

A técnica reúne três tecnologias de alto desempenho, utilizando a luz branca, sendo esta microscopia confocal cromática, interferometria e a variação de foco com iluminação ativa [48]. No modo confocal, a imagem é obtida através de uma abertura confocal no plano do objeto. O modo de interferometria ótica, emprega a interferência, construtiva e destrutiva, das ondas de luz emitidas e refletidas na referência e na amostra, criando assim um padrão de interferência que permite observar a topologia da superfície em 3D. A perfilometria ótica 3D tem tipicamente uma resolução vertical de alguns nanómetros e resolução lateral de alguns micrómetros, sendo assim uma técnica de análise bastante precisa e de elevada resolução [48].

Utilizando as potencialidades do perfilómetro *Sensofar PLu neox* (Figura 19 A) que se encontra numa mesa de ar, dada a sua sensibilidade, analisou-se a superfície das amostras de plásticos ABS e PP e comparou-se esta informação com as análises do rugosímetro. Com a objetiva de ampliação de 10x e software do próprio equipamento, traçou-se em três áreas diferentes o perfil 3D de cada superfície das amostras (Figura 19 B). No final, as informações relevantes que o aparelho fornece são: média aritmética da altura (S_a); média da raiz quadrada da altura (S_q); altura máxima do pico (S_p) e a altura máxima do poço (S_v).

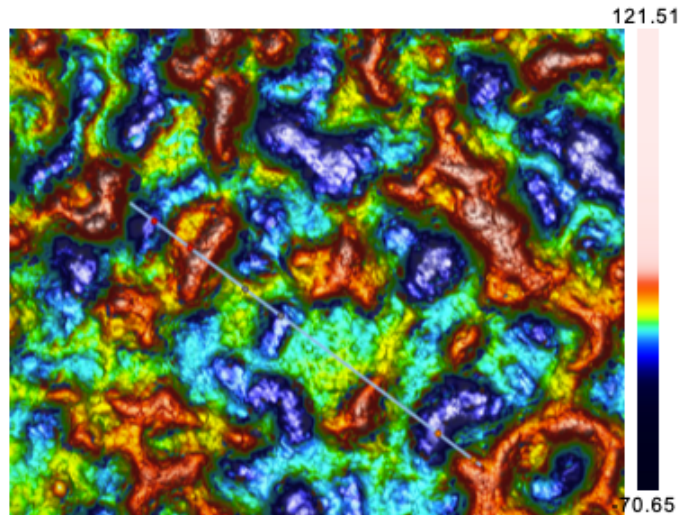


Figura 19: Perfil 3D traçado para a amostras ABS_1_1 realizado no perfilómetro Sensofar PLu neox.

3.1.6.3. Tensão Superficial

Outro parâmetro que caracteriza as superfícies dos materiais é a sua energia livre de superfície. O método mais comum para determinar o seu valor é através da medição da tensão superficial pelo método da queda de gota.

De acordo com a equação de Young, há uma relação entre o ângulo de contacto θ , a tensão superficial do líquido γ_l , a tensão na interface sólido- líquido γ_{sl} , e a tensão superficial γ_s do sólido [49], [50]:

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos \theta_c \quad \text{Equação 5}$$

Os parâmetros γ_{lv} e θ são facilmente medidos, todavia γ_{sl} não pode ser medido diretamente. Com base no modelo de Fowkes, este é calculada com base nas duas tensões superficiais γ_s e γ_l e nas interações similares entre as fases. Estas interações são interpretadas como a média geométrica de uma componente dispersa γ^d e uma componente polar γ^p da tensão superficial ou energia livre de superfície [50]:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2 \left(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \right) \quad \text{Equação 6}$$

Esta equação combinada com a equação de Young (3) dá origem à equação de Owens-Wendt- Rabel-Kaelble (OWRK), que pode ser escrita como [50]:

$$\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} = 0,5 \gamma_{lv} (1 + \cos \theta_c) \quad \text{Equação 7}$$

Em que γ_{lv} é a tensão na interface líquido- vapor. Para determinar a energia livre de superfície do sólido através da aplicação deste modelo, são necessários pelo menos dois líquidos com componentes dispersas e polares e tensão superficial conhecidas [50].

Um ângulo de contato elevado indica uma energia de superfície baixa, e denomina-se esta superfície por hidrofóbica, ou seja, tem um baixo grau de molhabilidade. Já um ângulo de contato baixo indica uma elevada energia de superfície e a superfície designa-se por hidrofílica, ou seja, alto grau de molhabilidade (Figura 20) [49], [50], [51].

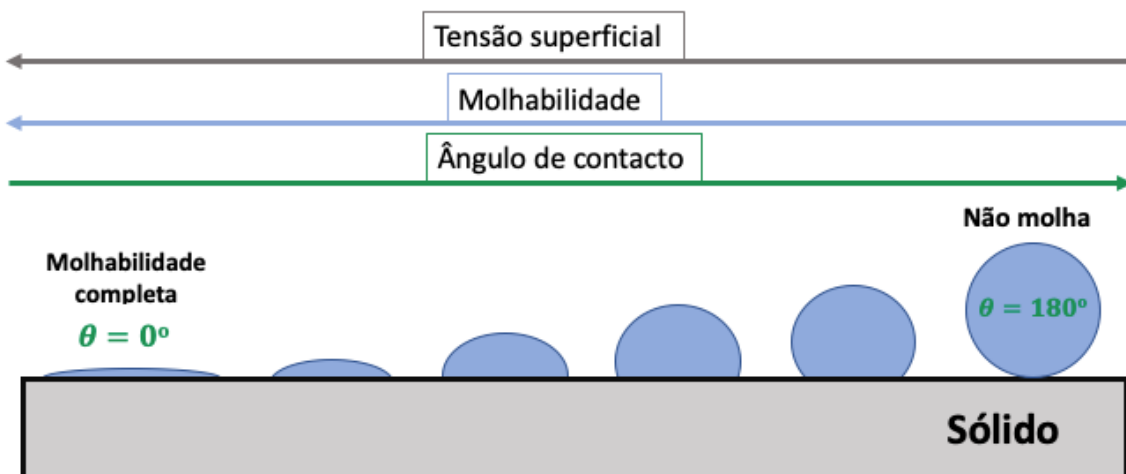


Figura 20: Esquema dos ângulos de contacto e a sua relação com a molhabilidade e a tensão superficial. Adaptado da ref. [51].

A medição dos ângulos de contacto foi realizada no equipamento *SCA20_M4* com o software *OCA 20 Dataphysics*. Foram dispensadas 10 gotas de 3 μL utilizando o método de gota séssil (Figura 21), com captura de imagem da gota depositada sobre o material em estudo. Um programa de tratamento de imagens determina o perfil dessa gota e calcula o ângulo de contato. Os ângulos de contacto foram medidos com um líquido polar (água destilada) e um apolar (diiodometano).

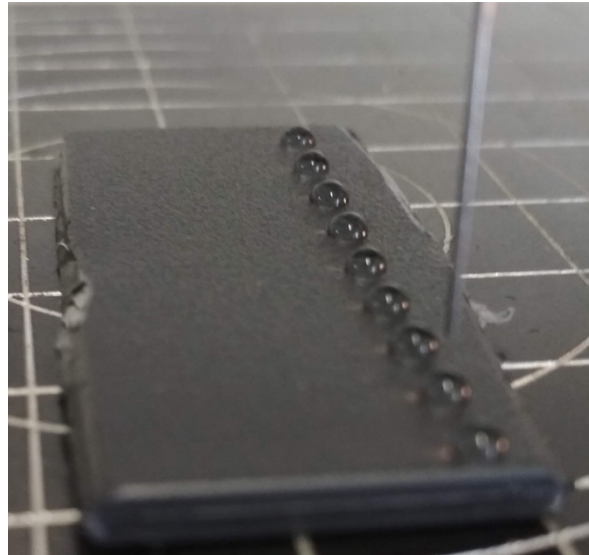


Figura 21: Método de gota séssil: amostra de PP onde foram dispensadas gotas de água com $3 \mu\text{L}$ ao longo do seu comprimento.

3.2. Impressões por Robocasting

Sendo este um projeto inaugural, desenharam-se sensores, em *SolidWorks*, com designs, dimensões e geometrias diversas por forma a estudar quais as melhores soluções a nível, quer de impressão, quer de resposta do sensor a nível elétrico. Os primeiros sensores foram desenhados com base na literatura [38] presente na secção da revisão bibliográfica e guardado em formato STL.

O *Robocasting 3D Inks, LLC*, modelo EBRD-A32_-0_, que se encontra representado na Figura 22, é constituído pelos eixos mecânicos X, Y, Z e U e por uma seringa, havendo, no entanto, a possibilidade de imprimir com 2 seringas (uma de cada lado). A seringa (Figura 23) por sua vez é constituída por um punção, a seringa e o bico de extrusão. O punção da seringa é enroscado ao eixo U que faz pressão para que a pasta/tinta, no caso deste trabalho a tinta de prata, seja extrudida através do bico. Assim, o eixo U movimentar-se na mesma direção do eixo Z, mas apenas pressiona a tinta no interior da seringa e não movimenta o bico de impressão.

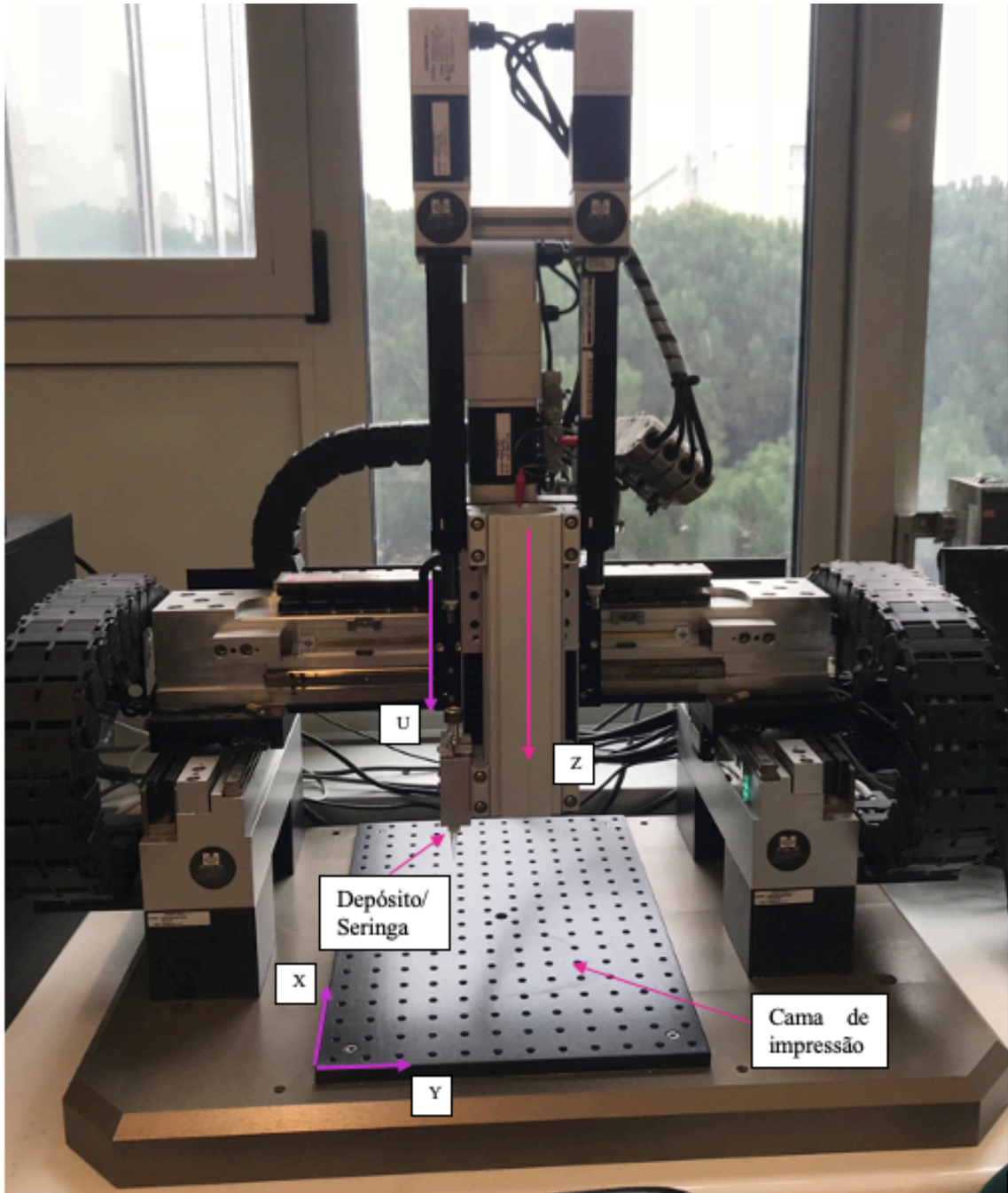


Figura 22: Robocasting 3D Inks, LLC, modelo EBRD-A32_0_0 e legenda dos seus eixos e principais componentes.



Figura 23: Seringa de 3ml com tinta de prata e bico com diâmetro de 0,20 mm.

Contrariamente a outros equipamentos de RC e outras tecnologias de MA, no presente caso o ficheiro STL tem que ser tratado no programa de slicing específico desta máquina, o *RoboCAD*, software incorporado com o RC, de forma a gerar o *G-Code* (Figura 24).

Para a configuração dos parâmetros básicos da seringa (Figura 25) identificou-se a seringa de 3ml e o bico de impressão de 0,20 mm de diâmetro.

Seguidamente abriu-se *Jog Controls*, selecionou-se o tipo de controlo e ativaram-se os eixos (X, Y, Z e U). No equipamento de RC 3D Inks, LLC, modelo EBRD-A32_-0_, acoplou-se a seringa e, ainda no *Jog Controls*, calibraram-se os eixos, carregou-se o ficheiro *G-Code*, e procedeu-se à impressão nos plásticos ABS e PP (Figura 26).

Uma vez que a tinta de prata era pouco viscosa e, por informação do fornecedor, para aumentar a viscosidade da tinta de prata procederam-se a tratamentos de secagem, a que designamos de envelhecimento da tinta.

Assim, realizaram-se cinco envelhecimentos diferentes (Tabela 4) à tinta de prata com o objetivo de aumentar a sua viscosidade e, posteriormente, ser possível imprimir sem entupimentos do bico de extrusão. Estes tratamentos foram individualizados e não cumulativos.

Tabela 4: Tratamentos térmicos realizados à tinta de prata

Envelheci/ Temperatura	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	85 °C
1º Envelhecimento (h)	20	2	-	-	-	-
2º Envelhecimento (h)	-	22	-	-	-	-
3º Envelhecimento (h)	-	-	5	15	2	1
4º Envelhecimento (h)	-	-	-	-	15	1
5º Envelhecimento (h)	-	-	-	-	15	2

Após a impressão, os sensores de tinta de prata foram curados no forno *Cassel*, a 120 °C pelo período de 15 min.

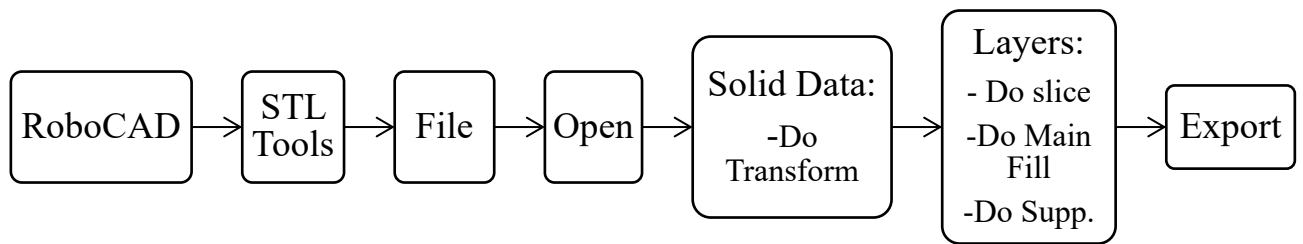


Figura 24: Esquema do processo para converter o ficheiro STL num ficheiro G-Code utilizando as potencialidades do programa RoboCAD.

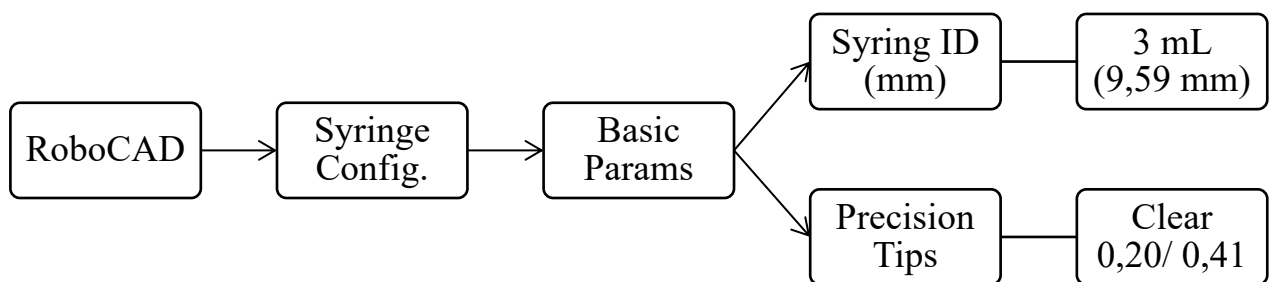


Figura 25: Esquema do processo para a utilização do programa RoboCAD para configurar os parâmetros básicos da seringa a utilizar na impressão.

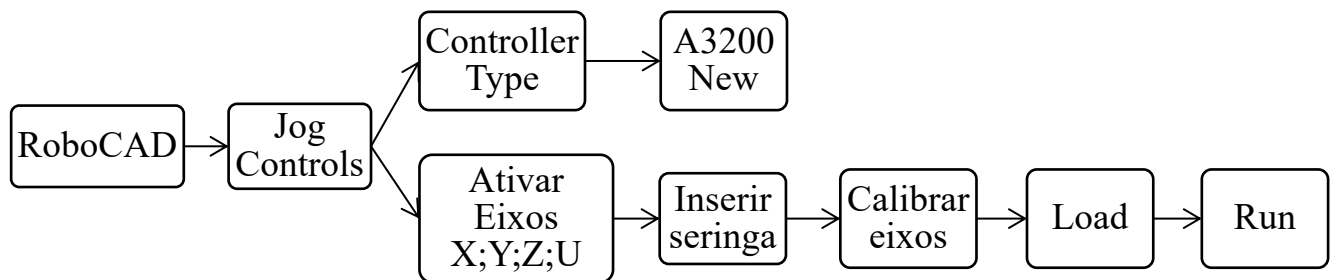


Figura 26: Esquema do processo para impressão no Robocasting utilizando o programa RoboCAD.

3.3. Caracterização dos Sensores Capacitivos

3.3.1. Microscopia Ótica

O desempenho e a viabilidade dos sensores dependem diretamente da qualidade das impressões realizadas. O recurso à microscopia ótica permite avaliar a qualidade das mesmas, identificando defeitos de impressão, como porosidade, falhas de tinta, desvios do desenho CAD original, erros de dimensionamento, entre outros.

Para estas análises recorreu-se ao microscópio Leica modelo EZ4 HD, utilizando o software LAS V4.0 para captar as imagens observadas.

3.3.2. Microscópio Eletrónico de Varrimento

O princípio de funcionamento do SEM encontra-se descrito anteriormente na secção 3.1.5.2.

Para preparar uma secção transversal dos sensores impressos em substrato de ABS, com auxílio de uma caneta com ponta de diamante, cortou-se no verso do sensor, diretamente na peça plástica, o trajeto desejado para facilitar a fratura da secção pretendida. De seguida mergulhou-se a peça em azoto líquido e obteve-se a secção transversal por fratura frágil.

No caso do sensor impresso em substrato PP, o sensor destacou-se do substrato após mergulhar a peça em azoto líquido (Figura 27 B). Como o PP tem uma resistência mecânica inferior ao ABS definiu-se o trajeto desejado para a fratura com a ponta de diamante. De seguida, com o auxílio de 2 alicates, pressionou-se as extremidades em direções opostas e o plástico fraturou no trajeto definido.

Por fim, com cola de carbono colou-se os primas fraturados ao porta amostras com a secção transversal exposta para se realizar a análise SEM.

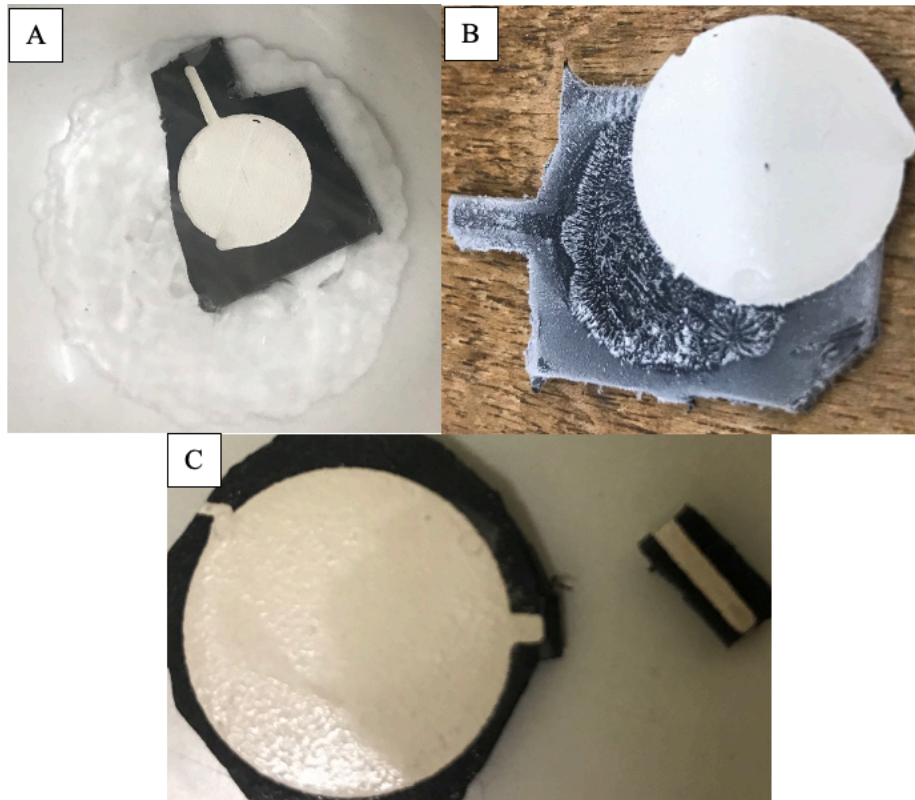


Figura 27: Preparação da área da secção transversal: A) Sensor impresso em PP mergulhado em azoto líquido; B) Sensor impresso destacado do PP após ser mergulhado em Azoto líquido; C) Corte transversal no sensor impresso em PP.

3.3.3. Manufatura de Sensores de Comparação

Com o objetivo de avaliar o desempenho dos sensores preparados, procedeu-se à sua comparação com sensores equivalentes desenvolvidos para este propósito, designadamente usando, como referido acima, cobre metálico e um compósito condutor de PLA e negro de carbono.

Para tal, imprimiram-se sensores por FDM (*Fused Deposition Modeling*) na impressora *Creativity3D Ender- 5 Pro* através do bico de impressão de 0,3mm de diâmetro, que extrudiu o filamento polimérico condutor de ácido polilático (PLA) à temperatura de 210 °C, com a cama de impressão a 60 °C. Este filamento, fornecido pela *ProtoPasta*, é composto por PLA, aditivos dispersantes e negro de carbono (*carbon black*), sendo este responsável por fornecer características condutoras ao filamento. Para a técnica de FDM após o desenho CAD o ficheiro foi tratado no software de slicing *Repetir* onde se

introduziu os parâmetros de impressão. Este sensor foi desenvolvido em paralelo com o projeto industrial onde se utilizou outra impressora e bico de impressão de 0,4mm [53].

O sensor capacitivo Figura 28 C é o sensor de referência em cobre e, por isso, foi produzido por CNC (Comando Numérico Computorizado), processo subtrativo, tradicionalmente utilizado para a fabricação de circuitos impressos. A fotografia deste conjunto de sensores encontra-se na Figura 28.

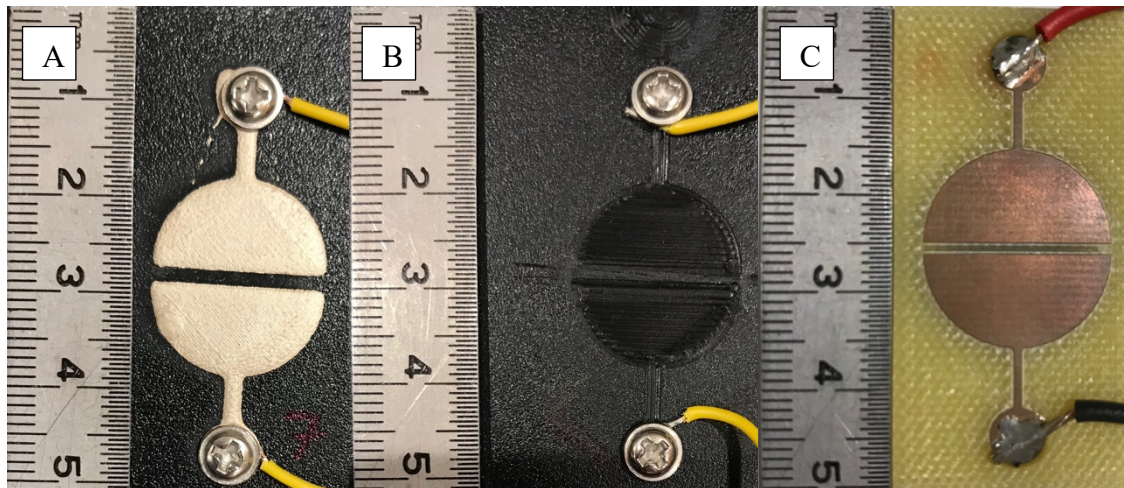


Figura 28: Fotografias do conjunto de sensores fabricados: A) sensor meia-lua impresso com tinta prata por Robocasting; B) sensor meia-lua impresso por FDM com filamento condutor de PLA e C) sensor de referência meia-lua usinado por CNC em cobre.

3.3.4. Caracterização da Resposta Elétrica

Uma vez que o projeto atual tem por base o desenvolvimento de circuitos elétricos sobre plásticos, designadamente sensores capacitivos, é essencial caracterizar o comportamento elétrico dos sensores produzidos.

Assim, e em parceria com o Departamento de Engenharia de Telecomunicações e Informática (DETI) e o Instituto de Telecomunicações (IT), departamento e unidade de investigação, foram realizadas medidas elétricas de quantificação do tempo de subida do sinal de tensão do sensor com e sem o dedo para os sensores meia-lua impressos com tinta de prata, sem envelhecimento e com os cinco envelhecimentos diferentes e para os sensores meia-lua de comparação em PLA condutor e cobre. Foi realizado também

medidas elétricas com o mesmo valor de resistência ao longo de 22 dias para os sensores meia-lua impressos com tinta de prata, sem envelhecimento.

As medições elétricas foram executadas recorrendo a um circuito de testes constituído por um gerador de sinal de 4 V, gerador de uma onda quadrada (V_s), e uma resistência elétrica (R_I).

Com este *set up*, esquematizado na Figura 29, foi possível medir tempos de subida (t_r) do sinal de tensão, definido como o tempo que o sinal da tensão lido no osciloscópio demora a chegar de 10% a 90% do seu valor final estável (Figura 30). Tal como ocorre com o valor da capacidade, este tempo de subida também varia quando o sensor é tocado pelo dedo. Sendo esta variação observável diretamente no ecrã do osciloscópio, esta é uma forma de determinar à partida se o efeito de toque é detetado e se os sensores “reagem”, ou seja, se são “sensíveis ao toque do dedo”.

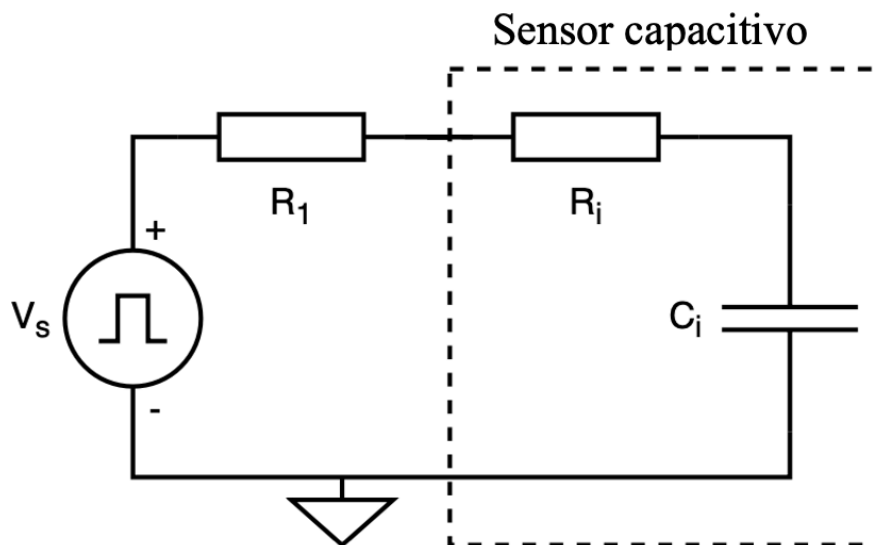


Figura 29: Esquema do circuito para testes aos sensores capacitivos meia-lua.

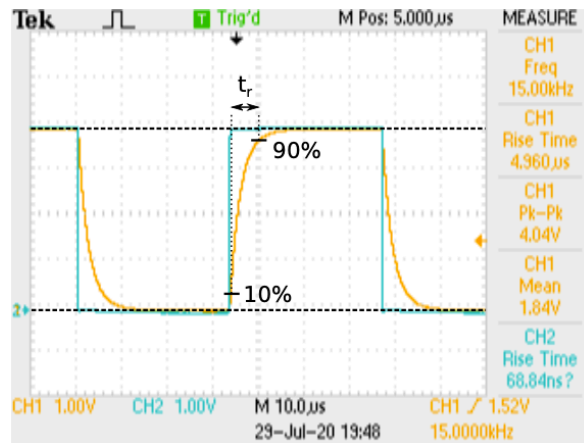


Figura 30: Tempo de subida do sinal da tensão, observado num osciloscópio, sendo o sinal azul correspondente à onda quadrada da fonte e o sinal amarelo a voltagem através do sensor.

A medição do valor de tempo de subida (t_r) no osciloscópio permite, recorrendo à equação 10, caracterizar os sensores determinando a sua capacidade (C_i) e resistência interna (R_i), sendo a resistência elétrica (R_l) um componente externo que pode ser mudado variando o seu valor.

$$t_r \approx 2,2 \times (R_l + R_i) \times C_i \quad \text{Equação 9}$$

Aplicando este princípio a vários valores de resistência medida, colocando tempo de subida (t_r) em função da resistência externa (R_l) pode construir-se um sistema de equações e encontrar os valores de R_i e C_i :

$$\begin{cases} m = 2,2C_i \\ b = 2,2R_iC_i \end{cases} \quad \text{Equação 10}$$

Onde m é o declive da reta e b é a ordenada na origem resultante da linearização da equação 9.

Em relação à resistência de teste R_l , foram usados nove valores diferentes, de 680 Ω a 180 k Ω . Estes foram seleccionados de acordo com o seguinte:

- O limite superior foi escolhido para manter R_l pelo menos duas ordens de magnitude abaixo da resistência de entrada típica de um osciloscópio (que foi considerado, no pior caso, 10 M Ω).
- O limite inferior foi escolhido para manter a corrente máxima abaixo de 10 mA.

Por fim, para avaliar o comportamento dos sensores meia-lua impressos com tinta de prata (sem envelhecimento) ao longo do tempo, ou seja, a degradação do seu comportamento com o tempo, foram realizadas medidas elétricas pelo período de 22 dias a estes sensores expostos ao ar, sem ter sido aplicada qualquer tipo de proteção da sua superfície. Para estas medidas foi utilizada apenas uma resistência no valor de 10 k Ω e uma fonte de sinal de tensão de 4 V (Figura 29). Retiraram-se 10 medidas sem o dedo e 10 medidas com o dedo em dias aleatórios pelo período de 22 dias, sendo 12 o total de dias em que se retiraram medidas.

4. Resultados e Discussão

Relembrando que este projeto de tese de mestrado:

- i) se destina do desenvolvimento e caracterização por impressão por *Robocasting* de sensores capacitivos em tinta de nano partículas de prata sobre placas de ABS e PP, destinados ao desenvolvimento de eletrónica impressa por MA para a indústria automóvel;
- ii) e que a otimização do processo depende dos materiais de partida,

Antes das etapas de impressão caracterizaram-se sistematicamente os plásticos ABS e PP e a tinta de prata. Concomitantemente foram desenvolvidos designs para MA em CAD de diferentes sensores capacitivos, com base em informação disponibilizada na literatura. De seguida foram realizadas diversas impressões de tinta de prata de sensores com diferentes geometrias e posteriormente foram caracterizados do ponto de vista químico e caracterizações elétricas. Para terminar foi efetuado um estudo comparativo do desempenho dos sensores impressos por RC de tinta de NPAg com sensores idênticos, preparados para o efeito, de filamento polimérico condutor impresso por FDM e de Cu manufaturados por CNC, como atrás descrito.

Os resultados obtidos são de seguida apresentados. Para uma melhor compreensão foi definido um código de cores e os gráficos relativos ao plástico PP são representados em tons de azul, os referentes ao plástico ABS em tons de rosa e os alusivos à tinta de prata em tons de cinza.

4.1. Caracterização das Placas Termoplásticas

Os difratogramas da análise de difração de raios X realizada aos plásticos estão apresentados na Figura 31 e Figura 32.

O difratograma do ABS obtido é típico de um material amorfo (Figura 31) não sendo identificados quaisquer picos bem definidos. Verifica-se a presença de um pico alargado, mal definido no intervalo 2θ de 13° a 24° que indica algum grau de cristalinidade, apesar

de baixo. Esta organização molecular que possa estar na origem desta cristalinidade poderá ter origem na presença de algum aditivo cristalino, e/ou tratamento térmico dado ao ABS durante o processo de injeção e/ou pela orientação local conferida pelo molde de injeção utilizado.

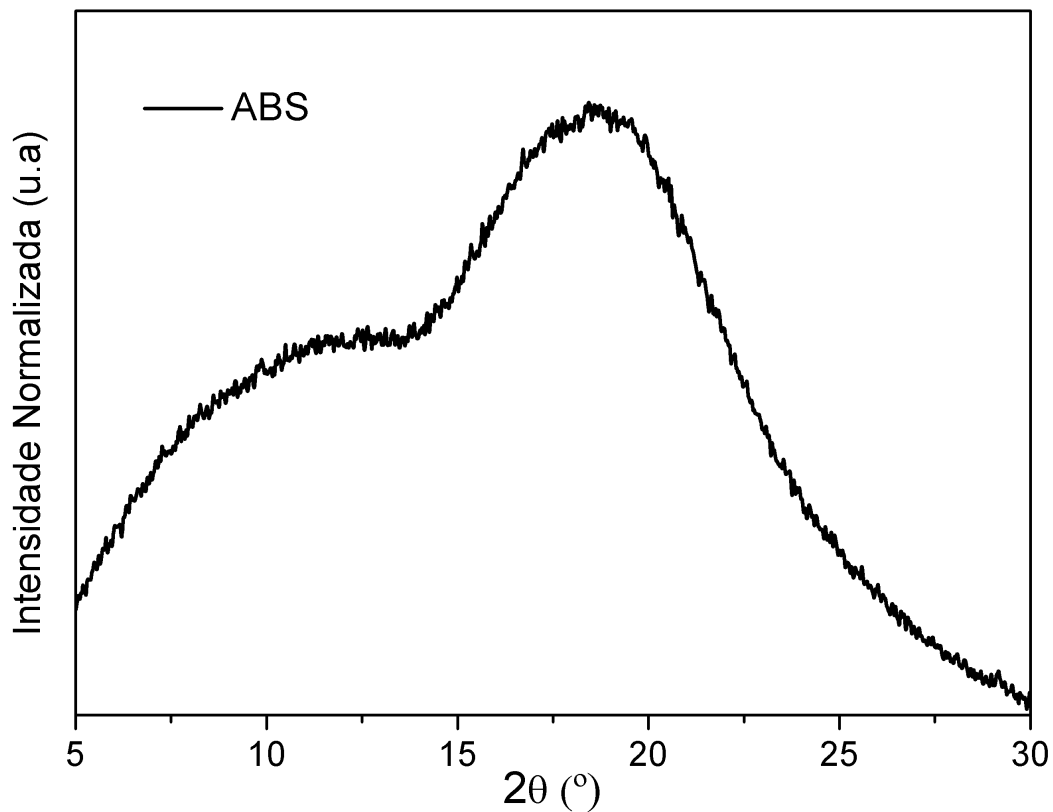


Figura 31: Difratograma de raios X do plástico ABS. Registo típico do ABS, não havendo clara identificação de picos de difração correspondentes à presença de fases cristalinas.

Por outro lado, o difratograma do PP (Figura 32) apresenta picos cristalinos bem definidos. O PP é um plástico tipicamente semi-cristalino e o seu grau de cristalinidade depende dos aditivos presentes na sua constituição [8]. Verifica-se, pela análise de DRX, a existência de três fases: silicato de magnésio hidratado, o poli(p-metiletinilbenzeno) e o polipropileno (PP).

O hidróxido de silicato de magnésio ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$), mais conhecido como talco é um aditivo mineral muito utilizado na composição dos plásticos [54]. Pode ser classificado como um aditivo de carga e estabilizante. Como um derivado da sílica, o silicato de

magnésio para além das mesmas vantagens que a sílica, tem também uma morfologia adaptável, como por exemplo pode apresentar-se na forma de nanotubos, nanoesferas, etc. Estas morfologias apresentam elevada área de superfície específica, que oferece uma extensa área de contacto entre a matriz polimérica e o enchimento [54].

O poli(p-metiletinilbenzeno) $(C_9H_8)_n$, também conhecido como indeno. O indeno é uma resina de baixo peso molecular de cor amarela clara e que é muito utilizada para a adição a polímeros termoplásticos na indústria [55]. Por fim, como esperado, é possível identificar o PP $(C_3H_6)_n$ no difratograma.

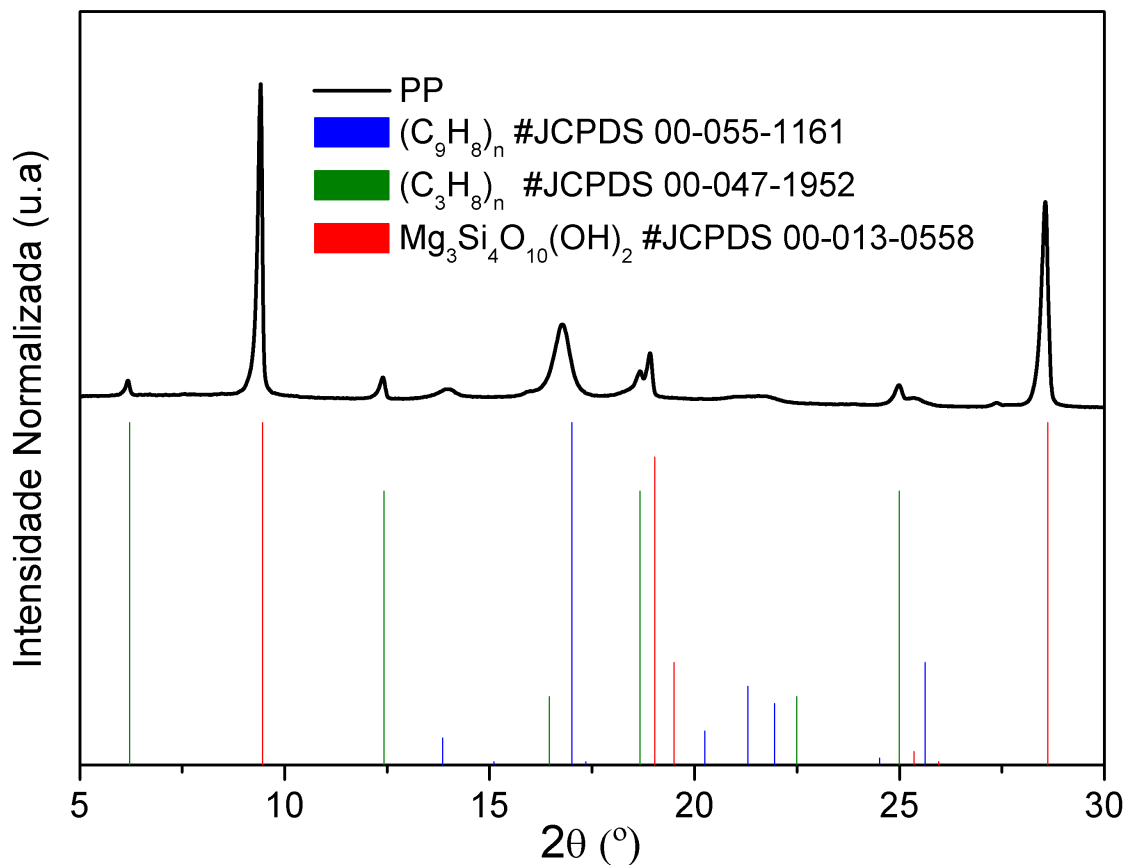


Figura 32: Difratograma de raios X do plástico PP com a identificação de três fases cristalinas, silicato de magnésio hidratado $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, poli(p-metiltinilbenzeno) $(C_9H_8)_n$ e, por fim, $PP(C_3H_6)_n$.

Os resultados das análises térmicas realizadas ao ABS e ao PP estão representados na Figura 33 e Figura 34, respetivamente. Estes gráficos incluem as curvas de TG e DSC, num intervalo de temperaturas de 30 a 300 °C, e correspondem aos ensaios realizados nas condições experimentais atrás descritas.

Analisando a curva térmica de DSC do ABS (Figura 33) é possível identificar dois picos: pico endotérmico entre 90 -140 °C e pico exotérmico a cerca de 236 °C. A inflexão endotérmica, coincide com uma perda de massa (%), e segundo G. Wypych corresponde à transição vítrea, T_G [7] do ABS. O pico exotérmico a aproximadamente 236 °C pode corresponder à decomposição parcial do plástico, uma vez que se encontra dentro do intervalo que, segundo a literatura, se encontra o ponto de fusão (220 °C a 260 °C) [7]. Analisando a curva térmica TG pode afirmar-se que a perda de peso se inicia logo para temperaturas baixas e procede regularmente e de forma uniforme até cerca de 300 °C. A decomposição do ABS é uniforme e a perda de peso é cerca de 1,2% da sua massa inicial, neste intervalo de temperatura.

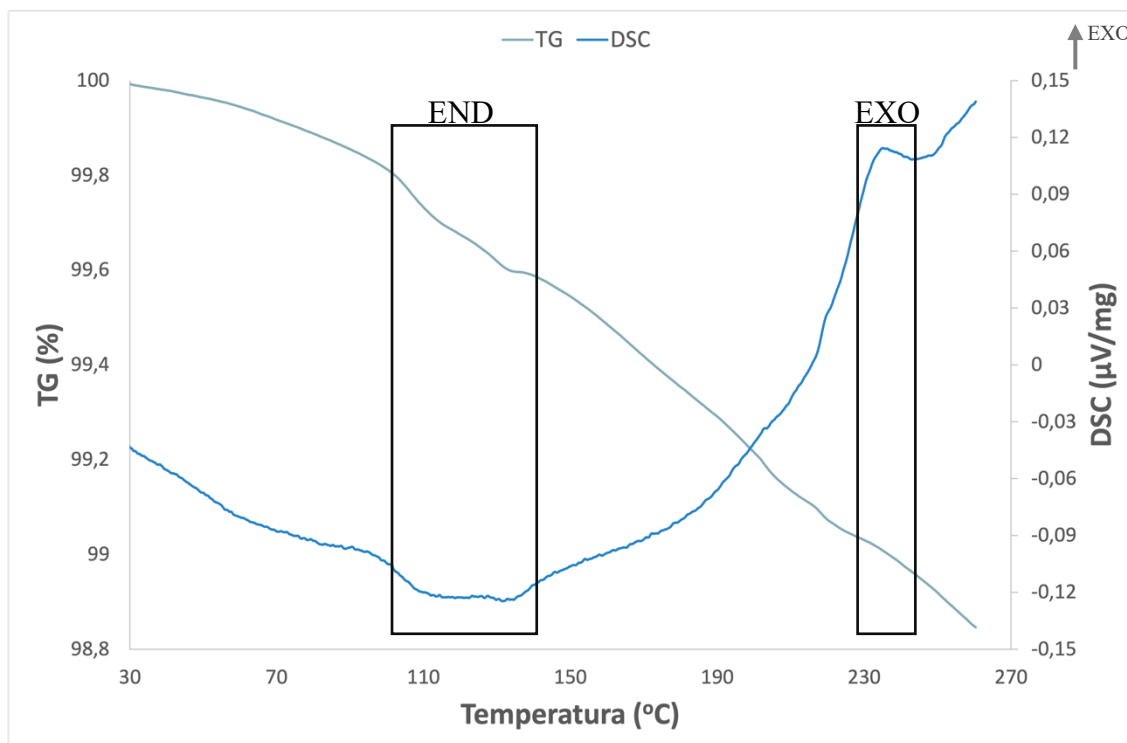


Figura 33: Curvas TG e DSC do plástico ABS, obtidas em atmosfera de ar e com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

As curvas térmicas do PP encontram-se na Figura 34. Pela análise da curva DSC observa-se uma inflexão endotérmica a cerca de 165 °C, coincidente com uma inflexão na curva da perda de massa (%), sendo esta inflexão correspondente à temperatura de fusão, T_f , resultado este que vai de encontro ao verificado na literatura [8]. Relativamente à curva térmica de TG, tal como no caso do ABS, a perda de massa do PP inicia-se igualmente para temperaturas baixas e ocorre gradualmente com o aumento da temperatura. A perda de peso verificada para o PP foi menor do que a verificada para o ABS e foi de cerca de 0,7%.

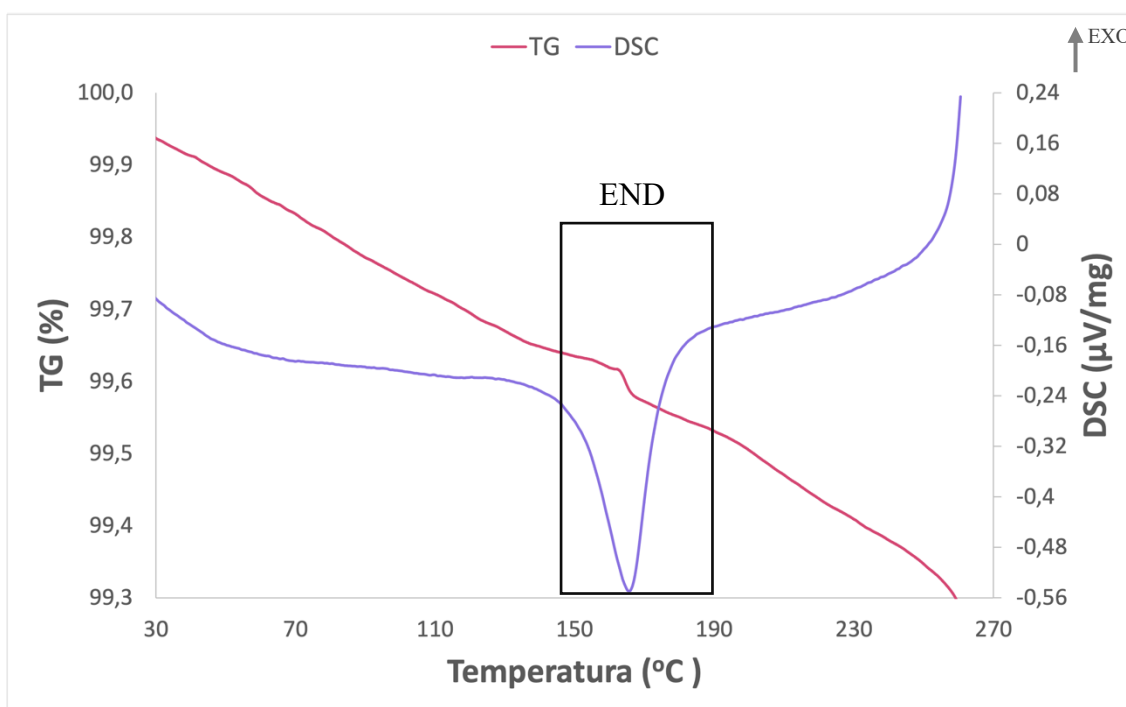


Figura 34: Curvas TG e DSC do plástico PP, obtidas em atmosfera de ar e com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Pela análise do espectro de dispersão de energia (EDS) dos plásticos (Figura 35) confirmam-se os resultados das análises anteriores, ou seja, o ABS é um plástico amorfo onde foi apenas identificado o carbono (C), enquanto o PP é um plástico semi-cristalino e tem na sua composição carbono, magnésio (Mg) e silício (Si). O alumínio identificado na amostra é proveniente do porta amostras. Quanto ao pico do bário (Ba)/ titânio (Ti)

este foi desconsiderado pois tem uma contagem muito inferior aos restantes elementos químicos.

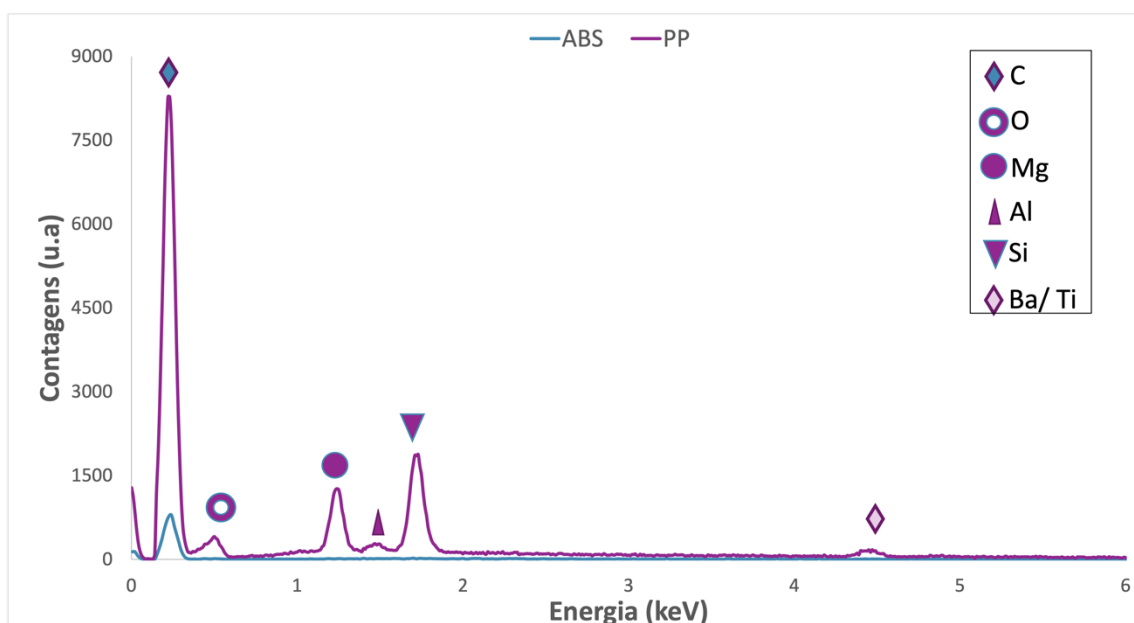


Figura 35: Espectro de energia elementar por EDS dos plásticos ABS e PP. A azul encontra-se o espectro de energia elementar do ABS com a identificação química do carbono (C) e a rosa o espectro de energia elementar do PP com identificação química do oxigênio (O), magnésio (Mg), alumínio (Al), silício (Si), bário (Ba) e titânio (Ti).

Os ensaios de FTIR-ATR foram realizados com o objetivo de melhor caracterizar química e estruturalmente os plásticos ABS e PP, injetados pela SP, e corroborar a informação já adquirida das técnicas anteriores. É importante mencionar que, por norma, os fornecedores dos plásticos (em granulado) não facultam informação sobre a composição química dos mesmos.

O espectro de FTIR-ATR obtido para o ABS (Figura 36) obteve uma correspondência de 85% para ABS na base de dados da SP. Analisando o espectro é possível identificar o pico 1785 cm^{-1} que corresponde ao grupo funcional carbonilo; os picos 1495 cm^{-1} , 1456 cm^{-1} , 1028 cm^{-1} , 765 cm^{-1} e 700 cm^{-1} que correspondem ao estireno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2$) e o pico 966 cm^{-1} corresponde ao poli-trans-1,2-butadieno [7]. Os picos 1230 cm^{-1} , 1196 cm^{-1} e 1165 cm^{-1} correspondem à ligação dos halogéneos C – F segundo a base de dados da SP. Por fim, o pico 2927 cm^{-1} corresponde ao alongo assimétrico do metileno C – H [56].

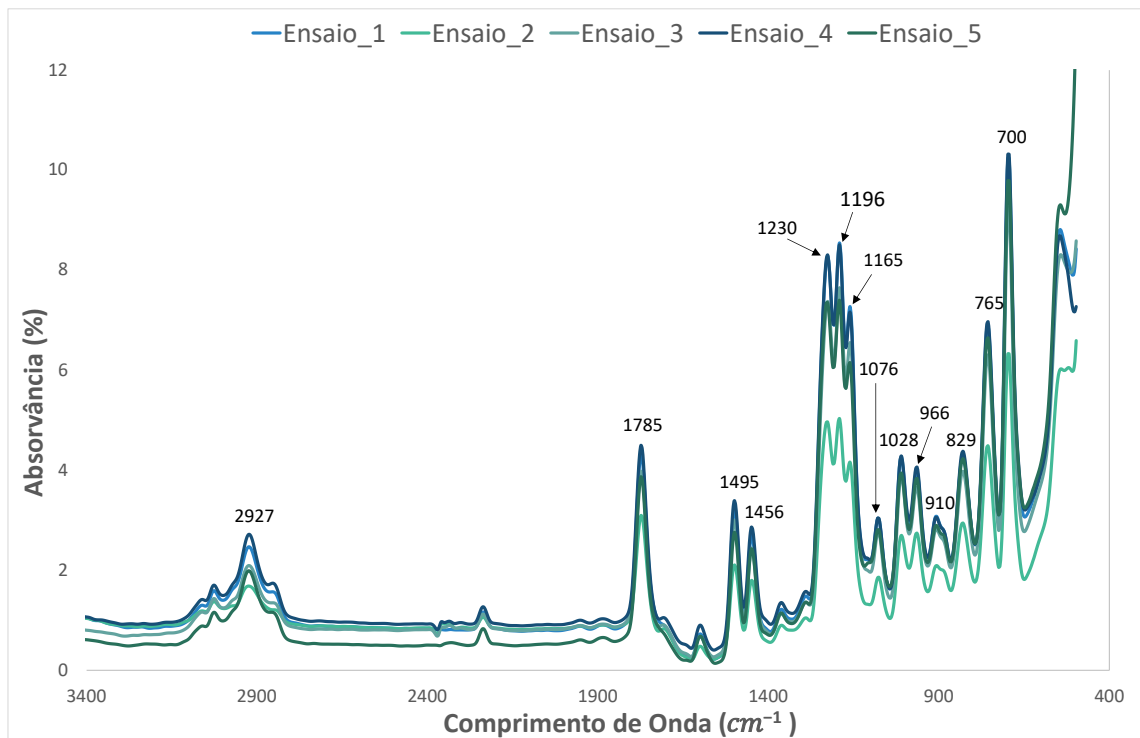


Figura 36: Espectro de FTIR-ATR de cinco ensaios realizados ao plástico ABS no intervalo de comprimento de onda 400 cm^{-1} a 3400 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} e 16 scans.

O espectro de FTIR-ATR obtido para o PP (Figura 37) obteve uma correspondência de 97% para PP/PE (polietileno) na base de dados da SP. Analisando o espectro é possível identificar os picos 2916 cm^{-1} , 2848 cm^{-1} , 1463 cm^{-1} e 719 cm^{-1} que correspondem à ligação CH_2 característica do espectro do PE [57]. Os picos 1373 cm^{-1} , 1011 cm^{-1} e 806 cm^{-1} correspondem à cetona ($\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}'$) e o pico 909 cm^{-1} corresponde ao radical vinilo ($\text{CH}_2 = \text{CH}-$) característicos do espectro do PP [8]. Os picos 2957 e 1380 correspondem ao bis(2-etilhexil)ftalato, mais conhecido como dioctil ftalato um plasticizante muito utilizado pela indústria dos plásticos [58].

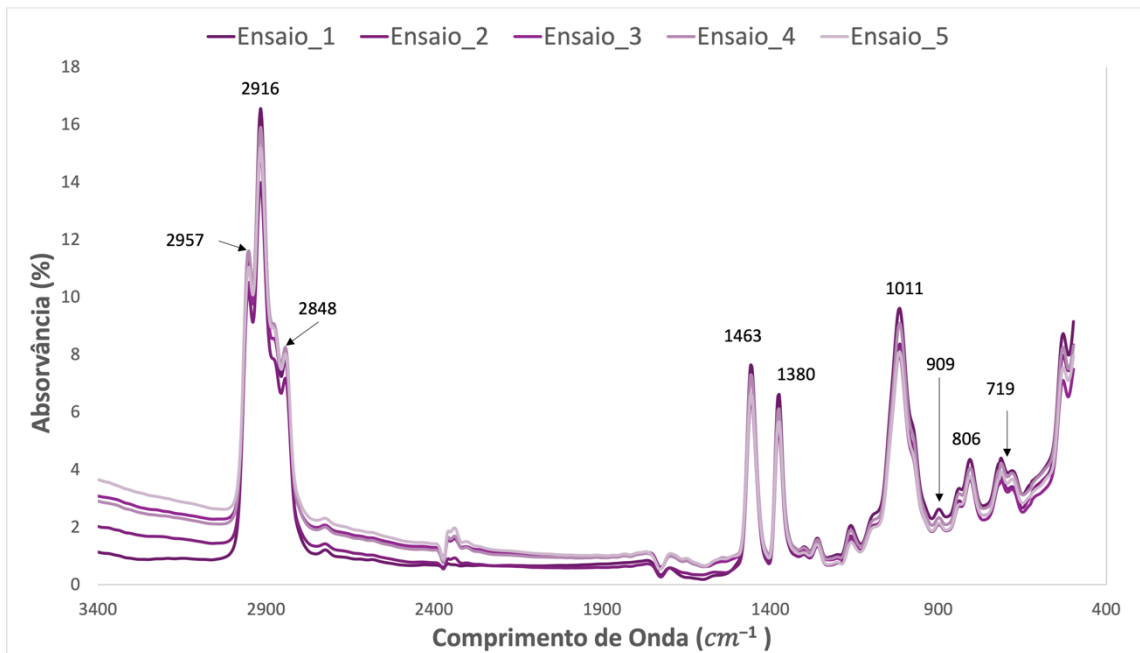


Figura 37: Espectro de FTIR-ATR de cinco ensaios realizados ao plástico PP no intervalo de comprimento de onda 400 cm^{-1} a 3400 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} e 16 scans.

Como dito anteriormente o conhecimento das propriedades de superfície dos plásticos são fundamentais para garantir uma boa aderência das pastas que se pretendem imprimir sobre eles.

As medidas de rugosidade realizadas às placas de ABS e PP estão representadas na Figura 38. O gráfico de barras mostrado compara a rugosidade obtida para ambas metades das placas utilizadas nas medições, segundo os parâmetros estatísticos de rugosidade $R_{máx}$, R_z , e R_a lidos diretamente no ecrã do rugosímetro. As medições permitiram obter o valor da rugosidade de cada uma das metades das placas (sendo ABS_1 e PP_1 relativo à metade mais rugosa das placas e ABS_2 e PP_2 a menos rugosa). Na Tabela 11, Tabela 12, Tabela 13 e Tabela 14 que se apresentam em Anexo estão os valores registados para a construção do gráfico de barras.

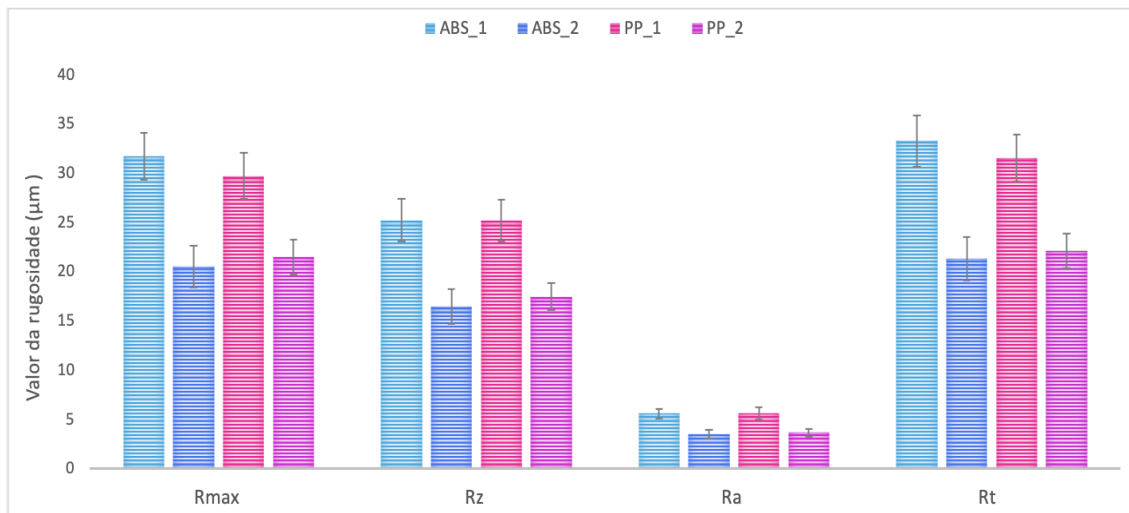


Figura 38: Rugosidade das placas de ABS e PP no rugosímetro Hommel Tester T100. Valor da rugosidade de cada uma das metades das placas (sendo ABS_1 e PP_1 relativo à metade mais rugosa das placas e ABS_2 e PP_2 a menos rugosa).

Quando comparados os valores da rugosidade máxima (R_{max}) é perceptível que o ABS_1 (33 ± 3) μm é o que apresenta maior rugosidade seguido do PP_1 com (30 ± 2) μm , no entanto, relativamente à parte menos rugosa é o PP_2 (22 ± 2) μm que apresenta maior rugosidade máxima em relação ao ABS_2 (21 ± 2) μm).

O valor médio da rugosidade unitária (R_z) e a média aritmética dos desvios das asperidades em relação à linha média (R_a), apresentam valores semelhantes para ambos os plásticos com as superfícies mais rugosas apresentam valores semelhantes. O ABS_1 e PP_1 com valores de R_z de (25 ± 2) μm e (25 ± 2) μm e valores de R_a de (6 ± 1) μm e ($5,6 \pm 0,6$) μm , respetivamente. Quanto às superfícies menos rugosas o ABS_2 apresenta valores inferiores ao PP_2 com valores de R_z de (16 ± 2) μm e (17 ± 1) μm e valores de R_a de ($3,5 \pm 0,5$) μm e ($3,7 \pm 0,4$) μm , respetivamente.

Assim, é perceptível que a metade mais rugosa não apresenta uma rugosidade de 50% da metade menos rugosa como indicado na extremidade de cada placa (Figura 18).

O conhecimento da rugosidade é fundamental para o entendimento de como esta afeta a tensão superficial e aderência. Para a rugosidade micrométrica, espera-se que as gotículas da tinta de prata possam adquirir o formato dos sulcos e, conseqüentemente que com o aumento da rugosidade a molhabilidade aumente, aumentando a tensão superficial. Este conhecimento é ainda relevante, quando se sabe que aditivos como retardantes de chama geralmente contêm halogênios (F, Cl, Br) que podem libertar os ácidos correspondentes,

sendo altamente corrosivos para moldes de aço [59] e conseqüentemente, alterar a rugosidade superficial dos plásticos injetados. Assim, ao longo do tempo e com o desgaste dos moldes de aço as placas injetadas têm rugosidade diferentes do que em teoria.

Complementar o estudo da rugosidade é o conhecimento da topografia das superfícies em estudo. O registo das medições de topografia no perfilómetro encontram-se na Tabela 15 e Tabela 16 para o ABS_1 e ABS_2, respetivamente. Na Tabela 17 e Tabela 18 estão os resultados relativamente ao PP_1 e PP_2. Todas as tabelas estão apresentadas no Anexo. Estas medições permitiram obter valores da topografia das metades das placas (sendo ABS_1 e PP_1 relativo à metade mais rugosa das placas e ABS_2 e PP_2 a menos rugosa).

O gráfico de barras mostrado na Figura 40 é relativo aos valores máximos do pico e do poço das irregularidades dos plásticos, como explicado no procedimento experimental. Na Figura 41 encontra-se o gráfico de barras das médias aritmética da altura e da raiz quadrada da altura dos plásticos. Na Figura 39 encontra-se um esquema de um perfil de uma superfície para melhor entendimento do pico e poço.

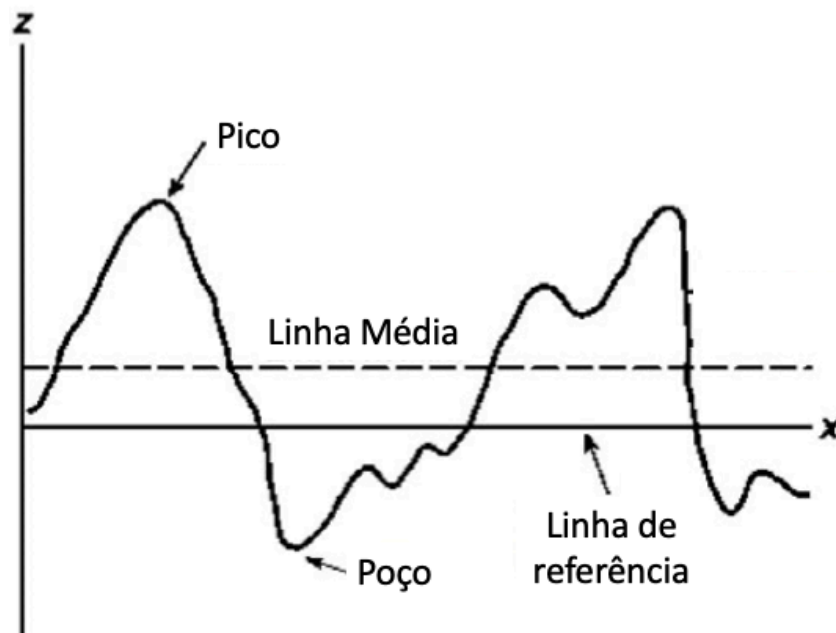


Figura 39: Esquema de um perfil numa superfície. Adaptado de [60].

Quando comparados os valores da altura máxima do pico (S_p) é perceptível que o ABS_1 ($152 \pm 20 \mu\text{m}$) é o que apresenta o maior pico e o PP_2 ($55 \pm 16 \mu\text{m}$) é o que tem o menor pico. Para o ABS_2 a S_p é de $(115 \pm 3) \mu\text{m}$ e para o PP_1 é de $(85 \pm 9) \mu\text{m}$, concluindo-se que a placa de ABS é a que tem picos de topografia de maior altura.

Relativamente à altura máxima do poço (S_v), o ABS tem valores superiores ao PP. Para ambos os plásticos a metade menos rugosa (ABS_2 e PP_2) apresenta maior altura do poço relativamente à metade mais rugosa (ABS_1 e PP_1), ou seja, quanto menor a rugosidade, maior é a altura máxima do poço e menor é a altura do pico máximo.

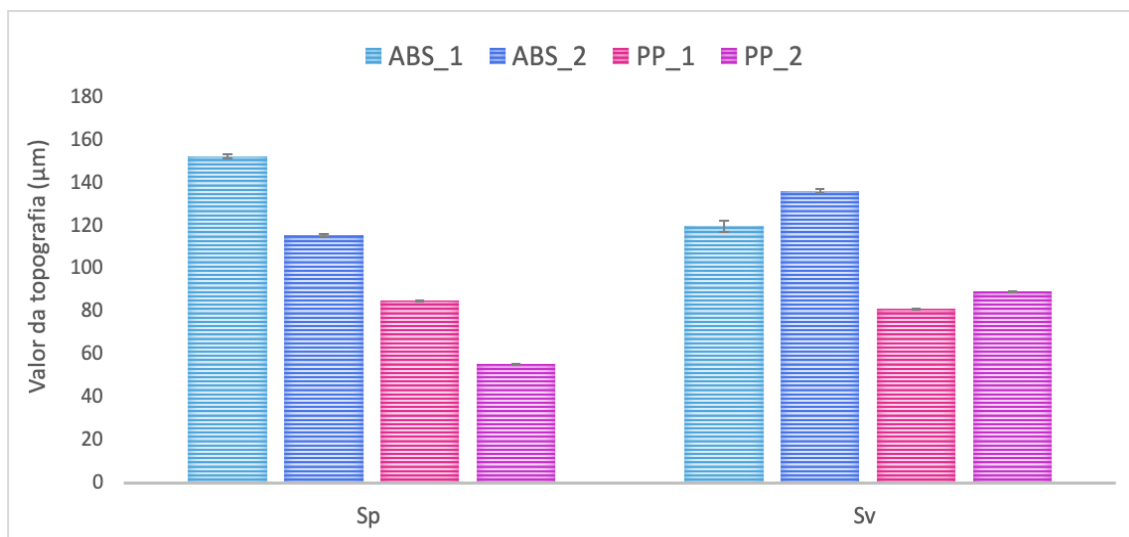


Figura 40: Medidas de perfilometria. Alturas máximas do pico e do poço das placas de ABS e PP.

Quanto à média aritmética da altura (S_a) e da média da raiz quadrada da altura (S_q) (Figura 41) para ambas as placas as superfícies menos rugosas (ABS_2 e PP_2) apresentam valores semelhantes. O ABS_1 apresenta valores superiores ao PP_1 com $(11 \pm 1) \mu\text{m}$ e $(8,11 \pm 0,06) \mu\text{m}$ para a média aritmética da altura e, $(17 \pm 3) \mu\text{m}$ e $(10,20 \pm 0,08) \mu\text{m}$ para a média da raiz quadrada da altura, respetivamente.

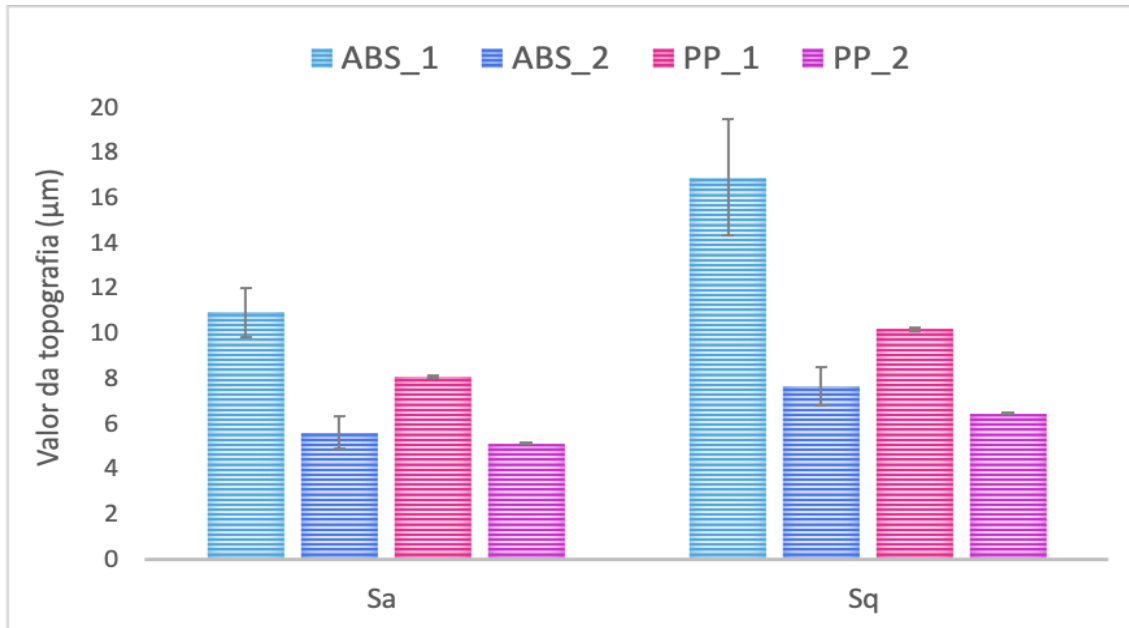


Figura 41: Medidas de perfilometria. Médias aritméticas da altura e da raiz quadrada da altura das placas de ABS e PP.

Para além da rugosidade da superfície de cada um dos plásticos, a fabricação de sensores capacitivos impressos sobre as suas superfícies, requer também o conhecimento da tensão superficial de cada uma destas superfícies. A tensão superficial vai influenciar diretamente a aderência do material impresso.

Uma vez determinados os valores dos ângulos de contacto para cada uma das metades (valores tabelados que se apresentam na Tabela 19 e Tabela 20 em anexo) e conhecendo as componentes polar (γ^p) e apolar (γ^d) de tensão superficial dos líquidos, foi possível calcular os valores de tensão superficial (γ) para cada uma das metades das placas. Para isso, linearizou-se a equação 7, apresentada no procedimento, tendo-se obtido a seguinte equação do tipo $Y = mX + b$:

$$\sqrt{\gamma_s^d} + \frac{\sqrt{\gamma_l^p}}{\sqrt{\gamma_l^d}} \sqrt{\gamma_s^p} = 0,5 \frac{\gamma_{lv}}{\sqrt{\gamma_l^d}} (1 + \cos \theta_c) \quad \text{Equação 8}$$

Onde $\sqrt{\gamma_s^d}$ corresponde à ordenada na origem (b), $\frac{\sqrt{\gamma_l^p}}{\sqrt{\gamma_l^d}}$ corresponde ao declive (m),

$\sqrt{\gamma_s^p}$ é o valor de X e $0,5 \frac{\gamma_{lv}}{\sqrt{\gamma_l^d}} (1 + \cos \theta_c)$ é o valor de Y.

Após linearização obteve-se o gráfico da Figura 75, presente em Anexo, que permitiu aferir os valores da tensão superficial da componente polar e da componente apolar.

Quando somadas as tensões das duas componentes (polar e apolar) obtém-se o valor da tensão superficial total da metade de cada placa (Tabela 5). O ABS_2 é o que apresenta maior tensão superficial (47,21 mJ/ m²) enquanto que o PP_1 tem a menor tensão superficial (28,09 mJ/ m²). Na placa de ABS, a superfície mais rugosa apresenta maior tensão superficial (ABS_1 é de 50,34 mJ/m² e ABS_2 é de 49,62 mJ/m²). Contrariamente ao esperado, no PP a metade menos rugosa é a que apresenta maior tensão superficial.

Por fim, espera-se que os sensores tenham uma adesividade superior ao ABS do que ao PP uma vez que o ABS apresenta uma tensão superficial superior em cerca de 20 mJ/ m² e, consequentemente, uma maior molhabilidade.

Tabela 5: Tensão superficial (γ) das duas metades das placas de ABS e PP

Componente	Variável linearizada	ABS_1 (mJ/m ²)	ABS_2 (mJ/m ²)	PP_1 (mJ/m ²)	PP_2 (mJ/m ²)
Polar	m ²	5,22	2,41	2,51	1,61
Apolar	b ²	45,12	47,21	28,09	30,49
Total	m ² + b ²	50,34	49,62	30,60	32,10

4.2. Caracterização da Tinta de Prata

Na Figura 42 encontra-se o difratograma de raio X da tinta de prata.

Como já referido, para a tinta de prata foram realizadas três curas e duas calcinações a temperaturas diferentes. A sobreposição dos difratogramas de DRX de cada uma destas tintas encontra-se no gráfico da Figura 42. É possível observar que existe apenas uma fase, a prata metálica. A tinta de prata pode sofrer diversos tratamentos térmicos até 260 °C em ar mantendo-se quimicamente estável, sem formação de novas fases cristalinas e sem oxidação, de acordo com o limite de detecção do equipamento em causa.

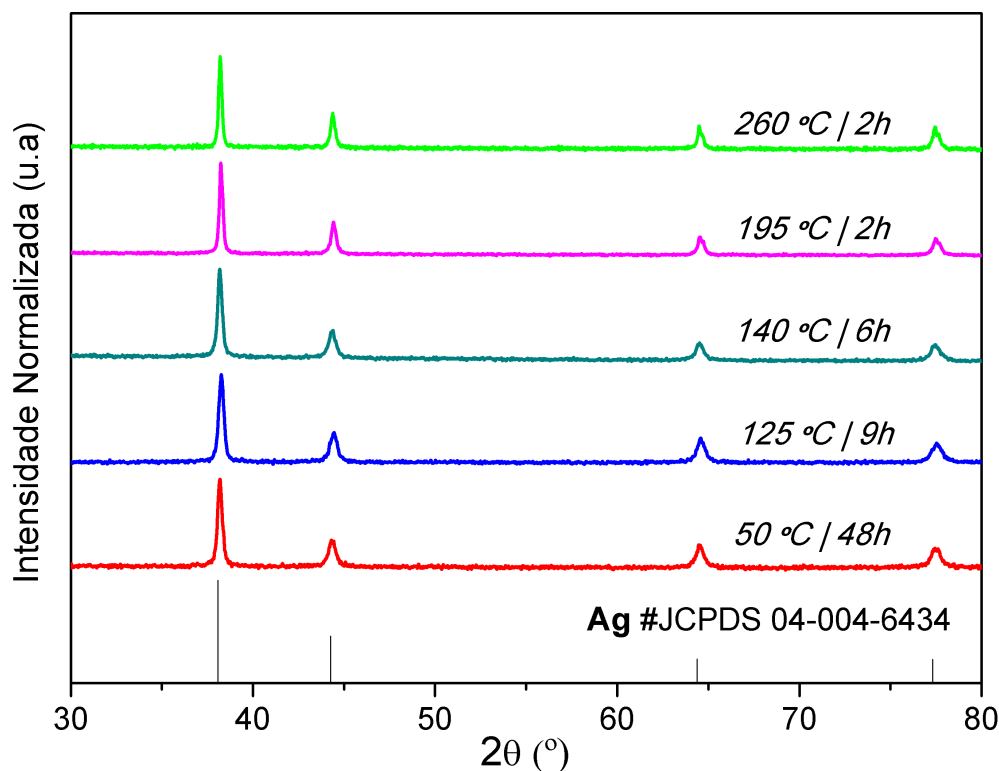


Figura 42: Difratograma de raios X da tinta de prata após realização de cinco tratamentos térmicos diferentes: cura a 50 °C, cura a 125 °C, cura a 140 °C, calcinação a 195 °C e, por fim, calcinação a 260 °C realizado com célula de cobre (Cu-K α), intervalo 2 θ 5° a 40° e tempo de exposição 197s. Identificação da prata (Ag) em todos os ensaios realizados revelando estabilidade da tinta de prata após tratamentos térmicos a diferentes temperaturas.

Os resultados das análises térmicas realizadas à tinta de prata estão representados na Figura 43. Tal como para os plásticos, estes gráficos incluem as curvas de TG e DSC, realizadas num intervalo de temperaturas de 30 a 300 °C, nas condições experimentais atrás descritas.

Da análise dos termogramas da tinta de prata verifica-se que no intervalo de temperaturas considerado, a prata coloidal usada neste trabalho, apresenta uma perda de peso gradual, a partir de cerca de 70 °C atingindo um máximo de cerca de 12%. Esta perda de peso está associada à decomposição dos componentes orgânicos usados como dispersantes na referida tinta. Esta perda de peso é igualmente manifestada, na curva de DSC, na qual se observam dois picos, um endotérmico a cerca 139 °C e outro exotérmico a cerca de 192 °C (para melhor compreensão consultar gráfico da Figura 74 presente em Anexos). O pico endotérmico corresponderá à evaporação de solventes e o pico exotérmico à degradação da matriz polimérica, meio dispersante da tinta de prata, restando no final apenas as nanopartículas de prata, como evidenciado na análise de DRX da tinta de prata. Para uma melhor perceção dos picos endotérmico e exotérmico deve ser realizada uma nova análise térmica.

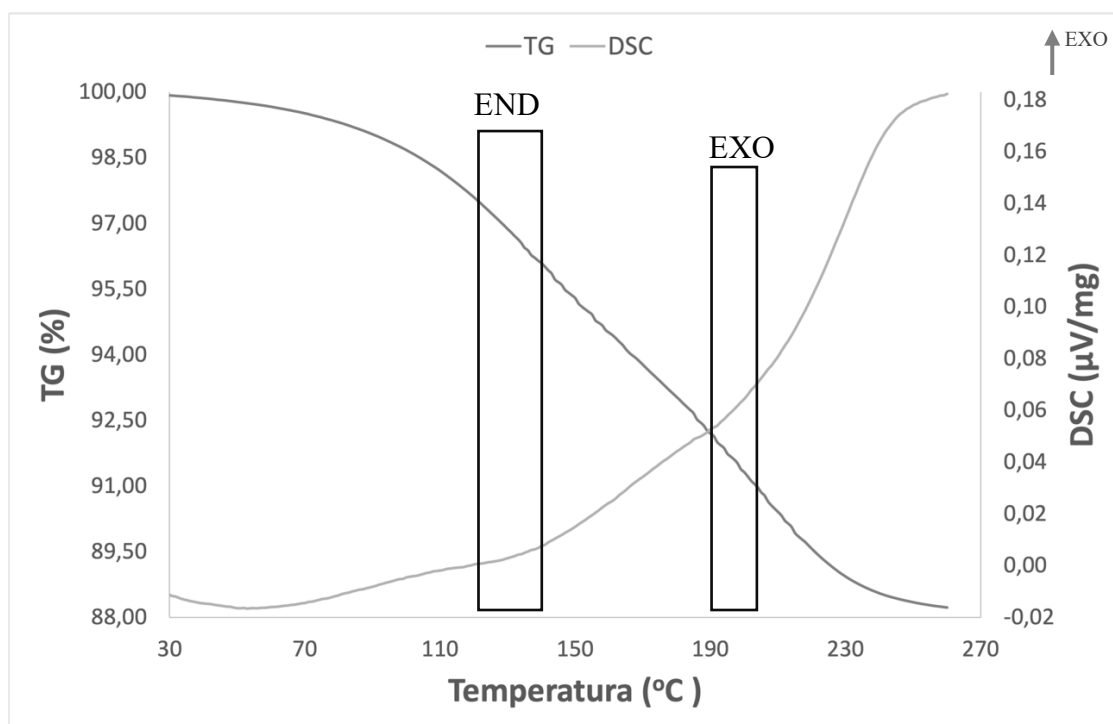


Figura 43: Gráfico das curvas TG e DSC da tinta de prata, obtidas em atmosfera de ar e com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A Figura 44 apresenta a análise EDS da tinta de prata. Pela análise do espectro de dispersão de energia é possível identificar a prata (Ag), o oxigénio (O), o alumínio (Al) e o carbono (C), tal como referido anteriormente, o alumínio é proveniente do porta amostras e o carbono e o oxigénio são elementos químicos constituintes da matriz polimérica da tinta de prata.

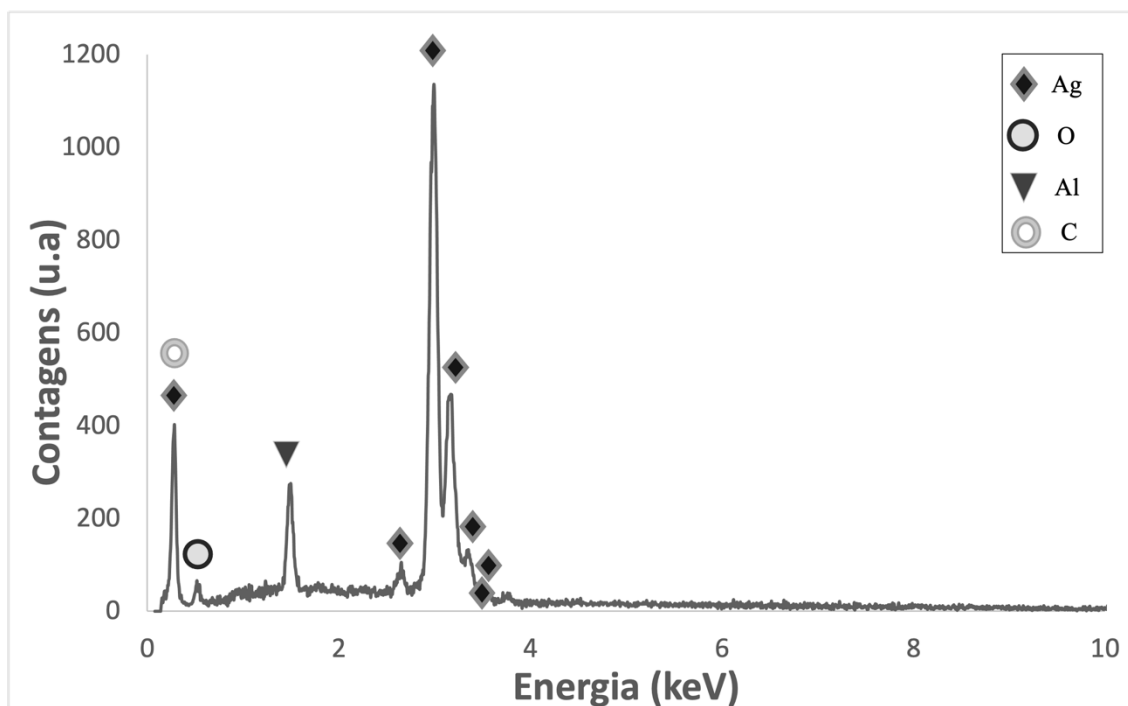


Figura 44: Espectro de energia elementar por EDS da tinta de prata curada na estufa a 50 °C com a identificação química da prata (Ag), oxigénio (O), alumínio (Al) e carbono (C).

O espectro de FTIR-ATR obtido para a tinta de prata encontra-se na Figura 45. O ensaio 5 foi desconsiderado uma vez que não era consistente com os restantes ensaios. É importante mencionar que o fornecedor da tinta de prata não fornece informação sobre a composição química e esta vem apenas acompanhada com uma ficha de dados com algumas propriedades e modo de utilização.

Os espectros obtidos apresentam correspondência com resina epóxi à base de bisfenol-a com agente de cura e acelerador anidrido, segundo a base de dados da SP. As resinas epóxi reagem com um grande número de endurecedores e podem ser modificadas pela utilização de misturas de resinas e diluentes. As fórmulas de resina epóxi mais utilizadas

são as formulações baseadas em bisfenol-a ($C_{15}H_{16}O_2$) endurecidas com anidridos [61], [62].

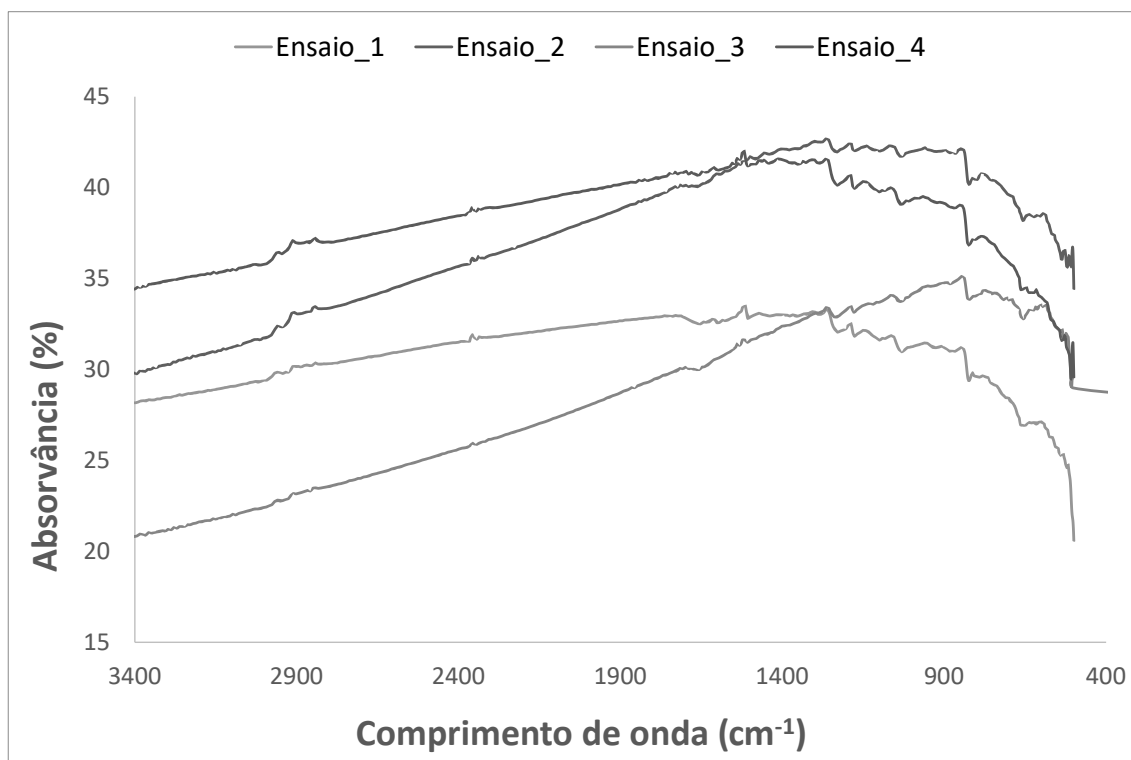


Figura 45: Espectro obtido pela análise FTIR de cinco ensaios realizados à tinta de prata no intervalo de comprimento de onda 400 cm^{-1} a 3400 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} e 16 scans.

Para a avaliação da distribuição granulométrica das nanopartículas de prata foi utilizada a técnica DLS. A distribuição do tamanho médio de partícula, para 3 ensaios está representada na Figura 46. As curvas são caracterizadas dos 2 picos muito bem definidos: i) um na região de 37- 43 nm e mais intenso e ii) um segundo pico na região 1990 – 2300 nm e menos intenso e que corresponde a alguma aglomeração característica das nanopartículas. Para além da distribuição granulométrica os ensaios de DLS indicam um tamanho médio de partícula de cerca de 48,8 nm (Z-Average).

Os agregados do ensaio 25 têm o menor diâmetro registado, cerca de 1990 nm, uma vez que o ensaio é realizado exatamente após ultrassons. No ensaio 26, estes agregados continuam a aumentar e a maior parte deposita-se e outros de elevado diâmetro são registados pelo laser do equipamento (cerca de 5560 nm). Por último, no ensaio 27 os

aglomerados de maior diâmetro depositam-se e as restantes NPAg continuam a agregar-se registando-se valores de diâmetro de cerca de 2670 nm. Estes resultados vão de encontro à literatura, que relata a colisão e consequentemente formação de agregados que se depositam rapidamente [32].

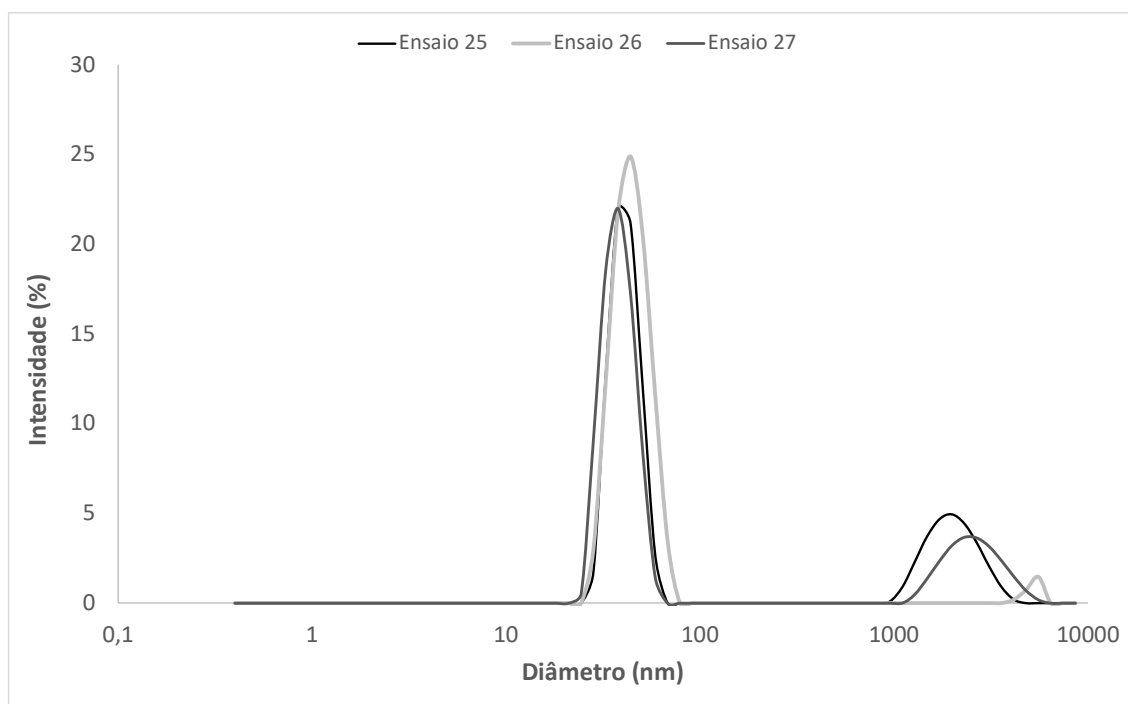


Figura 46: Distribuição granulométrica de três ensaios das NPAg obtida por DLS, para a adição de 6 μ l de PVA com concentração de 20 mM.

Analisando a Tabela 6, nos ensaios 25, 26 e 17 o diâmetro médio das NPAg é de 54,13 nm, 45,25 nm e 47,13 nm, respetivamente. Acredita-se que o equipamento não validou o ensaio 25 pela proximidade do PDI de 0,5. Resultado esperado de acordo com a justificação mencionada anteriormente no procedimento experimental.

Tabela 6: Dados obtidos do PDI e Z-Average para os ensaios realizados na análise DLS

Ensaio	PDI	Z-Average (nm)
Ensaio 25	0,451	54,13
Ensaio 26	0,269	45,27
Ensaio 27	0,390	47,13

A fim de completar a informação morfológica sobre as NPAg adquirida por DLS, conducente ao entendimento do seu comportamento, realizou-se uma observação de SEM à tinta de prata, as micrografias com diferentes ampliações encontram-se na Figura 47.

Pela análise das micrografias é evidente a aglomeração das NPAg, o que confirma os resultados obtidos por DLS. A existência de aglomerados impossibilitou a medição do diâmetro das NPAg uma vez que a tinta de prata não estava dispersa em PVA.

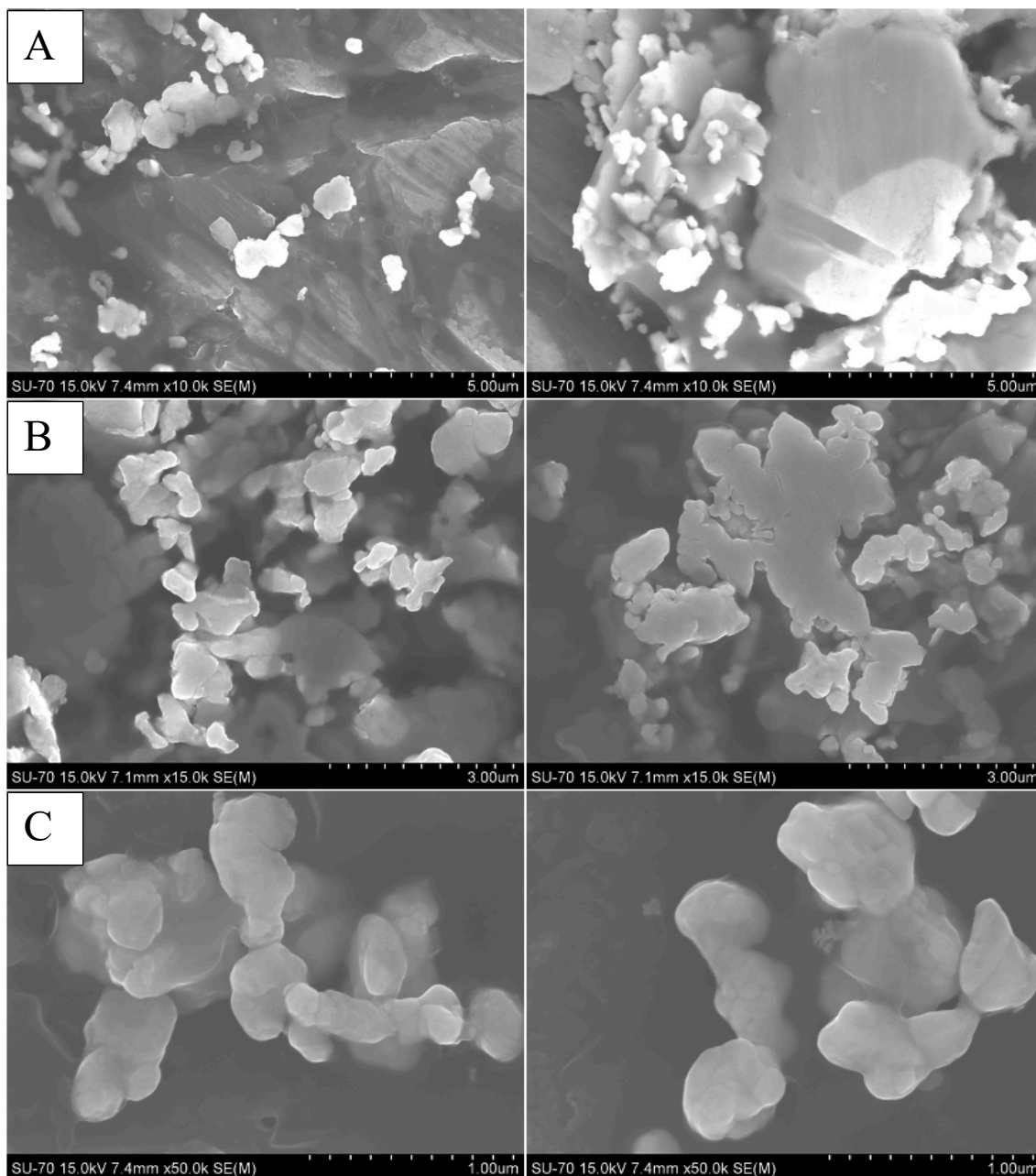


Figura 47: Micrografias SEM da tinta de prata com ampliação de: A) X 10 000, B) X 15 000 e C) X 50 000.

Para uma observação de partículas individualizadas e respetiva medição do diâmetro das NPAg da tinta de prata observou-se por TEM com diferentes ampliações (x150K, x500K e x600K).

As micrografias encontram-se na Figura 48. As NPAg são redondas e os seus aglomerados apresentam geometrias irregulares, mas maioritariamente também são esféricos.

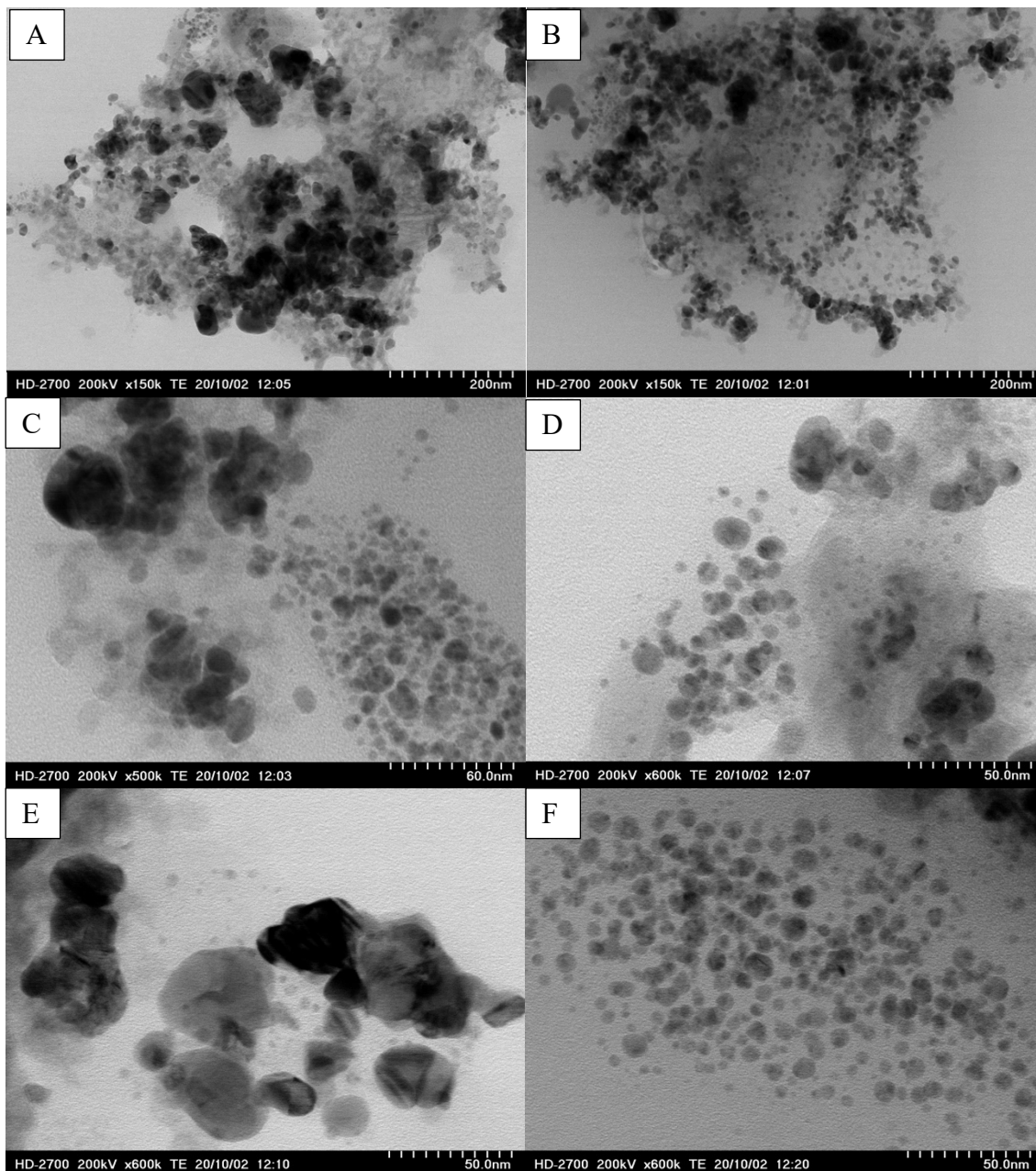


Figura 48: Micrografias TEM das NPAg com ampliação: A) e B) x150K; C) x500K; D) x600K da zona a; E) x600K da zona b e F) x600K da zona c.

Para as ampliações de x500K e de x600K foi utilizado o ImageJ para medir as NPA e os aglomerados que se encontram na Tabela 21, Tabela 22, Tabela 23 e Tabela 24 presentes no anexo. Na Tabela 7 encontra-se a média, o mínimo e o máximo dos diâmetros medidos para as diferentes micrografias.

Na Figura 48 C encontra-se a micrografia x500K onde foram retiradas 50 medições utilizando o ImageJ. Nesta micrografia é notável a dispersividade de tamanhos das NPAg, sendo possível observar NPAg individualizadas com diâmetro de 3,349 nm bem como aglomerados com diâmetro máximo de 46,663 nm. Este resultado é concorrente com os dados de DLS, onde a média das NPAg era de cerca de 48,84 nm, ou seja, semelhante ao diâmetro dos aglomerados.

A micrografia x600K_a encontra-se na Figura 48 D. O diâmetro mínimo registado foi de 3,574 nm e o máximo foi de 34,839 nm. O valor médio dos diâmetros medidos foi de 10,260 nm.

Na micrografia x600K_b (Figura 48 E) foram apenas retiradas 18 medidas no ImageJ pois esta imagem é maioritariamente constituída por aglomerados. O diâmetro máximo registado foi de 84,638 nm e foi possível medir o diâmetro de uma NPAg individualizada à qual corresponde o diâmetro mínimo medido, 5,574 nm.

Na última micrografia realizada à zona c (Figura 48 F) as NPAg estão mais individualizadas e os aglomerados são muito menores. Portanto, esta é a que apresenta uma maior homogeneidade nos diâmetros medidos sendo o diâmetro mínimo de 3,256 nm e o máximo de 12,169 nm. A média dos diâmetros das NPAg é de 7,209 nm um valor muito inferior ao registado pela técnica de DLS.

Tabela 7: Resultados das medidas realizadas ao diâmetro da NPAg no ImageJ às micrografias com ampliação de x500K e x600K

Micrografia	Média (nm)	Mínimo (nm)	Máximo (nm)
X500K	11,2	3,3	46,7
X600K_a	10,3	3,6	34,8
X600K_b	28,6	5,6	84,6
X600K_c	7,3	3,3	12,2

4.3. Impressões por Robocasting

4.3.1. Design dos sensores capacitivos para MA

Inicialmente, começou por se desenhar a 1ª série de sensores, com base na informação referida na literatura e descritos na secção 2.5 (Figura 12 e Figura 13).

Esta 1ª série de desenhos CAD para sensores capacitivos foi desenhada para as medidas máximas de comprimento e largura máxima de 20 mm, espessura de elétrodos entre 1 e 2 mm e distanciamento entre elétrodos de 1,5 mm. Os desenhos CAD estão ilustrados na Figura 49, e consistem em:

- i) A) Sensor circular a cheio com diâmetro de 20 mm;
- ii) B) Sensor quadrado a cheio com lado de 20 mm;
- iii) C) Sensor circular interdigitado com diâmetro de 20 mm, espessura do elétrodo X de 2 mm, espessura do elétrodo Y de 1 mm e distanciamento entre elétrodos de 1,5 mm
- iv) D) Sensor quadrado interdigitado com lado de 20 mm, espessura do elétrodo X de 2 mm, espessura do elétrodo Y de 1 mm e distanciamento entre elétrodos de 1,5 mm.

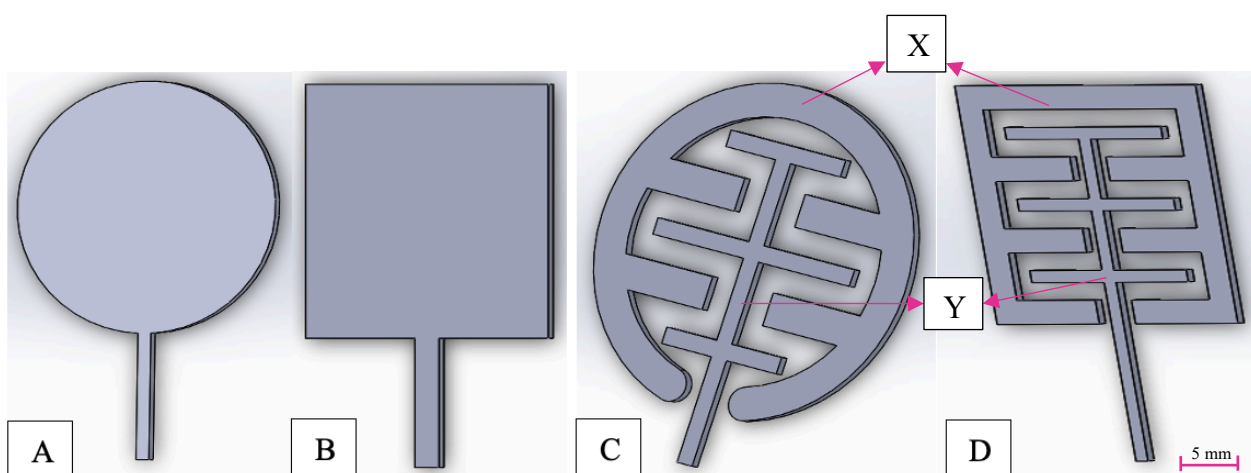


Figura 49: Desenhos CAD da 1ª série de sensores. A) Sensor circular a cheio com diâmetro de 20 mm; B) Sensor quadrado a cheio com diâmetro de 20 mm; C) Sensor circular interdigitado com diâmetro de 20 mm, espessura do elétrodo X de 2 mm, espessura do elétrodo Y de 1 mm e distanciamento entre elétrodos de 1,5 mm; D) Sensor quadrado interdigitado com lado de 20 mm, espessura do elétrodo X de 2 mm, espessura do elétrodo Y de 1 mm e distanciamento entre elétrodos de 1,5 mm.

Na 2ª série de desenhos de sensores, desenharam-se elétrodos retangulares interdigitados lado a lado (Figura 50) de forma a facilitar a impressão, uma vez que a sua geometria é mais simples, por apenas conterem ângulos retos. Para estes sensores mantiveram-se as medidas máximas dos desenhos anteriores, designadamente comprimento e largura máxima de 20 mm, espessura de elétrodos entre 1 e 2 mm e distanciamento entre elétrodos de 1,5 mm assim:

- i) A) Sensor retangular_3 com comprimento e largura de 20 mm, espessura de elétrodos de 2 mm e distanciamento entre elétrodos de 1,5 mm;
- ii) B) Sensor retangular_4 com comprimento e largura de 19,5 mm, espessura de elétrodos de 1,5 mm e distanciamento entre elétrodos de 1,5 mm.

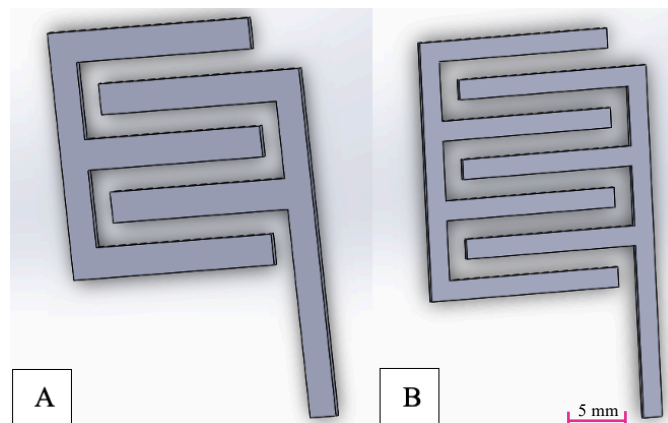


Figura 50: Desenhos CAD da 2ª série de sensores. A) Sensor retangular_3 com comprimento e largura de 20 mm, espessura de elétrodos de 2 mm e distanciamento entre elétrodos de 1,5 mm; B) Sensor retangular_4 com comprimento e largura de 19,5 mm, espessura de elétrodos de 1,5 mm e distanciamento entre elétrodos de 1,5 mm.

Na 3ª série de desenhos de sensores, todos os desenhos anteriores foram modificados (Figura 51 e Figura 52). Foram adicionados nas extremidades dos elétrodos círculos para facilitar no modo de operação ou caracterização elétrica a ligação de cabos para medidas elétricas através de um parafuso (tipo M3).

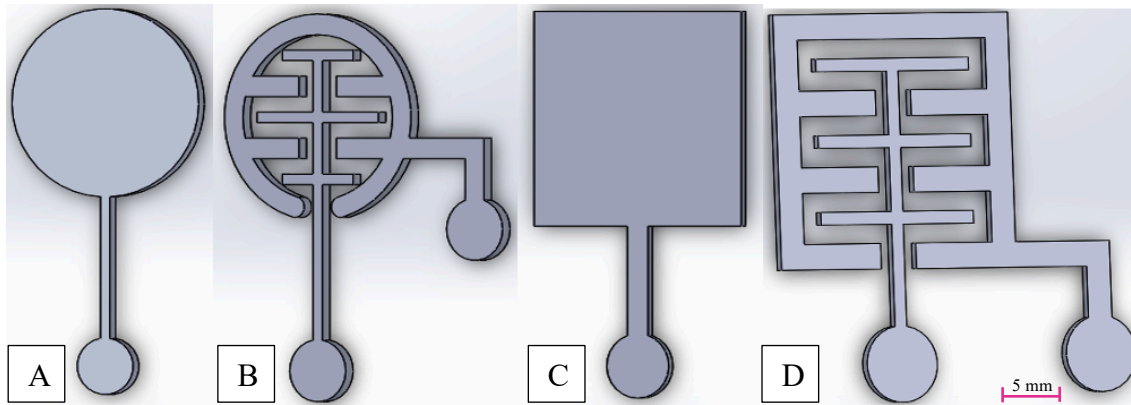


Figura 51: Desenhos CAD da 3ª série de sensores. A) Sensor circular a cheio com diâmetro de 20 mm; B) Sensor circular interdigitado com diâmetro de 20 mm, espessura do elétrodo X de 2 mm, espessura do elétrodo Y de 1 mm e distanciamento entre elétrodos de 1,5 mm; C) Sensor quadrado a cheio com diâmetro de 20 mm D) Sensor quadrado interdigitado com lado de 20 mm, espessura do elétrodo X de 2 mm, espessura do elétrodo Y de 1 mm e distanciamento entre elétrodos de 1,5 mm.

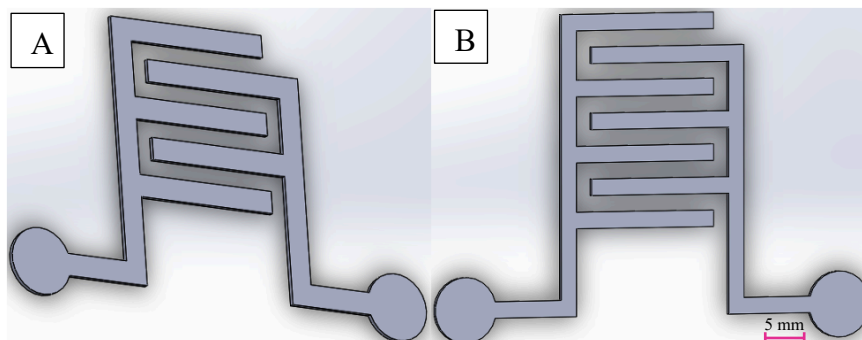


Figura 52: Desenhos CAD DA 3ª série de sensores. A) Sensor retangular_3 com comprimento e largura de 20 mm, espessura de elétrodos de 2 mm e distanciamento entre elétrodos de 1,5 mm; B) Sensor retangular_4 com comprimento e largura de 19,5 mm, espessura de elétrodos de 1,5 mm e distanciamento entre elétrodos de 1,5 mm.

Com o objetivo de se aumentar a área dielétrica, que corresponde à região onde o campo elétrico se vai concentrar, construiu-se um sensor com duas placas colocadas lado a lado no mesmo plano, o sensor meia-lua (Figura 54). Isso força a região do campo elétrico a expandir para os lados e, conseqüentemente, torna-se menos concentrada, permitindo que o utilizador coloque o dedo no meio de uma parte significativa do campo (Figura 53) [63]. Cada elétrodo em semicírculo tem diâmetro de 9 mm e o espaçamento entre elétrodos é de 1,5 mm.

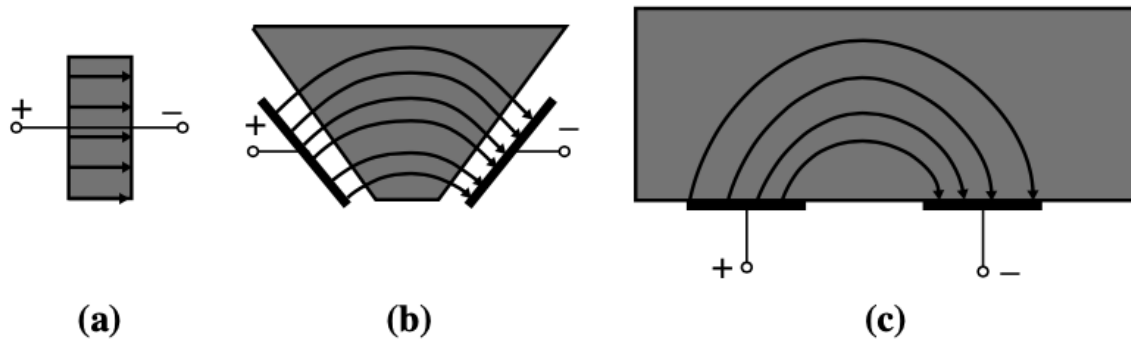


Figura 53: Transição de um sensor de placas paralelas para um sensor de campo periférico: (a) condensador de placas paralelas cujos (b) elétrodos abrem para providenciar (c) acesso unilateral ao material de teste [63].

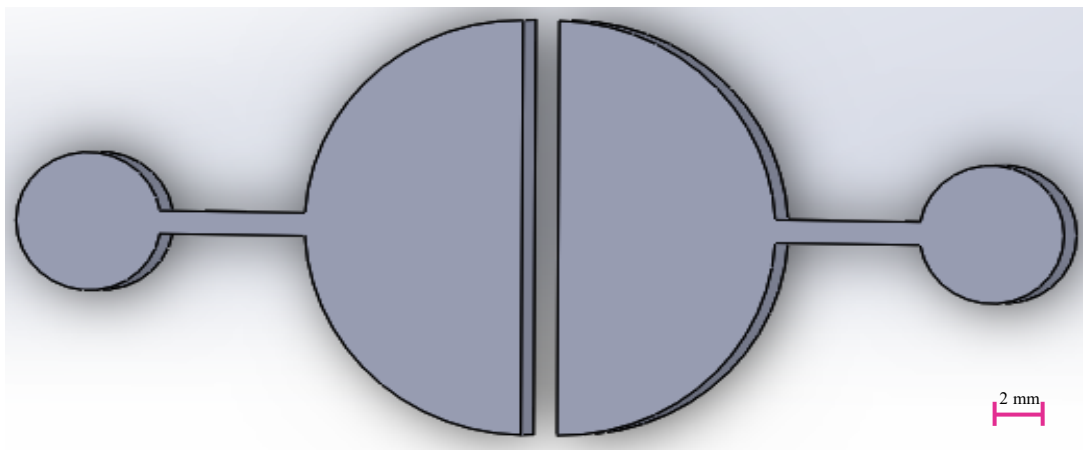


Figura 54: Desenho CAD do sensor meia-lua com semicírculo de 9 mm de diâmetro e espaçamento de elétrodos de 1,5 mm.

4.3.2. Impressões por Robocasting

Com a tinta de NPAg acima caracterizada e submetida a diferentes envelhecimentos, foram impressos sensores com os diferentes designs acima apresentados. No total foram impressos 118 sensores com apenas uma cama e que se encontram identificados na Tabela 8.

Tabela 8: Contabilização dos sensores impressos nas placas de ABS e PP

Envelhecimentos	S/ Env.		1°		2°		3°		4°		5°	
	Placa Plástica		ABS	PP	ABS	PP	ABS	PP	ABS	PP	ABS	PP
Circular_cheio	6	4	1	1	2	1	-	3	3	3	-	-
Quadrado_cheio	-	-	-	1	2	1	-	1	2	3	-	-
Circular_interdigitado	1	1	-	1	-	1	-	-	-	-	-	-
Quadrado_interdigitado	-	-	1	1	2	-	-	-	-	-	-	-
Retangular_3	-	-	-	1	1	1	1	-	-	-	-	-
Retangular_4	-	-	-	-	-	1	-	1	-	-	-	-
Meia-lua	2	2	4	3	7	3	4	2	2	1	3	5
Retangular_3_modificado	-	-	1	1	2	-	2	1	3	2	2	2
Retangular_4_modificado	-	-	-	1	-	1	-	1	-	-	-	-
Quadrado_interdigitado_modificado	-	-	-	-	1	1	-	1	-	3	1	2
TOTAL	9	7	7	10	17	10	7	10	10	12	6	9

As impressões caracterizam-se por uma falta de homogeneidade de deposição da tinta, dificuldade em imprimir de acordo com o desenho, havendo zonas com falta de tinta, e zonas com excesso de tinta devido à baixa viscosidade da tinta de prata. Das imagens da Figura 55 e primeiros resultados são claras as primeiras dificuldades encontradas com estas impressões.

Os sensores com maior complexidade de impressão são os que apresentam geometrias circulares, sensores circulares da 1ª e 2ª série, como são exemplo os sensores: (i) circular_cheio, (ii) circular_interdigitado e (iii) meia-lua pois existe uma dificuldade global de impressão de objetos com ângulos não retos. Esta dificuldade de impressão pode ser observada na Figura 55 onde se verifica a existência de várias zonas onde a tinta de prata não foi devidamente depositada.

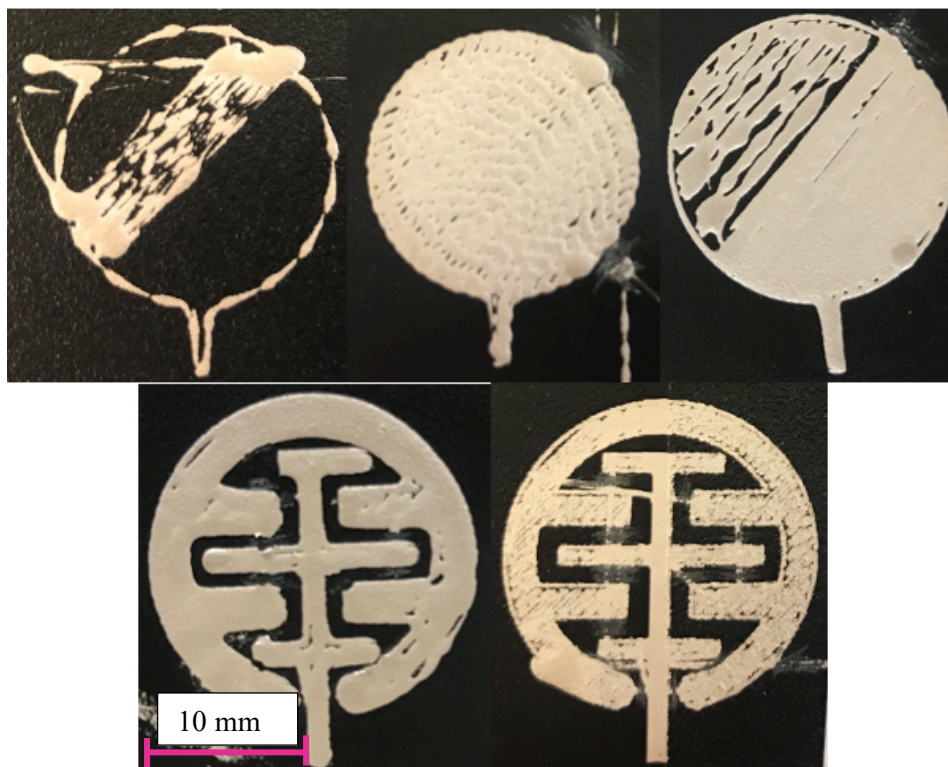


Figura 55: Primeiras impressões dos sensores circular a cheio e circular interdigitado utilizando tinta de prata sem envelhecimento por Robocasting.

Pela análise da Figura 56 A é possível identificar vários poros num dos elétrodos do sensor meia-lua. Na Figura 56 B observa-se problemas ao nível da precisão de impressão, como é o caso do arco exterior do sensor meia lua que apresenta vários defeitos, e a interface com o meio dielétrico, as duas retas de cada elétrodo, na verdade não são retas perfeitas. Este mesmo fenómeno e imprecisão é observado na Figura 56 C. Por fim, na Figura 56 D apresenta-se um sensor circular a cheio impresso com uma qualidade de impressão melhorada, relativamente aos anteriores, sendo que apenas existem dois pontos de excesso de tinta de prata que correspondem ao local de início e fim da impressão.

O processo de impressão dos sensores com a tinta de prata comercial revelou várias problemáticas, como a baixa viscosidade. Após trabalho de investigação ao nível do ajuste de calibração dos eixos do *Robocasting* (calibração manual) e estudo dos tratamentos térmicos realizados à tinta de prata foi possível obter sensores com melhor qualidade.

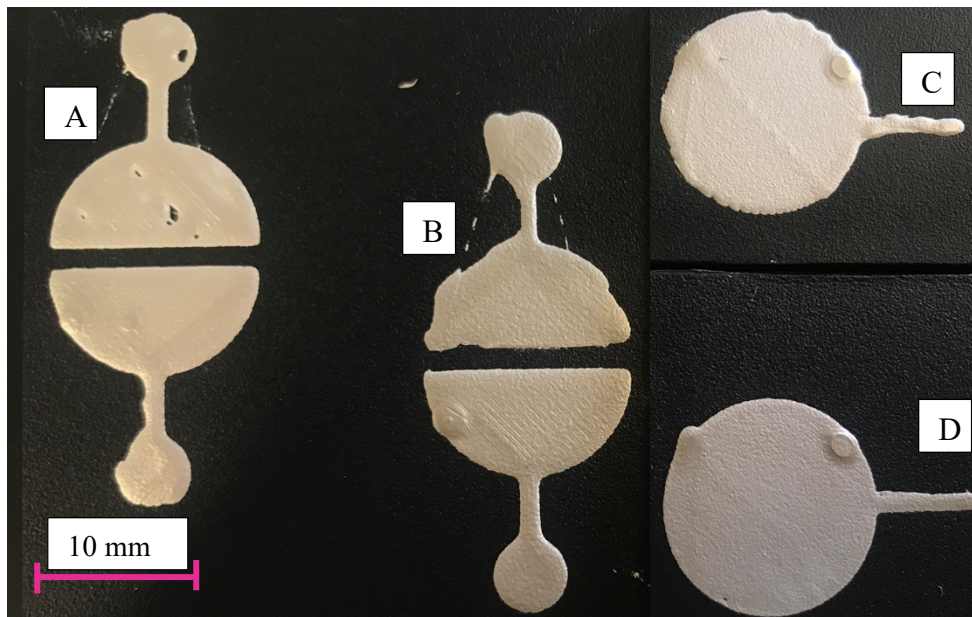


Figura 56: Sensores impressos com tinta de prata sem envelhecimento por Robocasting: A) e B) sensor meia-lua e C) e D) Sensor circular a cheio.

Assim, por forma a melhorar a qualidade dos sensores impressos foram realizados tratamentos térmicos à tinta de prata. Estes consistiram em processos de secagem a baixa temperatura, de modo a aumentar a viscosidade da tinta de prata. Foram realizados um total de cinco tratamentos térmicos à tinta de prata: 1º) 20h a 40 °C seguido de 2h a 50 °C; 2º) 22h a 50 °C; 3º) 5h a 60 °C mais 15h a 70 °C seguido de 2h a 80 °C e terminando com 1h a 85 °C, 4º) 15h a 70 °C seguido de 1h a 85 °C e 5º) 15h a 80 °C e 2h a 85 °C.

Nas Figura 57, Figura 58, Figura 59, Figura 60 e Figura 61 é possível observar alguns dos sensores impressos com a tinta de prata após ser envelhecida.

Verificou-se que ao longo dos envelhecimentos, e como seria de esperar de acordo com a informação do fornecedor, a tinta de prata se foi tornando mais viscosa e, conseqüentemente mais fácil de imprimir. Deste modo, diminuiu-se o gasto de tinta, assim como se melhorou-se a qualidade de impressão. Inclusive, utilizando tinta de prata com 5º envelhecimento (Figura 61) foi possível imprimir vários sensores na mesma placa, dado que o controlo ao nível da impressão foi melhorado, tendo inclusive deixado de existir perdas de tinta de prata aquando da realização das deslocções do bico de impressão.



Figura 57: Impressões por Robocasting com tinta de prata com o 1º envelhecimento (20h a 40 °C e 2h a 50 °C).

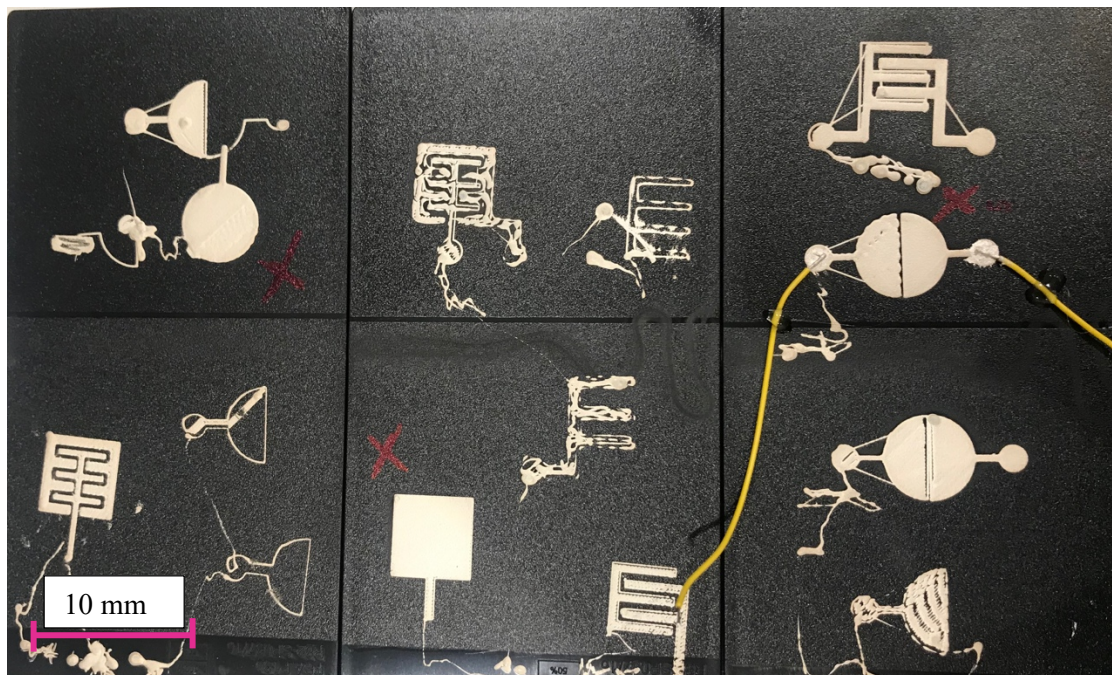


Figura 58: Impressões por Robocasting com tinta de prata com o 2º envelhecimento (22h a 50 °C).



Figura 59: Impressões por Robocasting com tinta de prata com o 3º envelhecimento (5h a 60 °C, 15h a 70 °C, 2h a 80 °C e 1h a 85 °C).

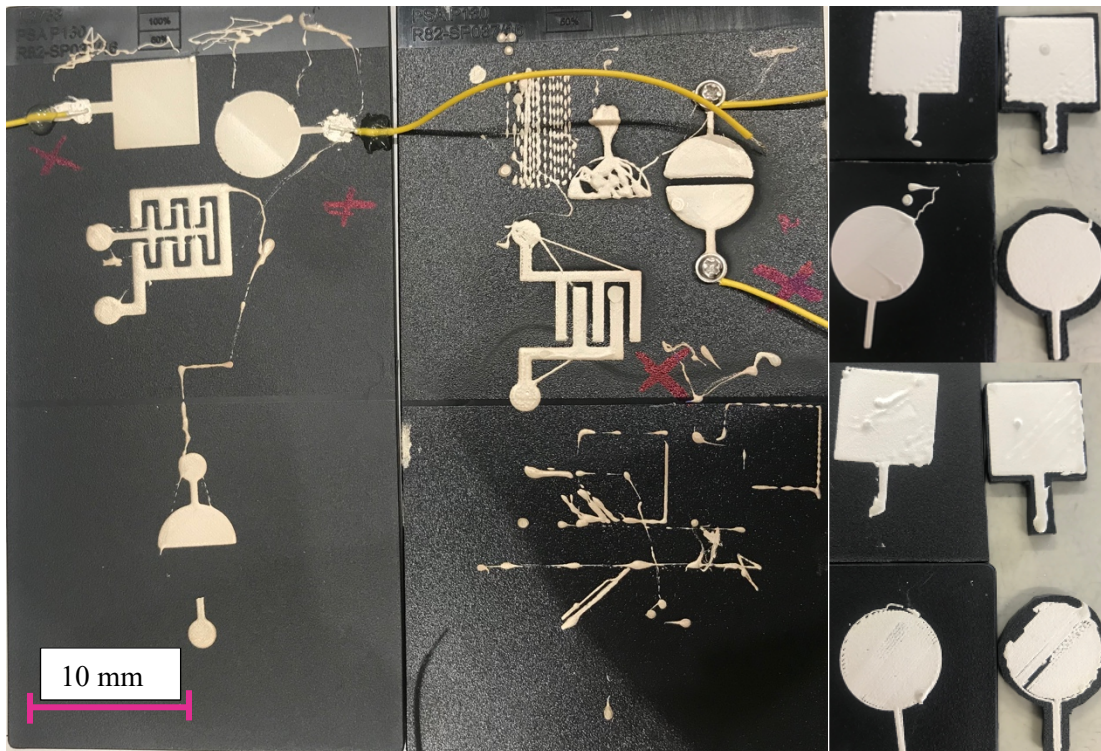


Figura 60: Impressões por Robocasting com tinta de prata com o 4º envelhecimento (15h a 50 °C e 1h a 85 °C).

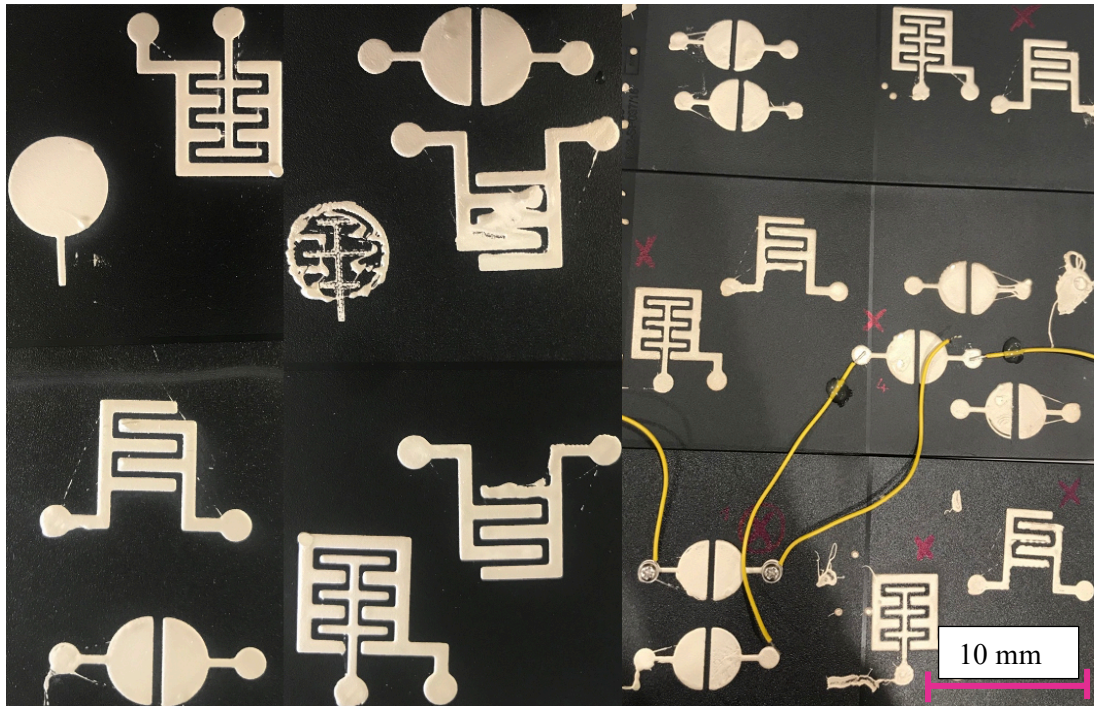


Figura 61: Impressões por Robocasting com tinta de prata com o 5º envelhecimento (15h a 80 °C e 2h a 85 °C).

Por fim, verificou-se que a tinta de prata tem uma melhor adesividade ao ABS do que o PP, sendo que alguns sensores impressos em PP se destacaram após a cura, facto já verificado anteriormente (Figura 62). Este resultado é corroborado pelo valor da tensão superficial uma vez que a tensão superficial do ABS é cerca de 20 mJ/m² superior ao PP e, portanto, a molhabilidade (aderência) é superior no ABS em relação ao PP.



Figura 62: Sensor circular a cheio da 1ª série impresso com tinta de prata sem envelhecimento em PP.

4.4. Caracterização dos Sensores Capacitivos

Com base nos melhores resultados obtidos nas várias impressões acima descritas, procedeu-se à caracterização dos sensores impressos.

A qualidade das impressões foi analisada nos sensores meia-lua por microscopia ótica de sensores impressos com tinta de prata sem envelhecimento de modo a não adicionar a variáveis. A Figura 63 ilustra um sensor meia lua impresso com tinta de prata sem envelhecimento e espaçamento entre elétrodos 1,5 mm.

O espaçamento entre os elétrodos no ficheiro CAD é de 1,5 mm. No entanto, após a impressão com tinta de prata sem envelhecimento, esta expande e como verificado na Figura 63 o espaçamento é apenas de aproximadamente 0,5 mm. Na mesma figura, observa-se um excesso de tinta no local que termina a impressão. As linhas amarelas na figura 63 representam cada medida efetuada pelo programa utilizado.

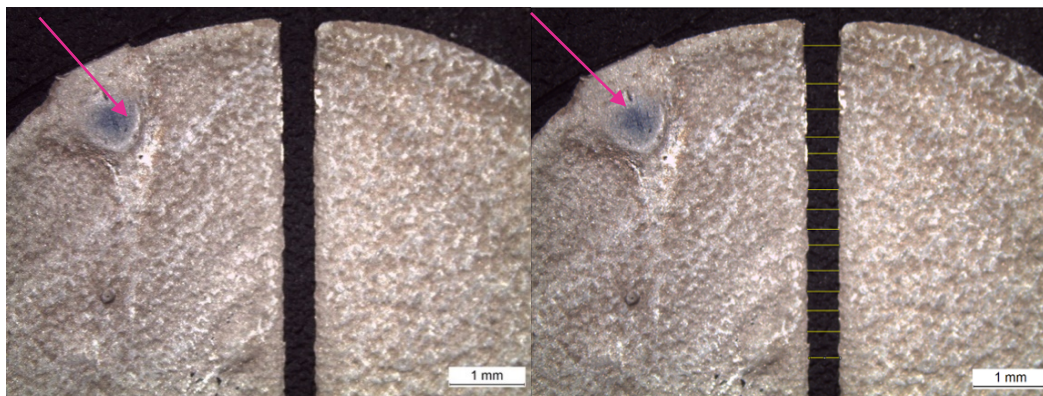


Figura 63: Micrografia do sensor meia lua impresso com tinta de prata sem envelhecimento e espaçamento entre elétrodos 1,5 mm. A seta indica um excesso de tinta no local de término da impressão.

Para se obter um maior espaçamento entre elétrodos alterou-se o desenho no ficheiro CAD e sobredimensionou-se a distância inicial entre elétrodos para 2,5 mm. Na Figura 64 apresentam-se as imagens de microscopia ótica dos sensores impressos com esta alteração do distanciamento (sensores aumentados). Verifica-se que a distância real entre

elétrodos não é de 2,5 mm, mas sim de cerca de 1 mm. Segundo a literatura [38] a distância entre elétrodos deverá estar dentro do intervalo de 0,5 – 1,5 mm. Deste modo, assegura-se que os novos sensores aumentados cumprem este requisito. As linhas amarelas na figura 64 representam cada medida efetuada pelo programa utilizado.

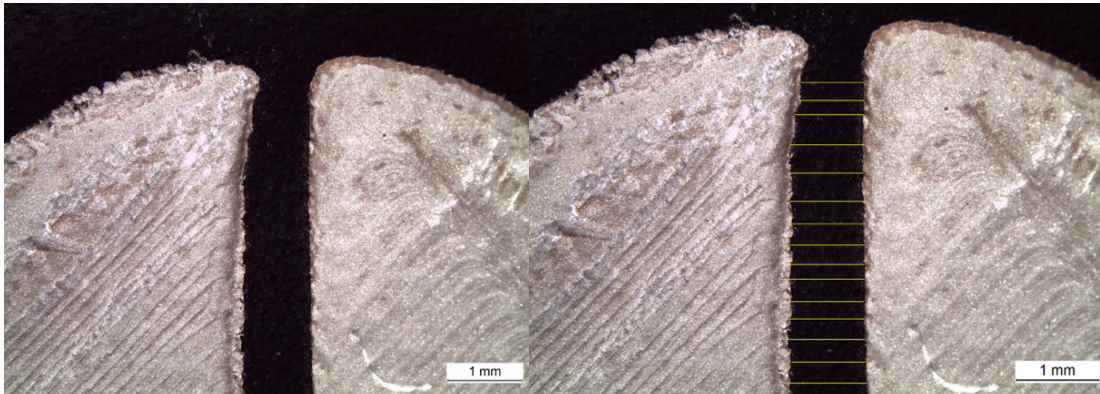


Figura 64: Micrografia do sensor meia lua impresso com tinta de prata sem envelhecimento e espaçamento teórico entre elétrodos de 2,5 mm.

A observação da interface entre a tinta de prata e os plásticos, o ABS e o PP, foi feita por análise de SEM à secção transversal do sensor circular a cheio impresso em cada um dos termoplásticos com tinta de prata sem envelhecimento. As micrografias do sensor impresso no ABS encontram-se na Figura 65, Figura 66 e Figura 67 e as micrografias do sensor impresso no PP encontram-se na Figura 68, Figura 69 e Figura 70.

Da observação das micrografias constata-se que a camada impressa de tinta de prata tem a espessura de cerca de 0,10 mm para o ABS e cerca de 0,07 mm para o PP e está uniformemente distribuída ao longo da superfície do plástico, principalmente no caso do ABS. Por outro lado, a camada de tinta de prata é homogénea apresentando uma distribuição regular de lamelas de prata, indicando que as NPAg se aglomeram em finas lâminas durante o processo de impressão e cura. Sendo de qualquer forma possível identificar algumas NPAg individualizadas ou pequenos aglomerados de forma esférica ou sub esférica.

É também claro das micrografias que a tinta de prata adere melhor ao ABS do que ao PP. A existência de porosidade é verificada entre a tinta de prata e o PP, não sendo visível no

caso do ABS. Esta observação está de acordo com as características da superfície de cada um destes plásticos. O ABS apresenta uma rugosidade ligeiramente superior do que o PP cerca de $3\ \mu\text{m}$ e uma tensão superficial superior em cerca de $20\ \text{mJ}/\text{m}^2$ que o PP. Estas características físicas da superfície do ABS garantem uma maior aderência da tinta de prata ao referido polímero.

Por outro lado, a menor rugosidade e molhabilidade do PP justificam que após impressão os sensores se destacassem do PP. Corroborando estas observações, é de salientar que mesmo durante a impressão se notava uma maior dificuldade em imprimir em PP do que em ABS.

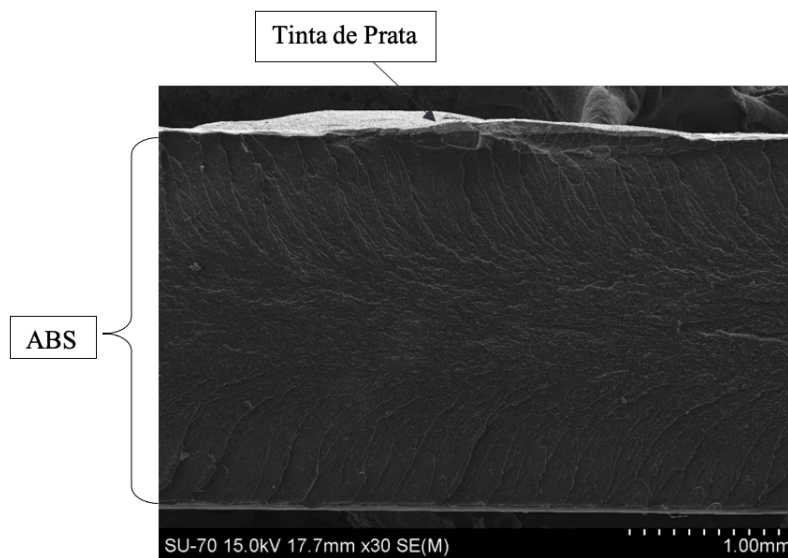


Figura 65: Micrografia com ampliação de x30 da secção transversal do sensor circular a cheio impresso com tinta de prata sem envelhecimento na placa de ABS.

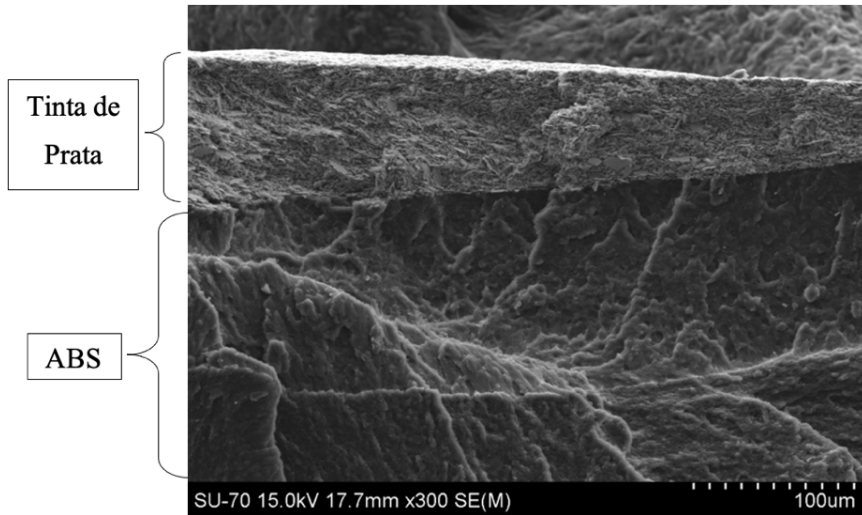


Figura 66: Micrografia com ampliação de x300 da secção transversal do sensor circular a cheio impresso com tinta de prata sem envelhecimento na placa de ABS.

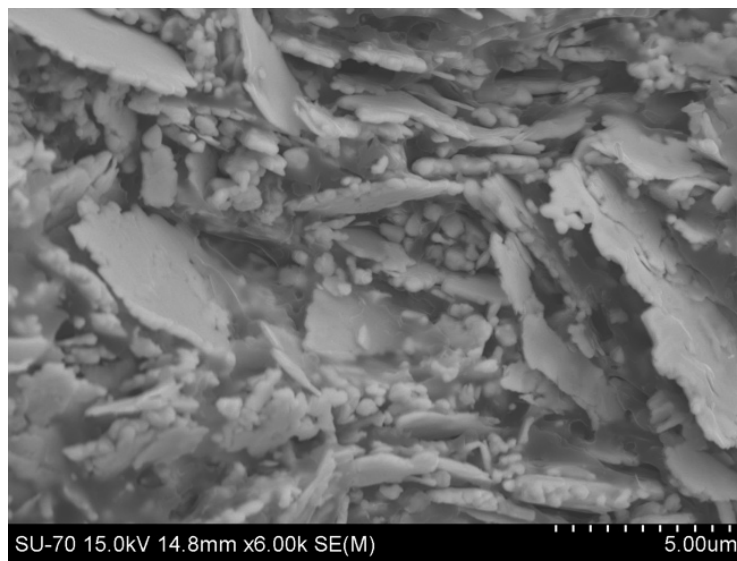


Figura 67: Micrografia com ampliação de x600000 da tinta de prata sem envelhecimento presente na secção transversal do sensor circular a cheio impresso na placa de ABS.

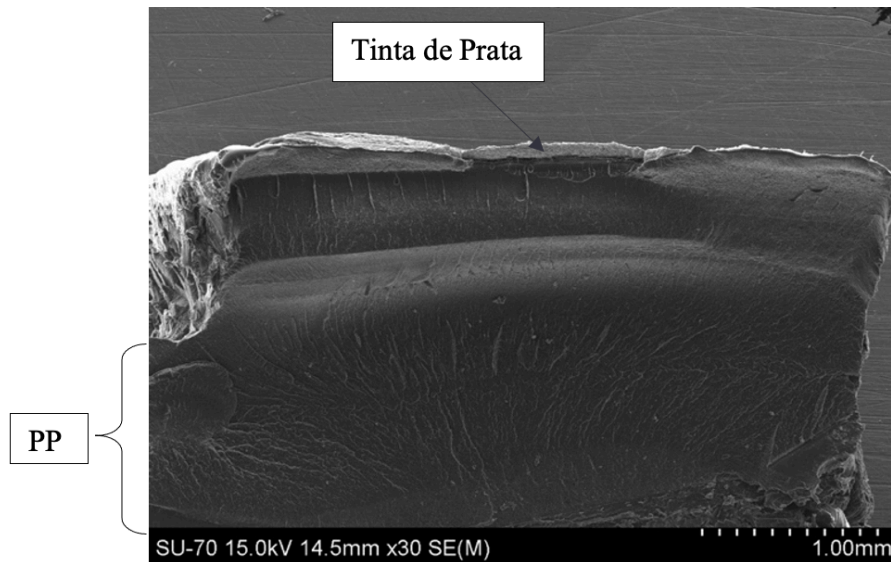


Figura 68: Micrografia com ampliação de x30 da secção transversal do sensor circular a cheio impresso com tinta de prata na placa de PP.

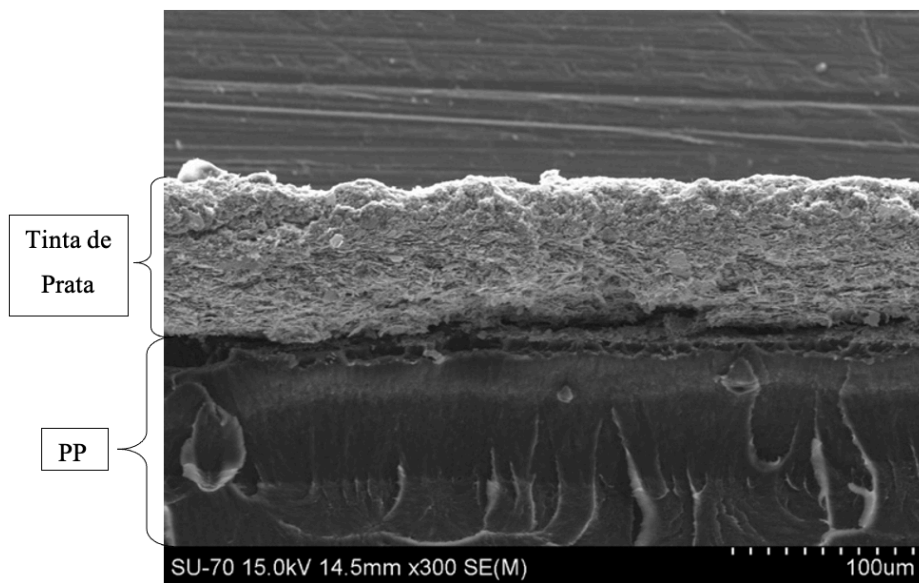


Figura 69: Micrografia com ampliação de x300 da secção transversal do sensor circular a cheio impresso com tinta de prata sem envelhecimento na placa de PP.

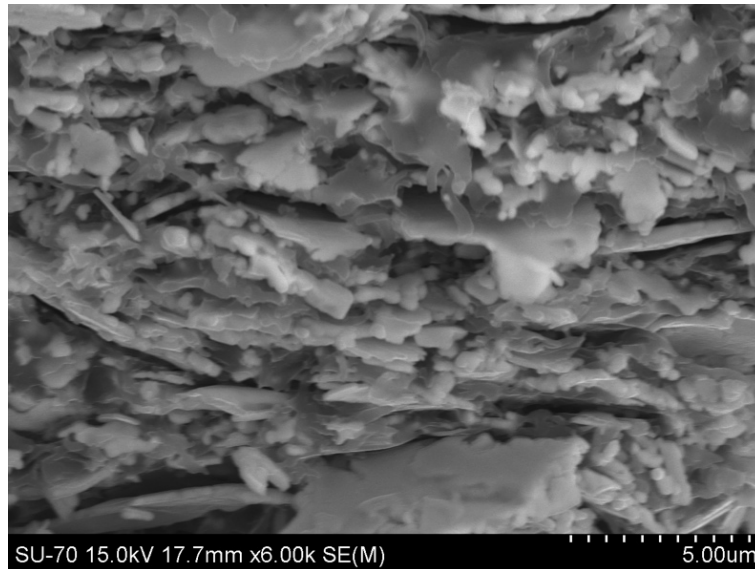


Figura 70: Micrografia com ampliação de x600000 da tinta de prata sem envelhecimento presente na secção transversal do sensor circular a cheio impresso na placa de PP.

Por último realizaram-se os testes de caracterização elétrica, onde se mediu o tempo de subida do sinal de voltagem em função da resistência elétrica externa utilizada para os seis sensores meia-lua impressos com tinta de prata, sem envelhecimento e após os 5 envelhecimentos realizados. As medições foram efetuadas sem o dedo e com a aplicação do dedo. A representação gráfica das referidas medidas está na Figura 71 e os valores obtidos nas medições encontram-se em anexo na Tabela 27.

Pela análise do gráfico da Figura 71 pode afirmar-se que os tratamentos térmicos realizados à tinta de prata não afetam as medidas elétricas dos sensores impressos. Como verificado na microscopia ótica (secção 4.3.1) os sensores têm cerca de 0,5 mm entre os eléctrodos e espessura de cerca de 0,2 mm correspondente ao diâmetro do bico de impressão (1 camada). Os tempos de subida sem o dedo são uniformes e têm um valor máximo de 13 μ s. Quanto ao tempo de subida máximo registado com o dedo, este varia entre 21 μ s e 26 μ s. Esta dispersão já era esperada uma vez que não há forma de assegurar que o dedo é sempre colocado na mesma posição, com a mesma força, humidade, entre outros fatores externos.

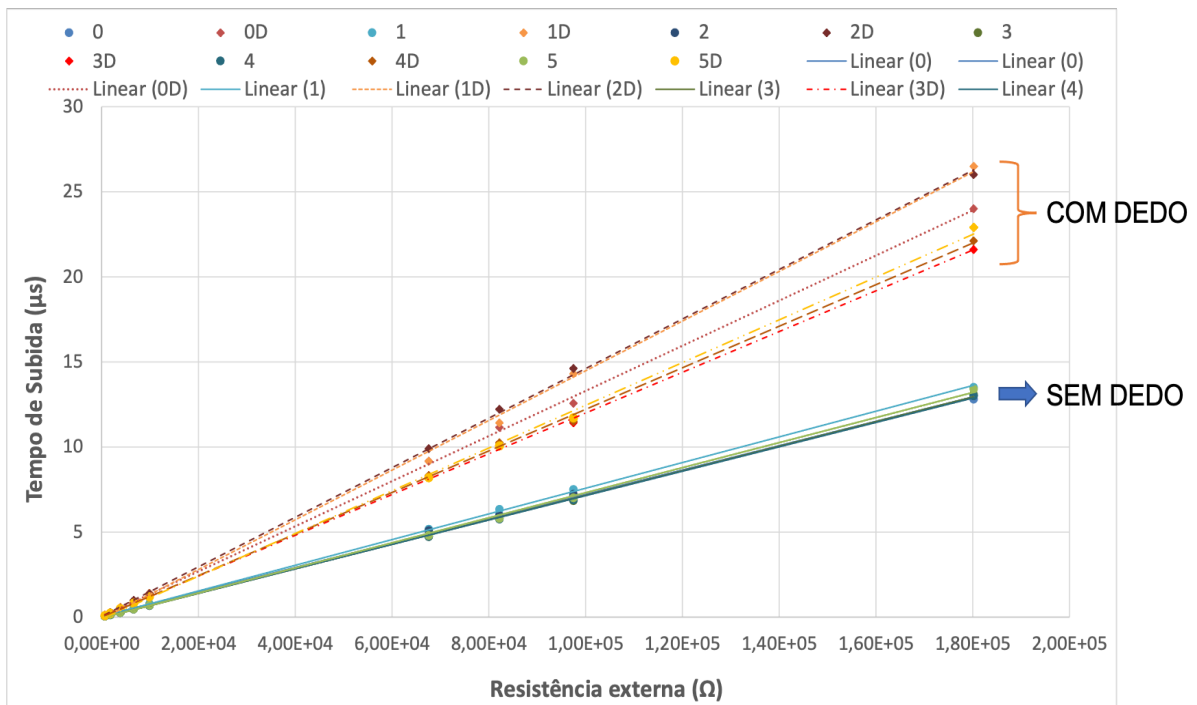


Figura 71: Gráfico da variação do tempo de subida em função da resistência elétrica externa utilizada para os seis sensores meia-lua impressos com tinta de prata sem envelhecimento e com os 5 diferentes envelhecimentos.

Nota: Sendo 0- sensor meia lua impresso com tinta de prata sem envelhecimento; 0D- sensor meia lua com tinta de prata sem envelhecimento medido com o dedo; 1- sensor meia lua impresso com 1º envelhecimento à tinta de prata; 1D- sensor meia lua impresso com 1º envelhecimento à tinta de prata medido com o dedo; 2- sensor meia lua impresso com 2º envelhecimento à tinta de prata; 2D- sensor meia lua impresso com 2º envelhecimento à tinta de prata medido com o dedo; 3- sensor meia lua impresso com 3º envelhecimento à tinta de prata; 3D- sensor meia lua impresso com 3º envelhecimento à tinta de prata medido com o dedo; 4- sensor meia lua impresso com 4º envelhecimento à tinta de prata; 4D- sensor meia lua impresso com 4º envelhecimento à tinta de prata medido com o dedo; 5- sensor meia lua impresso com 5º envelhecimento à tinta de prata; 5D- sensor meia lua impresso com o 5º envelhecimento à tinta de prata medido com o dedo.

Pela aplicação da equação 11, utilizando os valores do declive (m) e da ordenada na origem (b) do gráfico da Figura 71, calcularam-se os valores da resistência interna (R_i) e a capacidade (C_i) dos sensores impressos que se encontram na Tabela 9. A capacidade dos sensores sem dedo varia entre $3,25 \times 10^{-11}$ F e $3,43 \times 10^{-11}$ F o que comprova que os diferentes tratamentos térmicos realizados à tinta de prata não influenciam a capacidade dos sensores impressos. Para a capacidade com o dedo esta varia entre $5,45 \times 10^{-11}$ F e $6,64 \times 10^{-11}$ F, ou seja, para este caso a variação é superior em cerca de $1,19 \times 10^{-11}$ F, devido às variáveis externas da medição.

Quanto à resistência interna não é possível estimar com precisão o seu valor pois os intervalos de erro na resistência de teste (R_I) são elevados, pelo que não se considerou para a discussão.

Tabela 9: Resistência interna e capacidade interna dos sensores meia-lua impressos com tinta de prata com e sem envelhecimento

		C_i (F)
s/ envelheci/	0	$3,25 \times 10^{-11}$
	0D	$6,03 \times 10^{-11}$
1º envelheci/	1	$3,43 \times 10^{-11}$
	1D	$6,64 \times 10^{-11}$
2º envelheci/	2	$3,30 \times 10^{-11}$
	2D	$6,62 \times 10^{-11}$
3º envelheci/	3	$3,28 \times 10^{-11}$
	3D	$5,45 \times 10^{-11}$
4º envelheci/	4	$3,26 \times 10^{-11}$
	4D	$5,55 \times 10^{-11}$
5º envelheci/	5	$3,35 \times 10^{-11}$
	5D	$5,70 \times 10^{-11}$

NOTA: Sendo 0- sensor meia lua impresso com tinta de prata sem envelhecimento; 0D- sensor meia lua com tinta de prata sem envelhecimento medido com o dedo; 1- sensor meia lua impresso com 1º envelhecimento à tinta de prata; 1D- sensor meia lua impresso com 1º envelhecimento à tinta de prata medido com o dedo; 2- sensor meia lua impresso com 2º envelhecimento à tinta de prata; 2D- sensor

meia lua impresso com 2º envelhecimento à tinta de prata medido com o dedo; 3- sensor meia lua impresso com 3º envelhecimento à tinta de prata; 3D- sensor meia lua impresso com 3º envelhecimento à tinta de prata medido com o dedo; 4- sensor meia lua impresso com 4º envelhecimento à tinta de prata; 4D- sensor meia lua impresso com 4º envelhecimento à tinta de prata medido com o dedo; 5- sensor meia lua impresso com 5º envelhecimento à tinta de prata; 5D- sensor meia lua impresso com 5º envelhecimento à tinta de prata medido com o dedo.

A fim de validar o tempo de vida útil dos sensores impressos conduziu-se um estudo ao longo do tempo. Assim efetuaram-se medidas elétricas similares às anteriores ao sensor de tinta de prata sem envelhecimento durante um período de 22 dias e sem variar o valor da resistência externa. A representação gráfica deste estudo encontra-se na Figura 72. O tempo de subida do sinal de voltagem em função do tempo variou de 5,80 μ s para 6,30 μ s, para as medidas sem dedo, revelando uma constância do valor medido ao longo do período de 22 dias, sem alteração significativa do desempenho do sensor. No caso das medidas com o dedo, O tempo de subida do sinal de voltagem em função do tempo variou de 9,30 μ s para 10,20 μ s. Neste caso, corroborando os resultados já apresentados para as outras medidas com dedo, a variabilidade é ligeiramente maior, indicando a influência da forma da medida. O sensor tem um comportamento uniforme ao longo do tempo e os valores com o dedo não se cruzam com os valores retirados sem o dedo. Estes resultados atestam a qualidade da resposta dos sensores de NPAg impressos por RC ao longo do tempo.

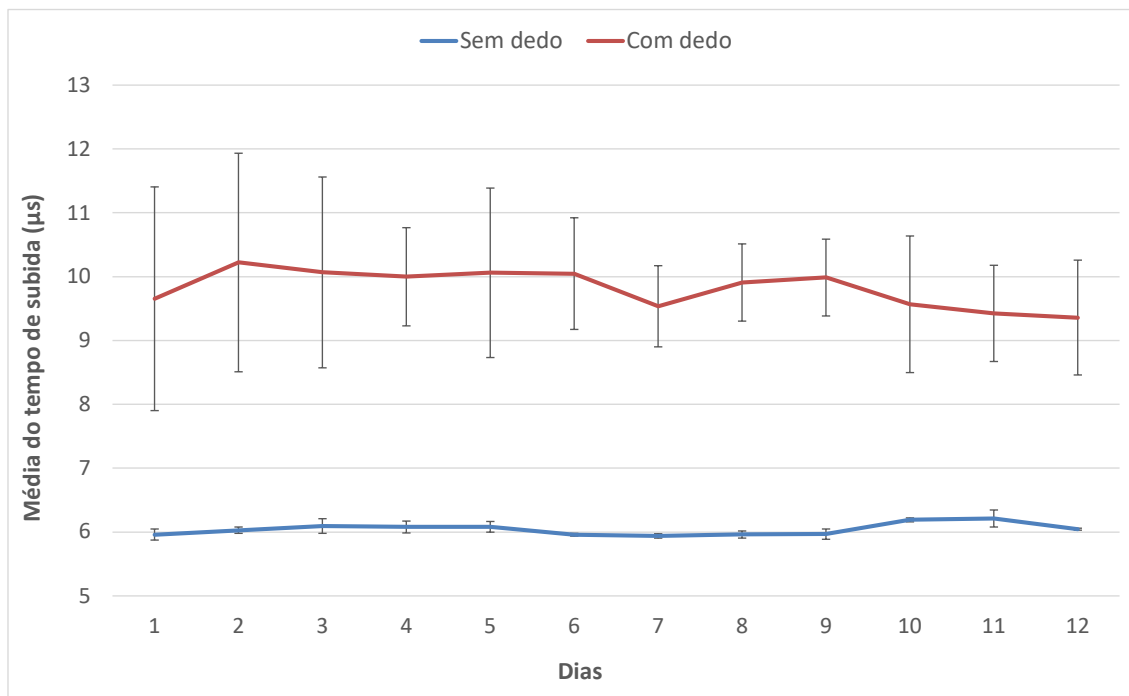


Figura 72: Sensor meia lua de tinta de prata sem envelhecimento: Gráfico da variação da média do tempo de subida em função do tempo (dias) realizado ao longo de 22 dias.

Para termos de comparação, foram medidas as repostas elétricas do sensor impressos por FDM com filamento condutor de PLA condutor e sensor de cobre fabricado por CNC. Os resultados obtidos encontram-se em Anexos na Tabela 28 e estão representados na e Figura 73.

O tempo de subida dos sensores meia-lua de tinta de prata, de PLA condutor e o de referência em cobre, os resultados encontram-se na Figura 73. O sensor de cobre apresenta o maior tempo de subida seguido do sensor de tinta de prata e, por fim, o sensor de PLA condutor. Os tempos de subida máximos sem o dedo são de 10,6 µs, 10,9 µs e 11,4 µs, respetivamente. Relativamente aos tempos de subida máximos para as medições com o dedo, estes valores são mais discrepantes, sendo 14,3 µs, 16,4 µs e 18,2 µs, respetivamente. Esta dispersão era esperada tal como no caso dos sensores impressos com tinta de prata explicado anteriormente.

Este resultado pode ser explicado pela diferença de espessuras dos sensores e pela existência de porosidade nos sensores impressos. O sensor de referência de cobre foi fabricado através de uma placa sólida de cobre com espessura de cerca de 0,035 mm

enquanto que o sensor de tinta de prata tem a espessura de aproximadamente 0,2 mm e o sensor de PLA condutor tem uma espessura de 0,3 mm. Estas diferenças de espessura são devido ao diâmetro dos bicos de impressão utilizados. Assim, para além de nos sensores impressos existir alguma porosidade, a condução no ar é muito inferior à condução nos materiais utilizados, sendo que as espessuras dos sensores impressos são cerca de 100x superiores à espessura do sensor de referência de cobre. Quanto maior a espessura maior número de linhas de campo diretas entre as espessuras e menor número de linhas de campo à superfície em arco, ou seja, os fenómenos de superfície não dominam.

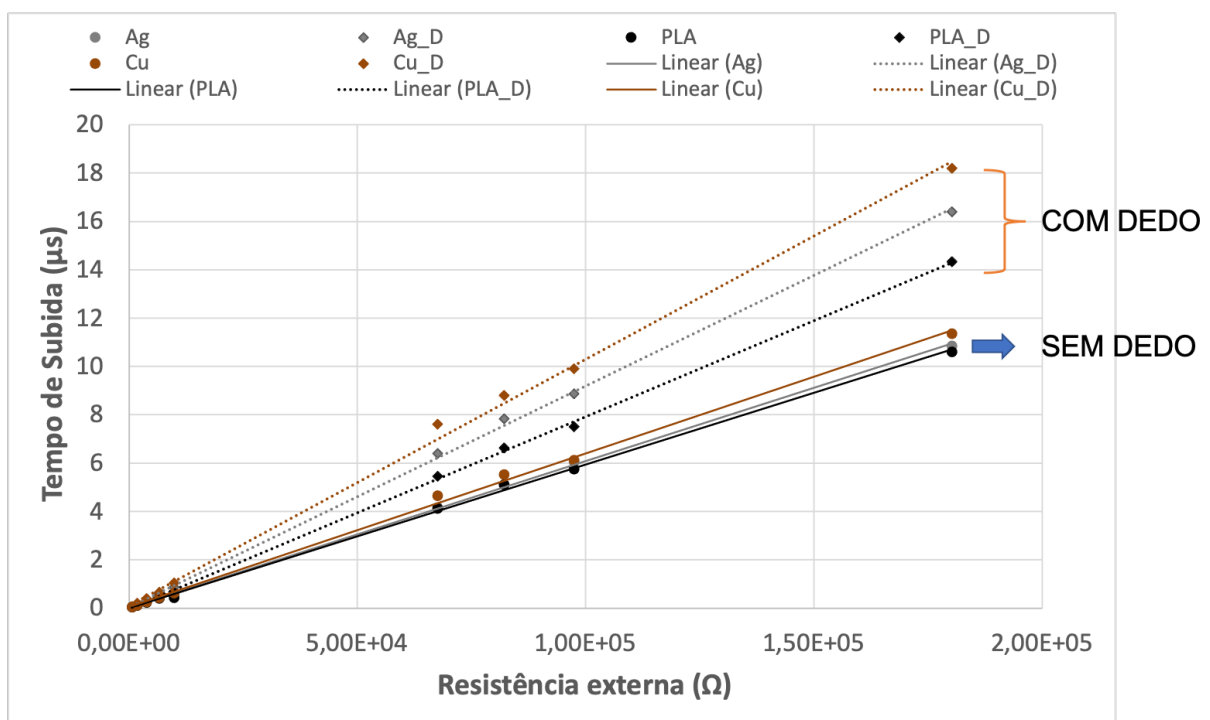


Figura 73: Gráfico da variação do tempo de subida em função da resistência elétrica externa utilizada para os sensores meia-lua: impresso com tinta de prata (Ag), impresso com PLA condutor (PLA) e referência de cobre (Cu).

Tal como realizado para os sensores impressos com a tinta de prata, para este conjunto de sensores foram também calculados os valores da resistência interna (R_i) e a capacidade interna (C_i) que se encontram na Tabela 10. A capacidade dos sensores sem dedo é $2,70 \times 10^{-11}$ F, $2,76 \times 10^{-11}$ F e $2,89 \times 10^{-11}$ F para o sensor de PLA condutor, tinta de prata e referência de cobre, respetivamente. A capacidade com o dedo esta é de $3,61 \times 10^{-11}$ F, $4,16 \times 10^{-11}$ F e $4,64 \times 10^{-11}$ F, respetivamente.

A cerca da discussão da resistência interna aplica-se a mesma explicação no ensaio anterior para os sensores impressos apenas com tinta de prata.

O sensor de referência de cobre, fabricado por CNC, demonstrou um tempo de subida superior, seguido do sensor impresso por *Robocasting* com tinta de prata e, por fim, o sensor impresso por FDM com PLA condutor. Este fenómeno ocorre porque nos sensores impressos existe porosidade entre camadas e a espessura dos sensores é cerca de 100x superior comparativamente à espessura do sensor de referência de cobre.

Tabela 10: Resistência interna e capacidade interna dos sensores meia-lua: impresso com tinta de prata, impresso com PLA condutor e referência de cobre

		C _i (F)
Tinta de prata	Ag	2,76 x 10 ⁻¹¹
	Ag_D	4,16 x 10 ⁻¹¹
PLA condutor	PLA	2,70 x 10 ⁻¹¹
	PLA_D	3,61 x 10 ⁻¹¹
Cobre	Cu	2,89 x 10 ⁻¹¹
	Cu_D	4,64 x 10 ⁻¹¹

5. Conclusão

Com a caracterização das placas de plástico ABS e PP, injetadas na SP, conclui-se que cada metade tem rugosidades semelhantes. A tensão superficial do ABS é superior à do PP em cerca de 20 mJ/ m². Quanto à caracterização da tinta de prata comercial conclui-se que as NPAg se aglomeram e depositam rapidamente. Para diferentes tratamentos térmicos a tinta de prata apresenta uma excelente estabilidade, não havendo formação de novas fases ou a degradação das AgNP.

As impressões dos sensores capacitivos por *Robocasting* foram de elevada complexidade devido à baixa viscosidade da tinta de prata. Após cada envelhecimento realizado à tinta de prata foi notório o aumento da sua viscosidade e, conseqüentemente, atingiu-se uma melhor qualidade de impressão dos sensores capacitivos. De notar a maior facilidade de impressão em placas de ABS comparativamente às de PP. Este resultado corrobora o cálculo da tensão superficial (tensão superficial das placas de ABS >> PP), sendo que quanto maior a tensão superficial, maior a aderência entre a tinta de prata e o substrato. De destacar que inclusivamente alguns sensores impressos em PP se descaram após a cura.

Inicialmente, a distância entre elétrodos no desenho em SolidWorks era de 1,5 mm, mas após observação no microscópio ótico verificou-se que os elétrodos distavam apenas 0,5 mm. O que está relacionado com as características reológicas da tinta de prata e o próprio processo de impressão. Assim, realizou-se um sobredimensionamento da distância CAD (2,5 mm) e obteve-se um espaçamento real entre elétrodos de cerca de 1 mm.

Relativamente às medidas elétricas, independentemente do envelhecimento efetuado à tinta de prata, a resposta do sensor foi medida em termos do tempo de subida do sinal de voltagem em função da resistência elétrica externa, sem dedo e com aplicação de dedo. A aplicação do dedo levou em média a uma variação da capacidade de $3,34 \times 10^{-11}$ F para $8,77 \times 10^{-11}$ F. Verificou-se ainda um comportamento uniforme e o tempo de subida quando se coloca o dedo é cerca de 10 μ s superior em relação ao sensor sem o dedo, sendo este o comportamento característico dos sensores capacitivos.

A caracterização elétrica dos sensores de tinta de prata impressos por RC sobre ABS realizada ao longo de 22 dias a um sensor demonstrou que não existe degradação das suas propriedades e, conseqüentemente, este mantém um comportamento elétrico uniforme ao longo do tempo.

O sensor de referência de cobre, fabricado por CNC, demonstrou um tempo de subida superior, seguido do sensor impresso por *Robocasting* com tinta de prata e, por fim, o sensor impresso por FDM com PLA condutor. Este fenómeno ocorre porque nos sensores impressos existe porosidade entre camadas e a espessura dos sensores é cerca de 100x superior comparativamente à espessura do sensor de referência de cobre.

Este trabalho permitiu concluir que a fabricação de sensores capacitivos à base de tintas de NPAg e por recurso a tecnologias de MA, como *Robocasting*, sobre plásticos de ABS é possível. Este trabalho abriu assim o caminho assim para o desenvolvimento de eletrónica embutida em partes de portas para automóveis, por MA.

6. Trabalhos Futuros

Das conclusões e da experiência alcançada com a realização deste trabalho é possível sugerir trabalhos futuros, de forma a dar continuidade e melhorar o conhecimento acerca da MA de sensores capacitivos em componentes termoplásticos, nomeadamente:

1. Encontrar soluções para aumentar a tensão superficial do PP, como por exemplo, bombardear a superfície com plasma (técnica presente na SP);
2. Desenvolver componentes eletrónicos flexíveis uma vez que se pode imprimir em PP e posteriormente, ao colocar em azoto líquido destacar-se um filme perfeito de tinta de prata;
3. Formular uma tinta de prata à base de TPU, como apresentado na literatura, com uma maior viscosidade;
4. Estudo do encapsulamento dos sensores impressos utilizando, por exemplo resina epóxi;
5. Estudar as propriedades elétricas de sensores capacitivos impressos por FDM utilizando filamentos de PLA condutor;
6. Produzir um filamento condutor de PLA utilizando grafeno ou nanotubos de carbono em vez do negro de carbono e comparar os filamentos;
7. Para as medições elétricas, substituir o dedo por um goblé de água com sais para as medidas elétricas por forma a obter resultados uniformes;

Bibliografia

- [1] “Simoldes Plásticos.” [Online]. Available: <http://www.simoldes.com/plastics/organization.html>. [Accessed: 07-Nov-2019].
- [2] K. Swift and J. Booker, “Manufacturing Process Selection Handbook,” in *Manufacturing Process Selection Handbook*, United Kingdom: Elsevier, 2013, pp. 141–147.
- [3] D. Rosato, D. Rosato, and M. Rosato, “The Complete Injection Molding Process,” in *Injection Molding Handbook*, 3rd ed., New York: Springer Science+Business Media, LLC, 2000, pp. 1–26.
- [4] “A. A. Silva, ‘Additive Manufacturing for Smart Plastics - AM4SmartPlastics,’ Projeto de Tese de Doutoramento , Universidade de Aveiro, 2019.”
- [5] “Destques.” [Online]. Available: https://www.compete2020.gov.pt/destaques/detalhe/Industria_4ponto0. [Accessed: 13-Feb-2020].
- [6] K. Szeteiová, “Automotive Materials Plastics In Automotive Markets Today,” *Advanced Materials and Processes*, vol. 158, no. 2, pp. 50–52, 2000.
- [7] G. Wypych, “ABS poly(acrylonitrile-co-butadiene-co-styrene),” in *Handbook of Polymers*, G. Wypych, Ed. United States and United Kingdom: ChemTec, 2012, pp. 3–10.
- [8] G. Wypych, “PP polypropylene,” in *Handbook of Polymers*, G. Wypych, Ed. United States and United Kingdom: ChemTec, 2012, pp. 479–486.
- [9] “M. Chanda and S. Roy and B. Raton, ‘Plastics technology handbook,’ CRC Press/Taylor & Francis Group, vol. 8, no. 6. CRC PRESS, p. 361, 2007.”
- [10] P. M. Vilarinho, P. Duarte, J. Marinheiro, and M. Oliveira, “Manufatura Aditiva: uma perspetiva tecnológica,” *Ciência e Tecnologia dos Materiais*, vol. 31, no. 1, pp. 28–43, 2019.

- [11] “Additive Manufacturing Is Driving The Future Of The Automotive Industry.” [Online]. Available: <https://www.forbes.com/sites/sarahgoehrke/2018/12/05/additive-manufacturing-is-driving-the-future-of-the-automotive-industry/#8000ea675cc5>. [Accessed: 09-Sep-2020].
- [12] J. Y. Lee, J. An, and C. K. Chua, “Fundamentals and applications of 3D printing for novel materials,” *Applied Materials Today*, vol. 7. pp. 120–133, 2017.
- [13] “Pacto Ecológico Europeu | Comissão Europeia.” [Online]. Available: https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_pt. [Accessed: 13-Feb-2021].
- [14] P. M. Vilarinho, P. Duarte, A. Santos, J. Marinheiro, and J. Marinho Oliveira, “Manufatura Aditiva: progressos e desafio,” *Revista Técnica de Cerâmica e Vidro*, pp. 8–9, 2020.
- [15] ASTM International, “F2792-12a - Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies,” *Rapid Manufacturing Association*, pp. 10–12, 2013.
- [16] I. Gibson, D. Rosen, and B. Stucker, “Development of Additive Manufacturing Technology,” in *Additive Manufacturing Technologies 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing*, Second ed., Springer, 2015, pp. 19–41.
- [17] M. R. Khosravani and T. Reinicke, “3D-printed sensors: Current progress and future challenges,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 305, pp. 1–17, 2020.
- [18] D. Böckin and A. M. Tillman, “Environmental assessment of additive manufacturing in the automotive industry,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 226, pp. 977–987, 2019.
- [19] N. Saengchairat, T. Tran, and C. K. Chua, “A review: additive manufacturing for active electronic components,” *Virtual and Physical Prototyping*, vol. 12, no. 1, pp. 31–46, 2017.

- [20] H. W. Tan, T. Tran, and C. K. Chua, "A review of printed passive electronic components through fully additive manufacturing methods," *Virtual and Physical Prototyping*, vol. 11, no. 4, pp. 271–288, 2016.
- [21] C. Cano-Raya, Z. Z. Denchev, S. F. Cruz, and J. C. Viana, "Chemistry of solid metal-based inks and pastes for printed electronics – A review," *Applied Materials Today*, vol. 15, pp. 416–430, 2019.
- [22] A. D. Valentine *et al.*, "Hybrid 3D Printing of Soft Electronics," *Advanced Materials*, vol. 29, no. 40, pp. 1–8, 2017.
- [23] M. Wei, F. Zhang, W. Wang, P. Alexandridis, C. Zhou, and G. Wu, "3D direct writing fabrication of electrodes for electrochemical storage devices," *Journal of Power Sources*, vol. 354, pp. 134–147, 2017.
- [24] E. S. Rosker, R. Sandhu, J. Hester, M. S. Goorsky, and J. Tice, "Printable Materials for the Realization of High Performance RF Components: Challenges and Opportunities," *International Journal of Antennas and Propagation*, pp. 1–19, 2018.
- [25] J. A. Lewis, "Direct ink writing of 3D functional materials," *Advanced Functional Materials*, vol. 16, no. 17, pp. 2193–2204, 2006.
- [26] J. A. Lewis, J. E. Smay, J. Stuecker, and J. Cesarano, "Direct ink writing of three-dimensional ceramic structures," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, no. 12, pp. 3599–3609, 2006.
- [27] J. A. Lewis and G. M. Gratson, "Direct writing in three dimensions," *Materials Today*, vol. 7, no. 7, pp. 32–39, 2004.
- [28] R. Su, S. H. Park, Z. Li, and M. C. McAlpine, "3D printed electronic materials and devices," in *Robotic Systems and Autonomous Platforms*, Elsevier Ltd., 2019, pp. 309–334.
- [29] N. Dalal, Y. Gu, D. R. Hines, A. Dasgupta, and S. Das, "Cracks in the 3D-printed conductive traces of silver nanoparticle ink," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 29, no. 9, pp. 1–14, 2019.

- [30] A. Salim and S. Lim, “Review of recent inkjet-printed capacitive tactile sensors,” *Sensors*, vol. 17, no. 11, pp. 1–20, 2017.
- [31] M. A. Melo Jr., L. S. S. Santos, M. do C. Gonçalves, and A. F. Nogueira, “Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino,” *Química Nova*, vol. 35, no. 9, pp. 1872–1878, 2012.
- [32] C. W. Chang, T. Y. Cheng, and Y. C. Liao, “Encapsulated silver nanoparticles in water/oil emulsion for conductive inks,” *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 92, pp. 8–14, 2018.
- [33] N. Zhou, C. Liu, J. A. Lewis, and D. Ham, “Gigahertz Electromagnetic Structures via Direct Ink Writing for Radio-Frequency Oscillator and Transmitter Applications,” *Advanced Materials*, vol. 29, no. 15, pp. 1–9, 2017.
- [34] A. Rivadeneyra and J. A. López-Villanueva, “Recent advances in printed capacitive sensors,” *Micromachines*, vol. 11, no. 4, pp. 1–20, 2020.
- [35] O. K. Kwon, J. S. An, and S. K. Hong, “Capacitive Touch Systems with Styli for Touch Sensors: A Review,” *IEEE Sensors Journal*, vol. 18, no. 12, pp. 4832–4846, 2018.
- [36] D. Fischer, “Capacitive Touch Sensors Application Fields, technology overview and implementation example,” *Fujitsu*, pp. 1–12, 2010.
- [37] R. Puers, “Capacitive sensors: When and how to use them,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 37–38, pp. 93–105, 1993.
- [38] F. Cleary, “Capacitive touch sensor design guide,” pp. 1–39, 2019.
- [39] R. E. Dinnebier and S. J. L. Billinge, “Principles of Powder Diffraction,” in *Powder Diffraction - Theory and Practice*, RSC Publishing, 2008, pp. 2–23.
- [40] V. D. Hodoroaba, “Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS),” in *Characterization of Nanoparticles: Measurement Processes for Nanoparticles*, V.-D. Hodoroaba, W. Unger, and A. Shard, Eds. Berlin: Elsevier Inc., 2019, pp.

397–417.

- [41] J. Menczel, L. Judovits, R. B. Prime, H. E. Bair, M. Reading, and S. Swier, “Differential Scanning Calorimetry (DSC),” in *Thermal Analysis of Polymers Fundamentals and Applications*, J. Menczel and R. B. Prime, Eds. New Jersey and Canada: John Wiley, 2009, pp. 7–229.
- [42] C. Simonescu, “Application of FTIR Spectroscopy in Environmental Studies,” in *Advanced Aspects of Spectroscopy*, M. Farrukh, Ed. Croatia: InTech, 2012, pp. 49–84.
- [43] S. Bhattacharjee, “DLS and zeta potential - What they are and what they are not?,” in *Journal of Controlled Release*, 2016, vol. 235, pp. 337–351.
- [44] Malvern Instruments Ltd, “Manual: Zetasizer Nano user manual MAN0485,” pp. 1–250, 2013.
- [45] A. E. Vladár and V. D. Hodoroaba, “Characterization of nanoparticles by scanning electron microscopy,” in *Characterization of Nanoparticles: Measurement Processes for Nanoparticles*, V.-D. Hodoroaba, W. Unger, and A. Shard, Eds. Elsevier Inc., 2019, pp. 7–27.
- [46] L. Reimer, “Introduction,” in *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, Berlin, New York, Tokyo: Springer- Verlag, 1984, pp. 1–15.
- [47] “ISO 16610-21:2011(en), Geometrical product specifications (GPS) — Filtration — Part 21: Linear profile filters: Gaussian filters.” [Online]. Available: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:16610:-21:ed-1:v1:en>. [Accessed: 30-Sep-2020].
- [48] F. Bilo *et al.*, “Comparison of multiple X-ray fluorescence techniques for elemental analysis of particulate matter collected on air filters,” *Aerosol Science*, vol. 122, pp. 1–10, 2018.
- [49] D. Janssen, R. De Palma, S. Verlaak, P. Heremans, and W. Dehaen, “Static solvent contact angle measurements, surface free energy and wettability determination of

- various self-assembled monolayers on silicon dioxide,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 4, pp. 1433–1438, 2006.
- [50] D. Y. Kwok and A. W. Neumann, “Contact angle measurement and contact angle interpretation,” in *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 81, no. 3, Elsevier, 1999, pp. 167–249.
- [51] R. S. Hebbar, A. M. Isloor, and A. F. Ismail, “Contact Angle Measurements,” in *Membrane Characterization*, Elsevier B.V., 2017, pp. 219–255.
- [52] A. G. Shard, R. C. Schofield, and C. Minelli, “Ultraviolet-visible spectrophotometry,” in *Characterization of Nanoparticles: Measurement Processes for Nanoparticles*, V.-D. Hodoroaba, W. Unger, and A. Shard, Eds. Berlin: Elsevier Inc., 2019, pp. 185–196.
- [53] “Rui Silva, ‘Manufatura Aditiva de Filamento Condutor para Componentes Termoplásticos para a Aplicação em Automóveis’, Projeto Industrial de candidatura ao grau de licenciado em engenharia de materiais apresentado à Universidade de Aveiro, 2020.”
- [54] X. Hong, Y. Zheng, X. Zhang, and X. Wu, “Preparation of graphene intercalated magnesium silicate for enhancing the thermal stability and thermal conductivity of ethylene-vinyl acetate copolymer,” *Polymer*, vol. 193, Elsevier Ltd., pp. 1–9, 2020.
- [55] W. J. Roff and J. R. Scott, “Indene and Coumarone/Indene Resins,” in *Fibres, films, plastics and rubbers*, W. J. Roff and J. R. Scott, Eds. London: Butterworths, 1971, pp. 59–65.
- [56] Z. I. Glavcheva, D. Y. Yancheva, Y. K. Kancheva, E. A. Velcheva, and B. A. Stamboliyska, “Development of FTIR spectra database of reference art and archaeological materials,” *Bulgarian Chemical Communications*, vol. 46, no. Special Issue A, pp. 164–169, 2014.
- [57] “G. Wypych, ‘PE polyethylene,’ in *Handbook of Polymers*, G. Wypych, Ed. United States and United Kingdom: Elsevier, 2012, pp. 336-341.”
- [58] D. Saviello, L. Toniolo, S. Goidanich, and F. Casadio, “Non-invasive

- identification of plastic materials in museum collections with portable FTIR reflectance spectroscopy: Reference database and practical applications,” *Microchemical Journal*, vol. 124, pp. 868–877, 2016.
- [59] B. Zabala *et al.*, “Mechanism-based wear models for plastic injection moulds,” *Wear*, vol. 440–441, pp. 1–10, 2019.
- [60] B. Bhushan, *Introduction to Tribology*, 2 ed. New York: John Wiley & Sons Ltd., 2013.
- [61] “D. EVANS, J.T. MORGAN, G.B. STAPLETON, ‘Epoxy resins for superconducting magnet encapsulation’, Technical report RHEL/251, Rutherford High Energy Laboratory, 1972.”
- [62] G. Wypych, “EP epoxy resin,” in *Handbook of Polymers*, G. Wypych, Ed. United States and United Kingdom: ChemTec, 2016, pp. 117–121.
- [63] X. Hu and W. Yang, “Planar capacitive sensors - Designs and applications,” *Sensor Review*, vol. 30, no. 1, pp. 24–39, 2010.
- [64] K. C. Song, S. M. Lee, T. S. Park, and B. S. Lee, “Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method,” *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 26, no. 1, pp. 153–155, 2009.
- [65] N. Mohamed and N. G. Madian, “Evaluation of the mechanical, physical and antimicrobial properties of chitosan thin films doped with greenly synthesized silver nanoparticles,” *Materials Today Communications*, vol. 25, pp. 1–8, 2020.
- [66] “A. Sachdeva, S. Singh and P. K. Singh, ‘Synthesis, characterisation and synergistic effect of ZnO nanoparticles to antimicrobial activity of silver nanoparticle’, *Materials Today: Proceedings*, p.p.1-5, 2020.”
- [67] T. R. Jensen, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, “Nanosphere lithography: Surface plasmon resonance spectrum of a periodic array of silver nanoparticles by ultraviolet - Visible extinction spectroscopy and electrodynamic modeling,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, no. 13, pp. 2394–2401, 1999.

Anexos

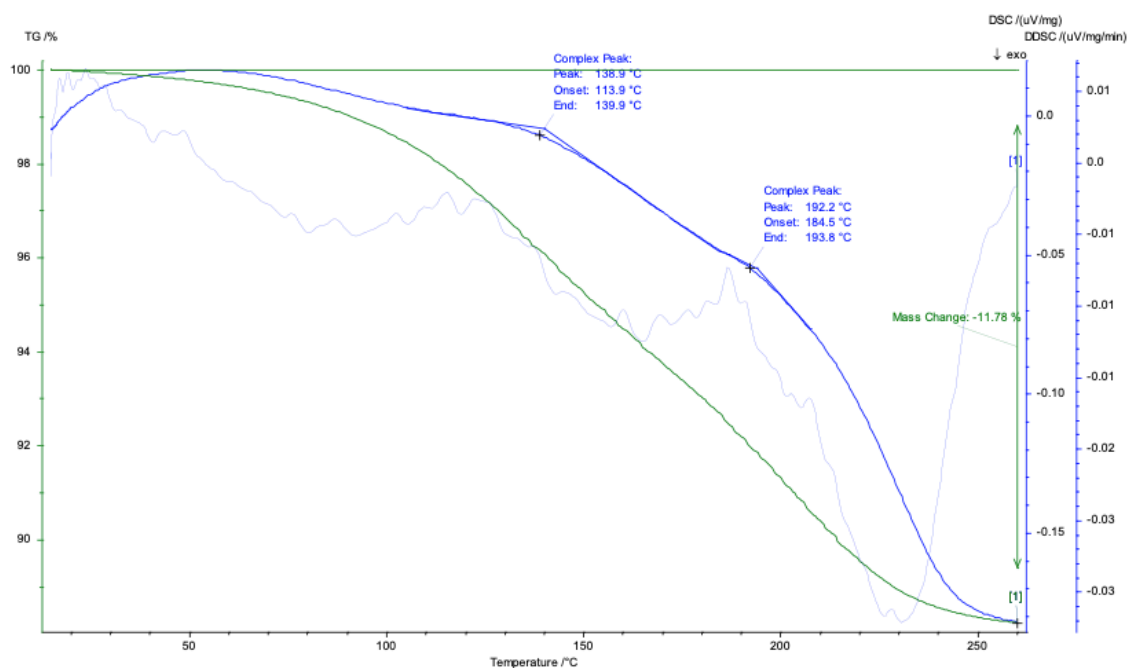


Figura 74. Gráfico das curvas TG e DSC da tinta de prata, obtidas em atmosfera de ar e com taxa de aquecimento de 10 °C/min realizado pelo software do equipamento.

Tabela 11: Resultados do Rugosímetro para o plástico ABS_1

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Média	Desvio Padrão
Rmax (μm)	30,4	31,4	31,2	31	35,2	33,2	27	34,1	29,9	33,6	32	3
Rz (μm)	27,1	26,7	25,2	23,8	25,6	28,8	20,8	24,6	24,0	25,5	25	2
Ra (μm)	6,15	5,48	5,74	7,60	6,68	7,91	5,56	5,14	5,72	5,03	6	1

Tabela 12: Resultados do Rugosímetro para o plástico ABS_2

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Média	Desvio Padrão
Rmax (μm)	23,20	20,20	23,80	17,40	17,10	20,50	21,00	21,20	21,10	19,70	21	2
Rz (μm)	17,40	16,20	18,60	14,90	13,70	17,80	17,60	16,00	14,10	18,40	16	2
Ra (μm)	3,65	3,47	4,11	3,55	2,93	3,66	3,57	3,55	2,61	4,02	3,5	0,5

Tabela 13: Resultados do Rugosímetro para plástico PP_1

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Média	Desvio Padrão
Rmax (µm)	28,5	27,8	31,1	32,3	31,3	30,2	24,9	32,8	29,8	28,6	30	2
Rz (µm)	22,8	23,5	27,7	27,8	25,6	25,5	21,7	27,4	25,3	24,5	25	2
Ra (µm)	4,62	5,5	5,86	6,62	6	6	5,36	5,99	4,59	5,58	5,6	0,6

Tabela 14: Resultados do Rugosímetro para plástico PP_2

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Média	Desvio Padrão
Rmax (µm)	25,1	22	19,9	20	19,6	22,7	21,8	19,7	22,5	21,9	22	2
Rz (µm)	20,4	17,5	16,1	17,5	15,8	17,4	17,6	16,2	17,4	18,9	17	1
Ra (µm)	4,09	3,68	3,61	3,92	2,93	3,32	3,5	3,78	3,56	4,29	3,7	0,4

Tabela 15: Resultados do Perfilómetro Sensofar para plástico ABS_1

Parâmetro	ABS_1_1	ABS_1_2	ABS_1_3	Média	Desvio Padrão
S _a (µm)	9,67627	10,93327	11,8072	11	1
S _q (µm)	13,0245	16,9198	17,8842	17	3
S _p (µm)	121,5020	159,507	152,261	152	20
S _v (µm)	70,6535	119,653	134,075	120	33

Tabela 16: Resultados do Perfilómetro Sensofar para plástico ABS_2

Parâmetro	ABS_2_1	ABS_2_2	ABS_2_3	Média	Desvio Padrão
S _a (µm)	4,70678	5,6163	6,15652	5,6	0,7
S _q (µm)	6,49068	7,67759	8,14331	7,7	0,9
S _p (µm)	114,474	119,533	115,297	115	3
S _v (µm)	136,087	130,007	139,176	136	5

Tabela 17: Resultados do Perfilômetro Sensofar para o plástico PP_1

Parâmetro	PP_1_1	PP_1_2	PP_1_3	Média	Desvio Padrão
S _a (µm)	8,17176	8,03504	8,11297	8,11	0,06
S _q (µm)	10,3735	10,1919	10,2036	10,20	0,08
S _p (µm)	82,7747	85,020	102,389	85	9
S _v (µm)	80,9862	87,0343	68,8527	81	8

Tabela 18: Resultados do Perfilômetro Sensofar para o plástico PP_2

Parâmetro	PP_2_1	PP_2_2	PP_2_3	Média	Desvio Padrão
S _a (µm)	5,13239	5,12855	5,07510	5,13	0,03
S _q (µm)	6,47282	6,41495	6,45985	6,46	0,03
S _p (µm)	53,7844	55,2820	82,6369	55	16
S _v (µm)	74,423	89,1692	90,1871	89	9

Tabela 19: Resultados das medições dos ângulos de contacto com água e diiodometano na placa de ABS

Amostra	Solvente	Ângulo de contacto (°)
ABS_1	Água	63,83
		56,53
		75,49
		76,13
		81,16
		83,01
		76,59
		43,96
		72,19
		83,76
	Diiodometano	12,02
		13,17
		10,06
		8,91
		8,92

		13,70
		13,71
		13,41
		13,53
		12,01
		12,74
ABS_2	Água	64,12
		74,40
		73,22
		75,38
		84,36
		85,40
		86,49
		82,36
		81,54
	79,00	
	Diiodometano	10,80
		11,08
		13,30
		13,43
		9,93
		11,10
		13,26
		14,77
10,93		
15,82		

Tabela 20: Resultados das medições dos ângulos de contacto com água e diiodometano na placa de PP

Amostra	Solvente	Ângulo de contacto (°)
PP_1	Água	91,03
		86,74
		94,74
		88,11
		85,80
		90,67
		85,18
		90,88
		93,33
		93,67

	Diiodometano	53,30 55,02 57,11 54,62 58,40 56,39 59,84 59,23 55,17 58,75
PP_2	Água	96,59 89,57 89,26 86,28 93,10 94,90 100,77 90,51 87,98 86,59
	Diiodometano	53,30 55,02 57,11 54,62 58,40 56,39 59,84 59,23 55,17 58,75

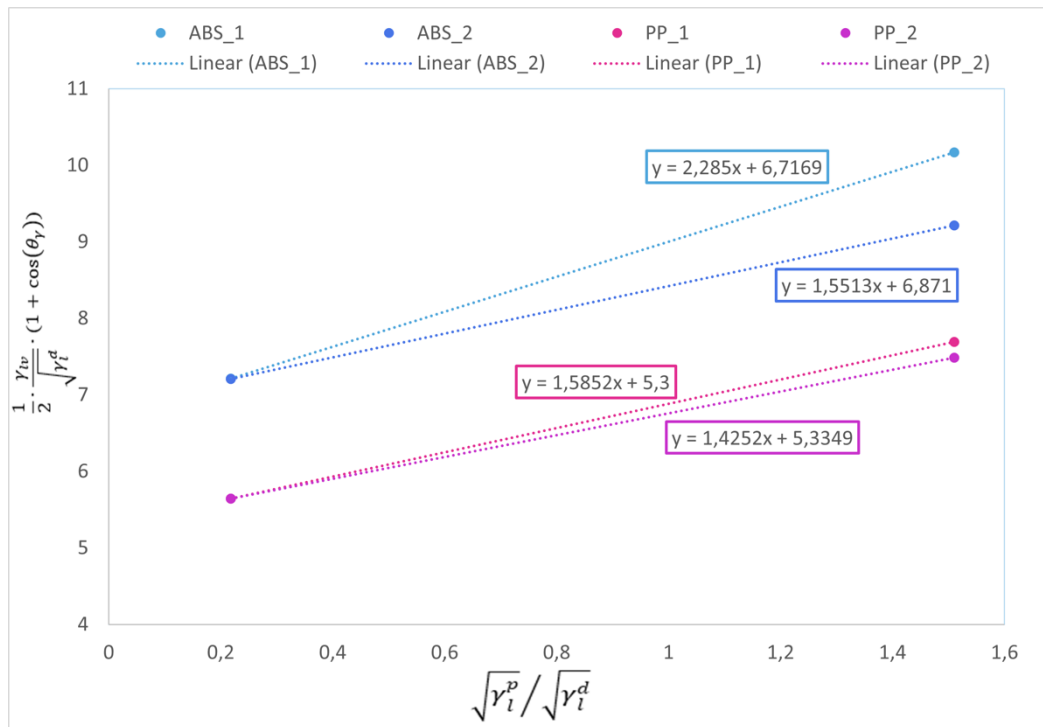


Figura 75: Representação gráfica das medições dos ângulos de contacto das placas de ABS (a azul) e PP (a rosa) das metades mais e menos rugosas.

Tabela 21: Medições realizadas no ImageJ à micrografia TEM presente na Figura 52

	Área	Média	Min	Max	Ângulo	Comprimento
1	7,903	24,517	6,622	110,165	45,000	39,861
2	2,336	72,802	51,484	111,518	-90,000	11,721
3	2,375	51,336	32,461	107,071	-53,130	11,777
4	3,231	57,203	42,979	94,841	135,000	16,181
5	2,764	136,480	121,296	168,875	-67,443	13,889
6	1,986	111,031	90,257	141,761	0,000	9,767
7	1,285	108,219	93,213	136,869	-63,435	6,240
8	1,246	118,230	104,723	133,491	90,000	6,140
9	1,947	69,909	47,660	129,531	113,962	9,747
10	2,803	99,175	85,374	130,326	57,653	13,934
11	0,740	126,717	115,450	136,070	150,642	3,497
12	0,895	131,728	124,289	140,875	105,255	4,332
13	0,895	120,055	103,424	141,860	105,945	4,332
14	0,973	106,283	95,242	127,247	135,000	4,736
15	0,701	124,523	107,324	141,608	180,000	3,349
16	2,759	138,492	127,238	164,696	29,539	9,554
17	3,679	56,627	39,510	101,404	45,000	13,054
18	1,993	128,535	115,396	145,137	-92,291	6,929
19	3,679	91,894	62,739	157,896	-37,349	12,981
20	11,267	34,458	10,222	113,913	-44,723	40,387
21	3,142	123,612	108,408	141,794	75,256	11,056
22	2,606	125,436	111,793	154,672	-3,366	9,249
23	3,296	76,311	54,488	106,282	-60,422	11,628
24	2,376	80,846	59,547	126,929	39,560	8,385
25	2,299	108,741	87,739	128,968	-90,000	8,077
26	1,610	86,441	71,100	104,922	-84,289	5,511
27	1,993	117,902	105,449	139,671	6,843	6,977
28	2,759	113,004	92,961	169,945	-90,000	9,808
29	2,069	122,350	102,118	148,507	-81,254	7,263
30	4,522	105,403	85,472	129,251	-56,310	16,001
31	3,602	103,697	78,020	139,622	39,644	12,705
32	4,139	86,725	66,554	151,949	0,000	14,712
33	1,226	112,322	103,004	142,280	-53,130	4,100
34	1,150	118,329	111,852	134,682	-48,013	3,881
35	1,303	128,872	115,814	138,083	-28,072	4,515
36	2,606	93,039	75,329	128,057	82,875	9,016

37	2,759	127,670	89,211	167,165	28,740	9,697
38	1,763	134,158	125,334	146,797	-48,814	6,133
39	1,226	116,719	100,184	133,428	-86,186	4,049
40	2,759	68,079	50,667	86,414	-16,858	9,671
41	1,763	81,780	66,842	108,722	-100,305	6,167
42	2,223	46,974	34,410	96,393	22,932	7,879
43	1,993	124,007	109,365	167,383	-2,291	6,929
44	1,686	87,108	77,912	102,458	-22,834	5,682
45	13,030	36,444	12,124	113,000	-108,327	46,663
46	11,650	44,456	17,204	96,189	-17,354	41,695
47	1,303	140,445	128,914	162,934	-21,801	4,394
48	1,456	120,385	107,350	139,958	-33,690	4,963
49	3,066	76,177	61,667	111,000	-13,325	10,811
50	2,836	79,194	57,719	107,254	75,964	10,076
Média	2,913	97,897	80,909	131,197	0,996	11,202
Min	0,701	24,517	6,622	86,414	-108,327	3,349
Max	13,030	140,445	128,914	169,945	180,000	46,663

Tabela 22: Medições realizadas no ImageJ à micrografia TEM presente na Figura 53

	Área	Média	Min	Max	Ângulo	Comprimento
1	2,592	125,669	94,657	193,699	-27,929	15,572
2	1,965	117,469	91,798	158,371	56,310	11,794
3	0,928	155,399	134,067	168,877	-36,529	5,514
4	0,682	174,868	162,742	186,937	-39,806	3,979
5	0,710	158,007	112,362	200,314	53,130	4,160
6	0,819	157,752	132,386	184,946	43,603	4,794
7	0,819	165,482	149,476	194,513	140,440	4,817
8	1,064	165,657	139,618	190,050	39,611	6,313
9	2,101	108,181	55,050	179,852	0,000	12,617
10	1,637	118,053	80,158	173,021	-90,000	9,813
11	2,238	127,666	101,827	156,305	-48,483	13,408
12	2,047	123,875	108,073	145,484	43,363	12,230
13	0,846	103,078	85,655	124,208	-90,000	4,907
14	1,637	109,539	81,272	136,962	0,971	9,816
15	1,637	115,772	95,276	158,031	-90,000	9,813
16	1,037	134,917	110,219	155,112	-90,000	6,075
17	0,982	139,444	123,287	162,736	0,000	5,841
18	1,419	141,847	112,496	163,553	-32,125	8,495

19	1,283	148,077	133,625	173,375	-121,608	7,653
20	1,419	140,847	111,112	188,265	-37,093	8,505
21	1,228	142,727	110,472	172,212	60,573	7,333
22	1,583	97,012	82,030	134,218	44,293	9,419
23	1,856	110,129	75,558	152,555	-45,603	11,070
24	1,255	141,882	124,645	167,778	0,000	7,477
25	1,201	145,726	124,940	175,932	-80,538	7,106
26	1,364	127,177	95,626	168,775	11,768	8,111
27	5,403	54,322	17,550	117,849	-3,486	32,530
28	4,639	53,181	10,731	116,936	-86,952	27,839
29	5,267	98,781	38,810	205,117	-102,011	31,756
30	5,785	101,268	75,125	138,984	-9,552	34,839
31	1,938	129,244	96,291	171,807	22,557	11,628
32	0,655	156,486	144,317	169,208	-77,735	3,853
33	0,628	155,386	132,998	179,555	-103,392	3,574
34	1,637	124,055	95,968	167,515	-77,367	9,808
35	1,555	111,921	82,454	151,384	-79,695	9,258
36	1,774	106,892	79,533	164,475	18,153	10,566
37	2,347	132,447	98,534	175,930	-68,575	14,058
38	1,692	129,945	107,949	170,168	19,026	10,123
39	3,166	63,011	38,227	94,754	45,352	19,000
40	1,637	63,488	39,147	98,540	-40,179	9,782
41	1,064	78,933	58,000	107,023	-68,199	6,291
42	1,146	76,303	60,779	97,282	-84,428	6,812
43	1,228	77,463	60,043	112,568	3,900	7,258
44	1,173	54,563	25,799	108,565	-29,578	7,013
45	1,419	79,345	39,679	123,930	59,421	8,375
46	1,528	136,578	113,466	188,049	-91,042	9,115
47	1,010	145,392	126,167	164,136	-80,272	5,915
48	1,173	143,289	108,853	174,284	24,102	6,903
49	0,655	118,699	102,889	131,908	-61,189	3,767
50	1,064	83,994	68,725	99,995	39,611	6,313
Média	1,719	119,425	93,009	155,921	-23,344	10,260
Min	0,628	53,181	10,731	94,754	-121,608	3,574
Max	5,785	174,868	162,742	205,117	140,440	34,839

Tabela 23: Medições realizadas no ImageJ à micrografia TEM presente na Figura 54

	Área	Média	Min	Max	Ângulo	Comprimento
1	7,259	95,293	59,903	162,591	-45,000	44,194
2	4,634	80,282	54,810	176,559	44,764	28,153
3	3,911	66,129	31,117	131,485	-27,446	23,708
4	2,411	70,181	19,664	160,035	60,255	14,615
5	2,759	137,950	102,087	178,000	-74,597	16,637
6	3,161	135,848	108,466	202,731	11,889	19,159
7	2,652	95,942	79,515	128,133	-65,266	16,037
8	2,116	97,374	63,261	124,801	26,896	12,734
9	0,938	162,210	142,294	189,000	-93,366	5,574
10	5,438	86,633	41,556	158,000	-8,854	32,982
11	3,964	73,304	38,438	140,822	-90,390	24,075
12	7,822	99,273	56,253	178,678	13,702	47,666
13	6,295	85,128	30,973	131,620	-77,683	38,365
14	13,875	33,239	0,000	89,518	-31,078	84,638
15	6,616	76,070	35,998	137,581	-113,229	40,334
16	5,089	3,068	0,000	93,393	-109,491	30,894
17	2,866	25,860	1,000	80,000	0,000	17,348
18	2,920	22,530	0,000	98,375	-94,764	17,647
Média	4,707	80,351	48,074	142,296	-37,425	28,598
Min	0,938	3,068	0,000	80,000	-113,229	5,574
Max	13,875	162,210	142,294	202,731	60,255	84,638

Tabela 24: Medições realizadas no ImageJ à micrografia TEM presente na Figura 55

	Área	Média	Min	Max	Ângulo	Comprimento
1	1,676	109,175	88,326	137,659	0,000	10,000
2	1,379	114,239	90,668	141,201	0,000	8,140
3	1,487	103,962	76,309	138,249	0,000	8,837
4	1,784	96,008	76,765	139,920	77,471	10,720
5	1,784	87,065	57,849	105,502	-5,274	10,738
6	1,757	74,418	52,645	110,084	-18,997	10,591
7	1,920	66,772	47,973	83,713	-38,660	11,586
8	0,919	102,212	81,128	129,604	0,000	5,349
9	1,433	102,345	86,719	122,498	45,000	8,551
10	1,217	103,071	77,567	128,225	0,000	7,209
11	1,325	94,455	71,032	126,699	0,000	7,907

12	0,568	104,678	87,214	125,629	0,000	3,256
13	0,838	89,839	79,498	101,260	0,000	4,884
14	0,973	114,021	96,066	128,282	0,000	5,814
15	1,595	67,561	40,441	118,652	90,000	9,535
16	1,595	80,362	58,958	117,376	90,000	9,535
17	1,190	101,450	80,740	120,759	74,982	7,005
18	1,298	117,396	99,520	155,669	0,000	7,674
19	1,325	84,726	59,066	123,300	90,000	7,907
20	1,325	84,177	60,932	127,552	90,000	7,907
21	1,406	82,544	55,862	115,698	-90,000	8,372
22	1,433	67,833	39,785	85,985	0,000	8,605
23	1,190	73,900	59,338	105,438	-38,454	7,119
24	0,811	119,487	106,808	138,149	98,130	4,703
25	0,919	119,794	102,000	159,000	90,000	5,426
26	0,865	121,364	105,820	136,668	90,000	5,116
27	0,784	82,875	68,509	99,539	-90,000	4,651
28	0,676	120,742	103,003	137,698	-90,000	3,953
29	1,325	95,535	70,295	129,441	-36,384	7,814
30	1,784	90,609	72,611	115,096	90,000	10,698
31	1,379	92,917	66,609	136,258	0,000	8,140
32	0,919	119,444	102,648	145,527	90,000	5,349
34	0,676	128,658	115,218	156,916	0,000	3,953
35	0,784	112,107	99,214	136,906	43,531	4,604
36	0,784	120,827	102,644	135,308	45,000	4,604
37	1,379	101,727	73,073	119,369	0,000	8,140
38	1,163	94,286	76,135	114,701	0,000	6,977
39	1,027	92,840	62,624	126,784	0,000	6,047
40	1,136	115,659	101,718	143,690	75,619	6,712
41	1,136	100,999	77,470	137,412	90,000	6,744
42	0,892	113,533	98,484	140,336	-51,340	5,303
43	1,108	108,071	83,131	132,756	90,000	6,512
44	1,244	109,483	78,427	144,577	-90,000	7,442
45	2,028	77,290	44,124	119,953	135,546	12,169
46	1,568	83,738	62,918	99,790	0,000	9,302
47	0,892	117,411	97,306	133,687	69,864	5,226
48	1,000	109,412	94,937	128,990	50,599	5,956
49	0,676	103,229	89,248	138,478	90,000	3,953
50	0,595	121,632	106,348	145,774	-90,000	3,488
Média	1,217	97,133	74,057	128,898	0,000	7,209
Min	0,568	66,772	39,785	83,713	-90,000	3,256
Máx	2,028	128,658	115,218	159,000	135,546	12,169

Tabela 25: Medições realizadas no ImageJ ao sensor meia lua impresso com tinta de prata e espaçamento entre elétrodos 1,5 mm

	Média	Ângulo	Comprimento
1	30,717	0	0,505
2	34,858	0	0,435
3	35,923	0	0,451
4	32,614	0	0,443
5	38,337	0	0,397
6	35,34	0	0,428
7	33,334	0	0,397
8	40,16	0	0,435
9	39,7	0	0,42
10	40,468	0	0,412
11	39,993	0	0,42
12	34,92	0	0,428
13	36,156	0	0,42
14	34,793	0	0,435
15	34,929	0	0,416
Min	30,717	0	0,397
Máx	40,468	0	0,505
Média	36,149	0	0,430

Tabela 26: Medições realizadas no ImageJ ao sensor meia lua impresso com tinta de prata e espaçamento entre elétrodos 2,5 mm

	Média	Ângulo	Comprimento
1	15,254	0	0,772
2	16,753	0	0,835
3	23,13	0	0,898
4	17,511	0	0,89
5	23,223	0	0,935
6	20,692	0	0,898
7	17,468	0	0,913
8	18,462	0	0,921
9	17,389	0	0,882
10	18,788	0	0,906
11	16,127	0	0,937
12	15,642	0	0,921
13	16,502	0	0,78
14	17,224	0	0,937
15	20,667	0	0,906
Min	15,254	0	0,772
Máx	23,223	0	0,937

Média	18,3221333	0	0,889
-------	------------	---	-------

Tabela 27: Valores da variação do tempo de subida em função da resistência elétrica externa utilizada para os cinco sensores meia-lua impressos com tinta de prata com diferentes tratamentos térmicos.

R1	0	0D	1	1D	2	2D	3	3D	4	4D	5	5D
664	5,12E-02	9,40E-02	5,32E-02	1,02E-01	5,12E-02	9,85E-02	5,06E-02	8,92E-02	4,98E-02	8,60E-02	5,04E-02	8,65E-02
1 785	1,32E-01	2,49E-01	1,36E-01	2,60E-01	1,30E-01	2,56E-01	1,32E-01	2,20E-01	1,29E-01	2,40E-01	1,31E-01	2,27E-01
3 850	2,72E-01	5,12E-01	2,86E-01	5,68E-01	2,69E-01	5,34E-01	2,68E-01	4,70E-01	2,66E-01	4,68E-01	2,68E-01	4,80E-01
6 630	4,78E-01	9,10E-01	5,20E-01	9,40E-01	4,68E-01	9,90E-01	4,68E-01	7,88E-01	4,62E-01	8,24E-01	4,66E-01	8,25E-01
9 890	7,12E-01	1,38E+00	7,70E-01	1,38E+00	6,96E-01	1,36E+00	6,82E-01	1,16E+00	6,78E-01	1,20E+00	6,94E-01	1,18E+00
67 600	5,08E+00	9,15E+00	5,16E+00	9,15E+00	5,08E+00	9,90E+00	4,74E+00	8,28E+00	4,72E+00	8,32E+00	4,80E+00	8,20E+00
82 200	6,00E+00	1,12E+01	6,33E+00	1,14E+01	5,97E+00	1,22E+01	5,80E+00	1,01E+01	5,76E+00	1,02E+01	5,80E+00	1,01E+01
97 500	7,10E+00	1,26E+01	7,50E+00	1,43E+01	7,20E+00	1,46E+01	6,84E+00	1,14E+01	6,88E+00	1,15E+01	7,00E+00	1,17E+01
180 200	1,28E+01	2,40E+01	1,35E+01	2,65E+01	1,30E+01	2,60E+01	1,31E+01	2,16E+01	1,30E+01	2,21E+01	1,34E+01	2,29E+01
m	7,16E-05	1,33E-04	7,54E-05	1,46E-04	7,26E-05	1,46E-04	7,21E-05	1,20E-04	7,17E-05	1,22E-04	7,36E-05	1,26E-04
b	4,29E-02	2,81E-02	3,48E-02	-1,26E-01	1,90E-02	4,10E-02	-4,37E-02	1,82E-02	-3,93E-02	-1,05E-04	-6,15E-02	-9,83E-02
R ²	0,9995	0,9995	0,9998	0,9988	0,9997	0,9996	0,9996	0,9996	0,9997	0,9995	0,9993	0,9991
C _i (F)	3,25E-11	6,03E-11	3,43E-11	6,64E-11	3,30E-11	6,62E-11	3,28E-11	5,44E-11	3,26E-11	5,55E-11	3,35E-11	5,71E-11

Nota: Sendo 0- sensor meia lua impresso com tinta de prata sem envelhecimento; 0D- sensor meia lua com tinta de prata envelhecimento medido com o dedo; 1- sensor meia lua impresso com 1º envelhecimento à tinta de prata; 1D- sensor meia lua impresso com 1º envelhecimento à tinta de prata medido com o dedo; 2- sensor meia lua impresso com 2º envelhecimento à tinta de prata; 2D- sensor meia lua impresso com envelhecimento à tinta de prata medido com o dedo; 3- sensor meia lua impresso com 3º envelhecimento à tinta de prata; 3D- sensor meia lua impresso com 3º envelhecimento à tinta de prata medido com o dedo; 4- sensor meia lua impresso com 4º envelhecimento à tinta de prata; 4D- sensor meia lua impresso com envelhecimento à tinta de prata medido com o dedo; 5- sensor meia lua impresso com 5º envelhecimento à tinta de prata; 5D- sensor meia lua impresso com 5º envelhecimento à tinta de prata medido com o dedo;

Tabela 28: Valores da variação do tempo de subida em função da resistência elétrica externa utilizada para os sensores meia-lua: impresso com tinta de prata, impresso com PLA condutor e referência de cobre

R1	PLA	PLA_D	Ag	Ag_D	Cu	Cu_D
664	4,45E-02	5,17E-02	4,52E-02	6,48E-02	4,72E-02	6,72E-02
1 785	1,12E-01	1,36E-01	1,10E-01	1,56E-01	1,18E-01	2,00E-01
3 850	2,35E-01	3,30E-01	2,32E-01	3,22E-01	2,50E-01	3,91E-01
6 630	4,12E-01	5,40E-01	3,96E-01	5,96E-01	4,32E-01	6,48E-01
9 890	4,24E-01	5,73E-01	6,17E-01	8,70E-01	6,26E-01	1,05E+00
67 600	4,12E+00	5,45E+00	4,16E+00	6,40E+00	4,64E+00	7,60E+00
82 200	5,10E+00	6,63E+00	5,10E+00	7,83E+00	5,52E+00	8,80E+00
97 500	5,75E+00	7,50E+00	6,05E+00	8,88E+00	6,12E+00	9,90E+00
180 200	1,06E+01	1,43E+01	1,09E+01	1,64E+01	1,14E+01	1,82E+01
m	5,93448E-05	7,94682E-05	6,0659E-05	9,1615E-05	6,34738E-05	0,000101967
b	0,008123338	-0,02800913	0,02705445	0,02894151	0,057751288	0,104247834
R ²	0,999106157	0,999402762	0,99969083	0,99944474	0,998429377	0,998100383
C _i (F)	2,70E-11	3,61E-11	2,76E-11	4,16E-11	2,89E-11	4,63E-11

Nota: Sendo PLA- sensor meia lua impresso com PLA condutor; PLA_D- sensor meia lua impresso PLA condutor medido com o dedo; A - sensor meia lua impresso com tinta de prata; Ag_D- sensor meia lua impresso com tinta de prata medido com o dedo; Cu- sensor meia lua de referência de cobre; Cu_D- sensor meia lua referência de cobre medido com o dedo;