

Universidade do Minho
Escola de Ciências

Tintas magneticamente ativas para recolha e gestão energética

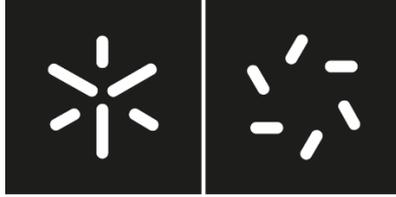
Rui Miguel Gonçalves Carvalho

**Tintas magneticamente ativas para
recolha e gestão energética**

Rui Miguel Gonçalves Carvalho

UMINHO I 2021

dezembro de 2021



Universidade do Minho

Escola de Ciências

Rui Miguel Gonçalves Carvalho

**Tintas magneticamente ativas para
recolha e gestão energética**

Dissertação de Mestrado
Mestrado Ciência e Tecnologias do Ambiente-
Energia

Trabalho realizado sob orientação do
Doutor Pedro Libânio de Abreu Martins
e do
**Professor Doutor Senentxu Lanceros-
Mendez**

dezembro de 2021

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos. Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada. Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho



Atribuição-NãoComercial-SemDerivações
CC BY-NC-ND

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

Agradecimentos

Resta-me agradecer aos demais envolvidos que, de uma maneira ou de outra, contribuíram para que esta viagem ao universo das antenas culminasse com um desfecho digno das obras de Verne (e sem envolver vulcões).

Desde já quero agradecer, e agradecer é apenas uma palavra diminuta, aos meus orientadores. Ao Professor Doutor Pedro Martins pelo seu incansável trabalho, pelo seu espírito crítico, pela panóplia de conhecimentos transmitidos e pela infindável transmissão de valores, tanto a nível científico como a nível humano e acima de tudo pela amizade construída. Quero agradecer, de seguida, ao Professor Doutor Senentxu Lanceros-Mendez, pela sua disponibilidade, pelo conhecimento inculcado em todas as conversas e pela integração perante o seu grupo de trabalho. Gostaria também de expressar os meus agradecimentos a todos os elementos do grupo de investigação Electroactive Smart Material Group que, de certa forma são os responsáveis pelo meu crescimento em termos científicos e pelo término deste projeto. Quero realçar o auxílio prestado em diversos momentos pela Clárisse Ribeiro, Ana Lima, Vítor Correia, Pedro Costa, Ricardo Pereira e pelo Néilson Pereira que, sem a sua ajuda, a conclusão deste trabalho seria impossível.

Queria deixar também uma palavra de apreço a todos os meus amigos que, de uma forma ou de outra, fizeram-me crescer com a sua amizade, companheirismo e força expressa ao longo destes últimos anos.

Um especial agradecimento aos meus pais e irmã que sempre me incentivaram, perante as adversidades, a fazer mais e melhor. Um obrigado especial aos meus avós pelo espírito crítico e pela confiança que depositaram em mim e no percurso que tenho vindo a desenvolver. Espero que o término desta etapa académica, possa de alguma forma, retribuir todo o apoio e valores transmitidos.

A todos, um profundo **muito obrigado!**

“A ciência, meu rapaz, é feita de erros, mas de erros benéficos, já que conduzem pouco a pouco à verdade.”

“Não há nada impossível; há só vontades mais ou menos enérgicas”

Júlio Verne

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Tintas magneticamente ativas para recolha e gestão energética

Resumo

A nova dinâmica das cidades e as tendências de reconfiguração das áreas urbanas têm como objetivo colocar o foco nas pessoas e nas suas necessidades, criando uma maior necessidade de ligação e desenvolvimento do território. Com a massificação da tecnologia associada à Internet das Coisas (IoT), as cidades do futuro serão necessariamente Cidades Inteligentes, orientadas às necessidades dos cidadãos, sob pena de perderem competitividade na atração de pessoas e investimentos reprodutivos, geradores de empregos sustentáveis. Para estas cidades inteligentes precisamos de materiais igualmente ... inteligentes e que permitam obter e transmitir energia a partir do ambiente em que se encontram. Com particular destaque e elevado interesse científico-industrial surgem as antenas que podem alimentar aplicações tecnológicas avançadas que servirão de suporte para a massificação da tecnologia associada à Internet das Coisas (IoT) e à quarta revolução industrial. Este projeto pretende assim, produzir desenvolver antenas totalmente impressas, mais amigas do ambiente e com melhor desempenho.

Neste trabalho foram desenvolvidas 4 geometrias de antenas distintas orientadas para a frequência de 2,4 GHz. As 4 geometrias utilizadas foram impressas através da técnica de serigrafia, utilizando dois substratos distintos, o tereftalato de polietileno(PET) e o papel. As geometrias de antena que demonstraram um melhor desempenho ao nível da magnitude foram as antenas dipolo, tanto a retangular como a triangular, apresentando valores de magnitude superiores às restantes, -35db e -33db, respetivamente. Já no que diz respeito às diferentes disposições dos elementos das antenas, a que se destacou foi a impressão da antena e do filme de PVA-FO em lados opostos (tipo iii)), obtendo melhores resultados em termos de magnitude quando comparados com outras disposições de impressão. Ainda sobre os constituintes das antenas, a utilização do substrato de papel foi mais satisfatória em termos de resultados quando comparado com o PET, apresentando maior magnitude, os todos os ensaios, obtendo valores de -55db, um aumento de 20db quando comparada com o PET. Numa fase posterior, aquando da análise da comunicação das antenas de papel verificamos que a antena dipolo retangular com a inclusão do filme magnético apresenta melhores resultados do que a antena comercial utilizada como elemento comparativo, atingindo uma comunicação a uma distância extra de cerca de 50 metros.

Desta forma, todos os objetivos definidos neste trabalho de dissertação foram cumpridos, e foram construídos novos métodos e desafios para continuar a investigação realizada.

Palavras-chave: Internet das coisas; antenas; comunicação; materiais inteligentes; técnicas de impressão; ambiente

Magnetically active inks for energy harvesting and management

Abstract

The new dynamics of cities and the latest trends in the reconfiguration of urban areas aim to focus on people and their needs, creating a greater need for connection and development of the territory. With the mass production of the technologies associated with the Internet of Things (IoT), the cities of the future will necessarily be Smart Cities, oriented to the needs of citizens, under the threat of losing competitiveness in attracting people and reproductive investments, generators of sustainable jobs. For these smart cities we need materials that are equally ... smart, and that allow us to obtain/transmit energy from the environment in which they are inserted. With particular prominence and high scientific-industrial interest, appear the antennas that can feed advanced technological applications that will serve as support for the massification of technology associated with the Internet of Things (IoT) and the fourth industrial revolution. Thus, this project intends to produce and develop fully printed antennas that are more environmentally friendly and also with better performance. In this work, 4 different antenna geometries tuned to the 2.4 GHz frequency were developed. The 4 used geometries were printed using the screen printing technique, using two different substrates, polyethylene terephthalate (PET) and paper. Regarding the antenna tests, the geometries that showed a better performance in terms of magnitude were the dipole antennas, both rectangular and triangular., with magnitude values higher than the others, -35db and -33db, respectively

With regard to the different arrangements of the antenna elements, what stood out was that the printing of the antenna and the PVA-FO film on opposite sides (type iii)), led to better results in terms of magnitude when compared to other printing arrangements. Still on the constituents of the antennas, the use of paper substrate was more effective once it exhibited greater magnitude in all tests, obtaining values of -55db, an increase of 20db when compared to PET..

At a later stage, when analysing the communication of the paper-based antennas, it was found that the rectangular dipole antenna with the inclusion of the magnetic PVA-FO core presents better results than the commercial antenna used as a comparative element, achieving communication at an extra distance of 50 meters.

In this way, all the objectives defined in this work were fulfilled, and new methods and challenges were introduced to continue the research started in this thesis.

Keywords: Internet of things; antennas; communication; smart materials; printing techniques; environment

Índice:

Capítulo I: Introdução	1
Capítulo II: Estado da Arte	5
2.1- Antenas.....	5
2.1.1 - Tipos	6
2.1.2 -Requisitos para redes de sensores sem fios	8
2.2-Antenas impressas.....	9
2.2.1- Geometrias mais comuns	10
2.2.2 - Vantagens e desvantagens	12
2.3 - Técnicas de impressão.....	14
2.3.1 – Jato de tinta.....	14
2.3.2 -Serigrafia.....	17
2.3.3 – Spray	19
2.4 – Substratos	23
2.4.1- Tereftalato de polietileno (PET)	23
2.4.2 - Papel	24
2.5 Material condutor	26
2.5.1 Tintas de nanopartículas.....	27
2.5.2- Tintas de nanopartículas metálicas de elemento único	29
2.6 Núcleo magnético	34
2.6.2- Partículas magnéticas de Fe ₃ O ₄	34
2.6.3 -Matrizes poliméricas.....	35
Capítulo III: Procedimento experimental	37
3.1- Materiais e métodos	37
3.1.1 Preparação dos filmes magnéticos de PVA-FO.....	37
3.1.2- Impressão das antenas.....	39
3.2- Técnicas de caracterização	41
3.2.1- Microscopia eletrónica de varrimento.....	41
3.2.2 -Propriedades mecânicas	44
3.2.3 -Propriedades dielétricas	45
3.2.4- Propriedades magnéticas.....	49
3.2.5- Condutividade elétrica	51
3.2.6- Ângulo de contacto	54
3.2.7- Reologia.....	55
3.2.8- Calorimetria diferencial de varrimento.....	55
Capítulo IV: Resultados e discussão	57
4.1. Propriedades Gerais	57
4.1.1- Reologia.....	57
4.1.2- Ângulo de contacto.....	58
4.1.3- Morfologia.....	58
4.1.4- Mecânicas.....	59
4.1.5- Dielétricas	61
4.1.6- Magnéticas	62
4.1.7 Condutividade elétrica	62

4.1.8- Calorimetria diferencial de varrimento.....	64
4.2- Testes funcionais nas antenas impresas	65
4.2.2- Antena dipolo retangular	65
4.2.3 – Antena dipolo com loop indutivo	67
4.2.4 - Antena dipolo triangular	70
4.2.5 – Antena dipolo sinuosa com lopp indutivo	72
4.3- Teste de funcionalidade com antenas em papel.....	74
4.3.1-Antena comercial Linx	74
4.3.1- Antena dipolo retangular	75
4.4- Comunicação.....	76
4.4.1-Antena comercial Linx	78
4.4.2-Antenas dipolo retangular de prata (tipo i)).....	79
4.4.3-Antenas dipolo de prata retangular tipo iii) (com núcleo de PVA-FO).....	80
4.4.4 – Comparação entre antenas.....	82
Capítulo V: Conclusão e trabalhos futuros	84
5.1 - Conclusão	84
5.2 – Trabalhos Futuros	86
Referências	88

Índice de figuras:

Figura 1: Esquemática de um sistema de comunicação	5
Figura 2: Tipo de antenas filiformes[26]	6
Figura 3: Antenas de abertura em forma de cone[26]	7
Figura 4: a) Antenas com refletor cilíndrico (em cima) e parabólico (em baixo); b) antenas com refletores em forma de lentes	7
Figura 5: Antenas impressas sob um substrato [27]	8
Figura 6: Configuração básica de uma antena impressa [28].....	10
Figura 7: Geometrias mais comuns de antenas [28].....	11
Figura 8: Geometrias utilizadas na impressão de antenas: a) antena dipolo retangular; b) antena dipolo com <i>loop</i> indutivo; c) antena dipolo triangular; d) antena dipolo sinuosa com <i>loop</i> indutivo	12
Figura 9: Impressão a jato de tinta contínua [36].....	15
Figura 10: Ilustração esquemática de impressão a jato de tinta utilizando pressão causada por aquecimento de um filme fino (a) – jato de tinta térmica) e pelo impulso mecânico através de um transdutor piezoelétrico (b) – jato de tinta piezoelétrico) [36]	16
Figura 11: Representação esquemática da serigrafia por cama plana [38].....	18
Figura 12: Representação esquemática da serigrafia rotativa (adaptado)[40]	18
Figura 13: Esquemática da impressão por Spray [43].....	20
Figura 14: Estrutura química do PET [47].....	24
Figura 15: Esquemática das fibras de celulose presentes no papel, que podem atingir 2–5 mm de comprimento e 20–40 μm de largura.	25
Figura 16: Tipos de tintas usadas na impressão de dispositivos eletrônicos	27
Figura 17: Características a ter em conta na escolha de nanopartículas metálicas para aplicação direta em tintas.....	28
Figura 18: Estrutura química das partículas magnéticas de Fe_3O_4	35
Figura 19: Fórmula estrutural do PVA: a) parcialmente hidrolisada; b) totalmente hidrolisada; (adaptado) [80]	36
Figura 20: Ilustração esquemática do processo de impressão dos filmes magnéticos.....	38
Figura 21: Extensor utilizado para efetuar o espalhamento da solução sobre os substratos	38
Figura 22: Filmes magnéticos de Fe_3O_4 antes a) e após b) o espalhamento.....	39
Figura 23: Ilustração esquemática do processo de impressão dos filmes magnéticos.....	40
Figura 24: Ilustração esquemática do processo de impressão dos filmes magnéticos, a) impressão da antena dipolo triangular; b) impressão da antena dipolo retangular.....	40
Figura 25: Ilustração esquemática dos componentes básicos de SEM. Adaptado de [83].....	43
Figura 26: Efeitos da colisão de um feixe de elétrons na superfície de um material. Adaptado de [82].....	43
Figura 27: Diagrama esquemático de condutividade em função do tipo de materiais (condutores, semicondutores e isoladores).....	50
Figura 28: Quadtech 1929 Precision LCR meter, utilizado na medição de propriedades dielétricas de uma determinada amostra.	52
Figura 29: a) Polaron SC502 sputter coater, utilizado para a deposição dos elétrodos de ouro; b) Máscara utilizada para deposição de elétrodos de ouro.....	53

Figura 30: Representação esquemática da medição das propriedades magnéticas através de um VSM	55
Figura 31: Modelo VSM Microsense 10 Mark II utilizado para a medição das propriedades magnéticas dos compósitos ME [92].....	56
Figura 32: Keittley 487 Picoammeter utilizado na medição da resistência elétrica das amostras.	56
Figura 33: Representação de um ensaio de medição de ângulo de contato	59
Figura 34: a) Reômetro Ares G2 utilizado nesta técnica de caracterização. b) Tensão de cisalhamento e viscosidade da tinta de PVA-FO em função da taxa de cisalhamento	62
Figura 35: a) Imagem representativa obtida por SEM relativa a uma camada de prata impressa numa camada de PVA-Fe ₃ O ₄ também ela impressa. b) Mapa de cores obtida por Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (do inglês Energy-dispersive X-ray spectroscopy – EDX) no mesmo local/amostra da figura 35a.	64
Figura 36: a) Perda de massa ocorrida em cada amostra em função da força aplicada pela célula de carga; b) Evolução da força aplicada ao longo do tempo para as 4 pressões utilizadas.	65
Figura 37: Análise das propriedades dielétricas em função da frequência: a) parte real da constante dielétrica em função da frequência; b) parte imaginária da constante dielétrica, em função da frequência.....	66
Figura 38: a) Magnetização das amostras em função do campo magnético aplicado. b) Relação entre a percentagem em peso de Fe ₃ O ₄ (FO wt.%) presente numa determinada amostra a sua magnetização de saturação.	67
Figura 39: Variação da corrente elétrica em função da voltagem aplicada para: a) a prata impressa em diferentes substratos; b) a camada de PVA-FO	68
Figura 40: Termogramas DSC para os 2 substratos (papel e PET), para o PVA e para a camada de PVA-FO.	70
Figura 41: Representação esquemática da geometria da antena dipolo retangular. As dimensões desta antena estão expressas em milímetros.....	72
Figura 42: Magnitude da antena (db) em função da frequência (Hz)	73
Figura 43: Antena dipolo retangular impressa; a) impressão apenas no substrato (PET): i); b) impressão do lado oposto do filme magnético: iii).....	74
Figura 44: Representação esquemática da geometria da antena dipolo com loop indutivo. As dimensões desta antena estão expressas em milímetros.....	74
Figura 45: Magnitude (-db) em função da frequência (Hz) para as antenas dipolo com <i>loop</i> indutivo	75
Figura 46: Antena dipolo com loop indutivo impressa; a) impressão tipo i); b) impressão tipo ii); c) impressão tipo iii)	76
Figura 47: Representação esquemática da geometria da antena dipolo triangular, as dimensões desta antena estão expressas em milímetros.....	77
Figura 48: Magnitude (db) em função da frequência (Hz) para a antena dipolo triangular nas três configurações usadas	77
Figura 49: Antena dipolo triangular impressa a) configuração tipo i); b) impressão tipo ii); c) impressão tipo iii).....	78

Figura 50: Representação esquemática da geometria da antena dipolo sinuosa com loop indutivo, as dimensões desta antena estão expressas em milímetros	79
Figura 51: Análise da magnitude (db) em função da frequência (Hz) para os três tipos de impressão de antenas dipolo sinuosas com loop indutivo	79
Figura 52: Antena dipolo sinuosa com loop indutivo; a) tipo i); b) tipo ii)	80
Figura 53: Antena comercial utilizada: Linx ANT-W63RPC1-MHF4-50	81
Figura 54: Análise da magnitude (db) em função da frequência (Hz) para a antena dipolo retangular impressa em papel	82
Figura 55: Antena dipolo retangular impressa em papel tipo iii); a) parte frontal com a tinta de prata; b) parte inferior da antena com o filme de partículas Fe ₃ O ₄	83
Figura 56: Esquema representativo dos testes de comunicação, a antena à esquerda simula o emissor (antena dipolo retangular) situado no P0, e o telemóvel representa o emissor	85
Figura 57: Distância de comunicação da antena comercial, editada no Google Maps	86
Figura 58: Gráfico que relaciona o indicador de intensidade do sinal recebido (RSSI) com a distância e tempo decorrido	87
Figura 59: Distância de comunicação da antena dipolo retangular tipo i), editada Google Maps	87
Figura 60: Gráfico que relaciona o indicador de intensidade do sinal recebido (RSSI) com a distância para a antena dipolo retangular tipo i)	88
Figura 61: Distância de comunicação da antena dipolo com impressão do filme magnético do lado oposto	89
Figura 62: Gráfico que relaciona o indicador de intensidade do sinal recebido (RSSI) com a distância numa antena dipolo de prata retangular tipo iii)	89
Figura 63: Análise da distância de comunicação em função do tipo de antena	90

Índice de tabelas:

Tabela 1: Vantagens e desvantagens associadas às antenas impressas[28]	13
Tabela 2: Comparação entre técnica de impressão (jato de tinta, serrigrafia e spray)	23
Tabela 3: Comparação entre tintas de nanopartículas metálicas de elemento único (prata, ouro, alumínio).....	36
Tabela 4: Propriedades físicas e químicas do PVA	40
Tabela 5: Ângulos de contacto entre os diferentes materiais.....	64
Tabela 6: Força de arrasto em função da força aplicada pela célula.....	66
Tabela 7: Valor da resistência de superfície para cada uma das amostras.....	69
Tabela 8: Valor da resistência de superfície corrigida em função da amostra.....	70

Lista de acrónimos/abreviaturas

AC	Corrente alternada
DOD	Impressão a jato de tinta de gota sobre solicitação
Iot	Internet das coisas
LNB	Conversores de bloqueio de baixo ruído
ME	Magnetoelétrico
MOD	Tintas de decomposição organo-metálicas
PE	Polietileno
PET	Tereftalato de polietileno
PP	Polipropileno
PVA	Álcool polivinílico
RFID	Sistemas de identificação de rádio e frequência (do inglês <i>radio-frequency identification</i>)
RSSI	Indicador da intensidade do sinal recebido
SEM	Microscopia eletrónica de varrimento (do inglês <i>scanning electron microscopy</i>)
TFTs	Transistores de filme fino inorgânico (do inglês <i>thin-film transistor</i>)
VSM	Magnetómetro de amostra vibrante

Lista de símbolos

A	Área da amostra
C	Capacidade do condensador
I	Intensidade da corrente elétrica
I_E	Espessura da amostra
P_0	Ponto inicial do teste de comunicação
R	Resistência do material
R_S	Resistência de superfície
S_E	Distância entre placas
$\tan \delta$	Perdas dielétricas
V	Voltagem
ΔV	Diferença de potencial elétrico
Wt. %	Porcentagem peso/peso
ϵ_0	Permissividade do vácuo
ϵ'	Parte real da constante dielétrica
ϵ''	Parte imaginária da constante dielétrica
σ	Condutividade elétrica
ρ_E	Resistividade elétrica

Capítulo I: Introdução

A energia, desde sempre, ocupou o topo dos recursos mais preponderantes que endossam o progresso, a evolução e a prosperidade futura da sociedade Humana.

Desde os primórdios da humanidade, o ser humano era movido de acordo com essas necessidades energéticas. Contudo, estas necessidades, com crescimento gradual, proporcionaram várias fases evolutivas para a sociedade, tanto a nível dos recursos como das técnicas utilizadas aquando dessa procura[1].

Não obstante, o crescente consumo de energia, que possibilitou a evolução da sociedade humana, trouxe consigo diversas consequências, entre as quais se destaca, a emissão de gases de efeito de estufa, provocada pela intensa combustão dos combustíveis fósseis [2]. Esse processo de produção energética que surgiu aquando da revolução industrial continua a ser bastante utilizado nos dias de hoje.

Sendo assim, o dióxido de carbono emitido, produto da combustão entre o oxigénio e o carbono, resultante da queima deste tipo de combustíveis, fica de forma natural armazenado no subsolo terrestre sob a forma de depósitos de hidrocarbonetos, que mais tarde são emitidos de forma gradual, através de fenómenos naturais como por exemplo erupções vulcânicas. Todavia, esta emissão em quantidades excessivas para a atmosfera, devido, essencialmente, a processos de origem antropogénica [3, 4], conduziu a uma acumulação de dióxido de carbono no planeta que originou diversos problemas, um deles o aquecimento global, através do aumento do efeito de estufa[1].

Tendo em conta estas concentrações elevadas surgiram outras consequências secundárias como as alterações climáticas, sentidas por toda a superfície terrestre, cujos efeitos se estimam ver agravados no futuro [1] Tomemos o seguinte exemplo: o aumento da temperatura média da Terra. Tem com consequência ondas de calor mais frequentes que conduzem à desertificação do solo, degelo das calotas polares e conseqüente aumento do nível da água dos oceanos, etc. Através do exemplo anterior percebemos que a gravidade destes danos causados pelas mudanças climáticas induzidas pelo Homem não depende apenas da magnitude da mudança em si, mas também do potencial de irreversibilidade das mesmas [5].

Com o crescimento exponencial da população, deparámo-nos também com um crescimento das necessidades energéticas que por vezes decorrem de avanços da ciência e da tecnologia. Para minimizar esses efeitos surgiram abordagens inovadoras como os equipamentos sem fios e os dispositivos eletrónicos com tamanho cada vez mais reduzido. Relativamente a esses equipamentos, assistimos recentemente também à substituição/otimização dos processos até então utilizados na sua produção, por processos mais naturais e mais "amigos do ambiente". Progresso este que pode minimizar ou atenuar os impactos que até então estão a ser responsáveis pelo gradual planetocídio [6].

Aliados a esta mudança de paradigma surge uma série de novas tendências relacionadas com a automação de processos, meios e dispositivos tecnológicos e conseqüente troca de dados entre si, através da crescente evolução tecnológica e industrial. Este conceito que à escala mundial galga terreno, através das novas redes de telecomunicações 5G, por exemplo, é colmatado com a abordagem da Internet das Coisas (IoT)[7-9].

A IoT é assim vista como uma rede de comunicação que conecta máquinas e pessoas a objetos/dispositivos cada vez mais inteligentes, com capacidade para partilharem informação, dados e recursos, atuando e reagindo, face a situações e mudanças no meio envolvente [8, 10]. Estes dispositivos, que geralmente assumem um carácter móvel, necessitam de estar sempre conectados entre si, requerendo para isso, um eficiente meio de armazenamento de energia que garanta o seu funcionamento de forma contínua, bem como a mobilidade dos mesmos [11].

O paradigma da IoT concentra-se assim, principalmente, em fornecer milhares de pequenos dispositivos conectados entre si, de maneira que possam trabalhar de forma colaborativa e com um propósito comum. Todo este processo coloca-nos cada vez mais próximo de uma sociedade verdadeiramente digital, numa nova etapa na história evolutiva da sociedade: a revolução 4.0. O número cada vez maior desses pequenos dispositivos interconectados está a permitir que a IoT se torne cada vez mais uma realidade [12].

A IoT é definida pela "Internet Society" como sendo "a extensão da conectividade de rede e capacidade de computação para objetos, dispositivos, sensores e outros instrumentos que normalmente não são considerados computadores". Esta definição engloba todos os aparelhos e objetos que se encontram habilitados a estarem permanentemente ligados à internet, sendo

capazes de se identificar numa rede comum e de comunicar entre si, criando assim condições para a génese de um mundo inteligente, em que tudo está em comunicação com tudo e todos.

Desta forma, a simbiose entre as novas fontes energéticas e o IoT contribuiu significativamente para o conceito de cidades inteligentes. Cidades essas que se caracterizam por serem compostas por sociedades híper-conectadas, onde é vital o funcionamento constante e ininterrupto destes dispositivos inteligentes, necessitando para isso, de recorrer a meios eficientes de transmissão de informação [13].

Aliada a essa necessidade de transmissão e receção de informação, surgem diversos tipos de antenas, com dimensões e geometrias variáveis, e processos de produção distintos, aumentando, assim, cada vez mais a procura por este tipo de dispositivos, tornando-se assim um ponto fulcral nesta nova fase evolutiva.

Sendo assim, esta crescente procura origina uma também crescente produção destes pequenos dispositivos. Nos sistemas de comunicação móveis e por satélite, as antenas impressas têm-se revelado muito populares devido ao seu peso leve e facilidade de fabrico. Estas antenas impressas, aliam a parte inteligente responsável pela interconexão entre vários dispositivos à parte sustentável: é importante ter em conta não só a funcionalidade dos materiais, mas também assegurar que a sua produção é economicamente viável e apresenta sustentabilidade do ponto de vista ambiental.

Aliada a esta sustentabilidade cada vez superior, e totalmente necessária nos dias que correm, um dos substratos de impressão mais utilizados atualmente é o papel, um substrato ecologicamente verde e biodegradável. A eletrónica associada ao papel tem ganho cada vez mais força, sobretudo com a impressão de sistemas eletrónicos, como o caso das antenas [14, 15]. Como se trata de um substrato natural, o papel, não acarreta consigo tantos (praticamente nenhuns) malefícios ambientais quando comparado com os substratos mais usuais, como o caso do PET.

Em harmonia com esta nova faceta da produção de antenas e elementos eletrónicos, as ferritas de óxidos ganham uma importância acrescida uma vez que podem otimizar a resposta funcional dos dispositivos[16]. Estas são dotadas de uma panóplia de propriedades ímpares e com grande potencial de aplicação nas mais diversas áreas, desde a parte eletrónica, a dispositivos de

comunicação, e até mesmo na área da biomedicina [17]. Tendo por base algumas dessas propriedades como o ferromagnetismo, a elevada resistência mecânica, ou até mesmo as propriedades elétricas (semi-condução) que estas partículas apresentam, a sua inclusão numa matriz polimérica, que posteriormente pode ser impressa, como núcleos magnéticos de antenas, pode influenciar certos parâmetros essenciais numa antena, como é o caso da sua magnitude, maior ganho e uma distância de comunicação mais elevada.

Assim, desta forma, este trabalho incide sobre a impressão por serigrafia, de 4 geometrias distintas de antenas (as mais comuns) à base de prata (Ag) e núcleos de álcool polivinílico (PVA) – Fe_3O_4 em substratos distintos, PET e papel, onde a utilização em sistemas de comunicação sem fio é posteriormente avaliada.

O objectivo deste trabalho é o desenvolvimento de antenas por metodologias de impressão, explorando a possibilidade de as desenvolver basadas em materiais e processos sustentáveis

Desta forma o trabalho foi desenvolvido de acordo com a seguinte metodologia: i) imprimir antenas totalmente funcionais em substratos PET;

ii) usar um polímero mais amigo do ambiente (papel) para antenas totalmente impressas;

iii) introduzir um núcleo magnético que melhore a magnitude e distância máxima percorrida pelo sinal eletromagnético.

Com a intenção de familiarização com os conceitos e configurações já existentes, o trabalho prossegue na secção seguinte, com uma revisão da literatura, na qual são pesquisados vários tipos de antenas impressas assim como potenciais técnicas de impressão.

Capítulo II: Estado da Arte

2.1- Antenas

A integração de tecnologias avançadas na estrutura de comunicação moderna desencadeou o uso generalizado de dispositivos com dimensões reduzidas interconectados entre si [18] [19]. Este tipo de dispositivos são usados em sistemas de comunicação modernos como é o caso das antenas ou dispositivos semelhantes, capazes de desempenhar as mesmas funções [20] [21, 22] [23-25]

Uma antena, converte correntes variáveis, provenientes de uma linha de transmissão, cabo de alimentação ou guia de onda, em ondas eletromagnéticas que posteriormente se propagam através do meio livre, transmitindo a energia na direção da antena recetora e/ou vice-versa, como é possível perceber pela esquematização da figura 1 [26]

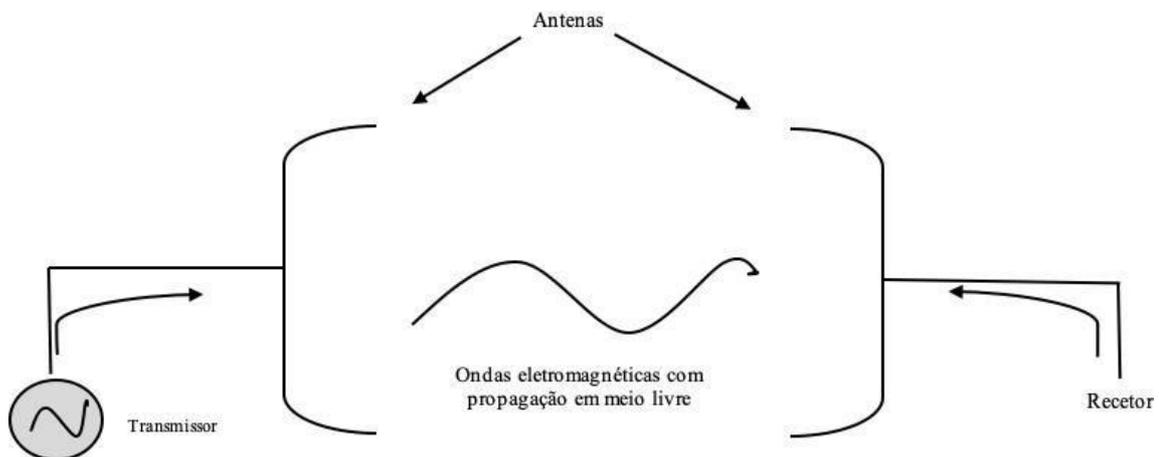


Figura 1: Esquematização de um sistema de comunicação.

Apesar de existir alguma variedade de antenas, estas diferem essencialmente na sua frequência de operação. Entre os diversos tipos de antenas destacam-se:

1. Antenas filiformes
2. Antenas de aberturas
3. Antenas com refletores
4. Antenas impressas

2.1.1 - Tipos

2.1.1.1- Antenas filiformes

Este tipo de antenas têm na sua constituição um fio condutor que pode ter diversas formas: a direito, enrolado em forma de hélice, em forma de aro circular ou em quadrado, podendo existir também outras variantes que derivam de modificações dos exemplos anteriores.

Estas antenas podem funcionar com dimensões bastante inferiores ao comprimento de onda do sinal a transmitir, embora que, conseqüentemente, a sua eficiência baixe.

Em contrapartida, a condição ótima, em termos de eficiência, consegue-se para dimensões na ordem do meio comprimento de onda. Contudo, em termos de frequência atinge-se o limite superior quando as dimensões físicas são mais reduzidas, ou seja, para frequências muito elevadas a dificuldade de construção é mais elevada.

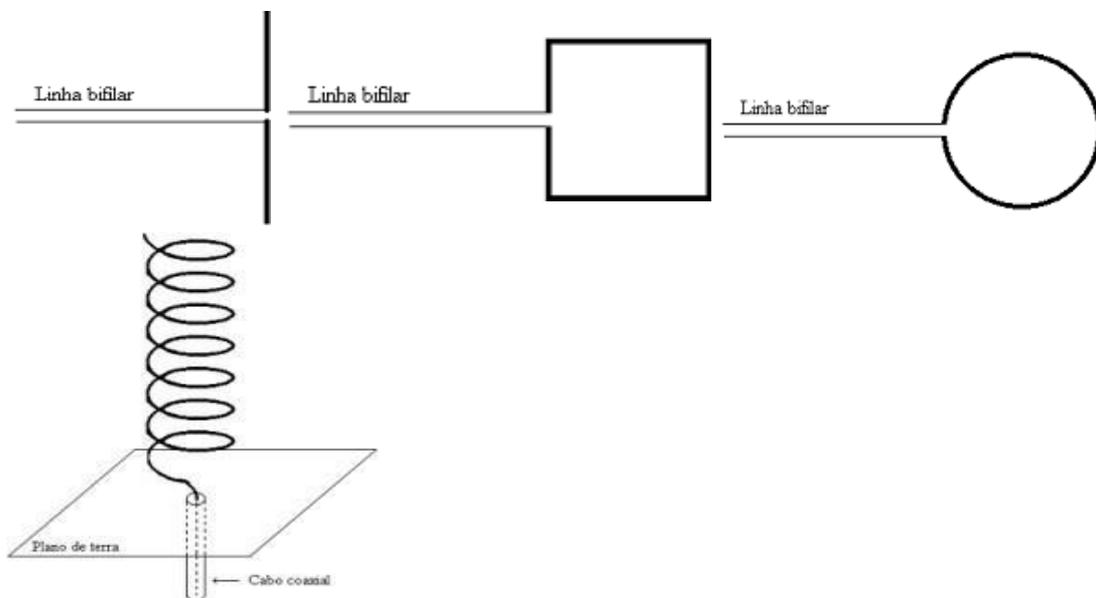


Figure 2: Tipo de antenas filiformes[26].

2.1.1.2 - Antenas de abertura ou em forma de cone

Este tipo de antenas é utilizado em conjunto com guias de ondas de secção retangulares ou circulares, que posteriormente concentram ou expandem a onda eletromagnética.

Frequentemente encontramos este tipo de estrutura nos conversores de bloqueio de baixo ruído (LNB) das antenas parabólicas. A energia das ondas eletromagnéticas, após orientadas e

concentradas pelo prato refletor, são guiadas então para o guia de ondas através deste tipo de estruturas [26].

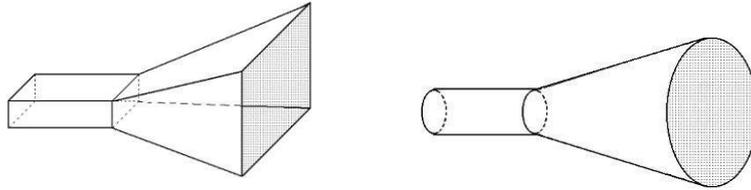


Figura 3: Antenas de abertura em forma de cone[26].

2.1.1.3- Antenas com refletores

Uma antena com refletor é aquela em que se utilizam elementos extras, cujas principais funções são a melhor adaptabilidade face às melhores condições de ganho e diretividade do sinal irradiado e posteriormente recebido. Este tipo de antena só é eficiente se a dimensão da abertura for várias vezes superior ao comprimento da onda. Os sistemas de reflexão podem ter diversas formas e feitios, como pode ser visto na figura 4, desde recetores com a forma cilíndrica à forma de lentes passando pela forma cilíndrica.

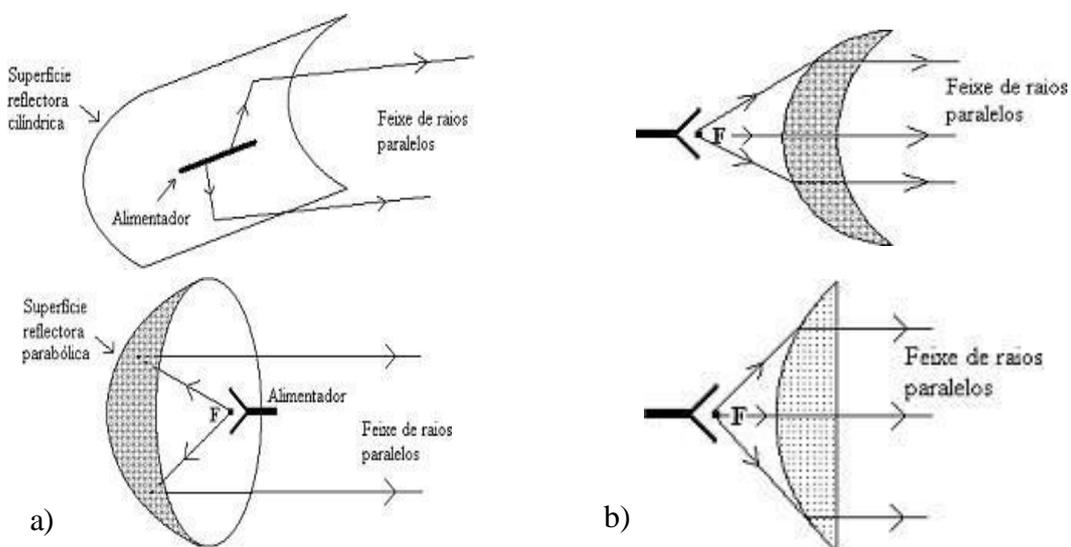


Figura 4: a) Antenas com refletor cilíndrico (em cima) e parabólico (em baixo); b) antenas com refletores em forma de lentes

2.1.1.4- Antenas impressas

Por fim, surgem as antenas impressas. Este tipo de antenas está cada vez mais em voga. Tendo em conta essa expansão e versatilidade podemos encontrar estas antenas nos mais diversos sítios e aplicações, especialmente nos sistemas de identificação de rádio e frequência (RFID).

Tiveram como origem linhas impressas nas placas de circuitos eletrónicos e hoje em dia já as podemos encontrar num vasto leque de geometrias e de técnicas de impressão, um exemplo dessa variedade está presente na figura 5. Este tipo de antenas será abordado com maior detalhe na secção seguinte.

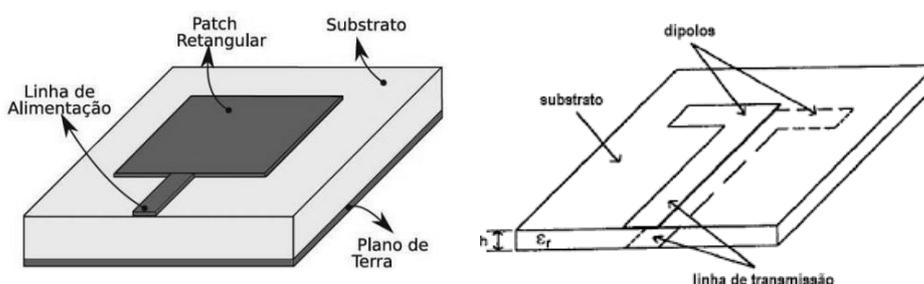


Figura 5: Antenas impressas sob um substrato [27].

2.1.2 -Requisitos para redes de sensores sem fios

Num contexto IoT este tipo de antenas são frequentemente inseridas em redes de sensores sem fios. Naturalmente, este tipo de rede possui desafios distintos quando comparadas com outros tipos de redes, nomeadamente, o tamanho dos dispositivos.

Consequentemente, as antenas que compõem estes dispositivos são consideradas componentes de extrema importância, uma vez que podem melhorar significativamente o desempenho do sistema de comunicação [27]. Sendo assim, as características mais procuradas para uma antena que atue neste tipo de rede são os seguintes:

- **Tamanho** – as antenas devem ser fisicamente pequenas e compactas devido à necessidade de dispositivos cada vez mais discretos e que ocupem cada vez menos espaço [27];
- **Eficiência** – quanto mais eficiente for a antena menor é a quantidade de energia desperdiçada [27];
- **Ganho** – o ganho deve ser o mais elevado possível, possibilitando um maior alcance por parte dos dispositivos e, ao mesmo tempo, permitindo minimizar o efeito do ruído e interferência de outros sinais externos [27];
- **Custo** - a rede sem fios é normalmente composta por um elevado número de dispositivos, sendo necessário minimizar ao máximo os custos de produção associado a estes dispositivos [27].

2.2-Antenas impressas

A comunicação sem fios tem vindo a modificar a forma de comunicação e conectividade entre dispositivos. Senso assim, e tendo em conta as suas diversas aplicações, como difusão de informação, comunicação pessoal, comunicação via satélite e comunicação móvel, a evolução em termos de design, leveza, facilidade de execução e custo de produção tem sido notória. O progresso em redes locais sem fio, redes de telemóvel, comunicação por satélite e outros tipos de redes sem fio é o resultado da crescente procura, bem como do crescente interesse nesta área da informação e comunicação. [28]

Consequentemente, devido ao surgimento de aplicações de comunicação avançada, existe uma grande procura por antenas igualmente avançadas e inteligentes, chegando estas a ser considerados um dos componentes chave para as tecnologias sem fio. É neste contexto que as antenas impressas ganham relevância, pois são estas que, comparativamente, oferecem o melhor compromisso entre as três características essenciais: desempenho, tamanho e custo [29].

As antenas impressas são definidas como uma estrutura eletricamente condutora produzida através da deposição de tintas ou pastas sob um substrato, como se pode observar na figura 6 [28]. Existem várias técnicas de impressão sendo as mais relevantes a serigrafia, o jato de tinta e o spray, todas elas discutidas no próximo capítulo.

Como já referido, as antenas impressas são utilizadas em diversas aplicações, no entanto a tendência é para que essas aplicações ganhem cada vez mais destaque e importância. Exemplo disso são antenas de TV ou radio que operam a frequências ultra altas[30] Em ambas as aplicações, as estruturas da antena são fabricadas em superfícies flexíveis como o caso do papel ou outras folhas de polímero [28].

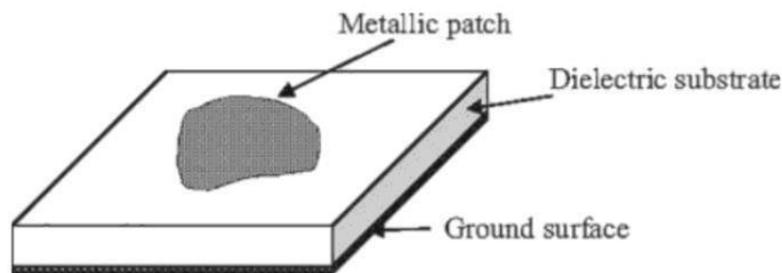


Figura 6: Configuração básica de uma antena impressa [28].

As antenas impressas podem ser fabricadas através de diversas técnicas e aplicadas sob os mais diversos substratos. No entanto, para alcançarmos um desempenho alto é necessário um trabalho prévio no que diz respeito à maneira de ajustar a estrutura ou as dimensões da antena à sua finalidade.

Com a importância cada vez maior (as indicações comunitárias como o *Green Deal* são disso um bom exemplo) das técnicas de produção mais “verdes”, os dispositivos eletrônicos impressos apresentam-se como uns grandes candidatos a substituir os mais convencionais.

Até agora, os substratos plásticos têm sido amplamente utilizados quando se trata de equipamentos eletrônicos flexíveis, no entanto, o seu uso, de maneira compulsiva, é ecologicamente questionável por não se tratar de um elemento biodegradável. Assim, o papel, tem ganho terreno a este tipo de substratos, pois é um substrato de baixo custo, ecologicamente correto, reciclável e biodegradável [28].

2.2.1- Geometrias mais comuns

Com a crescente produção deste tipo de antenas, diversas formas e geometrias têm sido desenvolvidas ao longo dos anos. Nesta secção são apresentados alguns dos designs mais comuns.

Um das geometrias mais convencionais são as antenas circulares e as antenas em forma de anel [31].

Posteriormente surgiu a geometria em forma de estrela [32], esta geometria apresentava uma excelente simetria, o que permitiu obter melhores resultados quando comparado com as geometrias anteriores.

Mais tarde, outro grupo de geometrias, como é o caso do anel circular, anel retangular e geometria em forma de "h", apresentaram performances similares quando comparadas com as geometrias mais convencionais [28, 33].

Outras geometrias distintas têm sido desenvolvidas e otimizadas, obtendo resultados idênticos aos tradicionais designs. Existe uma infindável lista de geometrias já usadas em antenas impressas. Na figura seguinte são apresentadas de maneira esquemática, algumas delas.



Figura 7: Geometrias mais comuns de antenas [28]

Apesar da figura 7 resumir as geometrias mais comuns, com a crescente evolução neste ramo, as antenas assim como as suas geometrias estão em constante evolução e adaptação. Surgem assim, quase diariamente, novas geometrias que colmatam os défices das anteriores, ou que apresentam as mesmas propriedades, mas com tamanho mais reduzido (mais compactas), ou então que utilizam materiais mais inovadores, e mais amigos do ambiente.

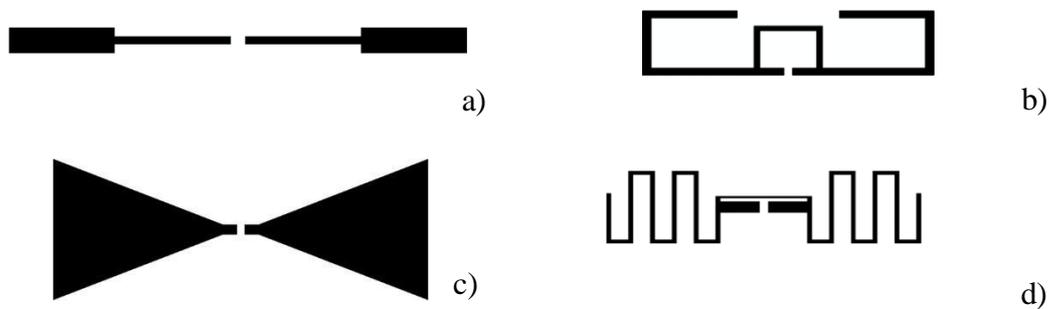


Figura 8: Geometrias utilizadas na impressão de antenas: a) antena dipolo retangular; b) antena dipolo com *loop* indutivo; c) antena dipolo triangular; d) antena dipolo sinuosa com *loop* indutivo.

Tendo em contas os diversos protótipos de antenas existentes, e uma vez que queremos alcançar uma gama de frequência na gama dos 2,4 Ghz (frequência *Bluetooth* e *Wi-fi*, as mais importantes num ambiente IoT), as antenas representadas na figura 8 foram as selecionadas devido às suas características previstas e por se enquadrarem na frequência pretendida, assim como o baixo nível de complexidade, fator importante para esta fase do trabalho.

2.2.2 - Vantagens e desvantagens

Como acontece noutros tipos de dispositivos eletrónicos, as antenas impressas, comparativamente com as antenas usuais, apresentam diversas vantagens e desvantagens [28]. Esses pontos positivos e negativos das antenas impressas vão ser resumidas na Tabela 1.

Tabela 1: Vantagens e desvantagens associadas às antenas impressas [28].

Vantagens	Desvantagens	Figuras de mérito
<ul style="list-style-type: none"> • são leves, de baixo volume e dimensões reduzidas, com um design/configuração planeada e redesenhada de acordo com a sua funcionalidade; 	<ul style="list-style-type: none"> • valores de ganho menores devido essencialmente à ineficiência dos processos de fabrico; 	<ul style="list-style-type: none"> • Magnitude
<ul style="list-style-type: none"> • têm um custo de produção muito menor quando comparados com outro tipo de antenas, fator essencial para uma produção em massa; 	<ul style="list-style-type: none"> • captam um maior número ondas de superfície para frequências indesejadas; 	<ul style="list-style-type: none"> • Sintonização
<ul style="list-style-type: none"> • o processo de impressão está associado a técnicas mais “verdes”, com impacto reduzido ou até nulo no ambiente. 	<ul style="list-style-type: none"> • por vezes o isolamento da radiação entre a fonte de alimentação e os elementos de radiação é inadequado ou insuficiente. 	<ul style="list-style-type: none"> • Distância máxima de comunicação

Apesar das desvantagens enunciadas, a maioria delas pode ser minimizada ou até mesmo eliminada, se forem as técnicas impressão forem otimizadas para cada tipo de antena em específico. Por exemplo, se um projeto adequado for conjugada com a técnica mais vantajosa, podemos suprimir ou até mesmo eliminar a excitação de ondas de superfície indesejadas [28].

De acordo com a funcionalidade desejada para uma determinada antena, diversos parâmetros como a magnitude, a sintonização e a distância máxima alcançada em testes de comunicação, devem ser previamente otimizados para um bom funcionamento da antena impressa.

A magnitude de uma antena é medida em função da frequência, ou seja, para diferentes valores de frequência vão estar associados diferentes valores de magnitude e em função da gama de frequência pretendida quanto maior for o valor de magnitude, maior e melhor é o sinal emitido por esta.

Assim como a magnitude, a sintonização é um parâmetro fundamental para o bom funcionamento de uma antena. Esta sintonização quer-se precisa em termos da frequência desejada e também entre diferentes réplicas da mesma antena, fator fundamental para os posteriores testes de comunicação.

Por último, os testes de comunicação, são os parâmetros que viabilizam a funcionalidade de uma antena. Associados a estes testes de comunicação está a distância de comunicação, este valor é desejável que seja o mais elevado possível, de maneira a alcançar uma maior distância.

2.3 - Técnicas de impressão

Esta secção diz respeito às várias técnicas de fabrico existentes na produção de antenas impressas. São descritos, o procedimento, as vantagens e as desvantagens associados a cada uma delas. Apenas serão discutidas a impressão a jato de tinta, a serigrafia e o spray, uma vez que são as técnicas mais usadas na impressão de antenas.

2.3.1 – Jato de tinta

A impressão a jato de tinta é uma técnica de impressão que reside na deposição de materiais, especialmente materiais com matrizes poliméricas. Esta técnica, pertencente à categoria de impressão sem contacto, permite a impressão de qualquer tipo de forma ou geometria, utilização de diferentes tipos de materiais e pouco desperdício de material. Consente ainda uma grande resolução e qualidade na impressão.

Estes fatores associados à facilidade com que se pode alterar o padrão de impressão, baixo preço, e elevada velocidade, tornam esta técnica extremamente apetecível e adequada para a produção em grande escala [34]. Posto isto, esta técnica tem sido o principal alvo de estudos no âmbito da

produção de eletrónica impressa de baixo custo. No entanto, apresenta a limitação de apenas poder ser utilizada para tintas de baixa viscosidade. Assim sendo, esta é esta é uma limitação que deve ter tida em conta na produção da tinta, ou na escolha da técnica.

O mecanismo típico de impressão a jato de tinta possui um depósito de tinta, uma cabeça de impressão com uma cavidade por onde a tinta passa e um bocal (*nozzle*) por onde a tinta é expelida. Estes componentes encontram-se conectados a um computador que efetua o controlo da operação de todo o processo de impressão [35].

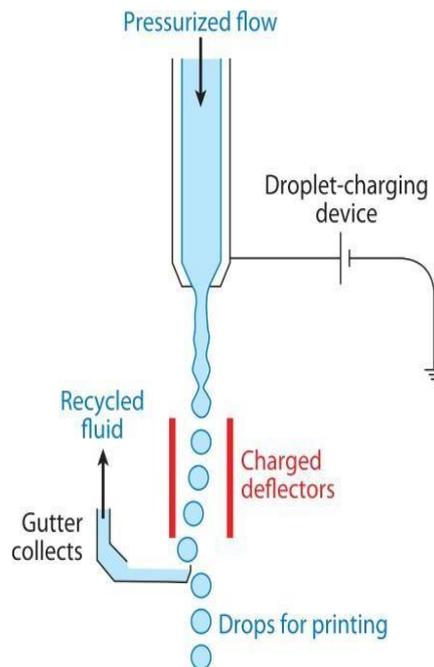


Figura 9: Impressão a jato de tinta contínuo [36]

Os principais tipos de impressão a jato de tinta incluem a impressão a jato de tinta contínuo, esquematizado na figura 9, cujo funcionamento consiste em manter uma coluna de tinta sob pressão, provocando a sua saída pelo bocal de forma contínua, onde serão defletidas por um campo elétrico de modo a atingirem o local desejado no substrato. Todavia, apesar de ser um processo automatizado pode acarretar pequenos erros. As gotículas que possam ser desviadas do percurso pretendido são recolhidas por um mecanismo para posterior reciclagem evitando desperdícios [36].

O segundo tipo de impressão a jato de tinta é apelidado de impressão a jato de tinta de gota sobre solicitação (DOD). Nesta forma de impressão o mecanismo é descontínuo e existem diferentes modos de impressão consoante o tipo de mecanismo de expulsão de gotículas de tinta.

Ao aquecer um substrato em contacto com a tinta, ocorre a formação de uma bolha que provoca a expulsão de tinta, a este método dá-se o nome de impressão de jato de tinta térmico.

Aplicando uma diferença de potencial a um transdutor piezoelétrico, provoca-se a propagação de uma onda acústica no canal da tinta, que por sua vez causa a saída da tinta pelo bocal, este método é conhecido como impressão a jato de tinta piezoelétrico. As duas últimas técnicas mencionadas podem ser observadas na figura 10, em (a) e (b), respetivamente.

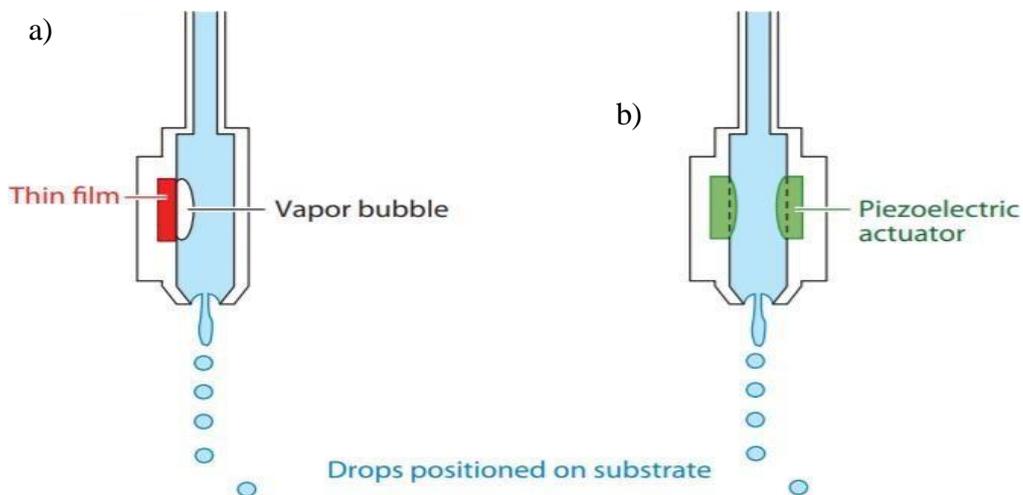


Figura 10: Ilustração esquemática de impressão a jato de tinta utilizando pressão causada por aquecimento de um filme fino (a) – jato de tinta térmica) e pelo impulso mecânico através de um transdutor piezoelétrico (b) – jato de tinta piezoelétrico) [36].

Existe ainda uma última forma de impressão a jato de tinta dentro das técnicas DOD, a impressão a jato de tinta eletrostático. Através da criação de um campo elétrico entre a impressora e o substrato, a gotícula é expelida por ação da força resultante o rácio de tensão superficial tinta-bocal e o campo elétrico. Este campo elétrico é controlado por um sinal enviado à impressora através de um computador [36].

Estas variantes de técnicas de impressão através de jatos de tinta são totalmente controladas, pois as partículas são depositadas numa posição específica com uma quantidade controlada. Uma das vantagens deste método é que para além de não acarretarem malefícios ambientais, não existe um excedente de material [34].

2.3.2 -Serigrafia

Os primeiros desenvolvimentos ao nível desta técnica datam do início do século XX. É uma técnica de impressão muito versátil que permite a padronização bidimensional completa da camada impressa [37].

A impressão por serigrafia é muito popular no ramo da eletrónica impressa devido à sua elevada velocidade, versatilidade e adaptabilidade face a outro tipo de técnicas de impressão [38].

Esta técnica consiste em pressionar a tinta com um rodo, contra uma máscara, que se encontra numa tela, normalmente têxtil. A máscara contém aberturas com a forma de impressão desejada, permitindo à tinta atravessar estas aberturas e ser depositada no substrato através da tela. Devido à elevada simplicidade do processo, a serigrafia suporta vários tipos de tinta com diferentes propriedades, assim como diferentes substratos. É possível também alterar a porosidade da tela de forma a modificar as propriedades da imagem depositada ou para a tornar adequada à viscosidade da tinta a depositar. A figura 11 ilustra o processo de serigrafia por cama plana (*flat-bed*), que consiste numa mesa com um prato plano onde a tinta transferida para a tela pelo movimento do rodo.

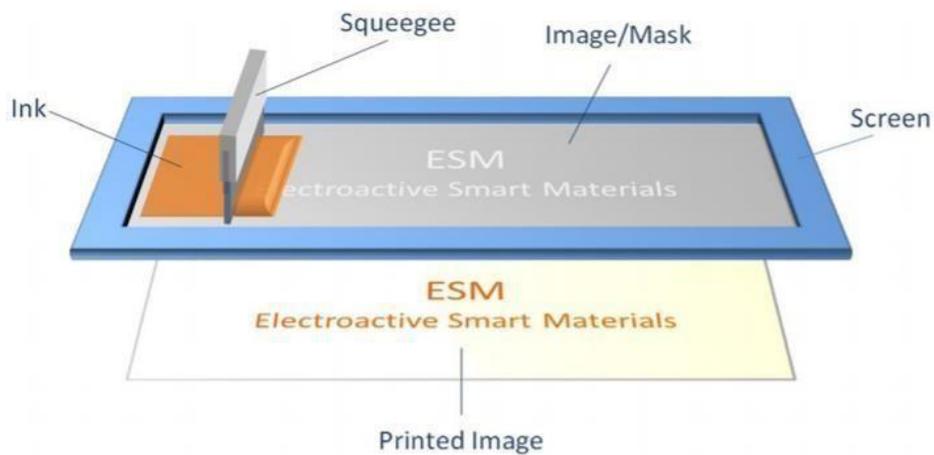


Figura 11: Representação esquemática da serigrafia por cama plana [38]

Existe ainda um outro tipo de serigrafia cujo débito é superior, a serigrafia por rotação ou serigrafia rotativa. Neste método a tela é cilíndrica, usualmente metálica ou de poliestireno, a tinta está no seu interior e o rodo em movimento pressiona a tinta contra o substrato (figura 12)[39].

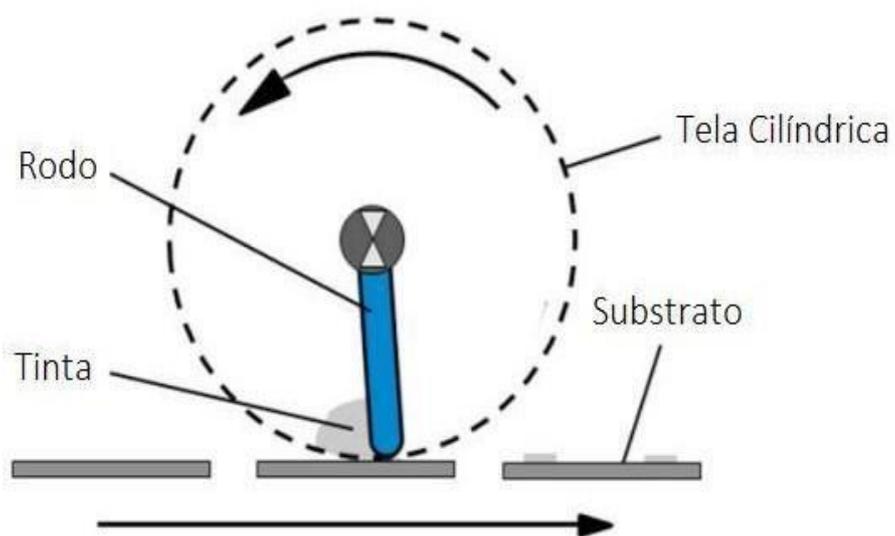


Figura 12: Representação esquemática da serigrafia rotativa (adaptado)[40].

Emboras as duas técnicas de serigrafia apresentadas sejam diferentes, o princípio base de funcionamento é o mesmo, e a qualidade do filme depositado depende, em ambos os casos, do número de fibras da tela, da tensão na máscara, da distância da máscara ao substrato, das características e do rodo e dos parâmetros ambientais (temperatura, humidade e fluxo de ar) na zona de impressão. [38].

O uso da serigrafia está em ascensão na utilização para eletrónica impressa, sendo uma técnica cujo processo é muito simples, facilmente reproduzível, com facilidade de ser utilizada para processos de grande escala, excelente relação qualidade/preço e por último, mas não menos relevante, a possibilidade de se utilizarem substratos e tintas com diversas viscosidades. Para impressões com boa resolução devem de ser potenciadas viscosidades até 5 Pa.s[41].

2.3.3 – Spray

A impressão por spray é uma das técnicas de impressão mais comuns. À semelhança da técnica de impressão por jato de tinta é também conduzida sem contacto direto e pode ser utilizada na impressão de componentes eletrónicos. Apresenta, no entanto, algumas desvantagens como a espessura impressa relativamente elevada (0.001 – 16 μm)[42] e a baixa homogeneidade da tinta sob o substrato. Desta forma, as formas convencionais de impressão por spray não são indicadas para a criação de filmes finos.

Existem assim, outras alternativas dentro da impressão por spray que podem ser utilizadas (ainda que não atinjam a mesma eficiência que o processo de impressão a jato de tinta e serigrafia). Para a obtenção de filmes muito finos utiliza-se a técnica de spray electrostático em que é aplicada uma alta tensão ao bocal da pistola, e conseqüentemente, ocorre a projecção de gotículas de tinta na direção do substrato. Essas gotículas possuem tamanhos muito reduzidos o que permite a criação de filmes à escala nanométrica [43], no entanto caso seja necessário cobrir uma grande área de impressão esta técnica é demorada e assim torna-se ineficiente pelo que deve ser utilizada para pequenos componentes [44].

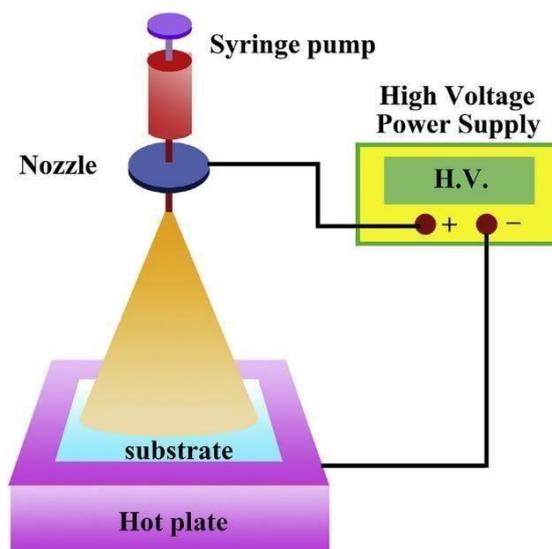


Figura 13: Esquemática da impressão por Spray [43].

Existe também um método, mais simples, que utiliza pressão de ar, sendo muito utilizado por ser significativamente mais barato comparativamente à técnica convencional [38].

Na impressão por spray para que se obtenha uma impressão bem-sucedida é fundamental ter o controlo da pressão, da viscosidade da tinta e da taxa de evaporação do solvente. É de igual modo importante a geometria do bocal da pistola.

Esta técnica, ao contrário da técnica de impressão por jato de tinta, permite a utilização de uma gama de viscosidades ampla (0.001 – 0.16 Pa.s)[45], e tem princípios de funcionamento mais simples que facilitam a sua implementação a nível industrial.

Comparação de técnicas de impressão

De maneira que a análise sobre os métodos de impressão seja mais fácil, e que seja possível comparar os diferentes parâmetros associados a estes, a tabela 2 compila todos eles. Da análise da tabela 2 conseguimos ter uma perceção mais alargada dos limites associados à utilização das diferentes técnicas de impressão (Jato de tinta, Serigrafia e Spray).

Tabela 2: Comparação entre técnica de impressão (jato de tinta, serrigrafia e spray).

Técnica de impressão	Viscosidade (Pa. s)	Espessura (μm)	Espessura da linha(μm)	Velocidade	Vantagens	Limitações
Jato de tinta	0,01-0,02[35]	0,01-1[35]	30-50[35]	média[35]	<ul style="list-style-type: none"> • máscara digital sem contacto 	<ul style="list-style-type: none"> • problemas com entupimento dos bocais
Serrigrafia	0,5-5[38]	3-30[38]	30-50[38]	alta[38]	<ul style="list-style-type: none"> • adequado para substratos rígidos e flexíveis • Processo repetível e preciso • Adequado para produção em massa • Possibilidade de impressão de camadas grossas 	<ul style="list-style-type: none"> • apenas tintas de alta viscosidade • superfície impressa com alta rugosidade • baixa resolução • alto custo inicial e configurações complexas
Spray	0,001-0,16[45]	0,01-3[45]	10-120[45]	média[45]	<ul style="list-style-type: none"> • mascara digital sem contacto • adequado para substartos rígidos e flexíveis • alta resolução • utilização de superfícies nao planas • nao entupimento dos bocias 	<ul style="list-style-type: none"> • adequado apenas para tintas de baixa viscosidade • alto custo de operação • menor rendimento comparado com as técnicas de contacto

Numa análise com base na tabela 2 vemos que a técnica de impressão por serigrafia é a mais abrangente tanto em termos de viscosidades e de espessuras (0,5-5 Pa.s; 3-30 μm , respetivamente). Acarreta ainda uma série de vantagens, merecendo destaque a possibilidade de impressão em diversos substratos, com distintas especificações, assim como a sua precisão e repetibilidade.

Estes fatores anteriormente referidos são aspetos fulcrais na escolha da técnica de impressão, e com base neles a escolha da técnica para ser usada neste estudo recai sobre a serigrafia

2.4 – Substratos

As antenas oferecem uma panóplia de aplicações atraentes para componentes eletrônicos, essas aplicações podem incluir antenas reconfiguráveis, antenas para espaços limitados e antenas flexíveis. Comparada com a antena rígida tradicional, a “flexibilidade” na eletrônica tem o potencial de abrir novas portas e oportunidades, particularmente para dispositivos e sistemas que requerem que o dispositivo se adapte a uma superfície que não seja plana.

Para tal, a escolha correta do substrato é um dos parâmetros fulcrais para o desempenho de uma antena, tornando essa escolha um fator relevante, tanto ao nível da própria antena, influenciado as suas características, como ao nível da posterior degradação da antena, influenciando diretamente o ambiente envolvente [46].

É necessário possuir um conhecimento quantitativo e qualitativo das características desses substratos, de maneira a tornar as antenas um dispositivo cada vez mais evoluído e capaz de se adaptar às diferentes condições de uso.

Na secção seguinte são descritos os dois substratos usados na impressão das nossas antenas, o tereftalato de polietileno (PET), por ser um substrato usado amplamente na eletrônica impressa e que apresenta uma versatilidade bastante elevada, e o papel por ser verde e biodegradável, fator muito importante nos dias que correm.

2.4.1- Tereftalato de polietileno (PET)

O tereftalato de polietileno (PET) é uma resina polimérica termoplástica semicristalina e incolor. Pode ser usado numa vasta gama de aplicações, como recipientes, fibras sintéticas ou como um substrato aplicado em dispositivos eletrônicos.

Este substrato, acarreta consigo um alto nível de utilização devido à sua durabilidade, flexibilidade, resistência ao impacto, alta resistência à tração e estabilidade dimensional numa vasta gama de gradientes de temperatura.

O PET é formado pela reação de condensação entre etilenoglicol e tereftalato de dimetila [47]. Esta reação resulta numa cadeia polimérica com unidades repetidas de $C_{10}H_8O_4$, conhecido como

tereftalato de etileno. Esta estrutura química do tereftalato de polietileno é esquematizada na Figura 14.

Dependendo da temperatura usada no processo de fabrico, o PET pode apresentar uma aparência visual translúcida ou opaca devido às variações, tanto no tamanho das partículas como na estrutura cristalina.

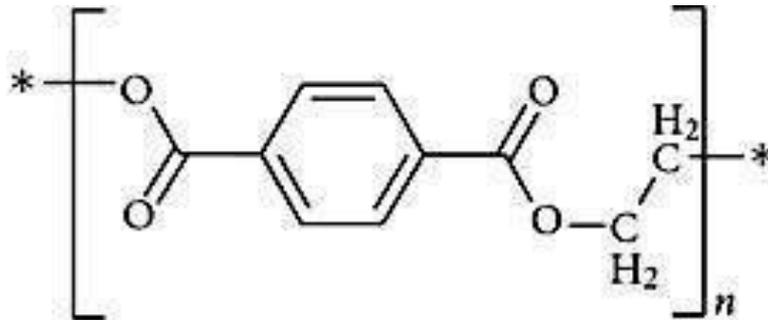


Figura 14: Estrutura química do PET [47]

O PET é considerado uma das melhores opções de substrato industrial devido à sua versatilidade e capacidade de ser processado por meio de diferentes métodos, tornando-o uma escolha de material viável para a impressão de dispositivos aliados a uma produção em massa [47].

2.4.2 - Papel

O papel é de longe o mais barato e flexível substrato que encontramos no nosso quotidiano. O preço do papel ronda aproximadamente os 0,1 cent dm^{-2} enquanto que substratos como o PET atingem valores de 2 cent dm^{-2} [48].

A ideia de “imprimir” componentes eletrónicos em papel flexível e substratos derivados do papel não é recente. Já no final dos anos 1960, Brody e Page na Westinghouse estudavam a possibilidade de depositar transístores de filme fino inorgânico (TFTs) em substratos de papel dentro de uma câmara de vácuo [49].

Contudo, só recentemente, é que a eletrônica flexível impressa deu os primeiros passos, entre os laboratórios de pesquisa científica e as empresas tecnológicas. O desenvolvimento durante as últimas décadas de aplicações eletrônicas e optoeletrônicas, baseadas em moléculas orgânicas, renovou o interesse pela eletrônica fabricada em substratos de papel e polímeros flexíveis de baixo custo.

Convém realçar que o papel é constituído essencialmente por fibras com alto teor em celulose. A celulose é um polissacarídeo composto por milhares de unidades de glicose, correspondendo a uma cadeia linear com cerca de 5 μm . A estrutura destas fibras está esquematizada na figura 15.

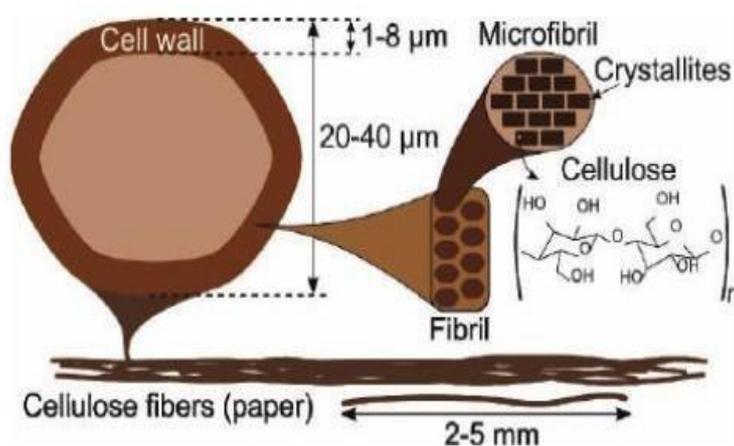


Figura 15: Esquematização das fibras de celulose presentes no papel, que podem atingir 2–5 mm de comprimento e 20–40 μm de largura.

2.4.2.1-Utilização do papel como substrato em dispositivos eletrônicos

O requisito típico deste tipo de substratos muito lisos e não absorventes para componentes eletrônicos impressos é o revestimento, uma questão importante quando se considera o uso de papel. A superfície deste pode ser, de acordo com o revestimento pretendido, impermeável a diferentes líquidos por revestimento ou laminação com polietileno (PE), polipropileno (PP), PET, cera ou alumínio. Na literatura, os substratos de papel revestidos com polímero têm vindo a ser usados para demonstrar reações eletroquímicas [50].

Embora esses revestimentos de papel comprometam o baixo custo e a reciclabilidade, isso ainda pode ser aceitável para aplicações eletrônicas de valor relativamente alto que requerem materiais relativamente caros associados a diversas etapas de processamento [51]. O custo de um papel

revestido de plástico pode, no entanto, tornar-se muito grande (ou pelo menos uma parte muito substancial) em situações quando os dispositivos eletrônicos são realmente de baixo custo. Além disso, a reciclabilidade ou biodegradabilidade pode ser uma restrição limitativa na maioria dos casos, o que inviabiliza o uso deste tipo de revestimento.

Outra abordagem para ajustar as propriedades de superfície do papel, como a energia de superfície, a rugosidade e a porosidade, é usar as formas convencionais de revestimento de dispersões aquosas de pigmentos e ligantes. Assim, podem ser desenvolvidos substratos de papel recicláveis com uma textura lisa e boas propriedades de barreira [48].

Uma vantagem dos substratos de papel em relação aos substratos de plástico é, que o papel é menos dilatativo do que os plásticos de baixo custo quando submetidos a aquecimento, o que amplia as possibilidades de recozimento e sinterização de, por exemplo, tintas de nanopartículas.

Além disso, a ausência de porosidade, a rugosidade e aspereza do papel são fatores realmente vantajosos para obter uma boa adesão dos materiais impressos.

Para este estudo, utilizamos como substrato natural à base de celulose o papel origami LUSTIGT (LOP) que foi adquirido no IKEA (Delft, Holanda), sem qualquer revestimento.

Estes dois substratos, quer o PET quer o papel, possuem excelentes propriedades que os tornam ótimos substratos para a eletrônica impressa, nomeadamente a elevada flexibilidade[52], a sua molhabilidade (alta hidrofílicidade) [53] e a sua estabilidade térmica (sem degradação até aos 100°C)[54] fazem destes substratos uma ótima escolha para uma futura impressão.

2.5 Material condutor

De maneira a completar o que foi dito anteriormente acerca dos processos mais usados no momento de impressão, temos de referir a importância do material condutor nesses processos de impressão [55].

Os diferentes processos de impressão necessitam de uma tinta com propriedades ajustadas de acordo com a técnica de impressão utilizada.

As tintas de nanopartículas metálicas geralmente utilizadas são tintas comerciais e que apresentam uma condutividade elétrica relativamente mais alta quando comparada com tintas fabricadas no próprio laboratório [56].

2.5.1 Tintas de nanopartículas

Diferentes tipos de tintas têm, necessariamente, diferentes propriedades e funcionalidades. Algumas das tintas que atualmente estão disponíveis no mercado são tintas de nanopartículas metálicas, tintas de decomposição organo-metálicas (MOD), tintas de polímeros condutores, tintas dielétricas, tintas semicondutoras, tintas de nanotubos de carbono e tintas de grafeno, como podemos verificar na figura 16. As tintas de nanopartículas metálicas são habitualmente usadas para o fabrico de padrões condutores devido à sua condutividade elétrica relativamente mais alta quando comparada com outros tipos de tintas. Essas tintas de nanopartículas metálicas são compostas por nanopartículas metálicas eletricamente condutoras, suspensas em meios líquidos, com partículas de tamanho entre 1 a 100 nm [56].

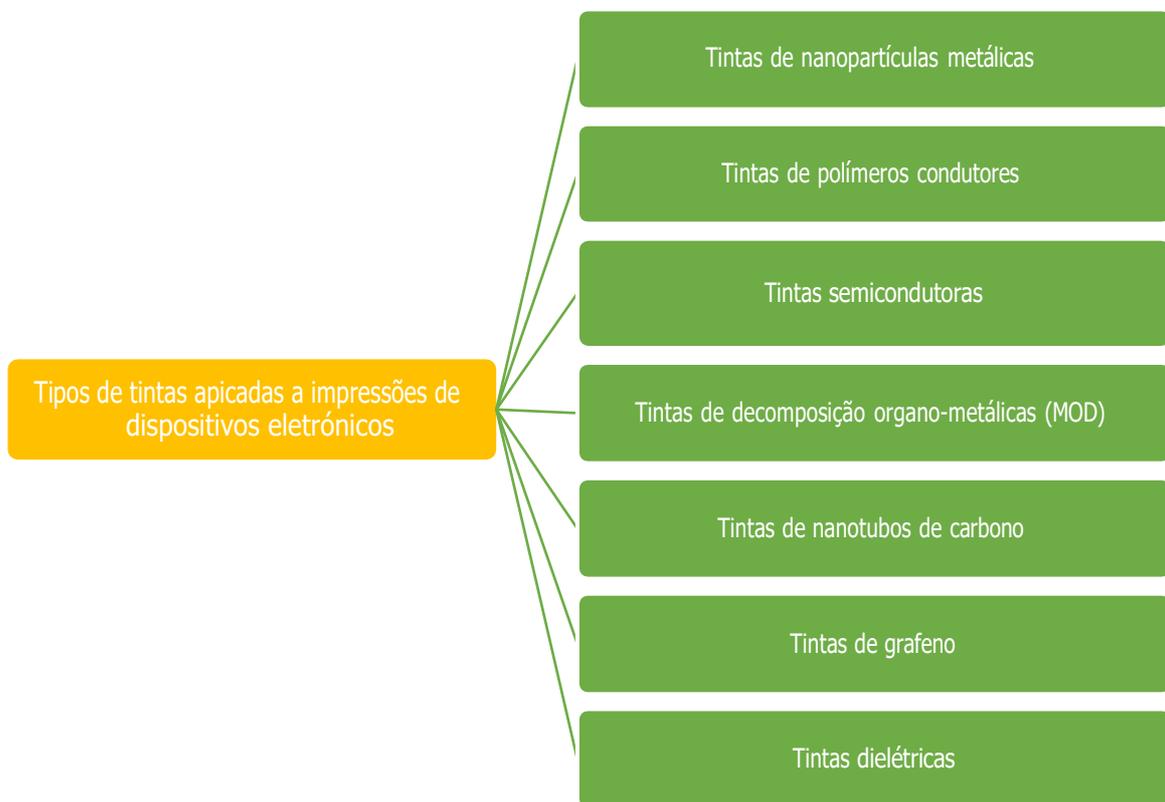


Figura 16: Tipos de tintas usadas na impressão de dispositivos eletrônicos.

No entanto, existem também diversos tipos de tintas de nanopartículas metálicas disponíveis, por exemplo tintas de nanopartículas de prata, tintas de nanopartículas de ouro e tintas de nanopartículas de alumínio [56].

Tintas de nanopartículas metálicas de diferentes composições podem influenciar diretamente as propriedades elétricas e mecânicas dos padrões impressos. Estas tintas de nanopartículas metálicas podem ser ainda categorizadas de acordo com as composições do material das nanopartículas metálicas. Portanto, as tintas de nanopartículas metálicas podem ser divididas em quatro categorias distintas: tintas de nanopartículas metálicas de elemento único, tintas de nanopartículas metálicas de liga, tintas de nanopartículas de óxidos metálicos e tintas de nanopartículas bimetálicas. Tendo em conta essa classificação, as tintas de nanopartículas metálicas de elemento único são as tintas de nanopartículas metálicas mais usadas e amplamente disseminadas no mercado. As tintas de nanopartículas de prata, ouro e alumínio são usadas na impressão de componentes eletrônicos devido à sua elevada condutividade elétrica e estabilidade em relação à oxidação. Existem assim, vários fatores importantes a serem considerados no ato de escolha de tinta, nomeadamente: a condutividade elétrica, a não oxidação, o custo e as propriedades elétricas e magnéticas desejadas, como é apresentado na figura 17.

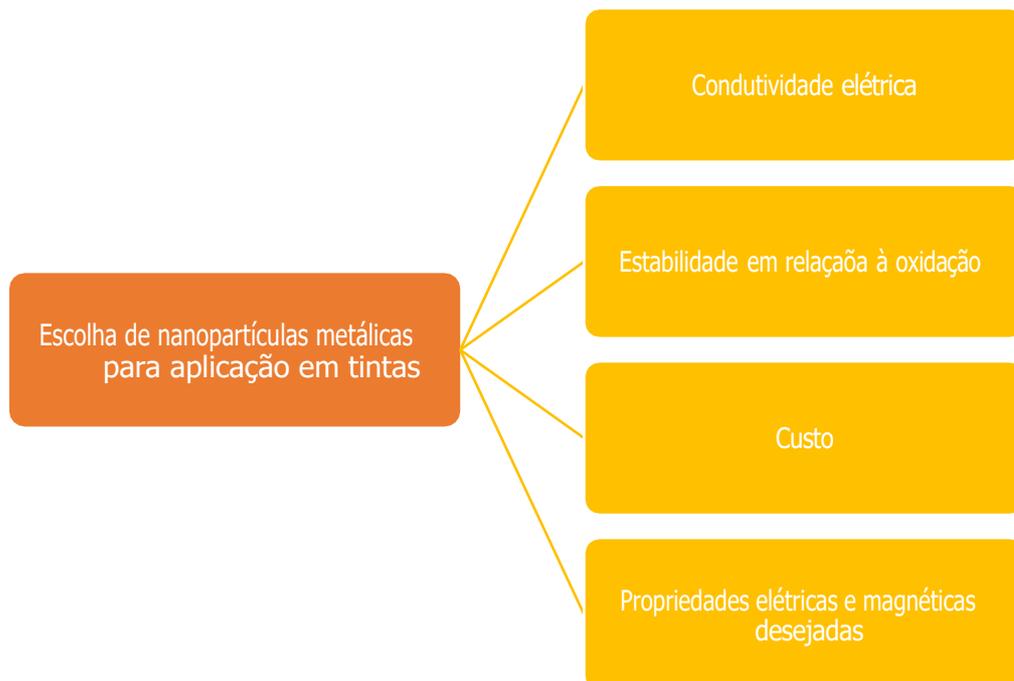


Figura 17: Características a ter em conta na escolha de nanopartículas metálicas para aplicação direta em tintas.

A próxima secção vai abordar em mais pormenor as tintas de nanopartículas de elemento único, por possuírem uma excelente relação custo-benefício e boas propriedades elétricas.

2.5.2- Tintas de nanopartículas metálicas de elemento único

2.5.2.1- Tintas de nanopartículas de prata

A prata, desde muito cedo na história da civilização, tem sido usada como “moeda de troca”, ou até mesmo, devido ao seu brilho e características óticas, usada em peças de joalheria. De entre todos os metais, a prata tem a maior condutividade térmica e elétrica [57]. Apresenta então uma condutividade térmica de $427 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ a 298,15 K, uma condutividade elétrica de $62,9 \times 10^6 \text{ S m}^{-1}$ a 293,15 K e uma temperatura de fusão na ordem dos 1234,93 K [58].

A maioria das tintas de nanopartículas de prata podem ser depositadas em substratos através de diversas técnicas de impressão, aplicadas posteriormente nos mais diversos dispositivos, desde o fabrico de padrões condutores, às antenas patch, [59], antenas 3D [4], etiquetas RFID e muitos mais. É ainda interessante realçar que as propriedades óticas, elétricas e químicas das nanopartículas de prata também são ajustáveis, simplesmente modificando as formas e tamanhos das partículas, estruturas ou outros parâmetros [60].

No entanto, os altos preços das tintas de nanopartículas de prata dificultam o estabelecimento de um custo-benefício razoável em aplicações industriais [61]. Portanto, um dos principais desafios é encontrar alternativas que tenham associados custos mais baixos e exibam propriedades elétricas semelhantes às tintas de prata.

2.5.2.2- Tintas de nanopartículas de ouro

O ouro, assim como a prata, é considerado um metal precioso. Ao longo dos séculos, o ouro, assim como outros metais, foram usados na cunhagem de moedas, mas também tinham outros usos mais triviais, como é o caso da manufatura de joias e produtos ornamentais. Assim sendo, podemos definir o ouro como um metal nobre, altamente dúctil e maleável, que detém uma alta capacidade de resistência, tanto à corrosão como à oxidação.

O ouro possui uma condutividade térmica de $314 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [58] a 298,15 K, uma condutividade elétrica de $41,0 \times 10^6 \text{ S m}^{-1}$ [58] a 293,15 K e uma temperatura de fusão de sensivelmente 1337,33 K [58]. O ouro também é frequentemente usado nas indústrias eletrônicas, funcionando como revestimento noutros condutores metálicos, como é o caso do cobre e prata, de maneira a prevenir futuras corrosões, mas, no entanto, tem um preço exorbitante quando comparado com outros metais, preço esse ainda mais elevado que a prata.

O primeiro uso de nanopartículas de ouro leva-nos a utilizar a máquina do tempo e recuar até ao século 4 d.C., onde no final do Império Romano, foi demonstrado a sua inclusão na famosa Taça "Lycurgus". Onde os artesãos romanos incorporaram nanopartículas de ouro sob um vidro fundido, criando uma xícara que era capaz de refletir cores diferentes dependendo das direções da luz incidente [62]. Alguns séculos mais tarde, em 1857, Faraday demonstrou que apenas alterando o tamanho das partículas, poderia alterar a cor das soluções coloidais de ouro [62] [63]. Assim, tendo em conta estas investigações, é expectável concluir que as nanopartículas de ouro, para além das propriedades físicas, podem ter propriedades óticas ajustáveis.

Até ao momento, as nanopartículas de ouro são usadas em diversas aplicações, atuando nas mais diversas áreas, desde aplicações eletrônicas, médicas, biológicas, químicas... Na eletrônica, as nanopartículas de ouro são usadas para a fabricação de substâncias condutoras, já no ramo da medicina as nanopartículas de ouro são úteis, por exemplo, em aplicações de diagnóstico e terapia fotodinâmica [64].

De acordo com a literatura, o uso de tintas de nanopartículas de ouro para aplicações eletrônicas impressas deve-se sobretudo à sua boa estabilidade térmica, estabilidade de oxidação e condutividade elétrica [15]. No entanto, estas tintas são muito caras, sendo difícil obter nelas uma boa relação custo-benefício conjugada com uma produção.

2.5.2.3- Tintas de nanopartículas de alumínio

Devido ao seu baixo custo e boas propriedades mecânicas, o alumínio é amplamente utilizado nas mais diversas indústrias, desde a aeroespacial, automóvel e até mesmo na indústria alimentar.

O alumínio é um metal leve e altamente resistente à corrosão devido aos filmes finos de óxidos de alumínio formados na sua superfície. O alumínio tem uma condutividade elétrica de $35,5 \times 10^6 \text{ S m}^{-1}$ [58] a 293,15 K, uma condutividade térmica de $238 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [58] a 298,15 K e uma temperatura de fusão de 933,47 K [58].

Com baixos custos de material e as propriedades elétricas compatíveis do alumínio, as tintas de nanopartículas de alumínio também são aplicáveis na eletrônica impressas. No entanto, as altas temperaturas associadas ao uso do alumínio, restringem o uso de muitos substratos sensíveis à temperatura elevada. Essa também é uma das principais razões pelas quais as tintas de nanopartículas de alumínio não são amplamente adotadas para aplicações eletrônicas impressas em 3D. Até ao momento, existem poucas pesquisas na literatura relatando o uso de tintas condutoras de nanopartículas de alumínio para aplicações em eletrônica impressa [65] .

Comparação de tintas de nanopartículas de elemento único

De maneira que a que a análise sobre as tintas seja mais fácil, e que seja possível comparar os diferentes parâmetros associados a estas, a tabela 3 compila todos eles.

Da análise da tabela 3 conseguimos ter uma percepção mais alargada dos limites associados à utilização das diferentes tintas. Numa visão mais geral, a tinta de prata apresenta uma série de vantagens que nos interessam especificamente neste trabalho, como a boa condutividade (tanto térmica como elétrica) e a sua abundância no mercado, gerando uma maior concorrência entre marcas e conseqüente baixa de preço. Por tudo isto a tinta de nanopartículas de prata vai ser utilizada na impressão dos protótipos de antenas nos diferentes substratos. Tem o nome comercial DuPont ME603, um conteúdo sólido entre 49% e 53% e resistividade de folha menor de $200 \text{ m}\Omega \text{ sq}^{-1} \cdot \text{mil}^{-1}$ [66, 67].

Tabela 3: Comparação entre tintas de nanopartículas metálicas de elemento único (prata, ouro, alumínio).

Tintas de nanopartículas metálicas	Propriedades	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Tinta de nanopartículas de prata	Condutividade elétrica: $62,9 \times 10^6 \text{ S m}^{-1}$ [58]	Excelente condutor elétrico e térmico [57, 61, 68]	Preço elevado	Linhas e estruturas condutoras
	Condutividade térmica: $427 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [58]	Ótimas propriedades óticas [57]	Reação custo benefício difícil para usos industriais	Antenas patch [59] Antenas 3D [4]
	Ponto de fusão: 1234,93 K [58]	Propriedades químicas e elétricas sintonizáveis [60]		Etiquetas RFID [69]
Tinta de nanopartículas de ouro	Condutividade elétrica: $41,0 \times 10^6 \text{ S m}^{-1}$ [58]	Excelente condutor elétrico e térmico [15]	Custo elevado	Linhas e padrões condutores
	Condutividade térmica: $314 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [58]	Propriedades químicas e elétricas sintonizáveis [70]	Ponto de fusão muito elevado	Sensores e elétrodos eletroquímicos [71]
	Ponto de fusão: 1337,33 K [58]	Elevada resistência à corrosão		Elétrodos flexíveis e transparentes [25] Sensores flexíveis [72]

Tinta de nanopartículas de alumínio	Condutividade elétrica: $33,5 \times 10^6 \text{ S m}^{-1}$ [58]	Baixo custo	Eficiência dos dispositivos mais baixa quando comparados com outras tintas	Linhas e estruturas condutoras impressas (uso fotovoltaico)
	Condutividade térmica: $238 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [58]	Boa condutividade térmica e elétrica		
	Ponto de fusão: $933,47 \text{ K}$ [58]	Resistência à corrosão	Baixa aplicabilidade para diversos usos e aplicações	
		Baixa resistência de contacto em substratos de sílica		

2.6 Núcleo magnético

Os materiais magnéticos têm uma importância acrescida nos dias que correm, pois apresentam uma vasta gama de aplicações, estando presentes em grande parte dos dispositivos eletrônicos que conhecemos. Dentro destes, a utilização de partículas magnéticas potencia o desenvolvimento de componentes magnéticos de dimensões reduzidas[73]. A compreensão das propriedades magnéticas dos materiais tem evoluído rapidamente e atualmente existem técnicas de caracterização que permitem retirar um maior potencial de cada tipo de material magnético [73].

Estes componentes magnéticos de pequenas dimensões têm sido fundamentais no desenvolvimento de circuitos para as mais diversas aplicações, desde sensores, antenas, e indutores, muito importantes no contexto IoT. Os componentes magneticamente ativos utilizados neste tipo de aplicações são normalmente produzidos através da incorporação de partículas magnéticas nas mais diversas matrizes, desde poliméricas a cerâmicas, passando pelas naturais.

O objetivo do projeto passa pela incorporação de partículas magnéticas num substrato, onde posteriormente será impressa uma antena com tinta de prata. É espectável que esta inclusão de partículas aumente consideravelmente a magnitude da antena assim como o seu desempenho ao nível da comunicação.

2.6.2- Partículas magnéticas de Fe_3O_4

Para a impressão do núcleo magnético vão ser utilizadas partículas magnéticas de Fe_3O_4 .

Hoje em dia, existe uma ampla pesquisa sobre partículas de Fe_3O_4 nas mais diversas áreas científicas, principalmente por causa de suas propriedades magnéticas ajustáveis que podem atender às necessidades essenciais para várias aplicações [74-76].

Geralmente, as nanopartículas de Fe_3O_4 possuem propriedades ferrimagnéticas ou superparamagnéticas, como a elevada magnetização de saturação, M_s de 92 emu/g a temperatura ambiente e uma temperatura de Curie elevada, T_c de 577 ° C [77].

No entanto, as propriedades magnéticas das partículas de Fe_3O_4 são alteradas conforme o tamanho das mesmas partículas. Quando o tamanho das nanopartículas de Fe_3O_4 é suficientemente pequeno (menores que 30 nm), elas possuem propriedades superparamagnéticas (ausência de histerese) [78]. Contudo, a inclusão de partículas magnéticas, apesar de comumente efetuada em diversos dispositivos eletrônicos, raramente está associada ao desenvolvimento de antenas impressas. Sendo assim, o presente trabalho consiste na impressão de uma tinta rica em Fe_3O_4 . Esta concentração de ferritas, 90wt. %, é a maior quantidade de ferritas que se consegue aliar a uma impressão em laboratório, uma vez que concentrações superiores são muito difíceis de replicar.

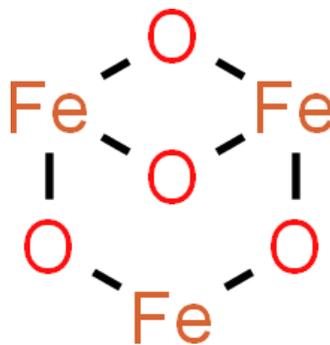


Figura 18: Estrutura química das partículas magnéticas de Fe_3O_4 .

2.6.3 -Matrizes poliméricas

Os polímeros são considerados, atualmente, uns dos pilares sob qual a indústria de um modo geral, se assenta. O crescimento rápido deste tipo de materiais na indústria comercial é movido, para além de fatores sociais, pela necessidade de substituir os materiais clássicos até então utilizados [79].

A palavra "polímero" foi introduzida pelo químico sueco J. J. Berzelius, que considerava que, por exemplo, o benzeno (C_6H_6) como resultado de um monómero de acetileno (C_2H_2) [79].

Um polímero é uma grande molécula (macromoléculas) composta por unidades estruturais repetidas, estas subunidades são normalmente conectadas por ligações químicas covalentes.

A ciência dos polímeros é uma disciplina relativamente nova que lida com plásticos, fibras naturais e sintéticas, borrachas, revestimentos, etc.[79].

Para o fabrico do nosso da tinta magnética foi utilizado o polímero o álcool polivinílico, mais conhecido como PVA, que vai ser descrito, em mais pormenor na próxima secção.

2.6.3.1- Álcool Polivinílico (PVA)

Os álcoois polivinílicos são polímeros sintéticos usados desde o início dos anos 1930 numa vasta gama de aplicações industriais, comerciais, incluindo resinas, lacas, fios cirúrgicos, etc. [80].

O PVA pode possuir diferentes características conforme o seu método de preparação a partir da hidrólise, ou hidrólise parcial, do álcool polivinílico como pode ser observado na figura. 19, onde é apresentada a fórmula estrutural do PVA parcial e totalmente hidrolisado [80].

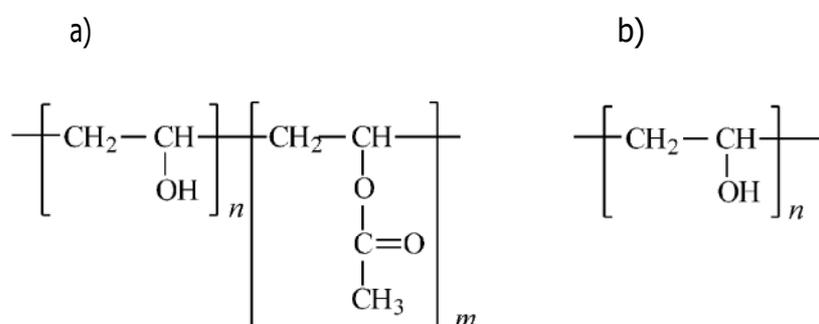


Figura 19: Fórmula estrutural do PVA: a) parcialmente hidrolisada; b) totalmente hidrolisada; (adaptado) [80]

As propriedades químicas e físicas mais gerais do PVA estão resumidas na Tabela 4.

Tabela 4: Propriedades físicas e químicas do PVA.

Características		Referências
Peso molecular	30,000-200,000	[81]
Fórmula molecular	(C2H4O)	[80]
Fórmula empírica	(C2H4O)n	[80]
Aparência física	Pó granulado, inodoro de cor branca a creme	[81]
Gravidade específica	1,19-1,31	[81]
Solubilidade	Insolúvel em hidrocarbonetos, ésteres, cetonas e óleos; É solúvel em água	[81]

Capítulo III: Procedimento experimental

3.1- Materiais e métodos

Neste capítulo é apresentada uma breve descrição das técnicas experimentais, assim como dos materiais utilizados nesta investigação, tanto para a produção de filmes de Fe_3O_4 (FO) como para a impressão de antenas. É também feita uma descrição detalhada sobre cada técnica de caracterização utilizada.

3.1.1 Preparação dos filmes magnéticos de PVA-FO

A primeira fase deste trabalho consistiu na elaboração de um núcleo magnético constituído por um solvente natural (água destilada), polímero (PVA), adquirido na Sigma-Aldrich (Missouri, EUA) e Fe_3O_4 (tamanho de partícula ≈ 30 nm), adquiridas da Nanoamor (Texas, EUA).

Inicialmente, foram adicionadas nanopartículas de Fe_3O_4 (90 wt.%) a 6 mL de água destilada e 1g de pó de PVA sob agitação mecânica até que todo o polímero seja dissolvido, isto tudo com o auxílio de uma placa térmica a 90 °C. Após a completa dissolução do polímero e de ser obtida uma boa dispersão das partículas magnéticas, a solução foi distribuída homoganeamente sobre os substratos com o auxílio de um extensor (figura 21). A velocidade com que a solução é dispersa sobre o substrato deverá ser mantida praticamente constante durante todo o processo, de maneira a garantir que a espessura do filme seja uniforme (figura 20).

Após a etapa de espalhamento, as amostras foram colocadas num local com pouca humidade a temperatura ambiente (≈ 25 °C) esperando até ao dia seguinte para a evaporação gradual da água.

O processo de preparação dos filmes encontra-se esquematizado na figura 20.

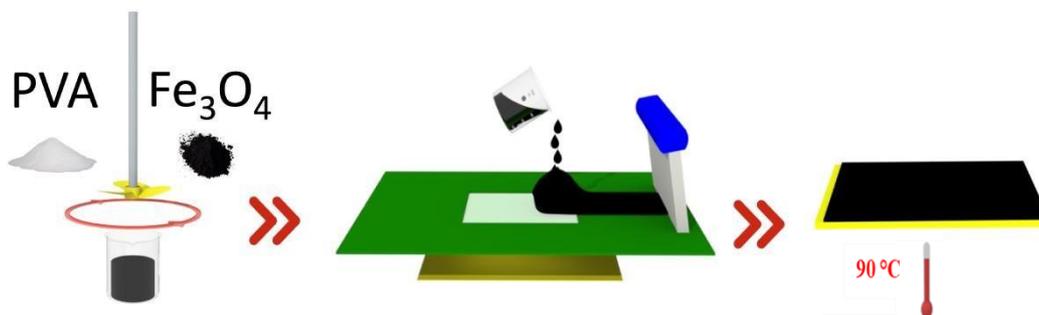


Figura 20: Ilustração esquemática do processo de impressão dos filmes magnéticos

Foi observado experimentalmente que o controle da velocidade de agitação é um parâmetro importante. Rotações elevadas favorecem a formação de bolhas de ar na solução que, para além da difícil remoção, podem ser transferidas para os filmes, provocando irregularidades na textura e porosidade indesejada. Em contrapartida, velocidades de agitação demasiado lentas provocam aglomerações de partículas magnéticas, sendo necessário um aumento do tempo de dissolução. A velocidade ideal encontrada foi de aproximadamente 80 rpm.

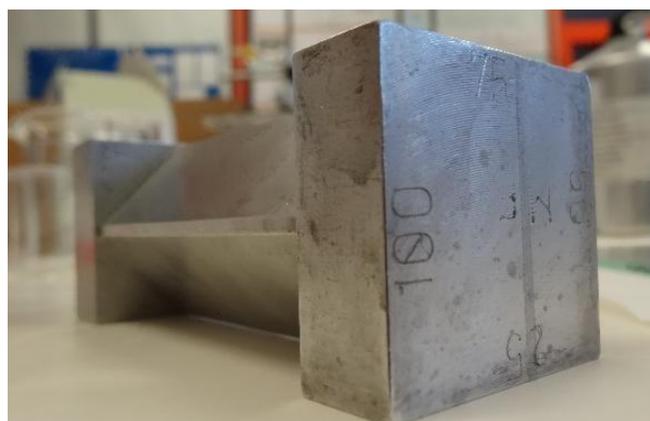


Figura 21: Extensor utilizado para efetuar o espalhamento da solução sobre os substratos.

A figura 22 apresenta à esquerda a) a tinta logo após a extração do agitador e da placa térmica; à direita b) o filme impresso após o tempo de repouso.

a)



b)



Figura 22: Filmes magnéticos de Fe_3O_4 antes a) e após b) o espalhamento.

3.1.2- Impressão das antenas

Após a impressão do filme magnético ter sido executada, procedeu-se à impressão das diferentes geometrias de antenas, utilizando a tinta de prata condutora elástica DUPONT ME603 (Wilmington, EUA).

Uma vez escolhidas as geometrias de antenas, foi produzida uma tela que permitisse a impressão das geometrias pretendidas, de modo a que o processo pudesse ser reproduzível. Após o procedimento anterior, a tinta condutora de prata (Ag) foi serigrafada num sistema caseiro (com mesa a vácuo e velocidade ajustável para as réguas do rodo de impressão) sobre as amostras, chegando a uma espessura final de $\pm 5 \mu\text{m}$.

A impressão consiste na deposição de tinta de prata sob a tela e o auxílio de um extensor. Após duas passagens com o extensor em que o ângulo de contacto tem de ser aproximadamente igual a 45° , repete-se a passagem só para garantir que a antena fica devidamente impressa. Após este processo de

impressão, a antena juntamente com o substrato tem de ir ao forno durante 1 hora, a 90°C. Após esta etapa estar concluída, a antena está pronta para ser testada para IoT e aplicativos relacionados à indústria 4.0. A figura 23 ilustra, de forma esquemática todo o processo de impressão de antenas.

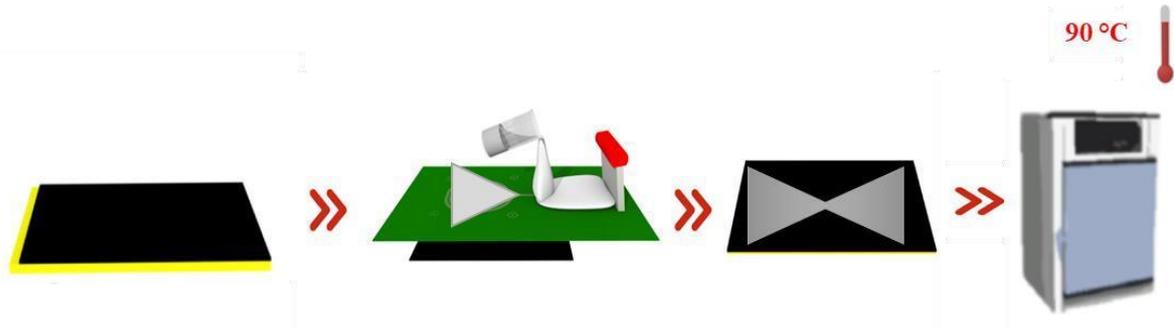


Figura 23: Ilustração esquemática do processo de impressão dos filmes magnéticos.

Na figura 24 estão presentes duas das antenas impressas. A impressão teve diferentes orientações para efeitos de teste e desempenho. Inicialmente foi impressa apenas a antena com tinta de prata, posteriormente foi executada a impressão diretamente sob o substrato pretendido, (papel LOP, filme magnético, antena; PET, filme magnético, antena) e também, numa fase posterior, foi realizada a impressão da antena do lado oposto do filme de partículas de Fe_3O_4 (antena, papel LOP, filme magnético; antena, PET, filme magnético).

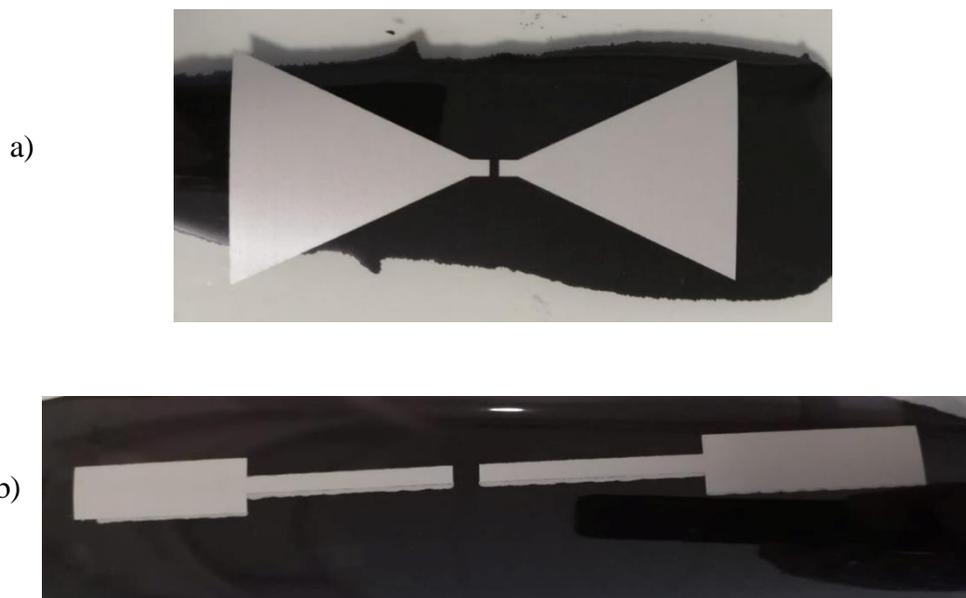


Figura 24: Ilustração esquemática do processo de impressão dos filmes magnéticos, a) impressão da antena dipolo triangular; b) impressão da antena dipolo retangular.

3.2- Técnicas de caracterização

Após as antenas estarem impressas no substrato e devidamente secas, irão ser avaliadas através de diversos testes, quer a nível estrutural e morfológico como a nível funcional.

As amostras produzidas foram observadas ao Microscópio Eletrónico de Varrimento (*Scanning Electronic Microscopic*, SEM) para estudar a morfologia do material.

As propriedades mecânicas foram avaliadas através do teste de *peeling*.

Já as variações das propriedades dielétricas do material foram avaliadas através da medição da parte real e imaginária da constante dielétrica (ϵ).

Foram ainda analisadas as medidas magnéticas e de condutividade elétrica, bem como testes de reologia e de ângulo de contacto.

Posteriormente as antenas foram testadas num teste de funcionalidade e de comunicação.

3.2.1- Microscopia eletrónica de varrimento

Durante a fase de produção e/ou análise de materiais, quase sempre se torna necessário analisar a sua microestrutura. Esta análise microestrutural é extremamente importante pois permite:

- Entender e perceber as correlações existentes entre microestrutura-defeitos-propriedades;
- Avaliar as propriedades do material quando estas relações são estabelecidas.

Para tal, uma das técnicas mais utilizadas para este tipo de análise é a microscopia eletrónica de varrimento (SEM, do inglês *Scanning Electron Microscopy*). Esta técnica permite uma ampliação da imagem na ordem dos 5 000 a 20 000x [82].

Os componentes básicos do SEM, cujo diagrama é descrito na figura 25 [83]:

- Um canhão de elétrons utilizado na produção do feixe de elétrons com uma energia cinética de algumas centenas de eV e dezenas de KeV, selecionada em função dos fenômenos e/ou características da amostra e do modo de observação;
- Um sistema ótico eletromagnético, constituído por um conjunto de lentes eletromagnéticas, que apresentam como finalidade a redução do diâmetro do feixe de elétrons, produzindo um feixe focado muito reduzido numa determinada região da amostra;
- Dois conjuntos de bobinas defletoras que permitem a deflexão do feixe eletrónico por forma a efetuar o varrimento da região de interesse;
- Uma câmara de vazio (todos os processos têm lugar em vácuo), sistema de detetores e sistema de visualização de imagem;
- Um conjunto de detetores adaptado aos diferentes modos de observação.

A técnica SEM consiste na irradiação da amostra com um feixe de elétrons de elevada energia, procedendo-se de seguida à deteção dos elétrons refletidos pela amostra. [83]

Quando o feixe de elétrons atinge a superfície da amostra, inicia-se uma interação complexa com os átomos e elétrons presentes na amostra. Estas interações dão origem aos elétrons primários (dispersos), elétrons secundários, elétrons retodifundidos, elétrons Auger, os raios-X característicos e outros fótons de variadas energias. [83]

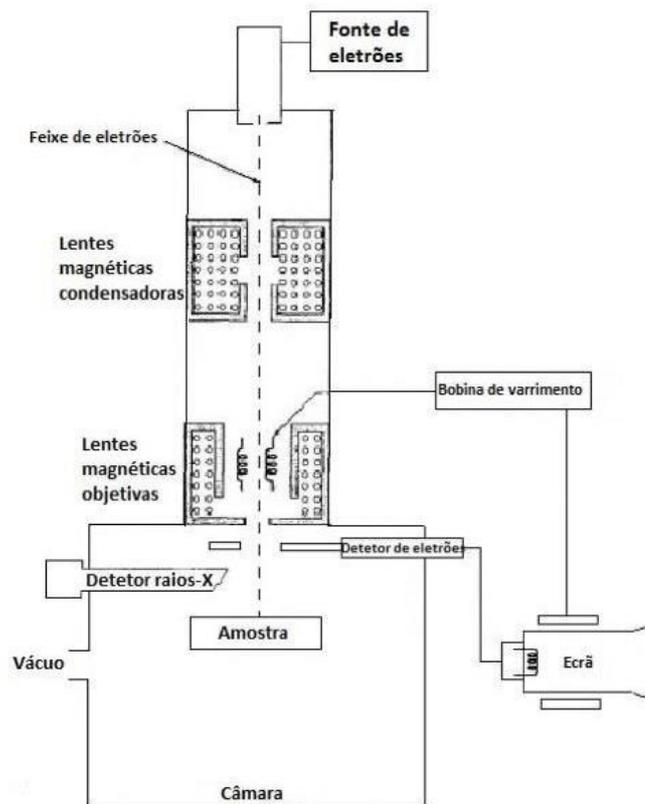


Figura 25: Ilustração esquemática dos componentes básicos de SEM. Adaptado de [83]

O tipo de eletrões que são produzidos resulta dos diferentes tipos de colisão entre o feixe de eletrões com os núcleos de átomos da amostra, na figura 26 encontra-se esquematizado o efeito da colisão de um feixe de eletrões na superfície do material.

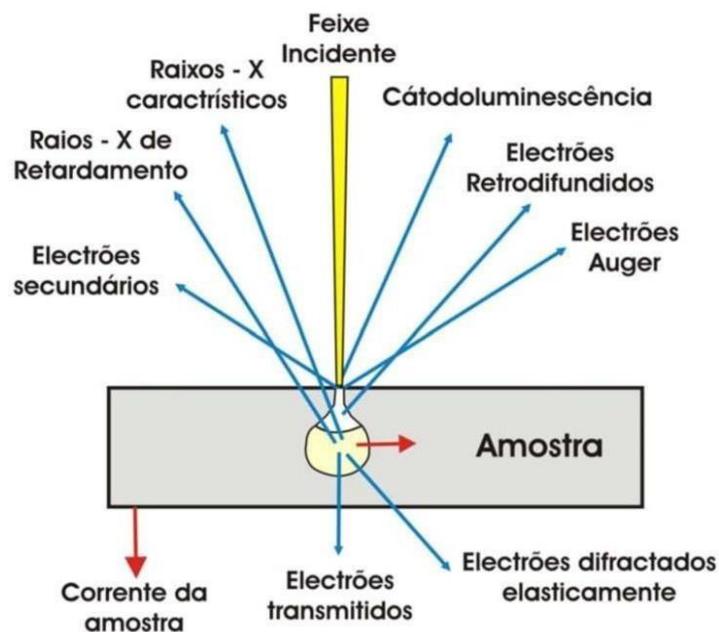


Figura 26: Efeitos da colisão de um feixe de eletrões na superfície de um material. Adaptado de [82]

Em termos aplicativos, a técnica de SEM apenas pode ser utilizada em amostras condutoras, sendo este um requisito fundamental para o seu uso.

Quando se analisam amostras não condutoras é necessária uma preparação prévia da amostra. Estes tipos de amostras não condutoras necessitam de ser recobertas com uma superfície condutora, de forma a evitar a acumulação de cargas superficiais que impeçam o feixe de atingir diretamente a amostra. Um dos processos de deposição mais usuais consiste na deposição de um filme metálico na superfície da amostra [83].

3.2.1.1-Condições de análise experimental por SEM

A análise superficial feita por SEM foi observada recorrendo ao uso do microscópio eletrónico de varrimento (JSM-6010 LV da marca JEOL) com uma tensão de aceleração de 10 kV.

As amostras para microscopia foram previamente recobertas com um filme fino de ouro depositado por sputtering numa câmara de vazio Polaron (SC502).

3.2.2 -Propriedades mecânicas

Através das propriedades mecânicas dos materiais é possível avaliar o comportamento do material quando este se encontra sujeito a estímulos mecânicos. A avaliação é efetuada tendo em conta a capacidade dos materiais de resistir, transmitir tais esforços ou perder massa, sem que ocorra a fratura ou a deformação de forma não controlada.

As principais propriedades mecânicas são: elasticidade que é a capacidade do material para retomar a sua forma e dimensões iniciais, após ser aplicada uma força e a plasticidade que corresponde á incapacidade do material retomar a sua forma e dimensões iniciais, após ser aplicada uma força, consequência da ultrapassagem do limite elástico do material [84].

Para se proceder à escolha do ensaio mecânico a ser utilizado deve ter-se em consideração a propriedade mecânica que se deseje conhecer e a aplicabilidade do material, sendo assim o teste mecânico escolhido é o teste de *peeling* uma vez que é o mais usado em dispositivos impressos. A resposta do material aos esforços a que é aplicado depende da estrutura química, temperatura, tempo e condições em que o polímero foi processado [85].

Peeling

De maneira a testar a adesão das diferentes tintas aos diferentes substratos foi feito um teste de *peeling* [52].

A adesão das tintas impressas foi investigada com um teste de descolamento de fita adaptado (*peeling*) [52] realizado em amostras com tamanho de 1 cm x 1 cm.

Resumidamente, uma fita adesiva (3 M Scotch® Magic™ tape 810) foi pressionada na superfície das amostras impressas com diferentes forças (50N, 100N, 150N e 200N) por 30 segundos usando uma configuração de teste universal *Shimadzu AG-IS*, em modo de compressão a 2mm.min-1. De seguida, a fita foi retirada da amostra com a mesma velocidade, monitorando-se a força aplicada na amostra. Posteriormente, as diferentes amostras foram pesadas antes e após cada teste, para determinar a perda de massa em cada uma delas.

3.2.3 -Propriedades dielétricas

Os materiais que têm a capacidade de transportar cargas elétricas dividem-se em condutores, semicondutores e isoladores.

Os condutores têm como característica a fraca ligação dos seus eletrões de valência com o núcleo do átomo. Portanto, quando aplicada uma diferença de potencial ao material em questão haverá uma deslocação dos eletrões de valência e conseqüentemente uma produção de corrente elétrica no material.

Os materiais isoladores, pelo contrário, possuem uma forte ligação entre os eletrões de valência e o núcleo do átomo, não resultando na produção de corrente elétrica.

Já os semicondutores são materiais que apresentam um comportamento intermediário relativamente aos condutores e isoladores. Estes materiais possuem um nível de condutividade que se situa entre os extremos de um isolador e um condutor [86].

Os materiais dielétricos são materiais isoladores e definem-se como materiais que fornecem uma resistência à passagem de corrente elétrica por um condutor metálico. Normalmente, os materiais dielétricos apresentam um gap de energia entre as bandas de valência e de condução consideravelmente alto, o que torna bastante difícil a transição dos eletrões de valência entre as bandas quando um campo

elétrico é aplicado [87]. A figura 27 ilustra um diagrama esquemático de condutividade em função do tipo de materiais

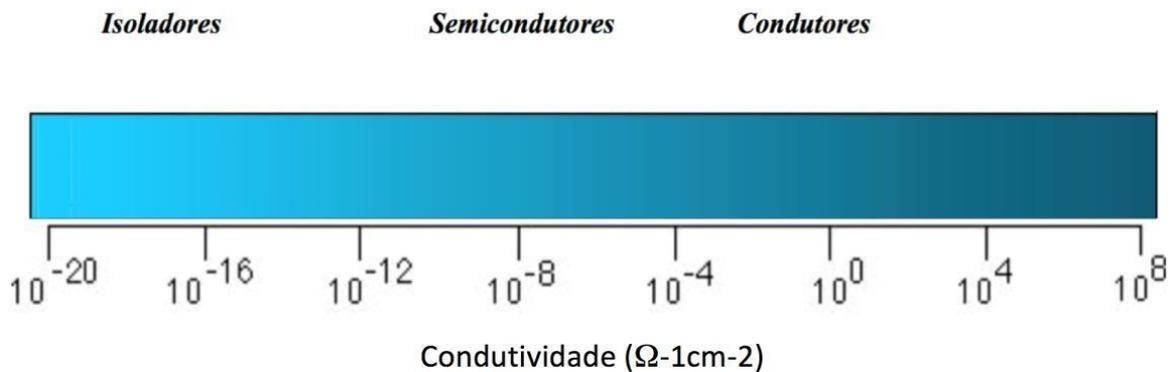


Figura 27: Diagrama esquemático de condutividade em função do tipo de materiais (condutores, semicondutores e isoladores).

Um material dielétrico é caracterizado pela sua habilidade de armazenar energia quando um campo elétrico externo é aplicado. A capacidade de armazenamento de carga é medida por um parâmetro característico do material designado por constante dielétrica, que depende da frequência e da temperatura. A dissipação de energia eletromagnética, sob a forma de calor, de um material dielétrico é quantificada por um parâmetro denominado de perda dielétrica [86].

Medidas dielétricas

A medição de propriedades dielétricas tais como a constante e a perda dielétrica em materiais sólidos pode ser efetuada através da utilização de um condensador com duas placas condutoras que são colocadas paralelamente. Ao conectar as placas do condensador a um dispositivo de carga (ex: bateria) iniciar-se-á um processo de transferência de carga entre as placas condutoras até que a sua diferença de potencial iguale a diferença de potencial entre os terminais do dispositivo de carga. Ao colocar um material dielétrico entre as duas placas condutoras é possível obter a capacidade do condensador, a perda dielétrica e a constante dielétrica [88].

Quantificação das propriedades dielétricas

Quando um dielétrico se encontra entre duas placas condutoras de um condensador, a capacidade do condensador aumenta por um fator k , ou seja, a constante dielétrica. A quantificação da capacidade do condensador é efetuada com base na equação seguinte.

$$C = \frac{\varepsilon' \varepsilon_0 A}{S_E} \quad \text{(Equação 1)}$$

Onde C representa a capacidade do condensador (F), ε' representa a constante dielétrica, ε_0 representa a permissividade do vácuo ($8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$); A representa a área circular da amostra (m^2) e S_E representa a distância entre as placas (m). Portanto, a partir dessa relação é possível obter uma expressão que permite quantificar a constante dielétrica.

$$\varepsilon' = \frac{CS_E}{\varepsilon_0 A} \quad \text{(Equação 2)}$$

As perdas dielétricas são quantificadas com base na equação seguinte

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad \text{(Equação 3)}$$

Onde $\tan \delta$ representa o fator de perda dielétrica ou fator de dissipação, ε'' corresponde à constante dielétrica imaginária e ε' à constante dielétrica real.

Condições de análise experimental das medidas das propriedades dielétricas

A quantificação da capacidade do condensador, da perda dielétrica e da constante dielétrica foi efetuada com recurso ao equipamento *Quadtech 1929 Precision LCR meter*. As análises foram efetuadas à

temperatura ambiente e com um intervalo de frequências entre os 20 Hz e 1 MHz. Foi necessária a deposição de elétrodos de ouro em ambas as faces das amostras, de forma a ser obtido um condensador de placas condutoras paralelas. Foram realizadas cinco medições em cada amostra.

A capacidade do condensador e a perda dielétrica foram fornecidas pelo equipamento enquanto a constante dielétrica foi calculada através da equação que nos permitiu quantificar a constante dielétrica, onde SE representa a espessura da amostra e A representa a área do elétrodo de ouro depositado previamente. Na figura 28 é representado um exemplo da realização de uma medição.



Figura 28: Quadtech 1929 Precision LCR meter, utilizado na medição de propriedades dielétricas de uma determinada amostra.

A deposição dos elétrodos de ouro nas amostras foi efetuada com a utilização da técnica de pulverização catódica através do equipamento *Polaron SC502 sputter coater*. Foi utilizada uma máscara metálica onde foram colocadas as amostras.

A deposição dos elétrodos foi efetuada a uma pressão de aproximadamente 10 Pa e com uma corrente de plasma entre 18 e 20 mA. Foram efetuadas 1 deposição de 150 s em cada uma das faces das amostras. A deposição dos elétrodos de ouro permitiu obter placas condutoras com uma geometria circular de 5 mm de diâmetro. O processo de deposição utilizado e a respetiva máscara encontram-se representados nas figuras 29 a) e 29 b).

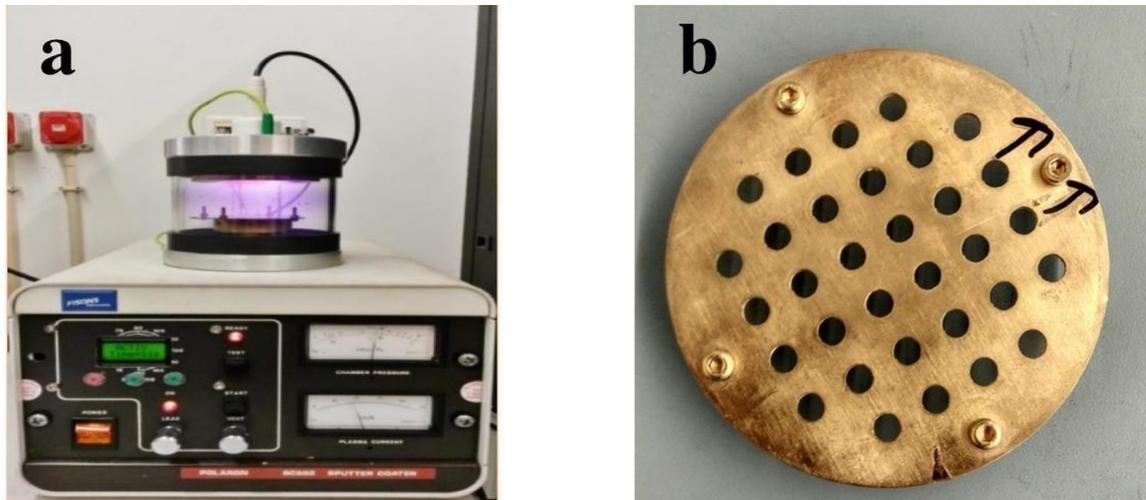


Figura 29: a) *Polaron SC502 sputter coater*, utilizado para a deposição dos elétrodos de ouro; b) Máscara utilizada para deposição de elétrodos de ouro.

Uma vez que entre as placas do condensador, estavam os elétrodos de ouro, a distância entre as placas é dada pela espessura da amostra. As espessuras das amostras foram medidas utilizando um micrómetro digital *Fischer Dualscope 603-478*. Foram efetuadas cinco réplicas na medição das espessuras das amostras. O procedimento utilizado foi seguido com base nos descritos em [89, 90].

3.2.4- Propriedades magnéticas

As medidas magnéticas fornecem informações sobre a anisotropia magneto- cristalina, momento de saturação de um ferromagnético, sobre o campo de coercividade ou sobre a magnetização remanescente.

Magnetómetro de amostra vibrante

O magnetómetro usado para medir o momento magnético de uma amostra para um determinado valor de campo aplicado é geralmente constituído por uma fonte de corrente, um íman, um sensor de campo magnético e um sistema para a movimentação da amostra [91].

O funcionamento de um magnetómetro pode ser descrito da seguinte forma: a amostra é magnetizada e, por sua vez, produz um campo induzido que é lido pelo sensor. Através deste campo induzido e de um modelo teórico, obtém-se o momento magnético da amostra para cada valor de campo aplicado [92, 93]. Os magnetómetros existentes exploram vários conceitos físicos, a maioria baseada na conexão entre os fenómenos elétricos e magnéticos. Em geral, um magnetómetro é baseado num determinado tipo de sensor, que converte o campo magnético num sinal elétrico [93].

O magnetómetro utilizado para a medição dos compósitos Magneto elétricos (ME) foi um Magnetómetro de Amostra Vibrante (VSM). O funcionamento de um VSM está representado na figura 30.

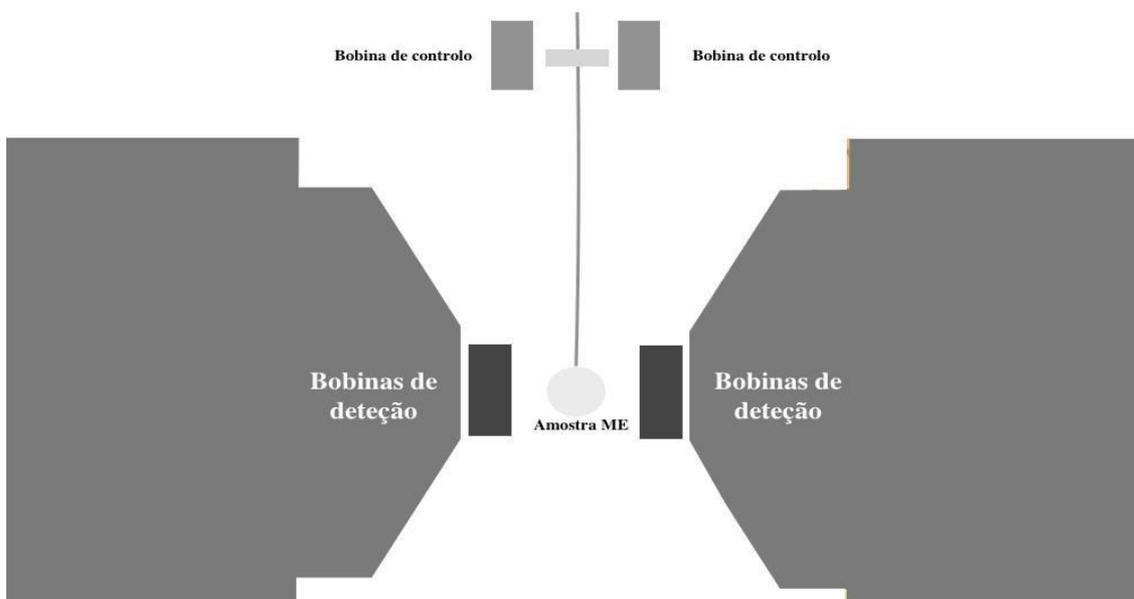


Figura 30: Representação esquemática da medição das propriedades magnéticas através de um VSM.

Os compósitos são individualmente sujeitos a uma vibração, de frequência tipicamente de 80 Hz e uma tensão alternada da mesma frequência é induzida nas bobinas de deteção [92]. A amostra é fixada na extremidade de uma haste rígida e o campo magnético pode ser aplicado tanto na direção transversal como na longitudinal à direção de vibração. A outra extremidade da haste é fixada à membrana de um altifalante que fornece a frequência de vibração à amostra. O VSM deteta então um campo de corrente alternada (AC) produzido pela vibração da amostra, e este campo AC é detetado pelas bobinas de deteção, que atuam com o sensor de leitura do VSM [92, 93]. O VSM vibrante utilizado na medição do coeficiente magnético dos compósitos magnetelétricos está representado na figura 31.



Figura 31: Modelo VSM Microsense 10 Mark II utilizado para a medição das propriedades magnéticas dos compósitos ME [92].

3.2.5- Condutividade elétrica

Um bom material condutor, como por exemplo um metal, possui um bom ordenamento da sua estrutura cristalina bem como a presença de elétrons livres que se podem movimentar através desta. Quando aplicada uma diferença de potencial, os elétrons livres deslocam-se pela estrutura do material podendo colidir entre si ou contra os átomos que constituem o material. Estas colisões constituem uma dificuldade para os elétrons se deslocarem e por isso diz-se que existe uma resistência à passagem de corrente no material condutor. Esta oposição à passagem de corrente elétrica num dado material é designada de resistência e pode ser influenciada por fatores como [92]: comprimento, espessura e resistividade.

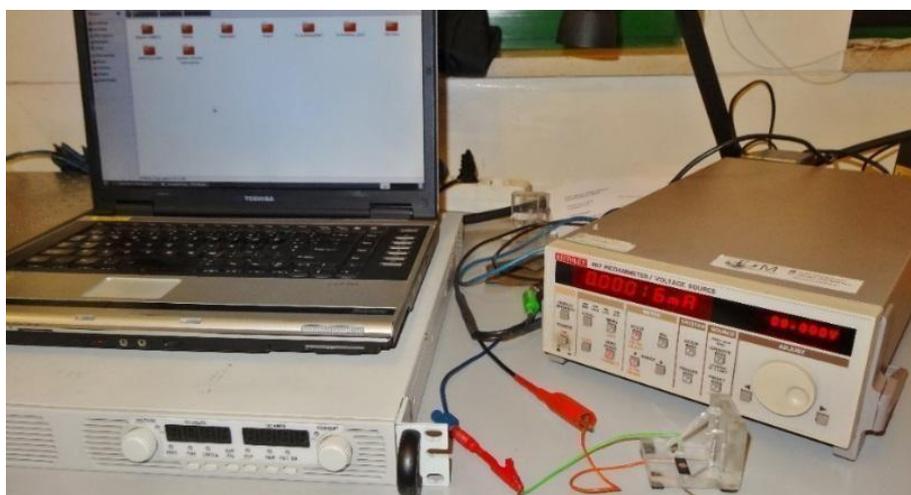


Figura 32: Keittley 487 Picoammeter utilizado na medição da resistência elétrica das amostras.

Medidas de condutividade elétrica

A medição da resistência elétrica dos materiais é efetuada com recurso a uma fonte elétrica, utilizando baixos valores de potencial, de modo que a corrente elétrica possa ser determinada pelo pico-amperímetro. Este está conectado ao material que se pretende medir através de eléctrodos condutores que permitem medir a corrente entre a amostra e o equipamento. Este procedimento permite a construção de curvas I-V (curvas de intensidade de corrente elétrica - diferença de potencial) que permitem calcular a resistência e resistividade através das leis de Ohm [92].

Quantificação das medidas de condutividade elétrica

A resistência de um dado material pode ser calculada através da primeira lei de Ohm que se traduz na equação seguinte [88].

$$R = \frac{\Delta V}{I} \quad \text{(Equação 4)}$$

Onde o R representa a resistência do material (Ω), ΔV representa o intervalo de potencial elétrico (V) e I representa a intensidade de corrente elétrica (A). Assim, num gráfico $I=f(V)$ o declive do ajuste linear é igual a $1/R$, sendo desta forma possível calcular a resistência do material. Através da segunda lei de Ohm pode-se relacionar essa resistência com a resistividade de um dado material, através da seguinte equação [88].

$$R = \rho_E \frac{I_E}{A} \quad \text{(Equação 5)}$$

Onde ρ_E corresponde à resistividade elétrica do material ($\Omega \cdot m^{-1}$), I_E representa a espessura da amostra (m) e A diz respeito à área da amostra (m^2).

A resistividade elétrica de um material ou resistência elétrica específica é uma propriedade que mede a oposição de um determinado material ao fluxo de corrente elétrica. Portanto, a resistividade elétrica é o

inverso da condutividade elétrica. Todos os materiais apresentam uma resistividade associada, independentemente de serem condutores, semicondutores ou isoladores.

Uma vez que para materiais condutores impressos a resistividade que habitualmente é avaliada é a resistência superficial a mesma foi calculada de acordo com a equação 6.

Este método opera aplicando uma corrente (I) nas duas pontas externas e mede a quebra de tensão resultante entre as duas pontas internas. A resistência de superfície pode então ser calculada através da equação abaixo:

$$R_s = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{\Delta V}{I} = 4.53236 \frac{\Delta V}{I} \quad \text{(Equação 6)}$$

Deve-se observar que esta expressão só é válida se: i) o material em análise não for mais espesso que 40% do espaçamento entre as sondas; ii) o tamanho lateral da amostra for suficientemente grande.

Se este não for o caso, então os fatores de correção geométrica são necessários para levar em conta o tamanho, a forma e a espessura da amostra. O valor deste fator depende da geometria utilizada. No nosso caso, utilizamos um fator de correção de 0,7887.

A equação seguinte relaciona a condutividade com a resistividade [88].

$$\sigma = \frac{1}{\rho E} \quad \text{(Equação 7)}$$

Onde σ representa a condutividade elétrica do material ($(\Omega.m)^{-1}$).

Condições experimentais das medidas de condutividade elétrica

As medidas de condutividade elétrica em corrente contínua foram efetuadas com recurso à utilização de uma fonte Keitley 487 Picoammeter/Voltage Source, através da aplicação de uma diferença de potencial entre -5 a 5 V, à temperatura ambiente. A resistência elétrica foi obtida a partir do declive das curvas de I-V, após a medição dos elétrodos de ouro (em volume) previamente depositados nas amostras.

O cálculo da condutividade elétrica foi efetuado com base nas equações anteriores. Foram realizadas cinco medições em cada amostra. Os elétrodos de ouro foram depositados pela técnica de pulverização catódica através do equipamento Polaron SC502 sputter coater. A geometria dos elétrodos é circular, tendo um diâmetro de 5 mm. As espessuras das amostras foram também medidas por um micrómetro digital Fischer Dualscope 603-478. Foram efetuadas cinco réplicas na medição das espessuras. O procedimento utilizado foi seguido com base nos anteriormente descritos [84, 94].

3.2.6- Ângulo de contacto

Uma propriedade importante dos nossos substratos é a sua maior ou menor afinidade com a água e/ou filme de Fe_3O_4 , ou seja, a sua maior ou menor molhabilidade. A medição do ângulo de contacto tem como objetivo determinar o grau de hidrofobicidade de uma membrana através da deposição de uma gota de água sobre a mesma. Se a membrana for hidrofóbica, o ângulo de contacto entre esta e a gota será muito elevado (superior a 90°), devido à repulsão entre a gota de água e a membrana. Se, pelo contrário, a membrana for hidrofílica, o ângulo de contacto será pequeno (inferior a 90°) [53].

Na figura 33 está apresentado um exemplo de um ensaio de medição de ângulo de contacto.

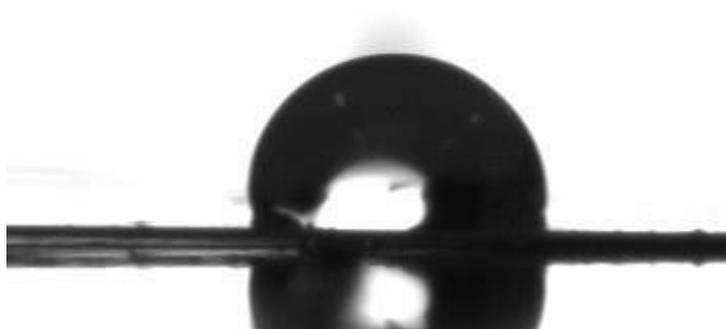


Figura 33: Representação de um ensaio de medição de ângulo de contato.

Os ângulos de contacto foram medidos por goniometria no equipamento de ângulo de contacto (*OCA, Dataphysics*) presente no Centro de Engenharia Biológica da Universidade do Minho em Braga. O aparelho de medição consiste numa câmara, uma seringa, um dispensador, uma lâmpada e uma plataforma móvel. Para a formação da gota foi utilizada uma agulha Hamilton de $500 \mu\text{L}$ colocada no respetivo suporte de equipamento, sendo o dispensador o responsável pela libertação de gotas de igual volume. A libertação da gota, com um volume de $3 \mu\text{L}$ de água ultrapura, foi feita através do software SCA20 versão 2, utilizando o método de gota séssil a uma velocidade de $2 \mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$. Foram realizadas 6

medições em diferentes partes de cada amostra, sendo os resultados apresentados como uma média e desvio-padrão.

3.2.7- Reologia

Os testes de reologia foram realizados num reómetro Ares G2 (figura 34 a) com uma geometria de placa plana de 40 mm e uma lacuna de 1 μm . As diferentes misturas foram movidas para a placa do reómetro imediatamente após a dissolução do PVA e incorporação das partículas de Fe_3O_4 , evitando qualquer sedimentação.

As curvas de fluxo foram adquiridas por um programa de varredura de taxa de cisalhamento de 3 (up-down-up) a fim de excluir a dependência do tempo, definindo uma rampa contínua e taxa de cisalhamento de 0 a 300 s^{-1} .

3.2.8- Calorimetria diferencial de varrimento

A calorimetria diferencial de varrimento é usada para medir a taxa de fluxo de energia, associada a transições de fase do material, assim como temperaturas características de uma reação ou de transição. Como as reações químicas e muitas transições físicas estão associadas à geração ou consumo de calor, a calorimetria é um método universal para investigar tais processos. Os valores obtidos são importantes para avaliações cinéticas, determinação da cristalinidade e pureza [54]

O sistema DSC mede o calor absorvido (processo endotérmico) ou irradiado (processo exotérmico) pela amostra comparativamente a uma amostra referência (normalmente um cadinho vazio) enquanto as mesmas são sujeitas a uma temperatura programada. Os eventos térmicos na amostra surgem depois como desvios na baseline do DSC, tanto na direção endotérmica, como exotérmica, dependendo se mais ou menos energia tem de ser fornecida à amostra em relação à referência [95]. As respostas endotérmicas são positivas, ou seja, situam-se acima da baseline, correspondendo a um aumento da transferência de calor para a amostra em relação à referência. Nas respostas exotérmicas verifica-se o oposto deste processo.

Para o processo foram utilizados aproximadamente 3 mg de cada tipo de amostra, analisadas individualmente pelo sistema DSC de modelo 6000 da Perkin-Elmer, que operou com um fluxo de calor de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ expondo as amostras a uma gama de temperatura entre os 30 $^{\circ}\text{C}$ e 200 $^{\circ}\text{C}$.

O grau de cristalinidade (ΔX_c) do material pode ser calculado a partir da equação 8

$$\Delta X_c(\%) = \frac{\Delta H}{x\Delta H_\alpha + y\Delta H_\beta} \times 100 \quad (\text{Equação 8})$$

onde ΔH corresponde à entalpia de fusão da amostra em consideração, ΔH_α e ΔH_β são a entalpia de fusão de uma amostra 100% cristalina na fase α e fase β com os valores de 93,07 J.g-1 e 103,4 J.g-1, respectivamente, e "x" e "y" correspondem à quantidade da fase α e β presente na amostra, respectivamente, sendo os valores obtidos por medições de FTIR[96].

Capítulo IV: Resultados e discussão

No presente capítulo apresentam-se os resultados experimentais obtidos no decorrer de toda a atividade experimental. Inicialmente serão apresentados os resultados das técnicas de caracterização mais gerais e posteriormente os relativos aos tentes funcionais e de comunicação entre antenas.

4.1. Propriedades Gerais

4.1.1- Reologia

Uma vez que a gama de viscosidade de uma tinta influencia a sua impressão, é importante conhecer e avaliar esse parâmetro. Assim, foram realizadas medições reológicas na tinta de PVA-FO produzida e os resultados encontram-se apresentados na figura 34b.

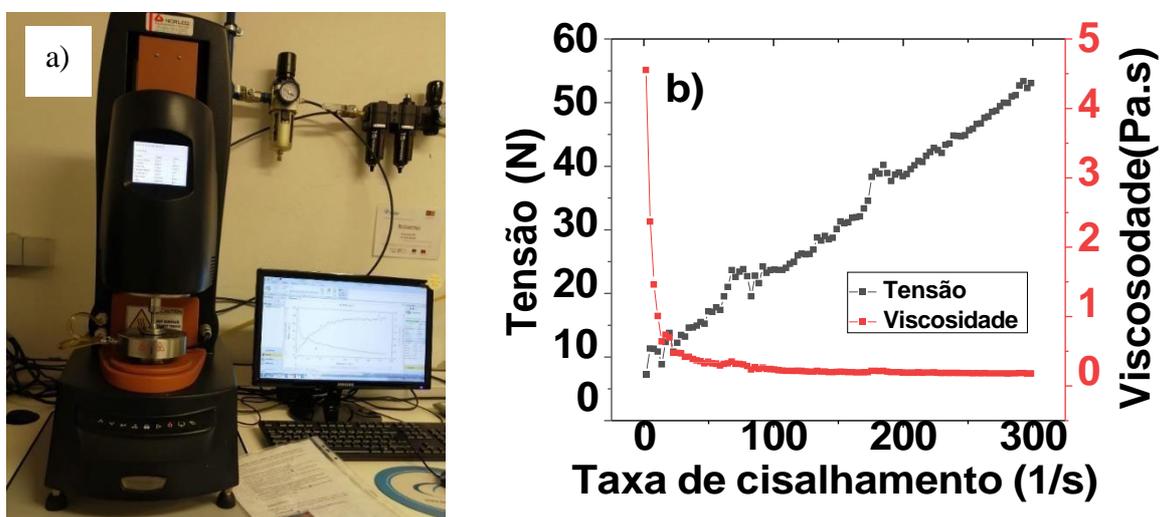


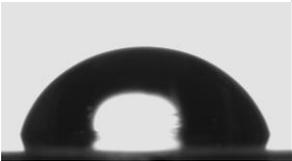
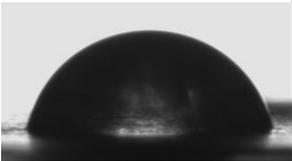
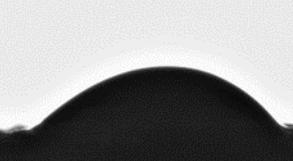
Figura 34: a) Reômetro Ares G2 utilizado nesta técnica de caracterização. b) Tensão de cisalhamento e viscosidade da tinta de PVA-FO em função da taxa de cisalhamento.

É possível verificar através da figura 34b que tensão de cisalhamento aumenta quase linearmente com o aumento da taxa de cisalhamento, apresentando valores entre os 7 e 53 Pa. Relativamente à viscosidade a tinta, observa-se uma viscosidade inicial de aproximadamente 4,55 Pa.s mas que com o aumento da taxa de cisalhamento rapidamente diminui até uma taxa de 25 s⁻¹, mantendo a partir daí uma viscosidade aproximadamente constante nos 0.2 Pa.s. Assim, é possível verificar que estes valores são compatíveis com o processo de serigrafia. Este estudo evidencia que a tinta de PVA-FO pode ser impressa por serigrafia.

4.1.2- Ângulo de contacto

Com recurso à medição do ângulo de contacto é possível estudar a hidrofobicidade das amostras produzidas. Os valores de ângulo de contacto medidos a partir das imagens obtidas estão representados na tabela 5.

Tabela 5: Ângulos de contacto entre os diferentes materiais.

Substrato	Água	PVA-FO	Ag
PET	 $68,5 \pm 1,9^\circ$	 $53,6 \pm 1,6^\circ$	 $59,2 \pm 1,8^\circ$
Papel LOP	 $78,5 \pm 2,7^\circ$	 $67,4 \pm 6,9^\circ$	 $39,5 \pm 3,7^\circ$
PVA-FO	 $59,8 \pm 1,7^\circ$	x	 $43,2 \pm 2,4^\circ$

Pela análise da tabela 5 é possível constatar que os valores médios dos ângulos de contacto das amostras estão compreendidos entre os 40° e 80° . Comparando os 2 substratos (PET e papel) verifica-se que o papel é mais hidrofóbico e que o PET tem uma maior tendência em absorver a tinta PVA-FO. No que diz respeito à tinta de prata a mesma é mais absorvida pelo papel e pela camada de PVA-FO. Os valores do ângulo de contacto com a água demonstram também que todas as amostras apresentam uma baixa hidrofobicidade, que facilita o processo de impressão [97].

4.1.3- Morfologia

Na figura 35 são apresentadas imagens representativas das amostras obtidas por SEM e SEM-EX, com o objetivo de estudar a morfologia das amostras impressas.

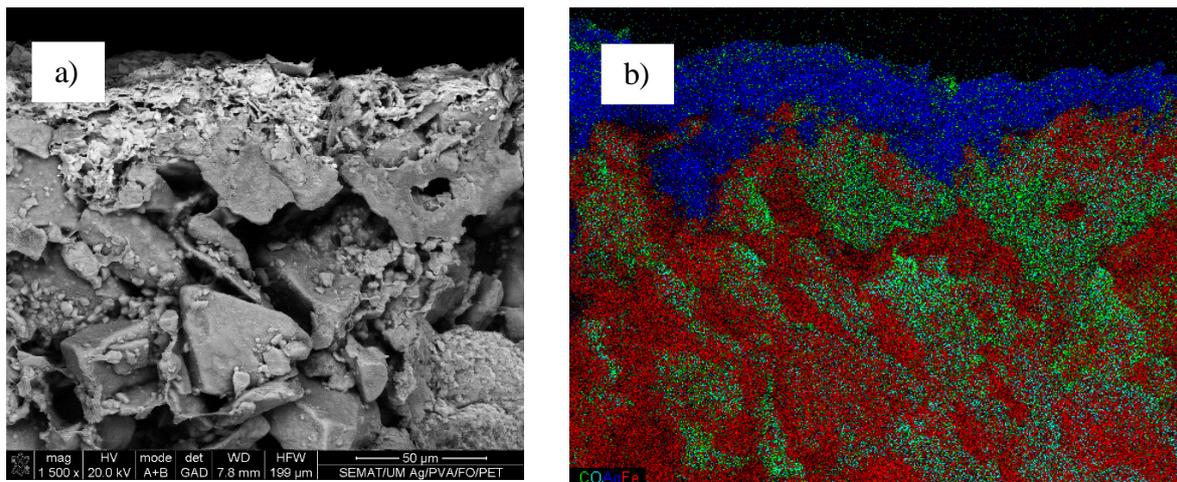


Figura 35: a) Imagem representativa obtida por SEM relativa a uma camada de prata impressa numa camada de PVA-Fe₃O₄ também ela impressa. b) Mapa de cores obtida por Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (do inglês *Energy-dispersive X-ray spectroscopy – EDX*) no mesmo local/amostra da figura 35a.

A figura 35a) evidencia que o corte efetuado em azoto líquido (prévio à obtenham da imagem) fez com que se formassem fendas na amostra, fendas essas que não eram detetáveis macroscopicamente antes desse corte. As imagens obtidas por SEM permitiram ainda calcular (dez medições em 8 amostras) a espessura das diferentes camadas impressas: $78 \pm 3 \mu\text{m}$ para a camada PVA/Fe₃O₄ e $4 \pm 1 \mu\text{m}$ para a camada de prata. Por sua vez a figura 35b mostra que essas duas camadas não se misturam e que as partículas magnéticas (destacadas pelo vermelho correspondente ao elemento Ferro) estão uniformemente distribuídas por toda a camada.

4.1.4- Mecânicas

As propriedades mecânicas foram avaliadas para todas as amostras impressas, estando os resultados obtidos representados na figura 36. À esquerda, a), está representada a relação entre a perda de massa (%) de cada amostra em função da força aplicada pela célula de carga (N); e à direita, b), a relação entre a força aplicada pela célula de carga (N) e o tempo (s) decorrido.

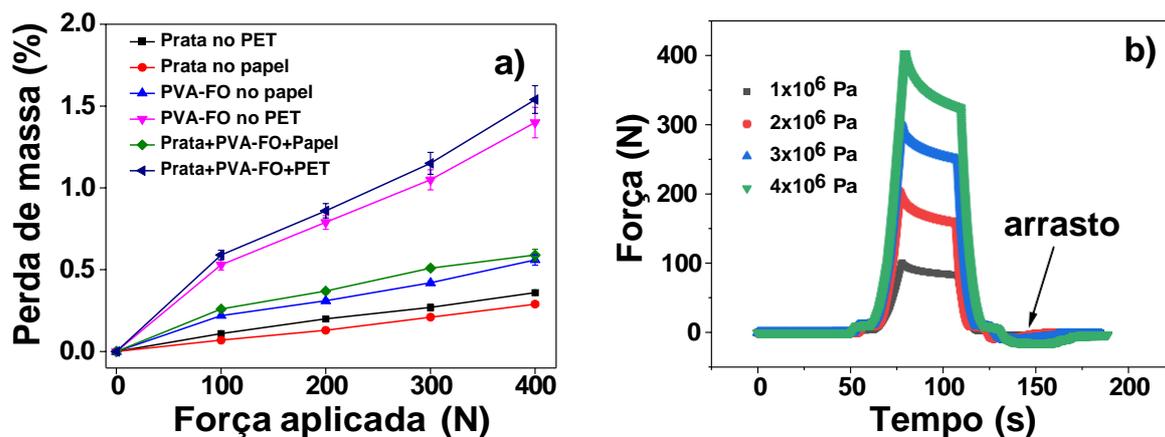


Figura 36: a) Perda de massa ocorrida em cada amostra em função da fora aplicada pela célula de carga; b) Evolução da força aplicada ao longo do tempo para as 4 pressões utilizadas.

Pela análise da figura 36, é possível verificar à esquerda, a), a relação entre a força aplicada pela célula de carga (N) e a perda de massa (%) sofrida pelas diferentes amostras. Essa perda de massa é proporcional à força exercida pela célula de carga, em todas amostras. É de realçar que ao compararmos as diferentes impressões no papel e no PET, a impressão feita no papel leva sempre a uma menor percentagem de perda de massa. A perda de massa é máxima na amostra com as duas camadas ativas (prata e PVA/Fe₃O₄) impressas no PET ($\approx 1.5\%$) e minimizada para a amostra com a camada de prata impressa no papel ($\approx 0.25\%$). À direita (b) é possível verificar a evolução da força aplicada pela célula de carga em função do tempo. As forças com valores positivos correspondem à compressão das amostras e as forças com valores negativos às forças de arrasto induzidas pelas diferentes forças aplicadas. Os valores dessa força de arrasto podem ser encontrados na tabela 6.

Tabela 6: Força de arrasto em função da força aplicada pela célula

Força(N)	Força de arrasto
100	-5N
200	-8N
300	-11N
400	-17N

Como seria de esperar a tabela 6 mostra que a força de arrasto é proporcional á força de compressão exercida pela célula de carga na amostra, sendo que o valor máximo da fora de arrasto (-17 N) corresponde a uma força de compressão na amostra de 400 N.

4.1.5- Dielétricas

Sabendo que as propriedades dielétricas dos substratos podem influenciar o funcionamento das antenas impressas, as mesmas foram estudadas em função da frequência. Assim, na figura 38 encontra-se representada graficamente a variação da constante dielétrica ao longo da frequência para os dois substratos utilizados: papel e PET.

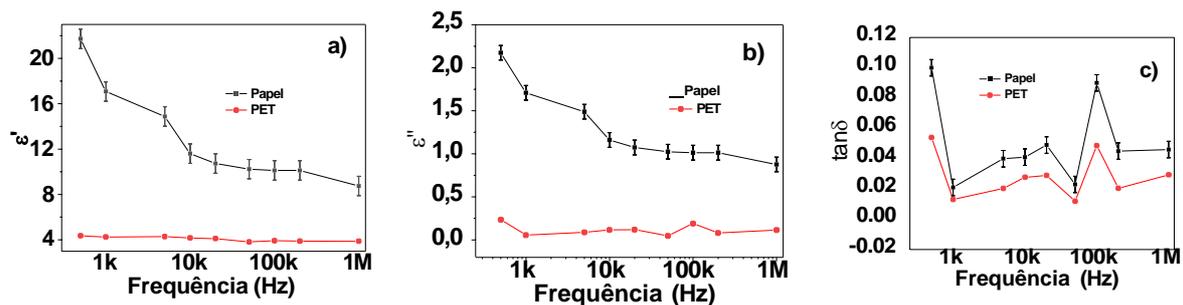


Figura 37: Análise das propriedades dielétricas em função da frequência: a) parte real da constante dielétrica em função da frequência; b) parte imaginária da constante dielétrica em função da frequência; c) $\tan \delta$ em função da frequência.

Pela análise da figura 37 é possível verificar uma diminuição da constante dielétrica (ϵ') ao longo da frequência de análise para os dois substratos. Verifica-se ainda que a parte real da resposta dielétrica diminui rapidamente com o aumento da frequência até 10 Hz e diminui mais moderadamente para frequências acima de 10 kHz. Este comportamento nas frequências mais baixas é explicado pela polarização interfacial do tipo Maxwell-Wagner, de acordo com os modelos fenomenológicos de Koop.[98] A parte imaginária da constante dielétrica segue uma tendência semelhante (figura 38b). Quer a ϵ' quer a ϵ'' são maiores para o papel para todas as frequências analisadas. Os valores de ϵ'' uma ordem inferior aos de ϵ' e os valores de $\tan \delta$ inferiores a 0.1 (figura 37c) para todos os materiais testados, evidenciam o comportamento capacitivo de ambos os substratos, essencial para o seu bom funcionamento com substrato de antenas impressas.

4.1.6- Magnéticas

Como se pretendia introduzir um núcleo magnético nas amentas de modo a melhorar as suas propriedades funcionais as propriedades magnéticas foram avaliadas à temperatura ambiente, em função do campo magnético (figura 38).

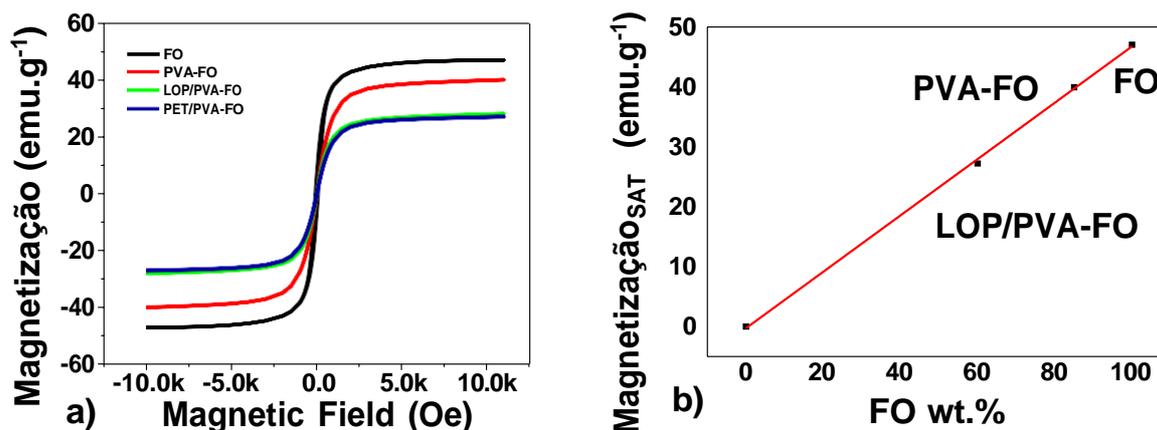


Figura 38: a) Magnetização das amostras em função do campo magnético aplicado. b) Relação entre a percentagem em peso de Fe_3O_4 (FO wt.%) presente numa determinada amostra a sua magnetização de saturação.

Pela análise da figura 38a) é possível concluir que o valor da magnetização aumenta com o aumento do campo magnético aplicado. Quanto ao formato das curvas de magnetização todas as amostras apresentam um formato característico do comportamento ferromagnético (ausência de coercividade) [99]. Já a figura 38b mostra que a magnetização de saturação das diferentes amostras depende não só da quantidade total de entidades magnéticas presentes em cada uma delas mas também da massa total das diferentes amostras. Quanto maior for a percentagem de partículas presentes numa determinada amostra maior será a sua magnetização de saturação. Assim, a maior magnetização de saturação (47 emu.g^{-1}) foi observada na amostra com as nanopartículas de Fe_3O_4 (FO) e a menor (26 emu.g^{-1}) foi observada nas amostras constituídas pela camada de PVA-FO impressa nos dois substratos (papel LOP e PET). A amostra da camada PVA-FO exibiu uma magnetização de saturação intermédia (40 emu.g^{-1}). Esses valores de magnetização demonstram que a camada de PVA-FO pode ser usada como núcleo magnético para as antenas a serem impressas neste trabalho.

4.1.7 Condutividade elétrica

Pela figura 39 apresenta-se a relação obtida entre a intensidade de corrente elétrica e a diferença de potencial elétrico para as diferentes amostras.

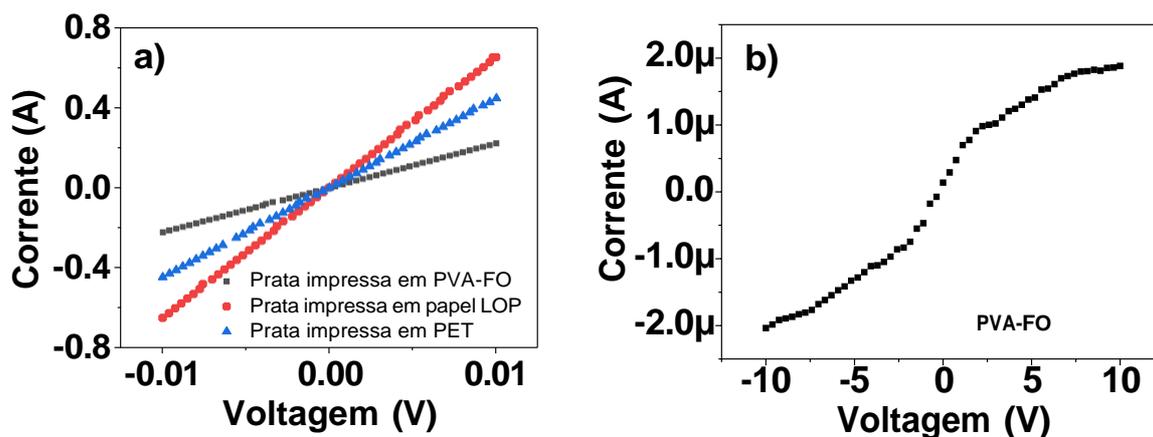


Figura 39: Variação da corrente elétrica em função da voltagem aplicada para: a) a prata impressa em diferentes substratos; b) a camada de PVA-FO.

Depois de feitos os ajustes lineares, a resistividade superficial foi calculada seguindo a equação 6 e os resultados obtidos encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7: Valor da resistência de superfície para cada uma das amostras

Amostras	R_s (ohm/sq)
PVA-FO	$3,2 \times 10^7$
Prata impressa em PVA-FO	0,2022
Prata impressa em papel	0,0701
Prata impressa em PET	0,1022

Após os valores da tabela 7 terem sido corrigidos tendo em conta os fatores de correção (equipamento de medida e geometria da amostra) chega-se aos valores de resistividade superficial da Tabela 8.

Tabela 8: Valor da resistência de superfície corrigida em função da amostra

Amostras	R_s (ohm/sq)
PVA-FO	$2,52 \times 10^7$
Prata impressa em PVA-FO	0,1595
Prata impressa em papel	0,0553
Prata impressa em PET	0,0806

Pela análise desta tabela 8, é possível verificar que a amostra de PVA-FO é a que apresenta uma maior resistência de superfície. Em contrapartida vemos que a amostra relativa à impressão da prata em papel é a que apresenta uma menor resistência de superfície.

A amostra relativa à impressão da prata em PET apresenta um valor de resistência superior ao da prata impressa em papel, mas inferior ao da prata impressa em PVA-FO e este, por sua vez, é inferior à impressão de PVA-FO.

Todos estes resultados (PVA-FO isolador a prata impressa condutora) mostra que cada uma das camadas tem os valores de condutividade apropriados para o seu uso em núcleos magnéticos (PVA-FO) e linhas condutoras (prata impressa nos diferentes substratos) constituintes da antena impressa.

4.1.8- Calorimetria diferencial de varrimento

Sendo que as propriedades térmicas das diferentes camadas constituintes da antena podem influenciar o seu comportamento, as mesmas foram avaliadas através de DSC Figura 40 (sendo que a tinta de prata usada neste estudo é comercial, a mesma foi excluída deste estudo).

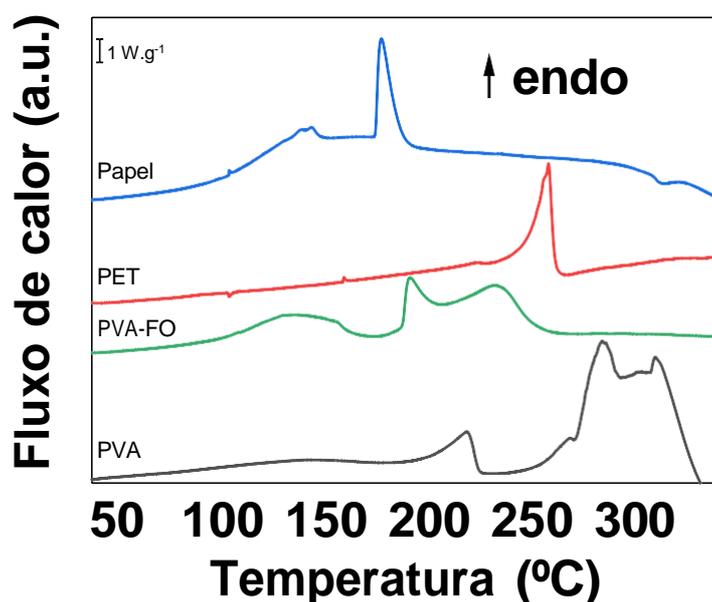


Figura 40: Termogramas DSC para os 2 substratos (papel e PET), para o PVA e para a camada de PVA-FO.

A figura 40 evidencia que todos os materiais avaliados mantêm a sua estabilidade térmica até, pelo menos, a temperatura de 100°C, assim, a antena desenvolvida poderá funcionar corretamente até essa temperatura. No que diz respeito ao papel os picos entre os 140°C e 180 °C estão relacionados com a degradação de componentes com menor estabilidade térmica (substâncias minerais, proteicas, ácidos gordos e ácidos resínicos) e com a degradação da própria celulose[100]. Relativamente ao PET o pico a 256°C corresponde à temperatura de fusão do polímero.[101] A figura 40 mostra ainda que a temperatura de fusão do PVA (218°C) decresceu para menos de 200°C com a adição de FO, o que indica a cristalinidade e perfeição da estrutura cristalina foi prejudicada com essa adição.[102] No entanto, e como já referido, para temperaturas abaixo dos 100°C a estabilidade térmica é mantida.

4.2- Testes funcionais nas antenas impressas

Uma vez impressas, as antenas foram submetidas a diferentes testes, de maneira a compreender melhor a sua funcionalidade e o seu comportamento. Foram testadas as seguintes antenas antes da sua avaliação em substratos de papel:

- i) prata impressa em PET;
- ii) prata impressa em PVA-FO que por sua vez havia sido impressa em PET;
- iii) PET com prata impressa num dos lados e PVA-FO noutro dos lados.

Para as três configurações de antenas referidas anteriores foram impressas 4 geometrias diferentes (antena dipolo rectangular, antena dipolo triangular, antena dipolo com loop indutivo e antena dipolo sinuosa com loop indutivo).

4.2.2- Antena dipolo rectangular

A primeira análise incidiu sobre a comumente designada por antena dipolo rectangular, com as dimensões da figura 41

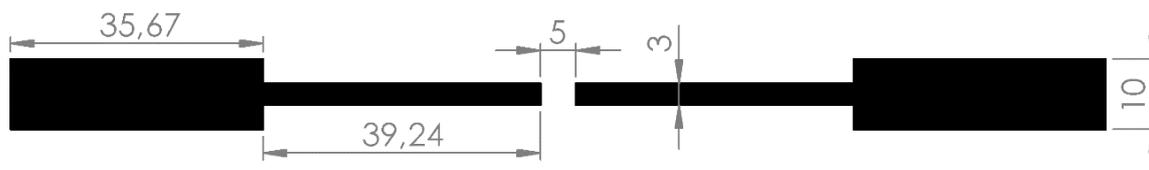


Figura 41: Representação esquemática da geometria da antena dipolo retangular. As dimensões desta antena estão expressas em milímetros.

Os resultados das diversas impressões com esta geometria são apresentados na figura 42, e de acordo com esse gráfico, é possível verificar a variação da magnitude em função da frequência.

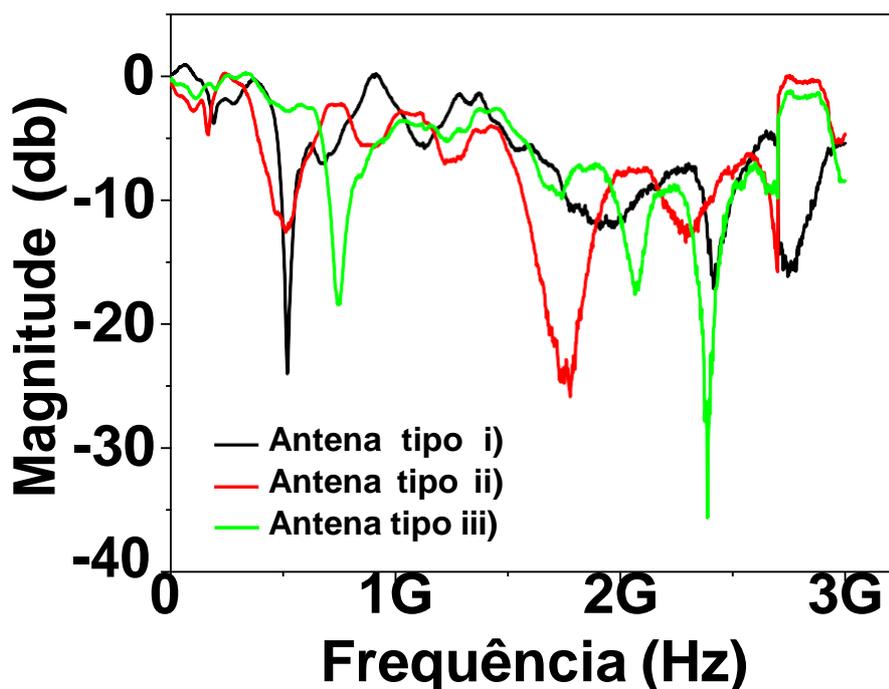


Figura 42: Magnitude da antena (db) em função da frequência (Hz).

Da análise da figura 42, verificamos que as diferentes configurações de antena têm também diferentes comportamentos em função da frequência.

A antena tipo i) apresenta um pico de magnitude, com valores de sensivelmente -25 db para valores de frequência de 500 MHz. Para valores de frequência superiores a variação da amplitude é ligeiramente irregular, apresentando um ligeiro pico na gama de frequência pretendida: 2,4 GHz.

Na linha correspondente à antena tipo ii) é visível um ligeiro desvio dos picos de frequência para a esquerda, para valores mais baixos de frequência, quando comparados com os da antena i).

Por fim, a impressão tipo iii) é a que apresenta os resultados mais interessantes. Para gamas de frequências mais baixas existe um padrão distinto das frequências mais elevadas. Para frequências até aos 1,5 GHz verifica-se que os picos na magnitude se deslocam todos para a direita, para valores mais elevados de frequência, quando comparados com a antena tipo i). Já para valores de frequência mais elevados, a partir de 1,5 GHz o comportamento é o oposto, os picos de magnitude deslocam-se para valores mais baixos de frequência, ou seja, para a esquerda, obtendo um pico máximo de -35db.

É de realçar ainda que os valores de magnitude são consideravelmente superiores na impressão tipo iii).

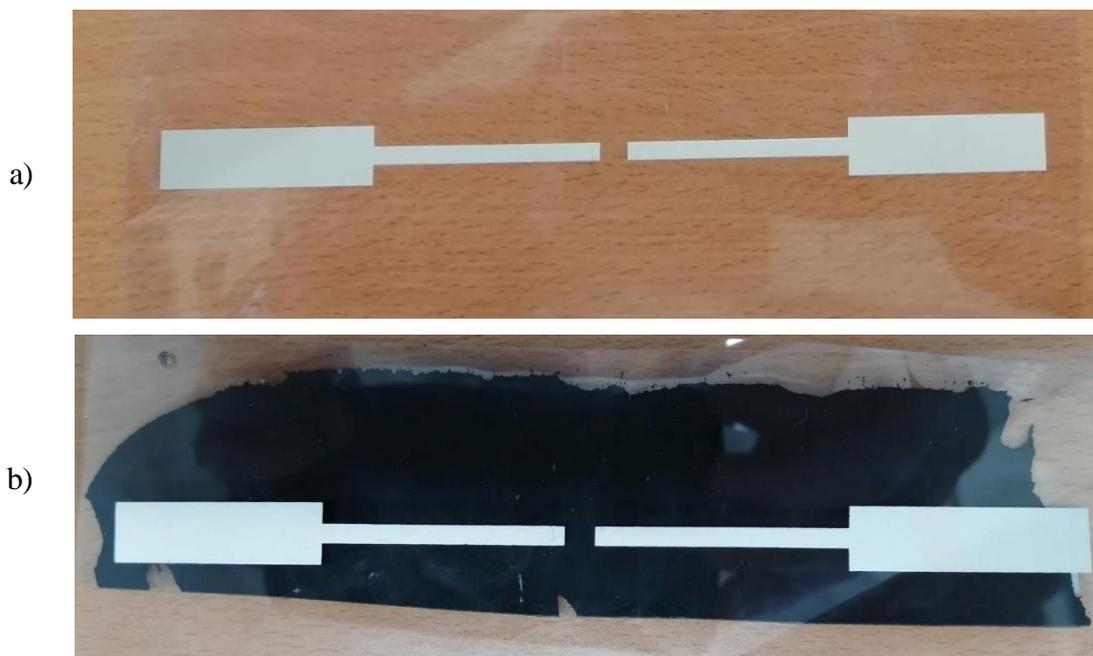


Figura 43: Antena dipolo retangular impressa; a) impressão apenas no substrato (PET): i); b) impressão do lado oposto do filme magnético: iii).

4.2.3 – Antena dipolo com loop indutivo

De seguida foi analisada a geometria apresentada na figura 44.

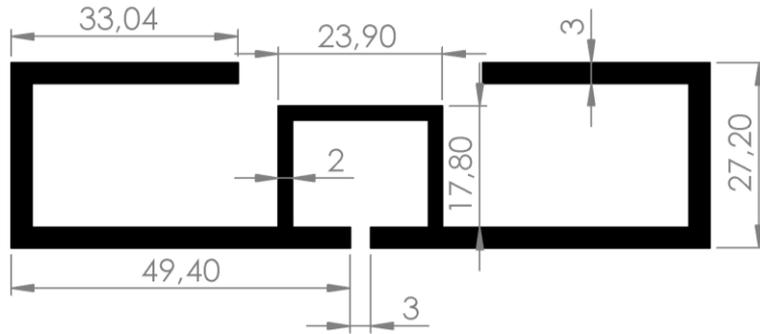


Figura 44: Representação esquemática da geometria da antena dipolo com loop indutivo. As dimensões desta antena estão expressas em milímetros.

Os resultados das diversas impressões com esta geometria estão apresentados na figura 45.

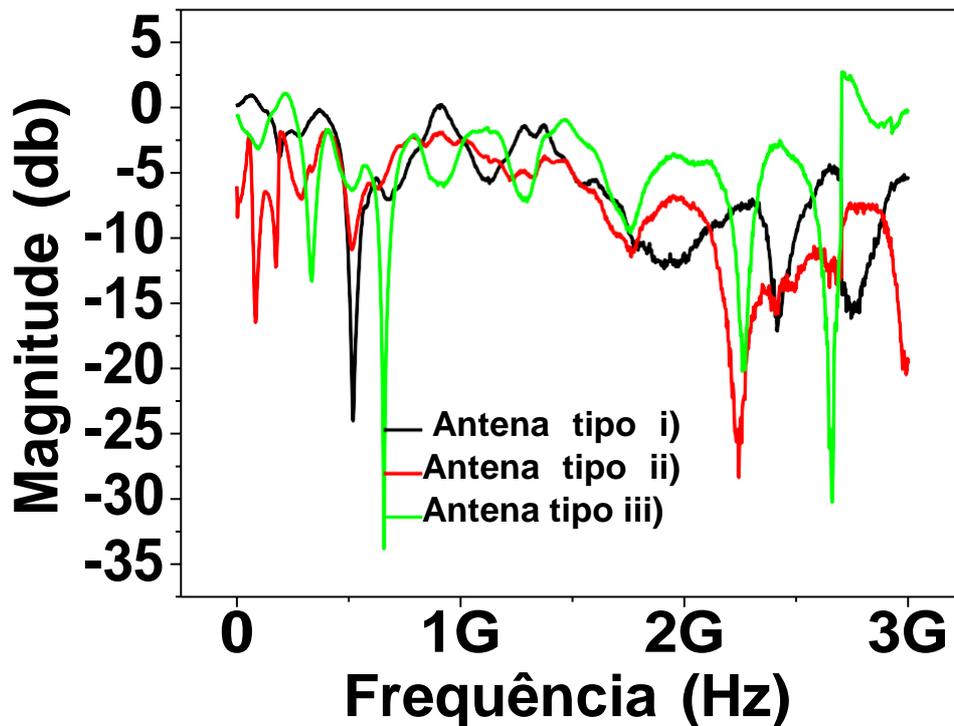


Figura 45: Magnitude (-db) em função da frequência (Hz) para as antenas dipolo com *loop* indutivo.

Da análise da figura 45, verifica-se que os três tipos de impressões exibem comportamentos diferentes em função da frequência.

A antena com configuração tipo i) apresenta um pico de magnitude, com valores de ~ -25 db para valores de frequência de 500 MHz. Para valores de frequência superiores, é visível um pico com magnitude

mais baixa, de -15 db para valor de frequência de 2,4 GHz, ainda é apresentado outro pico na gama de frequência de 2,6 GHz.

Da análise da linha vermelha, correspondente à impressão da antena tipo ii), é visível um ligeiro desvio dos picos de frequência para a esquerda, para valores mais baixos de frequência, quando comparados com os da antena tipo i). O comportamento da magnitude em função da frequência é semelhante ao da antena tipo i), apenas diverge na intensidade da magnitude, que para valores de frequência elevados os valores de magnitude são consideravelmente superiores. Já no que diz respeito à impressão tipo iii), a linha esverdeada, o comportamento é semelhante ao da antena anterior. Para frequências mais baixas ocorre um ligeiro desvio das frequências para a direita até os 1,5 GHz; já para frequências superiores, estas sofrem um ligeiro desvio para a esquerda, para valores mais baixos de frequência, quando comparados com a antena tipo i). Verifica-se ainda um aumento de magnitude bastante considerável, a atingir valores de frequência de -33 db para valores de 750 Hz e de -30 db para a frequência de 2,6 GHz.



Figura 46: Antena dipolo com *loop* indutivo impressa; a) impressão tipo i); b) impressão tipo ii); c) impressão tipo iii).

4.2.4 - Antena dipolo triangular

A terceira antena está apresentada na figura 47, em que é apresentada tanto a geometria como as dimensões para a impressão.

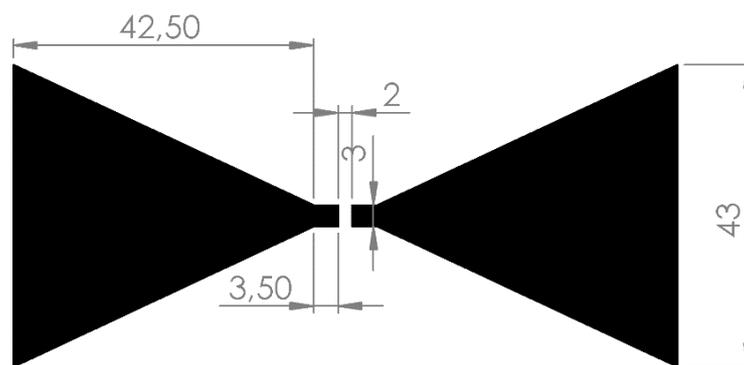


Figura 47: Representação esquemática da geometria da antena dipolo triangular, as dimensões desta antena estão expressas em milímetros

Os resultados das diversas impressões com esta geometria são apresentados na figura 48.

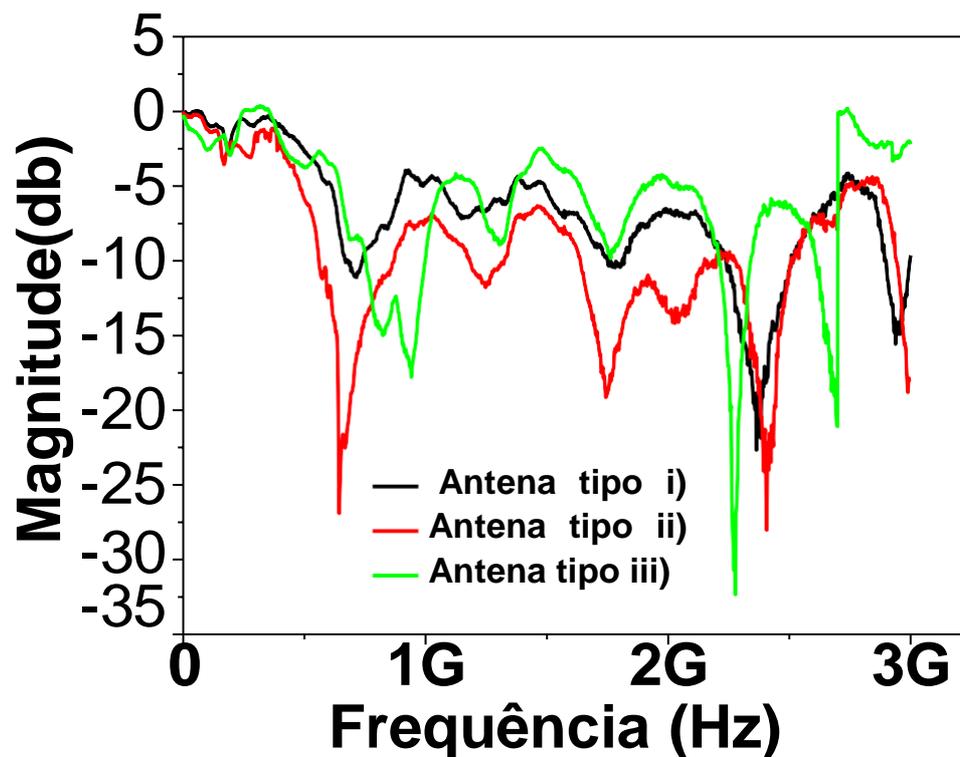


Figura 48: Magnitude (db) em função da frequência (Hz) para a antena dipolo triangular nas três configurações usadas.

Da análise da figura 48, verifica-se que os diferentes tipos de impressão apresentam, assim como o espectável, também diferentes comportamentos em função da frequência.

Verifica-se que a antena tipo i) apresenta um comportamento uniforme, até frequências na ordem dos 2,4 GHz. Para valores mais baixos de frequência, os picos de magnitude apresentam valores bastante baixos. Na frequência correspondente aos 2,4 GHz verifica-se a existência de um pico de magnitude de -23db; para valores mais elevados de frequência verifica-se a ocorrência de um novo pico, para valores de frequência de 2,9 GHz. No que diz respeito à impressão tipo ii), verifica-se um aumento considerável dos valores de magnitude para toda a gama de frequências. O comportamento da antena mantém-se similar ao da antena tipo i), a única diferença incide nos valores de magnitude, que são superiores nesta impressão direta no filme magnético, duplicando o valor de magnitude para frequências mais baixas, já para frequências mais elevadas o aumento não é tão acentuado. Já na impressão tipo iii) verifica-se um comportamento similar aos outros tipos de impressões. É de realçar o aumento da magnitude quando comparado com a impressão direta no filme magnético (tipo ii)), para valores de frequência mais elevados, zona de frequência da comunicação Bluetooth. É também de realçar também a sintonização desta antena com as diferentes impressões (figura 49), fator que é bastante importante para se poder comparar tanto as diferentes impressões como diferentes antenas.

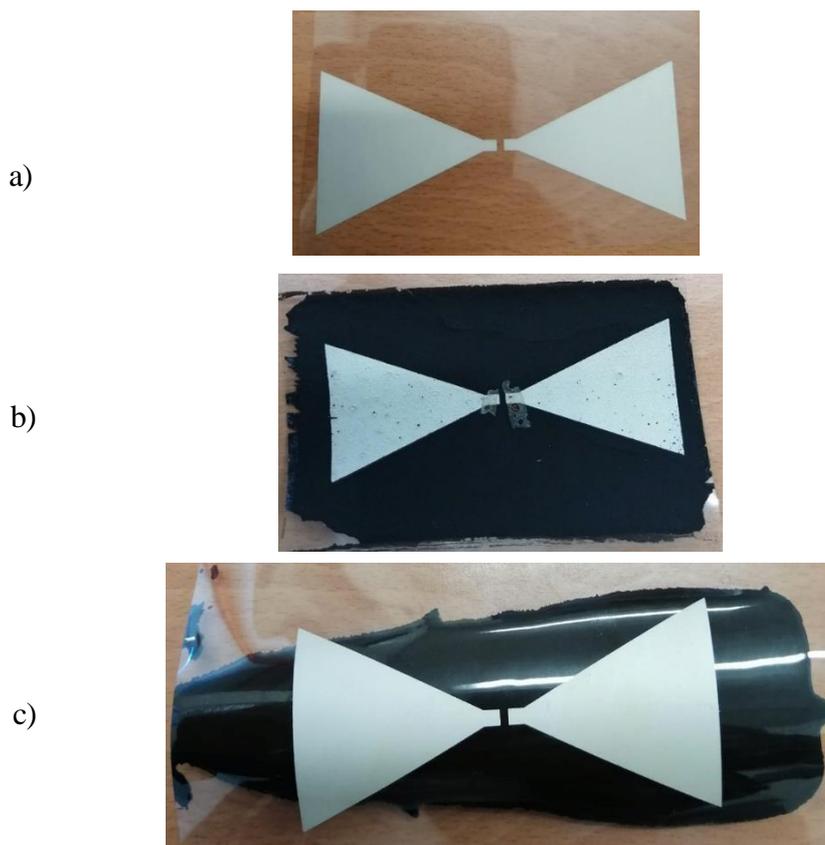


Figura 49: Antena dipolo triangular impressa a) configuração tipo i); b) impressão tipo ii); c) impressão tipo iii).

4.2.5 – Antena dipolo sinuosa com lopp indutivo

A antena dipolo sinuosa com loop indutivo está representada na figura 50, em que é apresentada tanto a geometria como as dimensões para a impressão.

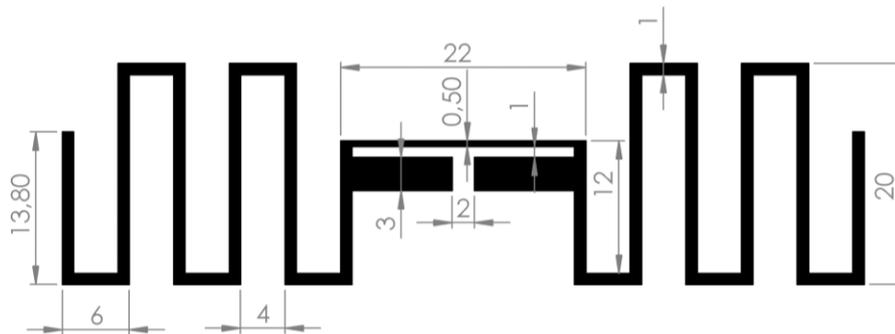


Figura 50: Representação esquemática da geometria da antena dipolo sinuosa com loop indutivo, as dimensões desta antena estão expressas em milímetros.

Os resultados das diversas impressões com esta geometria são apresentados na figura 51.

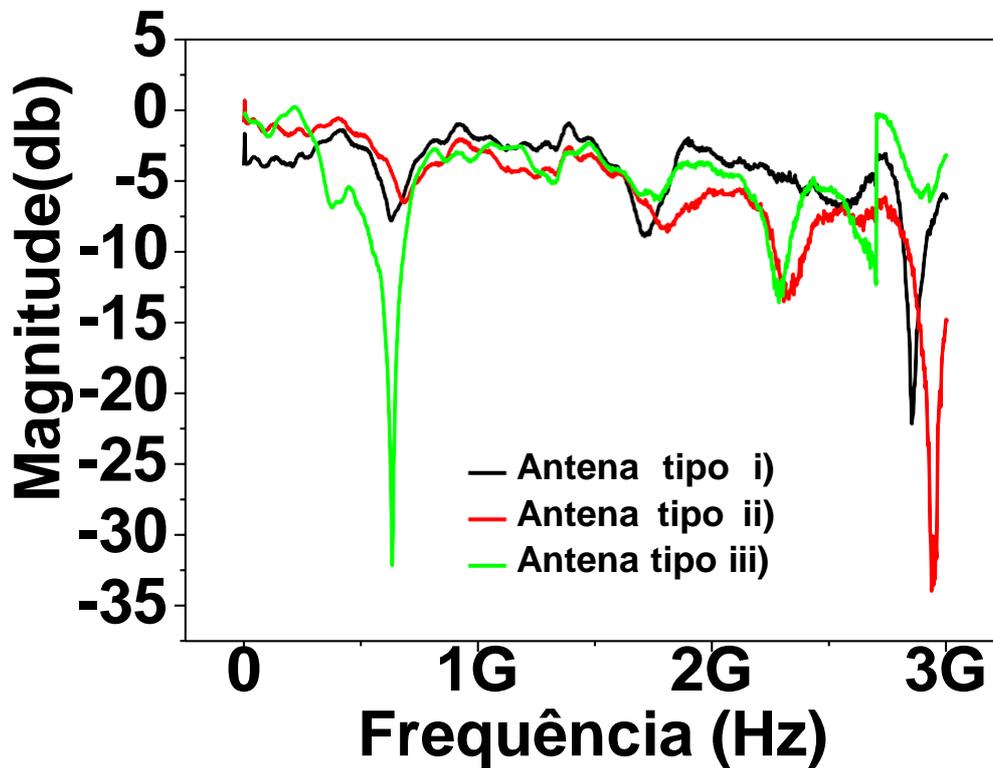


Figura 51: Análise da magnitude (db) em função da frequência (Hz) para os três tipos de impressão de antenas dipolo sinuosas com *loop* indutivo.

Esta antena apresenta um comportamento distinto e pouco uniforme na gama de frequências analisadas.

Na impressão tipo i), observa-se dois picos com magnitude moderada, um aos 600 MHz e outro nos 1,6 GHz com valores de -7,5 e -10 db, respetivamente. Para frequências mais elevadas ocorre outro pico, na ordem dos -20 db para a frequência de 2,9 GHz.

Relativamente à impressão da antena diretamente no filme de partículas magnéticas, tipo ii), verifica-se um aumento da magnitude para toda a gama de frequências, mantendo praticamente o mesmo comportamento ao longo das frequências, tal como na impressão anterior.

Já na impressão tipo iii) verifica-se um aumento bastante considerável da magnitude no primeiro pico, de 600 MHz; para a restante gama de frequências observa-se um comportamento idêntico às outras impressões, mas na faixa de frequências Bluetooth não é o tipo de antena a que apresenta melhor desempenho.

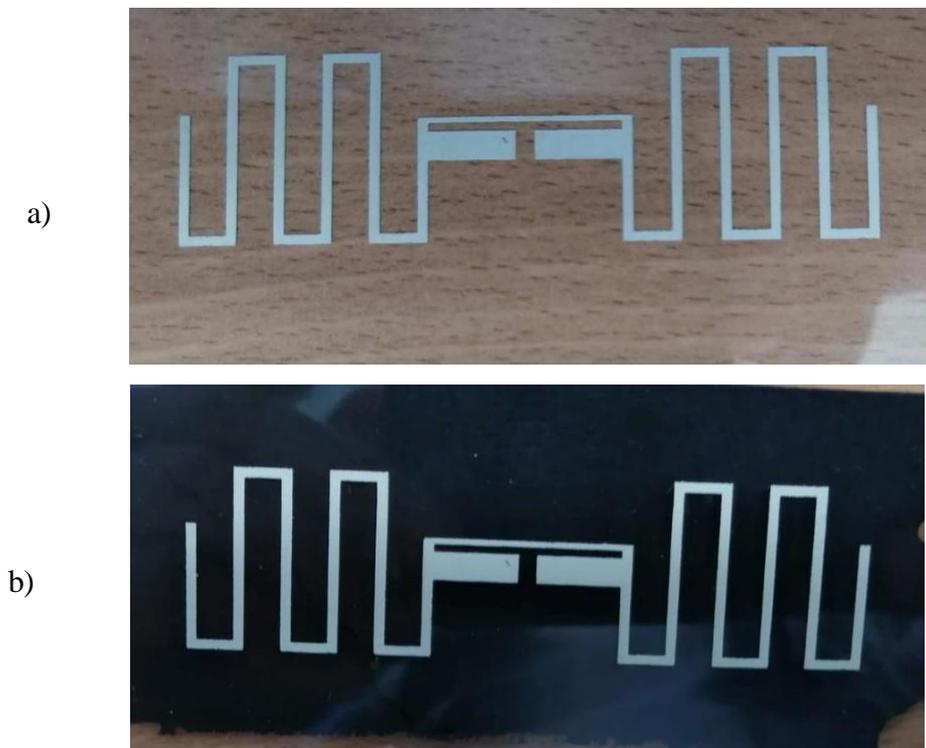


Figura 52: Antena dipolo sinuosa com *loop* indutivo; a) tipo i); b) tipo ii).

4.3- Teste de funcionalidade com antenas em papel

4.3.1-Antena comercial Linx

Durante a realização deste teste de comunicação em antenas, foi selecionada como padrão umas das antenas comerciais mais usadas para esta gama de frequência. A antena comercial usada é a ANT-W63RPC1-MHF4-50: (figura 53).



Figura 53: Antena comercial utilizada: Linx ANT-W63RPC1-MHF4-50.

De acordo com os resultados anteriores, da análise da magnitude em função da frequência das antenas impressas no PET, foi escolhida apenas uma geometria de antenas para a continuação dos testes. Optou-se pela antena dipolo retangular, pois apresenta uma sintonização quase perfeita na frequência pretendida, nos 2,4 GHz, uma ótima sintonização entre as diferentes réplicas efetuadas, e ainda uma amplitude superior às restantes antenas.

A sintonização é um dos pontos-chave, pois para um teste de comunicação posterior que seja bem-sucedido, a sintonização entre as diferentes amostras da mesma geometria de antena tem de ser o maior possível de maneira a tornar os testes viáveis.

Ainda no processo de seleção foi escolhido para a análise em papel apenas a impressão com tinta de prata e com impressão do filme magnético e a antena em lados opostos (antena tipo iii), pois é este que apresenta melhores resultados quando comparado com a impressão direta no filme de partículas magnéticas. As antenas impressas segundo esta disposição apresentaram melhores resultados, tanto ao nível de sintonização entre réplicas e ao nível da frequência pretendida, como ao nível de magnitude. Esta melhoria de resultados detetada nas antenas tipo ii) prende-se com 2 fatores principais:

- 1) A maior condutividade e definição das linhas de prata impressas no substrato quando comparadas com as impressas na camada PVA-FO;
- 2) Ao efeito sintonizador da camada de PVA-FO que funciona como aglutinador/direcionador da radiação eletromagnética.

Para efeitos de comparação as antenas tipo iii) serão comparadas com as antenas tipo i).

O processo de impressão é exatamente o mesmo, a única diferença durante todo o processo é a mudança de substrato, passando do PET para o papel, ambicionando materiais mais amigos do ambiente, um dos objetivos principais deste trabalho.

4.3.1- Antena dipolo retangular

A impressão em papel, baseou-se no mesmo processo descrito anteriormente alterando apenas o substrato.

Após esta impressão estar concluída realizou-se o teste de magnitude, os resultados estão apresentados na figura 54.

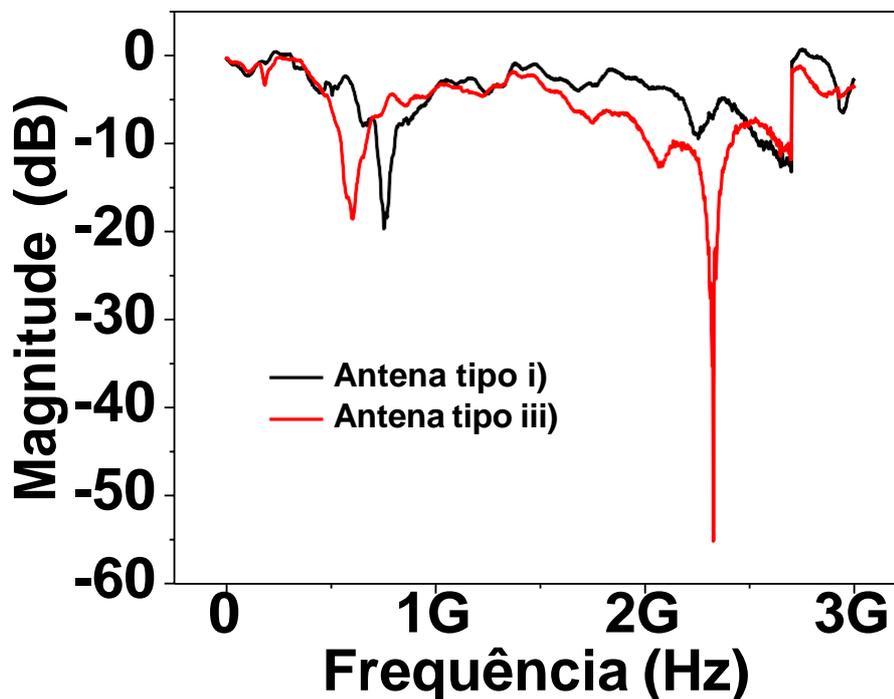


Figura 54: Análise da magnitude (db) em função da frequência (Hz) para a antena dipolo retangular impressa em papel.

Da análise do gráfico referente à impressão da antena dipolo retangular no substrato de papel (tipo i)), é visível um aumento para todos os valores de frequência da magnitude quando é adicionada a presença do filme de PVA-FO (tipo iii), atingindo um pico máximo de sensivelmente -55 db.

Esta antena apresenta uma sintonização praticamente perfeita com a frequência pretendida, os 2,4 GHz. É notório um ligeiro desvio dos picos de frequência para valores mais baixos de frequência da antena com o filme magnético (tipo iii)). Para valores de frequência mais elevados, os picos de frequência deslocam-se ligeiramente para a direita, valores mais elevados.



Figura 55: Antena dipolo retangular impressa em papel tipo iii); a) parte frontal com a tinta de prata; b) parte inferior da antena com o filme de partículas Fe_3O_4 .

4.4- Comunicação

Os parâmetros de trabalho foram comuns nos diversos testes, desde a altura da antena como da altura do recetor, bem como os parâmetros físicos do ambiente envolvente.

Os testes foram realizados todos no mesmo dia, sob as mesmas condições, ao longo de uma rua na Universidade do Minho - Campos de Gualtar (41°33'44.3"N; 8°23'41.1"W), através de uma linha reta desde o ponto de início até ao ponto final de receção, evitando obstáculos, como árvores, edifícios, etc., como pode ser observado na figura 57. As condições de medição foram as seguintes:

Altura da antena: 0,6 m

Altura do recetor: 1,5m

Posteriormente à análise da distância é feita uma análise do RSSI em função da distância e do tempo.

O indicador de intensidade do sinal recebido (RSSI) é uma medida estimada do quão bom um dispositivo pode detetar e receber sinais a partir de qualquer ponto de acesso. À medida que aumentamos a distância em relação ao ponto de emissão, o sinal fica mais fraco e a largura de banda da conexão de dados sem fio fica mais lenta [103].

Este fator é medido em decibéis, quanto mais próximo do valor 0 db, mais forte será o sinal e naturalmente diminui à medida que nos aproximamos do extremo oposto. É de salientar que a curva correspondente a este parâmetro é uma curva exponencial, ocupando o quarto quadrante dos gráficos, uma vez que temos uma distância positiva e cada vez maior e um RSSI negativo, e cada vez menor, conforme o aumento da distância em relação à origem do sinal [104].

Para a realização deste teste apenas utilizamos a antena dipolo retangular impressa no papel. Esta opção do substrato, recai pela análise dos resultados obtidos anteriormente. Quando comparamos a mesma antena e o mesmo tipo de impressão mudando apenas o substrato (PET ou papel), vemos que as antenas impressas em papel apresentam melhores características, tanto a nível de magnitude como ao nível de sintonização com a frequência pretendida.

Atingindo valores de magnitude de -55db, aumentando sensivelmente 57% em relação à impressão no PET.

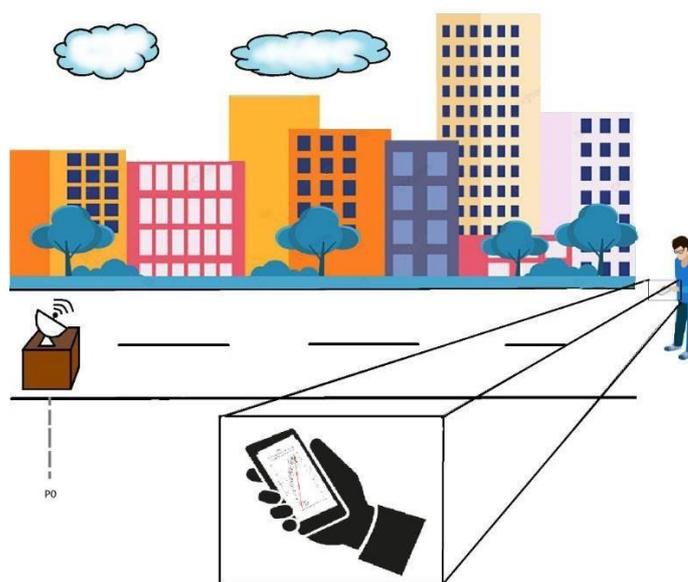


Figura 56: Esquema representativo dos testes de comunicação, a antena à esquerda simula o emissor (antena dipolo retangular) situado no P0, e o telemóvel representa o recetor.

4.4.1-Antena comercial Linx

Inicialmente começou-se por fazer os testes de comunicação com a antena comercial. Para tal, foi definido um ponto de início (P_0) comum a todos os testes e a partir deste ponto, através do software APP- BLE Scanner, foi medida a potência de receção de sinal, com o auxílio de um telemóvel REDMI Note 7 auxiliando a medição, em função da distância a este ponto P_0 .

De acordo com a figura 57 verifica-se a distância atingida pelo sinal emitido pela antena comercial, chegando a alcançar uma distância de 214 m.



Figura 57: Distância de comunicação da antena comercial, editada no Google Maps.

Da análise do gráfico da figura 58 é perceptível uma linha representativa do RSSI, a preto, que, como espectável, à medida que nos afastamos do P_0 o valor é cada vez mais negativo.

No P_0 o valor de RSSI é o mais elevado, com sensivelmente -28 dBm, à medida que nos deslocamos do ponto de emissão este valor aumenta, e praticamente estabiliza perto dos 205 metros de distância, atingindo valores de -97dBm, onde a ligação deixa de existir.

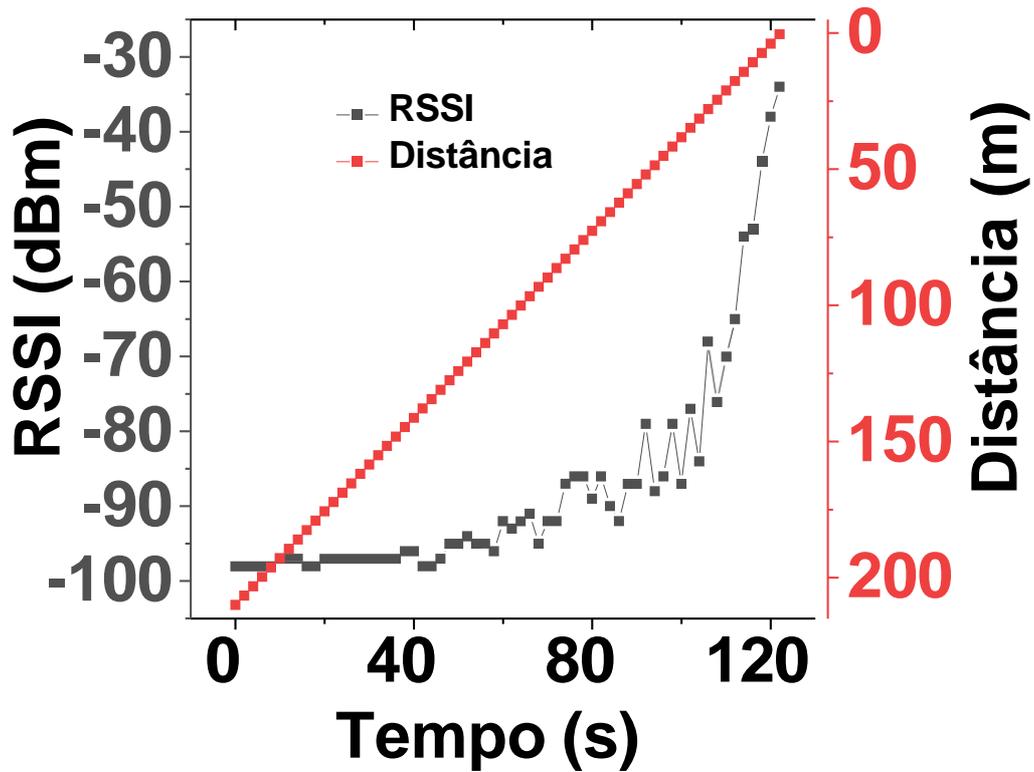


Figura 58: Gráfico que relaciona o indicador de intensidade do sinal recebido (RSSI) com a distância e tempo decorrido.

4.4.2-Antenas dipolo retangular de prata (tipo i))

Após o teste com a antena comercial foi efetuado um segundo teste de comunicação para as antenas dipolo retangular tipo i).



Figura 59: Distância de comunicação da antena dipolo retangular tipo i), editada no Google Maps.

De acordo com a figura 59 verifica-se que o alcance do sinal recebido pela antena é de 205 metros. Da análise do gráfico da figura 60 retiram-se as mesmas conclusões que do gráfico anterior, da figura 57, modificando apenas os valores numéricos associados.

No P_0 , o valor de RSSI é o mais elevado desta antena, com sensivelmente -18 dBm, à medida que nos deslocamos do ponto de emissão este valor aumenta de forma gradual, e praticamente estabiliza perto dos 190 metros de distância, atingindo valores de -95 dBm. Este valor é inferior ao observado na antena comercial.

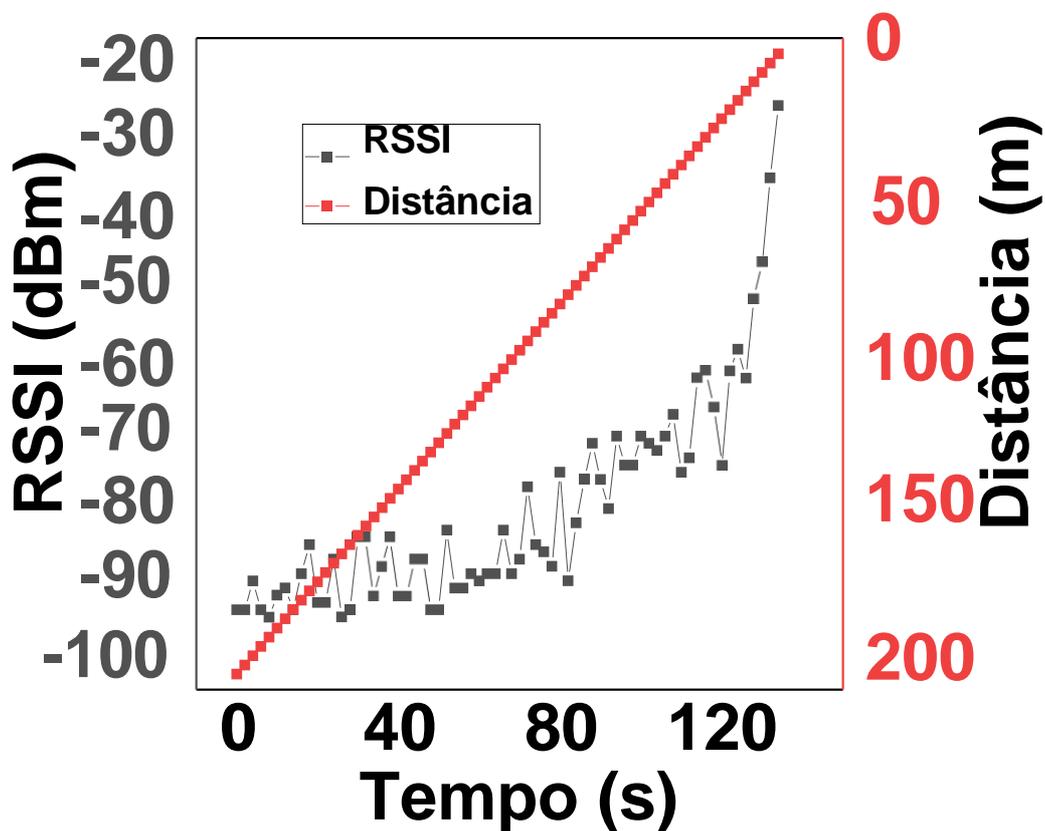


Figura 60: Gráfico que relaciona o indicador de intensidade do sinal recebido (RSSI) com a distância para a antena dipolo retangular tipo i).

4.4.3-Antenas dipolo de prata retangular tipo iii) (com núcleo de PVA-FO)

O último teste incidiu na análise comunicativa da antena dipolo retangular impressa do lado oposto ao filme de PVA-FO.



Figura 61: Distância de comunicação da antena dipolo com impressão do filme magnético do tipo iii), editada no Google Maps

De acordo com a figura 61 verifica-se que esta antena atinge um alcance de 250 metros.

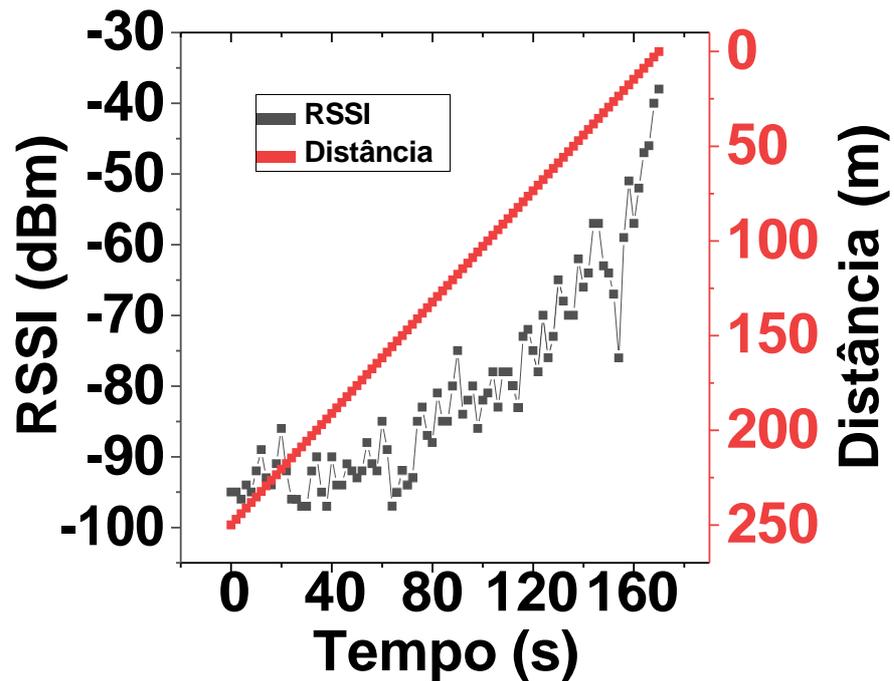


Figura 62: Gráfico que relaciona o indicador de intensidade do sinal recebido (RSSI) com a distância numa antena dipolo de prata retangular tipo iii).

Da análise do gráfico da figura 62 verifica-se que no P₀ o valor de RSSI é o mais elevado, com sensivelmente -32 dBm, à medida que nos deslocamos do ponto de emissão este valor aumenta de forma gradual, e praticamente estabiliza perto dos 250 metros de distância, atingindo valores de -95dBm. Sendo este valor de distância o valor mais elevado das medições feitas.

4.4.4 – Comparação entre antenas

Nesta secção é feita uma comparação entre as diferentes antenas utilizadas nos testes de comunicação, de maneira a agilizar o processo de comparação entre elas (figura 63).

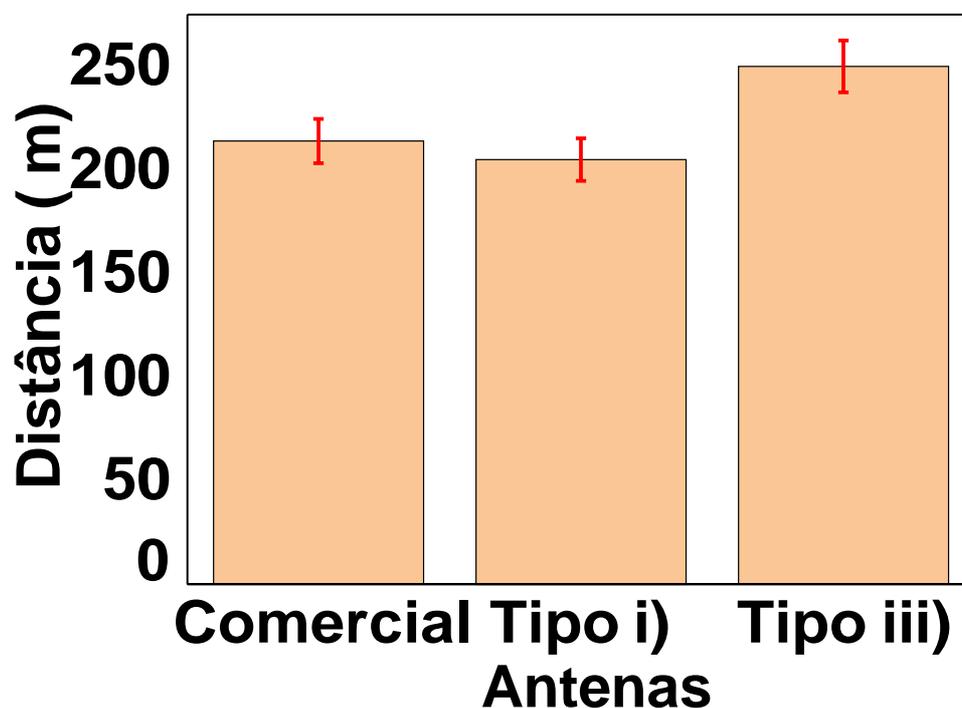


Figura 63: Análise da distância de comunicação em função do tipo de antena.

Numa primeira análise, entre a antena tipo i) e a antena comercial vemos que a antena comercial atinge uma distância superior às antenas impressas em laboratório, sendo isto espectável devido à eficiência associada à produção em massa e a otimização de todas as dimensões da antena, o que se traduz numa vantagem comparativamente às antenas desenvolvidas laboratorialmente. No entanto essa pequena diferença na distância encontra-se dentro da margem de erro dos testes efetuados.

Numa segunda análise vemos que a inclusão do filme de PVA-FO influencia, de maneira positiva, a distância máxima que a comunicação é bem-sucedida. Em termos comparativos as antenas com o filme magnético (tipo iii)) têm um ganho de sensivelmente 50 metros quando comparadas com as outras

antenas de prata tipo i). Comparando com a antena comercial, estas antenas com filme magnético têm melhor desempenho que a antena comercial utilizada (40 metros de distância adicional em que a comunicação é bem-sucedida). Esta melhoria poderá dever-se ao efeito aglutinador/direcionador da radiação electromagnética induzido pela cama de PVA-FO.

Capítulo V: Conclusão e trabalhos futuros

Neste capítulo são apresentadas as conclusões gerais acerca do trabalho realizado e dos resultados obtidos. São também apresentadas algumas possibilidades para a continuação do trabalho no futuro.

5.1 - Conclusão

Neste trabalho foram desenvolvidas 4 geometrias de antenas distintas orientadas para a frequência de 2,4 GHz. As 4 geometrias utilizadas foram impressas através da técnica de serigrafia, utilizando dois substratos distintos, o PET e o papel. Na altura da impressão, diversas abordagens em termos de disposição foram feitas. Inicialmente as antenas foram impressas apenas com tinta de prata (tipo i)), numa fase posterior foram feitas impressões de tinta de prata diretamente por cima do filme de partículas de Fe_3O_4 (tipo ii)), por fim a última disposição da antena incidiu pela impressão da antena de prata do lado oposto ao filme de PVA-FO (tipo iii).

Verificou-se que os valores médios dos ângulos de contacto das amostras estão compreendidos entre os 40° e 80° . Comparando os 2 substratos (PET e papel) verifica-se que o papel é mais hidrofóbico e que o PET tem uma maior tendência em absorver a tinta PVA-FO. No que diz respeito à tinta de prata a mesma é mais absorvida pelo papel e pela camada de PVA-FO. Os valores do ângulo de contacto com a água demonstram também que todas as amostras apresentam uma baixa hidrofobicidade, que facilita o processo de impressão

A viscosidade da tinta de PVA-FO (com valores até 5Pa.s) revelou-se ideal para ser impressa por serigrafia, potenciando impressões com elevada resolução para o núcleo magnético.

A técnica de caracterização estrutural utilizada (SEM) permitiu concluir que as diferentes camadas não se sobrepõem e que as partículas de FO estão bem distribuídas na camada de PVA-FO.

Relativamente aos testes de arrasto efetuados nas amostras impressas a impressão feita no papel leva sempre a uma menor percentagem de perda de massa. A perda de massa é máxima na amostra com as duas camadas ativas (prata e PVA-FO) impressas no PET ($\approx 1.5\%$) e minimizada para a amostra com a camada de prata impressa no papel ($\approx 0.25\%$).

É possível ainda analisar a força de arrasto comparativamente às diferentes forças exercidas. Como seria de esperar à medida que aumentamos a força inicial a força de arrasto aumenta também. Obtivemos assim, valores mais elevados para a força de 400N e mais baixos para a força de 100N, valores compreendidos entre -17 e -5N, respetivamente.

Os resultados das propriedades dielétricas dos compostos estudados foram analisados e é visível uma diminuição da constante dielétrica real (ϵ') ao longo da frequência de análise para os dois compósitos. O mesmo acontece quando comparamos a constante dielétrica imaginária (ϵ''), que diminui também ao longo da frequência de análise para o PET e para o papel. Quando comparamos, para a mesma frequência, os resultados do papel e do PET, vemos que o papel apresenta valores mais elevados em todas as frequências, tanto para a constante dielétrica real como para a imaginária.

Quanto às propriedades magnéticas verificou-se que a magnetoização de saturação das diferentes amostras era proporcional à quantidade de partículas FO nelas incluídas. Assim a maior magnetização de saturação (47 emu.g^{-1}) foi observada na amostra com as nanopartículas de Fe_3O_4 (FO) e a menor (26 emu.g^{-1}) foi observada nas amostras constituídas pela camada de PVA-FO impressa nos dois substratos (papel LOP e PET). A amostra da camada PVA-FO exibiu uma magnetização de saturação intermédia (40 emu.g^{-1}). Esses valores de magnetização demonstram que a camada de PVA-FO pode ser usada como núcleo magnético para as antenas a serem impressas neste trabalho.

Os resultados de DSC evidenciaram que todos os materiais avaliados mantêm a sua estabilidade térmica até, pelo menos, a temperatura de 100°C , assim, a antena desenvolvida poderá funcionar corretamente até essa temperatura

Com base nos resultados da condutividade elétrica a amostra de PVA-FO é a que apresenta uma maior resistência de superfície ($2,52 \times 10^7 \text{ ohm/sq}$). Em contrapartida vemos que a amostra que continha papel com prata é a que apresenta uma menor resistência de superfície ($0,0553 \text{ ohm/sq}$). No meio da tabela surge a amostra de PET com prata ($0,0806 \text{ ohm/sq}$), que apresenta um valor de resistência superior ao do papel, mas inferior à da prata impressa em PVA-FO ($0,1595 \text{ ohm/sq}$), por sua vez, inferior à resistência do filme de PVA-FO.

Passando aos testes das antenas, as geometrias que demonstraram um melhor desempenho ao nível das características pretendidas, foram as antenas dipolo, tanto a retangular (35db) como a triangular (33 db).

Já no que diz respeito às diferentes disposições dos elementos das antenas, a que se destacou foi a impressão da antena e do filme de PVA-FO em lados opostos (tipo iii)), obtendo melhores resultados quando comparados com outras disposições de impressão. Ainda sobre os constituintes das antenas, a utilização do substrato de papel foi mais satisfatória em termos de resultados quando comparado com o PET, apresentando maior magnitude, os todos os ensaios.

Numa fase posterior, aquando da análise da comunicação das antenas de papel verificamos que a antena dipolo retangular com a inclusão do filme magnético apresenta melhores resultados do que a antena comercial utilizada como elemento comparativo, atingindo uma comunicação a uma distância extra de cerca de 50 metros.

Desta forma, todos os objetivos definidos neste trabalho de dissertação foram cumpridos, e foram construídos novos métodos e desafios para continuar a investigação realizada.

5.2 – Trabalhos Futuros

No futuro, o objetivo passa por melhorar as características/composição das tintas utilizadas, eventualmente substituir a tinta de nanopartículas de prata por uma tinta que seja mais amiga do ambiente ou que não utilize solventes na sua composição, ou ainda utilizar uma outra tinta que possua melhores propriedades ao nível da condutividade.

Um dos principais objetivos futuros será assegurar que, a junção de todos os elementos que compõe a nossa antena, não traga um peso ecológico elevado. Para isso é necessário testar e otimizar métodos de extração da prata, por exemplo, de maneira a permitir uma maior ou total reciclabilidade da antena. É ainda relevante realçar que a utilização de novas partículas que possuam maior níveis de magnetização ou até mesmo as que possuem ferromagnetismo possam modificar o desempenho das antenas para valores ainda mais satisfatórios. A par desta nova testagem de novas partículas pode surgir também a utilização de novos substratos à base de polímeros naturais, como a seda, pois apesar do papel ser ecologicamente verde acarreta consigo a problemática da desflorestação.

Por fim, de maneira a assegurar a inclusão deste tipo de dispositivos numa sociedade híper conectada, surge o desafio de os tentar miniaturizar, mantendo, se possível os mesmos desempenhos.

Referências:

1. Apergis, N. and J.E. Payne, *Renewable energy consumption and economic growth: evidence from a panel of OECD countries*. Energy policy, 2010. **38**(1): p. 656-660.
2. Sreedharan, P., A.H. Sanstad, and J. Bryson. *Informing climate change policy through economics and engineering perspectives on energy efficiency*. in *Proceedings of the ASME 3rd International Conference on Energy Sustainability 2009, ES2009*. 2009.
3. Andrew, R.M., *A comparison of estimates of global carbon dioxide emissions from fossil carbon sources*. Earth System Science Data, 2020. **12**(2): p. 1437-1465.
4. Vaithilingam, J., et al., *Combined Inkjet Printing and Infrared Sintering of Silver Nanoparticles using a Swathe-by-Swathe and Layer-by-Layer Approach for 3-Dimensional Structures*. ACS Applied Materials and Interfaces, 2017. **9**(7): p. 6560-6570.
5. Solomon, S., et al., *Irreversible climate change due to carbon dioxide emissions*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2009. **106**(6): p. 1704-1709.
6. Devine-Wright, P., *Energy citizenship: psychological aspects of evolution in sustainable energy technologies*, in *Governing technology for sustainability*. 2012, Routledge. p. 74-97.
7. Zanella, A., et al., *Internet of things for smart cities*. IEEE Internet of Things Journal, 2014. **1**(1): p. 22-32.
8. Silva, B.N., M. Khan, and K. Han, *Towards sustainable smart cities: A review of trends, architectures, components, and open challenges in smart cities*. Sustainable Cities and Society, 2018. **38**: p. 697-713.
9. Agarwala, S., G.L. Goh, and W.Y. Yeong, *Aerosol jet printed strain sensor: Simulation studies analyzing the effect of dimension and design on performance (September 2018)*. IEEE Access, 2018. **6**: p. 63080-63086.
10. Karaguzel, B., et al., *Utility of nonwovens in the production of integrated electrical circuits via printing conductive inks*. Journal of the Textile Institute, 2008. **99**(1): p. 37-45.
11. Du, Q., H. Song, and X. Zhu, *Social-Feature Enabled Communications among Devices Toward the Smart IoT Community*. IEEE Communications Magazine, 2019. **57**(1): p. 130-137.
12. Chen, W., S. Jeong, and H. Jung, *WiFi-based home IoT communication system*. Journal of Information and Communication Convergence Engineering, 2020. **18**(1): p. 8-15.
13. Arasteh, H., et al. *Iot-based smart cities: A survey*. in *EEEIC 2016 - International Conference on Environment and Electrical Engineering*. 2016.
14. Mansour, A., M. Azab, and N. Shehata. *Flexible paper-based wideband antenna for compact-size IoT devices*. in *2017 8th IEEE Annual Information Technology, Electronics and Mobile Communication Conference, IEMCON 2017*. 2017.
15. Kang, J.S., et al., *Sintering of inkjet-printed silver nanoparticles at room temperature using intense pulsed light*. Journal of Electronic Materials, 2011. **40**(11): p. 2268-2277.
16. Tartaj, P., et al., *The iron oxides strike back: from biomedical applications to energy storage devices and photoelectrochemical water splitting*, 2011, Wiley Online Library.
17. Hazra, S. and N.N. Ghosh, *Preparation of nanoferrites and their applications*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2014. **14**(2): p. 1983-2000.
18. Mustaqim, M., et al., *Ultra-wideband antenna for wearable Internet of Things devices and wireless body area network applications*. International Journal of Numerical Modelling: Electronic Networks, Devices and Fields, 2019. **32**(6).

19. Kirtania, S.G., et al., *Inkjet printing on a new flexible ceramic substrate for Internet of Things (IoT) applications*. *Micromachines*, 2020. **11**(9).
20. Saha, T.K., et al., *A CPW-fed flexible UWB antenna for IoT applications*. *Microsystem Technologies*, 2018.
21. Hasan, M.M., M.R.I. Faruque, and M.T. Islam, *Thin-Layer Dielectric and Left-Handed Metamaterial Stacked Compact Triband Antenna for 2 GHz to 4 GHz Wireless Networks*. *Journal of Electronic Materials*, 2019. **48**(6): p. 3979-3990.
22. Hasan, M.M., et al., *Bandwidth enhanced metamaterial embedded inverse L-slotted antenna for WiFi/WLAN/WiMAX wireless communication*. *Materials Research Express*, 2019. **6**(8).
23. Hasan, M.M., M.R.I. Faruque, and M.T. Islam, *Dual band metamaterial antenna for LTE/bluetooth/WiMAX system*. *Scientific Reports*, 2018. **8**(1).
24. Hasan, M.D., et al., *Electrically compact srr-loaded metamaterial inspired quad band antenna for bluetooth/wifi/wlan/wimax system*. *Electronics (Switzerland)*, 2019. **8**(7).
25. Sánchez-Iglesias, A., et al., *Highly transparent and conductive films of densely aligned ultrathin Au nanowire monolayers*. *Nano Letters*, 2012. **12**(12): p. 6066-6070.
26. Saunders, S.R. and A. Aragón-Zavala, *Antennas for Mobile Systems*, in *Modern Antenna Handbook*. 2007. p. 1229-1254.
27. Balanis, C.A., *Modern antenna handbook*. *Modern Antenna Handbook*. 2007. 1-1680.
28. Kanaujia, B.K., et al., *Printed Antennas: Theory and Design*. 2020: CRC Press.
29. Andersen, A., *Selecting antennas for low-power wireless applications*. *Electronic Design*, 2008. **56**(21): p. 25-26.
30. Schantz, H.G., *A brief history of UWB antennas*. *IEEE Aerospace and Electronic Systems Magazine*, 2004. **19**(4): p. 22-26.
31. Liang, J., et al., *Study of a printed circular disc monopole antenna for UWB systems*. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 2005. **53**(11): p. 3500-3504.
32. Waladi, V., et al., *A novel modified star-triangular fractal (MSTF) monopole antenna for super-wideband applications*. *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters*, 2013. **12**: p. 651-654.
33. Palanisamy, V. and R. Garg, *Rectangular ring and H-shaped microstrip antennas—Alternatives to rectangular patch antenna*. *Electronics Letters*, 1985. **21**(19): p. 874-876.
34. Calvert, P., *Inkjet printing for materials and devices*. *Chemistry of Materials*, 2001. **13**(10): p. 3299-3305.
35. Singh, M., et al., *Inkjet printing-process and its applications*. *Advanced Materials*, 2010. **22**(6): p. 673-685.
36. Derby, B., *Inkjet printing of functional and structural materials: Fluid property requirements, feature stability, and resolution*, in *Annual Review of Materials Research*2010. p. 395-414.
37. Krebs, F.C., et al., *A complete process for production of flexible large area polymer solar cells entirely using screen printing-First public demonstration*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009. **93**(4): p. 422-441.
38. Sousa, R.E., C.M. Costa, and S. Lanceros-Méndez, *Advances and Future Challenges in Printed Batteries*. *ChemSusChem*, 2015. **8**(21): p. 3539-3555.
39. Lorenz, A., et al. *High-throughput front and rear side metallization of silicon solar cells using rotary screen printing*. in *Energy Procedia*. 2017.
40. Lewis, J.A., *Direct ink writing of 3D functional materials*. *Advanced Functional Materials*, 2006. **16**(17): p. 2193-2204.

41. Leng, T., et al., *Screen-printed graphite nanoplate conductive ink for machine learning enabled wireless radiofrequency-identification sensors*. ACS Applied Nano Materials, 2019. **2**(10): p. 6197-6208.
42. Khan, S., L. Lorenzelli, and R.S. Dahiya, *Technologies for printing sensors and electronics over large flexible substrates: a review*. IEEE Sensors Journal, 2014. **15**(6): p. 3164-3185.
43. Songkeaw, P., et al., *Reduced graphene oxide thin film prepared by electrostatic spray deposition technique*. Materials Chemistry and Physics, 2019. **226**: p. 302-308.
44. Kim, D.S., J.S. Kim, and M.C. Lee, *Thin film forming technique based on hybrid spray coating Using electrostatic force and air pressure*. Japanese Journal of Applied Physics, 2014. **53**(5 SPEC. ISSUE 3).
45. Huang, Q. and Y. Zhu, *Printed Electronics: Printing Conductive Nanomaterials for Flexible and Stretchable Electronics: A Review of Materials, Processes, and Applications (Adv. Mater. Technol. 5/2019)*. Advanced Materials Technologies, 2019. **4**(5): p. 1970029.
46. Lane, D.C., *Conductive Inkjet Printed Ultra-Wideband (UWB) Planar Monopole Antenna on Low-Cost Flexible Polyethylene Terephthalate (PET) Substrate Material*. 2015.
47. Prasad, S.G., A. De, and U. De, *Structural and optical investigations of radiation damage in transparent PET polymer films*. International Journal of Spectroscopy, 2011. **2011**.
48. Tobjörk, D. and R. Österbacka, *Paper electronics*. Advanced materials, 2011. **23**(17): p. 1935-1961.
49. Peter Brody, T., *The Thin Film Transistor—A Late Flowering Bloom*. IEEE Transactions on Electron Devices, 1984. **31**(11): p. 1614-1628.
50. Andersson, P., et al., *Active matrix displays based on all-organic electrochemical smart pixels printed on paper*. Advanced Materials, 2002. **14**(20): p. 1460-1464.
51. Sheats, J.R., et al., *Printing technology for ubiquitous electronics*. Circuit World, 2010. **36**(2): p. 40-47.
52. Hao, T., et al., *Highly robust, transparent, and conductive films based on AgNW-C nanowires for flexible smart windows*. Applied Surface Science, 2021. **559**: p. 149846.
53. Yildirim, M.S., et al., *Adherence of Candida albicans to glow-discharge modified acrylic denture base polymers*. Journal of oral rehabilitation, 2005. **32**(7): p. 518-525.
54. Höhne, G., et al., *Differential scanning calorimetry*. 2003: Springer Science & Business Media.
55. Dai, J., et al., *Printed gas sensors*. Chemical Society Reviews, 2020. **49**(6): p. 1756-1789.
56. Tan, H.W., et al., *Metallic Nanoparticle Inks for 3D Printing of Electronics*. Advanced Electronic Materials, 2019. **5**(5).
57. Rajan, K., et al., *Silver nanoparticle ink technology: State of the art*. Nanotechnology, Science and Applications, 2016. **9**.
58. Haynes, W.M., *CRC handbook of chemistry and physics*. 2014: CRC press.
59. Goh, G.L., et al., *Inkjet-printed patch antenna emitter for wireless communication application*. Virtual and Physical Prototyping, 2016. **11**(4): p. 289-294.
60. Li, J., et al., *Engineering noble metal nanomaterials for environmental applications*. Nanoscale, 2015. **7**(17): p. 7502-7519.
61. Park, B.K., et al., *Direct writing of copper conductive patterns by ink-jet printing*. Thin Solid Films, 2007. **515**(19 SPEC. ISS.): p. 7706-7711.

62. Moores, A. and F. Goettmann, *The plasmon band in noble metal nanoparticles: An introduction to theory and applications*. New Journal of Chemistry, 2006. **30**(8): p. 1121-1132.
63. Faraday, M., X. *The Bakerian Lecture.—Experimental relations of gold (and other metals) to light*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1857(147): p. 145-181.
64. Arunachalam, K., et al., *One step green synthesis of phytochemicals mediated gold nanoparticles from Aegle marmales for the prevention of urinary catheter infection*. International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences, 2014. **6**(1): p. 700-706.
65. Khorramdel, B., A. Torkkeli, and M. Mäntysalo, *Electrical contacts in SOI MEMS using aerosol jet printing*. IEEE Journal of the Electron Devices Society, 2018. **6**(1): p. 34-40.
66. Plovie, B., et al., *Arbitrarily shaped 2.5 d circuits using stretchable interconnects embedded in thermoplastic polymers*. Advanced Engineering Materials, 2017. **19**(8): p. 1700032.
67. Mu, Q., et al., *Thermal cure effects on electromechanical properties of conductive wires by direct ink write for 4D printing and soft machines*. Smart Materials and Structures, 2017. **26**(4).
68. Hwang, Y.T., et al., *Intensive Plasmonic Flash Light Sintering of Copper Nanoinks Using a Band-Pass Light Filter for Highly Electrically Conductive Electrodes in Printed Electronics*. ACS Applied Materials and Interfaces, 2016. **8**(13): p. 8591-8599.
69. Allen, M.L., et al., *Applicability of metallic nanoparticle inks in RFID applications*. IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, 2009. **32**(2): p. 325-332.
70. Wünsch, S., et al., *Progress of alternative sintering approaches of inkjet-printed metal inks and their application for manufacturing of flexible electronic devices*. Journal of Materials Chemistry C, 2014. **2**(48): p. 10232-10261.
71. Deng, M., et al., *A gold nanoparticle ink suitable for the fabrication of electrochemical electrode by inkjet printing*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2014. **14**(7): p. 5114-5119.
72. Gong, S., et al., *A wearable and highly sensitive pressure sensor with ultrathin gold nanowires*. Nature Communications, 2014. **5**.
73. Cullity, B.D. and C.D. Graham, *Introduction to magnetic materials*. 2011: John Wiley & Sons.
74. Babay, S., T. Mhiri, and M. Toumi, *Synthesis, structural and spectroscopic characterizations of maghemite γ -Fe₂O₃ prepared by one-step coprecipitation route*. Journal of Molecular Structure, 2015. **1085**: p. 286-293.
75. Ali, A., et al., *Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles*. Nanotechnology, Science and Applications, 2016. **9**: p. 49-67.
76. Campos, E.A., et al., *Synthesis, characterization and applications of iron oxide nanoparticles - A short review*. Journal of Aerospace Technology and Management, 2015. **7**(3): p. 267-276.
77. Wu, W., et al., *Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, surface functional strategies and biomedical applications*. Science and Technology of Advanced Materials, 2015. **16**(2).
78. Ghazanfari, M.R., et al., *Perspective of Fe₃O₄ Nanoparticles Role in Biomedical Applications*. Biochemistry Research International, 2016. **2016**.
79. Feldman, D., *Polymer history*. Designed monomers and polymers, 2008. **11**(1): p. 1-15.

80. DeMerlis, C.C. and D.R. Schoneker, *Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA)*. Food and chemical Toxicology, 2003. **41**(3): p. 319-326.
81. Wade, A. and P.J. Weller, *Handbook of pharmaceutical excipients*. 1994: Pharmaceutical Press.
82. Sencadas, V., *Preparação de PVDF em diversas condições*. 2005.
83. Skoog, D.A., F.J. Holler, and S.R. Crouch, *Principles of instrumental analysis*. 2017: Cengage learning.
84. Canevarolo Jr, S.V., *Ciência dos Polímeros 2ª Edição*. Editora Artliber, 2006.
85. Menard, K.P. and N.R. Menard, *Dynamic mechanical analysis*. 2020: CRC press.
86. Kasap, S.O., *Principles of electronic materials and devices*. Vol. 2. 2006: McGraw-Hill New York.
87. Rodan, G.A. and T.J. Martin, *Therapeutic approaches to bone diseases*. Science, 2000. **289**(5484): p. 1508-1514.
88. Mosca, G. and P. Tipler, *Física-Eletricidade e Magnetismo*, 2006, LTC Editora, São Paulo.
89. Carvalho, M.d.F.R., *Desenvolvimento de matrizes de sensores piezoresistivos para aplicações avançadas*. 2014.
90. Gonçalves, R.F., *Desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos de PVDF-Zeólitos para aplicações tecnológicas*. 2011.
91. Eckel, S., A.O. Sushkov, and S.K. Lamoreaux, *Magnetic susceptibility and magnetization fluctuation measurements of mixed gadolinium-yttrium iron garnets*. Physical Review B, 2009. **79**(1): p. 014422.
92. Zhao, Y., et al., *On the low-frequency electromagnetic responses of in-line metal detectors to metal contaminants*. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 2014. **63**(12): p. 3181-3189.
93. Liu, Y., D.J. Sellmyer, and D. Shindo, *Handbook of Advanced Magnetic Materials: Vol 1. Nanostructural Effects. Vol 2. Characterization and Simulation. Vol 3. Fabrication and Processing. Vol 4. Properties and Applications*. 2008.
94. Terpstra, R.A., P. Pex, and A.H. de Vries, *Ceramic processing*. 1995: Springer.
95. Brown, M.E., *Introduction to thermal analysis: techniques and applications*. Vol. 1. 2001: Springer Science & Business Media.
96. Dias, J.C.R., *Development of ionic electroactive polymers for artificial muscle applications*. 2018.
97. Kwok, D.Y., et al., *Contact angle measurements and contact angle interpretation. 1. Contact angle measurements by axisymmetric drop shape analysis and a goniometer sessile drop technique*. Langmuir, 1997. **13**(10): p. 2880-2894.
98. Zhao, H., Z. Chen, and X. Du, *Evolution of Dielectric Behavior of Regenerated Cellulose Film during Isothermal Dehydration Monitored in Real Time via Dielectric Spectroscopy*. Polymers, 2019. **11**(11): p. 1749.
99. Zhou, J.-P., et al., *Magnetoelectric effects on ferromagnetic and ferroelectric phase transitions in multiferroic materials*. Acta materialia, 2014. **76**: p. 355-370.
100. Huang, S., et al., *Cellulose nanocrystals (CNCs) from corn stalk: Activation energy analysis*. Materials, 2017. **10**(1): p. 80.
101. Alaerts, L., M. Augustinus, and K. Van Acker, *Impact of bio-based plastics on current recycling of plastics*. Sustainability, 2018. **10**(5): p. 1487.
102. Ren, M., F.H. Frimmel, and G. Abbt-Braun, *Multi-cycle photocatalytic degradation of bezafibrate by a cast polyvinyl alcohol/titanium dioxide (PVA/TiO₂) hybrid film*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2015. **400**: p. 42-48.

103. Jiang, J.-R., et al., *ALRD: AoA localization with RSSI differences of directional antennas for wireless sensor networks*. International Journal of Distributed Sensor Networks, 2013. **9**(3): p. 529489.
104. Poveda-García, M., et al., *RSSI-based direction-of-departure estimation in Bluetooth low energy using an array of frequency-steered leaky-wave antennas*. IEEE Access, 2020. **8**: p. 9380-9394.