



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Ilha Solteira

DANILO DE FREITAS OLIVEIRA

**ESTUDO DE PIEZORESISTIVIDADE EM COMPÓSITOS DE
BORRACHA NATURAL COM POLIANILINA E NEGRO DE
FUMO**

Ilha Solteira - SP

2021



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Ilha Solteira

DANILO DE FREITAS OLIVEIRA

**ESTUDO DE PIEZORESISTIVIDADE EM COMPÓSITOS DE
BORRACHA NATURAL COM POLIANILINA E NEGRO DE
FUMO**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia -
UNESP – Campus de Ilha Solteira, para
obtenção do título de Doutor em Ciência dos
Materiais.

Área de conhecimento: Física da Matéria
Condensada.

Prof. Dr. José Antônio Malmonge

Orientador

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

O48e Oliveira, Danilo de Freitas .
Estudo de piezoresistividade em compósitos de borracha natural com polianilina e negro de fumo / Danilo De Freitas Oliveira. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2021
135 f. : il.

Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da matéria condensada, 2021

Orientador: José Antônio Malmonge
Inclui bibliografia

1. Borracha natural. 2. Polianilina. 3. Compósito condutor. 4. Sensor de deformação.



João Josué Barbosa
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação
Diretor Técnico
CRB 8-5642



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Estudo de piezoresistividade em compósitos de borracha natural com polianilina e negro de fumo

AUTOR: DANILO DE FREITAS OLIVEIRA

ORIENTADOR: JOSE ANTONIO MALMONGE

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: Física da Matéria Condensada pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. JOSE ANTONIO MALMONGE (Participação Virtual)

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Prof. Dr. ALEX OTÁVIO SANCHES (Participação Virtual)

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Prof. Dr. GILBERTO DE CAMPOS FUZARI JUNIOR (Participação Virtual)

Instituto de Ciências Exatas e da Terra / Universidade Federal de Mato Grosso - UFMT

Profa. Dra. NARA REGINA DE SOUZA BASSO (Participação Virtual)

Departamento de Química Pura / Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande Do Sul - PUCRS

Prof. Dr. RENIVALDO JOSE DOS SANTOS (Participação Virtual)

Campus Experimental de Rosana - UNESP

Ilha Solteira, 27 de agosto de 2021

À minha avó,

que sempre viu o melhor em mim.

*E que me ensinou que as circunstâncias não
devem ditar nossa fé. Pois assim, ainda que
percamos tudo na vida, teremos na fé a força e a
esperança para continuar.*

Sempre vou te amar.

AGRADECIMENTOS

Agradecerei sempre em primeiro lugar a Deus, que me sustenta em todo o momento e me ama incondicionalmente. Obrigado Deus por essa incrível oportunidade, e por me permitir chegar até aqui.

Agradeço à minha mãe, por ser mais do que minha genitora. Sempre foi mãe, foi pai, foi amiga, foi intercessora, e é sem dúvidas, a maior responsável por tudo que conquistei até hoje. Obrigado mãe por acreditar em mim e me ajudar a ser uma pessoa melhor. Te amo!

Agradeço à minha esposa, a quem falta adjetivos para definir o quão especial é em minha vida. Obrigado, Thaís! Desde o dia em que chegou sou apaixonado pela pessoa que você é, e com toda certeza essa caminhada foi possível graças ao seu companheirismo e amor, meu anjo.

Agradeço à minha irmã, uma mulher forte e sábia que sempre lutou por mim. Obrigado Rê, sempre serei grato a você pelas valiosas lições! Você é um exemplo pra mim, e faz parte dessa conquista. Obrigado Celso, Mateus e Bella, vocês ajudam sempre a melhorar meu dia.

Agradeço à minha família, tios, tias, primos... tenho orgulho de ter vocês em minha vida! Eu sei que sempre pude contar com as orações e ajuda de todos. Muito obrigado!

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. José Antônio Malmonge pela parceria e convivência em todos esses anos. Obrigado pela paciência, pela experiência compartilhada e por acreditar em mim.

Agradeço ao meu grande amigo, Max Sander, que sempre foi como um irmão nessa empreitada e em todas as demais aventuras. Obrigado Max.

Agradeço ao melhor Grupo de Polímeros de todo o DFQ de Ilha Solteira! Foram anos preciosos com muitas contribuições, seja na área científica, como nos momentos de lazer. Não posso deixar de destacar meus agradecimentos especiais à Eliza, uma pessoa fundamental nessa minha trajetória, além de uma grande amiga. Meu obrigado especial também ao Alex, um exemplo de dedicação e empenho, que sei que todos do GPol admiram. Obrigado pela parceria, discussões, os cafés... não teria chegado aqui sem sua ajuda! De igual modo, agradeço à Josi, que nunca mede esforços para nos ajudar. Você é peça chave desse grupo e eu sou muito grato a você pela amizade e preciosas contribuições. Meu agradecimento especial também vai para o

Eli, meu grande parceiro nesse doutorado. Obrigado por tudo, meu amigo. José Vilches, também não poderia deixar de te agradecer por todo o suporte e pela ajuda essencial sempre que precisei. E para não prolongar muito mais esse parágrafo: obrigado João Francisco, Tiago Gimenes, Maykon Montanhera, Liesel Eulalia, Michael Jones, Lincon Zadorosny, Ricardo Santim, Guilherme Padovani, Mayki, Karla, Samuel, Gisele, Renan, Uilian, Dênis, Vinícius e demais companheiros dessa jornada. Obrigado a cada um pela amizade e contribuições nesses anos.

Um agradecimento especial também aos meus professores e amigos que nunca negaram ajuda, e sempre contribuíram com muito conhecimento e parceria: Prof. Dr. Ednilton, Prof. Dr. Luiz F. Malmonge, Prof. Dr. Haroldo Nagashima, Prof. Dr. Fernando de Paula, Prof. Dr. Sakamoto, Profa. Dra. Darcy, Prof. Rafael Zadorosny, Profa. Dra. Rosângela, Prof. Dr. Fauze e Profa. Dra. Márcia. Assim como a todos os demais professores do DFQ.

Obrigado também aos técnicos Élton, Gilberto, Mário e Levi. São pessoas que agregam não só pela eficiência, mas pela parceria! Muito obrigado!

Agradeço aos membros da banca por aceitarem participar desse momento tão importante para mim, prestando seu tempo e conhecimento.

Deus abençoe e retribua a cada um dos citados ou não, por toda ajuda até aqui.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Engenharia, Ilha Solteira.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Compósitos condutores de matriz elastomérica têm se apresentado com uma nova alternativa para o desenvolvimento de sensores de pressão e deformação. Esses materiais agregam as propriedades elétricas atribuídas à fase condutora com a elevada elasticidade da matriz. A propriedade explorada nesses materiais para aplicações em sensores é piezoresistividade, que se trata da capacidade de um material responder com grandes variações de resistência quando estirados ou comprimidos. Nesse sentido, o presente trabalho teve por objeto principal sintetizar e caracterizar compósitos de borracha natural (BN) com polianilina (PAni) e negro de fumo (NF), pela técnica de polimerização *in situ* da anilina (An) na presença de látex de BN. O ácido dodecilbenzeno sulfônico foi utilizado como dopante, o persulfato de amônia foi utilizado como oxidante. Foram obtidos compósitos de BN/An e BN/An/NF com diferentes porcentagens de An e NF. Os valores de condutividade elétrica medidos para compósitos BN/An variaram entre $(2,7 \pm 0,6) \times 10^{-5} S \cdot cm^{-1}$ e $(4,9 \pm 0,3) \times 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$, e para os compósitos de BN/An/NF entre $(3,5 \pm 0,4) \times 10^{-4} S \cdot cm^{-1}$ e $(9,7 \pm 0,7) \times 10^{-7} S \cdot cm^{-1}$. Quanto ao comportamento mecânico, obteve-se aumento nos módulos de tensão da BN em até 300% com a maior razão de PAni, em detrimento de uma redução na elongação de cerca de 60%. Foram realizados testes cíclicos nas taxas de deformação de 5, 10, 20 e 30 $mm \cdot min^{-1}$, com 2,5, 5,0, 7,5 e 10,0% de deformação e em patamares de temperatura até 60°C, com a finalidade de avaliar a propriedade piezoresistiva das amostras em diferentes condições. As amostras BN4/An, BN8/An, BN6/An/5NF e BN8/An/5NF apresentaram estabilidade e reprodutibilidade em todas as variações realizadas. Entretanto, os compósitos contendo NF apresentaram melhor comportamento da resposta resistiva, obtendo até 10% de deformação os valores de GF iguais a $1,5 \pm 0,2$ e $2,2 \pm 0,2$ nas amostras BN6/An/5NF e BN8/An/5NF, respectivamente.

Palavras-chave: borracha natural, polianilina, compósitos condutores, sensor de deformação.

ABSTRACT

Conductive composites based on of elastomeric matrix has grown in importance as a new alternative to pressure and strain sensors. These materials aggregate the electrical properties attributed to the conductive phase with high matrix elasticity. The property explored in these materials for sensor applications is piezoresistivity, which is the ability of a material to respond with large variations in electrical resistance when stretched or compressed. In this sense, this work focused on the synthesis and characterization of natural rubber (NR)/polyaniline (PAni) and NR/PAni/carbon black (CB) composites, which were obtained by *in situ* polymerization of aniline (An) in the NR latex and NR latex/CB dispersion. Different NR/An mass ratio was investigated. Dodecylbenzene sulfonic acid and ammonium persulfate were used as dopant and oxidant, respectively. The electrical conductivity of the NR/PAni composites ranged from $(2,7 \pm 0,6) \times 10^{-5} S \cdot cm^{-1}$ to $(4,9 \pm 0,3) \times 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$, and for NR/PAni/CB composites from $(3,5 \pm 0,4) \times 10^{-4} S \cdot cm^{-1}$ to $(9,7 \pm 0,7) \times 10^{-7} S \cdot cm^{-1}$. The tensile strength at break of the composites increased as the NR/An ratio decreased reaching around 300%, in relation to NR. On the other hand, the elongation at break decreases about 60%. The piezoresistive property of these composites was also investigated. Cyclic tests were performed on the deformation rates of 5, 10, 20 and 30 $mm \cdot min^{-1}$, with 2,5, 5,0, 7,5 and 10,0% strain and at levels of temperature up to 60°C, in order to evaluate the piezoresistive property of the samples under different conditions. The samples NR4/An, NR8/An, NR6/An/5CB and NR8/An/5CB showed stability and reproducibility in all variations performed. However, the composites containing CB showed better behavior of the resistive response, obtaining up to 10% of deformation GF values equal to 1.5 ± 0.2 and 2.2 ± 0.2 in samples NR6/An/5CB and NR8/An/5CB, respectively.

Keywords: natural rubber, polyaniline, conductive composites, strain sensor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - (a) Matriz isolante, sem cargas condutoras (b) compósito com cargas condutoras isoladas (c) compósito próximo ao limiar de percolação (d) compósito com cargas condutoras em contato.	20
Figura 2 - Gráfico de publicações abordando o efeito piezoresistivo no mundo entre os anos de 1960 à 2018.....	23
Figura 3 - Ilustração de (A) um fio de comprimento l_0 sendo alongado por uma força F perpendicularmente à área A , e (B) a secção transversal do fio de espessura t , e com a aplicação de uma diferença de potencial V entre suas extremidades. A linha pontilhada em (A) representa as dimensões iniciais do fio.....	24
Figura 4 - Látex sendo coletado a partir da técnica de sangria.	28
Figura 5 - Modelo de estrutura da borracha proposto por Brackley.	29
Figura 6 - Modelo estrutural da borracha proposto por Nawamawat.....	29
Figura 7 - Estrutura química da borracha natural.....	30
Figura 8 - Modelo da estrutura química da borracha com ênfase nas proteínas e lipídios nos terminais de cadeia.....	30
Figura 9 - Representação das cadeias de borracha antes da vulcanização (A) e após a vulcanização (B).	31
Figura 10 - Polímeros intrinsecamente condutores.	33
Figura 11 - Estrutura química da polianilina.....	33
Figura 12 - (A) Formação do cátion radical e (B) estabilização do radical por estruturas de ressonância	35
Figura 13 - (A) Formação do complexo entre DBSA e An em meio aquoso e (B) formação de micelas na interação entre as cadeias de PANi e o DBSA.	35
Figura 14 - Esquema representativo do processo de dopagem da PANi.	37
Figura 15 – (a) Representação das partes constituintes de um agregado de negro de fumo e (b) comparação entre as distâncias interplanares do grafite e do negro de fumo.	38
Figura 16 – Modelo representativo de um agregado de NF com dimensões aproximadas para utilização em cálculos.....	39
Figura 17 - (A) Representação de um aglomerado de NF; (B) Exemplo de grupos funcionais presentes nas extremidades dos agregados de NF.....	40
Figura 18 - (a) Aparato experimental utilizado por Probst e Grivei; (B) Comportamento volumétrico em função da densidade e (C) Variação da resistividade elétrica com a densidade volumétrica.....	41
Figura 19 - Representação da interação entre agregados de (A) baixa estrutura e (B) alta estrutura com a matriz polimérica.....	43

Figura 20 - Modelo de Fröhlich et al para a interação entre NF e matriz elastomérica.	44
Figura 21 - Fotos da polimerização in situ da anilina na presença de látex de borracha natural: de (a) até (c) tem-se a sequência de fotos segundos após a adição do agente oxidante e (d) 14h depois.....	50
Figura 22 - Esquema representativo da síntese do compósito BN/An.	51
Figura 23 - Esquema representativo da síntese do compósito BN/An/NF	54
Figura 24 - (a) Foto da prensa hidráulica utilizada para produção dos filmes; (b) amostra BN4/An antes e (c) após ser prensada.	57
Figura 25 - Pastilhas de PAni-DBSA e PAni-DBSA/5NF obtidas por prensagem.....	57
Figura 26: Esquema representativo do método de duas pontas.....	59
Figura 27 - Esboço do aparato experimental para medidas de condutividade pelo método de quatro pontas.	60
Figura 28 - Corpos de prova utilizados para as medidas de tensão e deformação	60
Figura 29 -Sistema utilizado para a realização das medidas de piezoresistividade.	62
Figura 30 - Sistema utilizado para medições simultâneas de corrente e temperatura.	63
Figura 31 - Forninho desenvolvido para as medidas de piezoresistividade com diferentes temperaturas.	65
Figura 32 - Representação dos componetes utilizados na comontagem do forninho.....	65
Figura 33 - Sistema montado para realização dos testes cíclicos de piezoresistividade em diferentes temperaturas.	66
Figura 34 - Imagens de MEV obtidas para as amostras de (a) PAni-DBSA e (b) NF, com aumentos de 10k e 20k vezes, respectivamente; (c) e (d) PAni/5NF, com aumentos de 10k vezes e (d) 30k vezes, respectivamente. Os retângulos demarcam um zoom em uma região: (a) fibrilar da PAni e (b) contendo partículas de NF aglomeradas.	67
Figura 35 – Imagens de MEV das amostras (a) BN12/An, (b) BN12/An/5NF, (c) BN8/An, (d) BN8/An/5NF, (e) BN6/An, (f) BN6/An/5NF, (g) BN4/An e (h) BN4/An/5NF.	69
Figura 36 - Imagens de MEV da amostra (a)-(b) BN/5NF_4 e das amostras BN12/An com (c)-(d) 10%, (e)- (f) 20%, (g)-(h) 30%, e (i)-(j) 40% de NF.....	70
Figura 37 - Curvas de condutividade para os compósitos BN/An com 5% de NF e sem NF.	73
Figura 38 - Gráficos do comportamento mecânico dos compósitos BN/An, BN12/An/yNF, BN/5NF e (d) BNx/An/5NF.	76
Figura 39 - Difratoograma de raios X realizados para o NF e as amostras PAni-DBSA e PAni-DBSA/5NF, todas na forma de pó.	78
Figura 40 - Difratoograma de raios X realizados para a BN pura, a PAni-DBSA e os compósitos BN/An.	78

Figura 41 - Difrátogramas de raios X referentes à BN pura, ao compósito BN4/5NF e aos compósitos BNx/An/5NF nas razões de 4 a 12:1.....	79
Figura 42 - Difrátogramas de raios X referentes aos compósitos BN12/An com 5, 10, 20, 30 e 40% de NF.....	80
Figura 43 - Curvas de TGA e DTG para o NF, a PAni-DBSA e o compósito PAni-DBSA/5NF.	82
Figura 44 - Curvas de TGA e DTG para a BN, PAni-DBSA, BN12/An e BN4/An.....	83
Figura 45 - Curvas de TGA e DTG para a BN, PAni-DBSA/5NF, BN4/An/5NF, e BN12/An/5NF e BN12/An/40NF.....	83
Figura 46 - (a) Curvas de tensão e deformação para as amostras BNx/An e BNx/An/5NF à taxa de deformação de 20mm/min e (b) ampliação das curvas de 0 a 15% de deformação.....	86
Figura 47 - Curvas da tensão ao longo do tempo até 100 cíclicos sem aplicação de tensão elétrica nos compósitos (a) BNx/An e (b) BNx/An/5NF.....	87
Figura 48 - Gráficos do comportamento piezoresistivo das amostras BNx/An no teste cíclico de 100 ciclos com deformação máxima de 5%, taxa de 20 mm/min e 50V.	90
Figura 49 - Ampliação dos dez primeiros e dez últimos ciclos do teste piezoresistivo das amostras BNx/An.	92
Figura 50 - GF das amostras BNx/An calculado no 93º ciclo, com deformação máxima de 5%, taxa de deformação 20 mm/min e 50V.....	93
Figura 51 - Gráficos do comportamento piezoresistivo das amostras BN12/An /5NF no teste cíclico de 100 ciclos com deformação máxima de 5%, taxa de 20 mm/min e 100V.	95
Figura 52 - Ampliação dos dez primeiros e dez últimos ciclos do teste piezoresistivo das amostras BN12/An/5NF.....	96
Figura 53 - GF das amostras BNx/An/5NF calculado no 93º ciclo, com deformação máxima de 5%, taxa de deformação 20 mm/min e 100V.	97
Figura 54 - Curvas da tensão ao longo do tempo para os testes cíclicos realizados nos compósitos (a) BNx/An e (b) BNx/An/5NF, com aplicação de 50V e 100V respectivamente.	98
Figura 55 - Curva de medidas simultâneas de temperatura e corrente elétrica em função do tempo para a amostra BN4/An, com rampa de 0 a 100V e taxa de 05V/min.	100
Figura 56 - Curvas das medidas simultâneas de (a) temperatura e (b) corrente elétrica em função do tempo para a amostra BN4/An, no teste com patamares de tensão.....	100
Figura 57 - Curvas (a) do comportamento da porcentagem de variação da temperatura em função do tempo, e (b) da corrente elétrica em função da tensão (<i>inside</i> : curva da resistência elétrica em função da tensão) referentes ao teste com patamares de tensão.	101
Figura 58 – Curvas do teste cíclico para a amostra BN4/An, sendo: (a) da temperatura em função do tempo, (b) da tensão mecânica e do inverso da temperatura ao longo dos ciclos, e (c) da porcentagem de resistência relativa e o inverso da temperatura em função do tempo. Foram feitos 100 ciclos com deformação máxima de 5% à taxa de 20mm/min e 50V.....	104

Figura 59 - Curvas do comportamento (a) da temperatura e (b) da porcentagem de resistência relativa em função do tempo, para as amostras BNx/An e BNx/An/5NF submetidas à tensão constante de 50V e 100V, respectivamente, e sem deformação.	105
Figura 60 - Gráficos do teste cíclico de piezoresistividade para as amostras BNx/An após a estabilização da corrente. Foram feitos 100 ciclos com deformação máxima de 5% à taxa de 20 mm/min e 50V..	106
Figura 61 - Ampliação dos dez primeiros e dez últimos ciclos do teste piezoresistivo das amostras BNx/An após a estabilização da corrente.....	107
Figura 62 - GF das amostras BNx/An após a estabilização da corrente, calculado no 93º ciclo, com deformação máxima de 5%, taxa de deformação 20 mm/min e 50V.....	108
Figura 63 - Gráficos do teste cíclico de piezoresistividade para as amostras BN4/An, BN8/An, BN6/An/5NF e BN8/BN/5NF em porcentagens de deformação de (a) 2,5%, (b) 5,0%, (c) 7,5% e (d) 10,0%. Estão apresentados 25 ciclos com taxa de deformação de 20mm/min.	110
Figura 64 - Curvas do comportamento da resistência relativa para as amostras BN 4/An, BN8/An, BN6/An/5NF e BN8/An/5NF sob testes de tração. Com taxa de deformação de 20 mm/min e a tensão aplicada de 50 V (BNx/An) e 100 V (BNx/An/5NF).....	111
Figura 65 - Gráfico comparativo entre os valores de GF obtidos nesse trabalho e a literatura.....	114
Figura 66 - Gráficos dos testes piezoresistivos cíclicos sob diferentes taxas de deformação para as amostras BN4/An, BN8/An, BN6/An/5NF e BN8/An/5NF. A deformação máxima foi de 5% e as taxas utilizadas foram: $\alpha = 5 \text{ mm} \cdot \text{min} - 1$, $\beta = 10 \text{ mm} \cdot \text{min} - 1$, $\gamma = 20 \text{ mm} \cdot \text{min} - 1$ e $\delta = 30 \text{ mm} \cdot \text{min} - 1$	115
Figura 67 – Variações do GF médio obtidos para as diferentes taxas ao longo dos ciclos.....	116
Figura 68 - Testes de piezoresistividade sob deformações do tipo "patamares" realizadas nas amostras BN4/An, BN8/An, BN6/An/5NF e BN8/An/5NF. A deformação máxima utilizada foi de 5% e o tempo de "hold" foi de 120 s.	117
Figura 69 - Gráficos do tempo de resposta resistiva às deformações para as amostras BN4/An, BN8/An, BN6/An/5NF e BN8/An/5NF. Onde TRC = Tempo de resposta à carga e TRD o tempo de resposta à descarga.	118
Figura 70 - Gráficos do teste piezoresistivos cíclicos para as amostras BN4/An, BN8/An, BN6/An/5NF e BN8/An/5NF em diferentes temperaturas. A deformação máxima utilizada foi de 5% e a taxa de deformação de 20 mm/min.....	120
Figura 71 - Valores de GF obtidos nos testes cíclicos de piezoresistividade para diferentes patamares de temperatura.	121
Figura 72 – Valores da resistência elétrica apresentada pelas amostras durante os testes cíclicos com temperatura externa, no qual os valores apresentados são referentes à resistência apresentada no último ciclo em cada patamar.	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Elementos constituintes do látex de borracha natural com a porcentagem de proporção em látex.	28
Tabela 2 - Variações mássicas da quantidade BN, An e NF nos compósitos.	49
Tabela 3 - Quantidades mássicas de BN, An e NF utilizada nos compósitos; onde a massa de BN varia com a razão BN:An, e a massa de NF é calculada percentualmente à massa de An.	52
Tabela 4 - Quantidades mássicas de BN e NF utilizadas nos compósitos; onde a massa de BN varia supondo a razão BN:An, e a massa de NF refere-se à 5% da massa de An calculada nos compósitos anteriores.	56
Tabela 5 - Variações de testes de piezoresistividade realizados.....	63
Tabela 6 -Parâmetros de deformação e temperatura utilizados nos testes piezoresistivos de fadiga com $T \geq 27^{\circ}\text{C}$	64
Tabela 7 - Porcentagem volumétrica do NF em relação à BN.	71
Tabela 8 - Valores de condutividade medidos para PAni, PAni/5NF, NF e BN.....	71
Tabela 9 - Valores de condutividade medidos para os compósitos BN/An.	73
Tabela 10 - Medidas de condutividade para os compósitos BNx/An/5NF.	73
Tabela 11 - Medidas de condutividade para os compósitos BN12/An/xNF.	74
Tabela 12 - Valores do módulos de força a 100%, 300% e 500%, da tensão na ruptura e deformação na ruptura para os compósitos BNx/An e BNx/An/5NF.	76
Tabela 14 - Valor médio do GF calculado para as amostras BNx/An (após a estabilização da corrente) e para as amostras BNx/An/5NF.....	109
Tabela 15 - Dados do teste piezoresistivo com deformação até à ruptura.....	112

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	17
2.	OBJETIVO GERAL	18
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1.	TEORIA DA PERCOLAÇÃO.....	19
3.2.	PIEZORESISTIVIDADE.....	22
3.2.1.	FUNDAMENTOS DA PIEZORESISTIVIDADE.....	23
3.3.	BORRACHA NATURAL.....	27
3.4.	POLIANILINA	32
3.4.1.	POLIMERIZAÇÃO DA ANILINA.....	34
3.5.	NEGRO DE FUMO	38
3.5.1.	PROPRIEDADES CONDUTIVDAS DO NEGRO DE FUMO	41
3.6.	A UTILIZAÇÃO DE BN, PANI E NF EM COMPÓSITOS CONDUTORES E NO DESENVOLVIMENTO DE SENSORES PIEZORESISTIVOS	45
4.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	47
4.1.	MATERIAIS UTILIZADOS	47
4.2.	EXTRAÇÃO DO LÁTEX DE BORRACHA NATURAL E CÁLCULO DO DRC.....	47
4.3.	COMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL, POLIANILINA E NEGRO DE FUMO.....	48
4.4.	SÍNTESE DOS COMPÓSITOS BN/AN	49
4.5.	SÍNTESE DOS COMPÓSITOS BN/AN/NF	52
4.6.	SÍNTESE DA PANI-DBSA E DO COMPÓSITO PANI-DBSA/5NF	55
4.7.	OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS BN/5NF	55
4.8.	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	56
4.8.1.	PREPARAÇÃO DOS FILMES DE BN E DOS COMPÓSITOS BN/AN, BN/AN/NF E BN/5NF	56
4.8.2.	PREPARAÇÃO DAS PASTILHAS DE PANI-DBSA, NF E DO COMPÓSITO PANI-DBSA/5NF	57
4.9.	CARACTERIZAÇÕES.....	58

4.9.1.	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	58
4.9.1.1.	MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE DC PELO MÉTODO DE DUAS PONTAS	58
4.9.1.2.	MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE PELO MÉTODO DE QUATRO PONTAS	59
4.10.	TENSÃO-DEFORMAÇÃO.....	60
4.11.	MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	61
4.12.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	61
4.13.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	61
4.14.	SISTEMA DE MEDIDAS DE PIEZORESISTIVIDADE.....	61
4.15.	MEDIDAS SIMULTÂNEAS DE CORRENTE E TEMPERATURA	63
4.16.	DESENVOLVIMENTO E PARÂMETROS DO SISTEMA DE CONTROLE DE TEMPERATURA PARA MEDIDAS SIMULTÂNEAS DE PIEZORESISTIVIDADE E TEMPERATURA	64
5.	RESULTADOS E DICUSSÃO	67
5.1.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	67
5.2.	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	71
5.3.	TENSÃO-DEFORMAÇÃO.....	74
5.4.	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	77
5.5.	ANÁLISES DE TERMOMGRAVIMETRIA (TGA).....	80
5.6.	PIEZORESISTIVIDADE.....	85
5.6.2.	TESTES INICIAIS DE PIEZORESISTIVIDADE	87
5.6.2.1.	TESTES PIEZORESISTIVOS CÍCLICOS NOS COMPÓSITOS BNx/AN	88
5.6.2.2.	TESTES PIEZORESISTIVOS CÍCLICOS NOS COMPÓSITOS BN/AN/5NF	94
5.6.3.	ESTUDO DO AUMENTO DE CONDUTIVIDADE NAS AMOSTRAS	98
5.6.3.1.	MEDIDAS TÉRMICAS E ELÉTRICAS DAS AMOSTRAS EM ESTADO RELAXADO	99
5.6.4.	MEDIDAS CÍCLICAS APÓS TESTES INICIAIS	105
5.6.5.	RESPOSTA PIEZORESISTIVA EM TESTES COM TAXAS, DEFORMAÇÕES E TEMPERATURAS VARIADAS	109
5.6.5.1.	TESTES CÍCLICOS PARA DEFORMAÇÕES DENTRO DO LIMITE ELÁSTICO	109
5.6.5.2.	TESTE PIEZORESISTIVO PARA DEFORMAÇÕES ACIMA DO LIMITE ELÁSTICO	111

5.6.5.3.	TESTES CÍCLICOS PARA DIFERENTES TAXAS DE DEFORMAÇÃO	114
5.6.5.4.	TESTES RESISTIVOS PARA DEFORMAÇÕES CONSTANTES	116
5.6.5.5.	TESTES DE PIEZORESISTIVIDADE COM VARIAÇÃO DA TEMPERATURA EXTERNA.....	119
6.	CONCLUSÃO	123
7.	IMPACTO / RELEVÂNCIA CIENTÍFICO-SOCIAL	125
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	126

1. INTRODUÇÃO

Materiais e compósitos com propriedades piezoelétricas e piezoresistivas têm despertado bastante interesse nas últimas décadas, tendo motivado diversas pesquisas e avanços tecnológicos^{1,2}. Os materiais piezoelétricos têm a capacidade de converter a energia mecânica devido às tensões externas sobre eles em energia elétrica, ao passo em que, os materiais piezoresistivos ao sofrerem deformação mecânica podem mudar drasticamente sua resposta elétrica. A piezoeletricidade é uma propriedade intrínseca presente em alguns materiais cerâmicos e poliméricos, e está associada a estruturas cristalinas de simetria não central, que tornam a célula unitária uma espécie de dipolo elétrico. Quando esses materiais sofrem compressão, ocorre uma alteração na intensidade dessa polarização a qual gera uma diferença de potencial.³ Por outro lado, a “piezoresistividade” ou “piezoresistência” ocorre em materiais condutores e semicondutores e tem suas propriedades ligadas à variação das distâncias entre os portadores de carga e à estruturação e reestruturação dos caminhos percolativos, que ocorrem quando esses materiais sofrem deformações mecânicas⁴.

Pesquisas em materiais piezoresistivos têm aumentado a cada ano, muito em função de novas aplicações na área de robótica, aeroespacial e a necessidade de obtenção de sensores cada vez mais precisos¹. Entretanto, quando se necessita de flexibilidade e alta deformação, os materiais condutores e semicondutores, apresentam limitações⁵. Uma alternativa para esse tipo de problema tem sido a utilização de compósitos condutores, os quais são geralmente constituídos de uma matriz com boa elasticidade e flexibilidade, e carregados com cargas condutoras dispersas na matriz. Nesses compósitos, os tamanhos de carga, os tipos de interações entre reforço e matriz, sínteses, processos, e todo o procedimento que envolve sua produção, são fatores que irão influenciar no produto final e que movimentam grandemente as discussões, estudos e avanços em ciência dos materiais⁶.

Se tratando de compósitos condutores, muitos estudos têm utilizado o carbono como cargas elétricas ou de reforço mecânico, seja na forma de partículas de negro de fumo⁷, grafite⁸, grafeno⁹ ou nanotubos de carbono¹⁰. O carbono é um dos elementos mais abundantes na Terra, está presente na maioria das ligações entre elementos, seja na formação de gases essenciais para a vida e até nas longas cadeias poliméricas. Entretanto, o que o torna mais especial são suas formas alotrópicas, que dão origem desde o grafite até o diamante⁵. Além disso, o carbono apresenta alta condutividade, que pode variar de acordo com sua conformação e arranjo estrutural. Tendo uma das formas mais simples de obtenção, dentre os demais alótropos de carbono, o “negro de fumo” é um agregado de carbono com uma estrutura amorfa, sendo obtido

como resultado na combustão não completa de materiais derivados de petróleo^{11,12}. O negro de fumo tem sido bastante utilizado na produção de compósitos condutores, mas além da boa condutividade elétrica, apresenta propriedades de reforço mecânico, atua como catalisador em algumas reações, e é, consideravelmente, um material de baixo custo. Além disso, apresenta como vantagens em relação às cargas metálicas a sua baixa densidade e o fato de não oxidar tão facilmente⁸.

O desenvolvimento de compósitos condutores utilizando uma matriz elastomérica tem despertado bastante interesse atualmente, pois a possibilidade de se ter um material condutor flexível e que suporte grandes deformações têm ampliado as possibilidades de aplicações. Os avanços têm indicado a utilização desses materiais em tecnologias de interatividade *touch screen*¹³, pele artificial eletrônica¹⁴, sistemas de monitoramento de pressão e batimentos cardíacos¹⁵, trajes inteligentes¹⁶ e na robótica em geral¹. Em suma, uma das grandes aplicações desses compósitos é sua utilização como sensores de deformação, pois suas propriedades não favorecem apenas uma maior elasticidade ao material, mas pode potencializar sua sensibilidade em virtude do estiramento facilitado das cadeias poliméricas e do distanciamento entre as cargas responsáveis pela condução elétrica no material.

Alguns estudos recentes vêm utilizando a borracha natural como matriz elastomérica, pois se trata de um material que apresenta alta elasticidade, maleabilidade, resiliência, resistência à abrasão, além de ter origem de uma fonte renovável^{17,18}. Em contrapartida, a baixa condutividade elétrica da borracha requer uma boa dispersão e interação de cargas condutoras para a obtenção de compósitos aplicáveis¹⁹. Recentemente, a polimerização *in situ* da anilina tem sido utilizada como um método efetivo para a obtenção de compósitos condutores elastoméricos, pois além da alta condutividade da polianilina (PAni), a polimerização ocorrendo diretamente na matriz aumenta a homogeneidade e dispersão do polímero condutor²⁰. Por outro lado, existem ainda poucos trabalhos que exploram a utilização da PAni como carga condutora em sensores piezoresistivos.

2. OBJETIVO GERAL

O objetivo desse trabalho foi obter e caracterizar compósitos condutores de matriz elastoméricas produzidos a partir da polimerização da anilina *in situ* na presença de látex de borracha natural e de negro de fumo, bem como, explorar as características piezoresistivas dos compósitos obtidos como sensores de deformação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. TEORIA DA PERCOLAÇÃO

A possibilidade de se inserir cargas condutoras em uma matriz isolante pode alterar seu estado condutor, desde que exista um caminho por onde a corrente elétrica possa fluir²¹. Uma matriz isolante pode ser representada por uma rede quadrada bidimensional com S sítios vazios e equidistantes entre si. Supondo que alguns sítios da rede sejam ocupados por uma fração de partículas condutoras de modo aleatório, a rede possuirá alguns sítios vizinhos ocupados. Logo, um caminho condutor será formado entre as extremidades da rede caso exista um caminho ininterrupto de sítios vizinhos ocupados pelas partículas, de forma que seja possível a troca eletrônica entre elas ao longo de dois pontos em extremidades distintas. Nessa situação se diz que o material atingiu a concentração crítica ou o “limite de percolação”²².

De acordo com a teoria da percolação, a condutividade (σ) em materiais compósitos carregados com uma dada fração volumétrica de partículas condutoras (p) e próximos ao limiar de percolação (p_c) pode ser definida a partir da lei de potência:

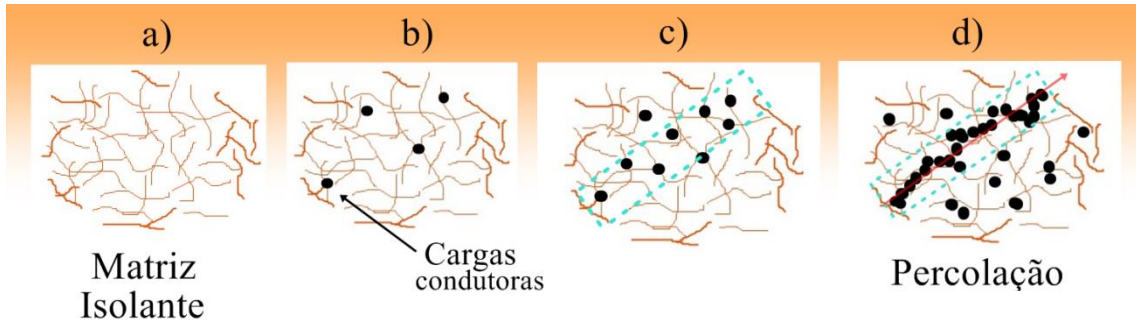
$$\sigma \propto (p - p_c)^t \quad (1)$$

Onde “ t ” é o expoente crítico, que assume valores entre 1,1 e 1,5 para redes bidimensionais e 1,6 e 2,0 para redes tridimensionais²². Portanto, um material está percolado quando $p > p_c$, e a partir desse momento, um aumento na concentração de partículas condutoras deverá contribuir para um aumento no valor da condutividade elétrica, pois novos caminhos percolados podem se formar²³.

A Figura 1 é uma representação da formação de um compósito condutor, constituído de uma matriz isolante e cargas elétricas como fase dispersa. Na sequência apresentada, pode-se observar a formação de um caminho favorável à corrente elétrica sendo formado em “C” e “D”. Essa transição isolante-condutor é explicada por alguns modelos que levam em consideração não apenas a concentração de cargas condutoras na matriz, mas também parâmetros como densidade e temperatura²³. Na situação em “D”, embora um caminho condutivo tenha sido criado, a condução elétrica do material pode ser aumentada com o aumento da densidade de cargas no material, o que reduzirá as barreiras eletrônicas devido à diminuição das distâncias entre as partículas. Além disso, para uma mesma concentração, o número de portadores de

cargas no material pode aumentar a partir da excitação de um elétron ou a partir de transições termicamente ativadas, como *hopping* (saltos) ou tunelamento^{22,23,24}.

Figura 1 - (a) Matriz isolante, sem cargas condutoras (b) compósito com cargas condutoras isoladas (c) compósito próximo ao limiar de percolação (d) compósito com cargas condutoras em contato.



Fonte: próprio autor

O processo de *hopping* é uma condução eletrônica entre estados localizados, no qual um elétron com energia menor do que a energia de Fermi recebe energia de um fônon, podendo saltar para um estado vizinho com energia superior à energia de Fermi²⁴. Como as vibrações da rede aumentam com a temperatura, o processo de *hopping* se intensifica com o aumento da temperatura, de modo que a resistividade pode ser descrita conforme a Equação 2²⁴.

$$\rho = \rho_3 \exp\left(\frac{\varepsilon_3}{K_B T}\right) \quad (2)$$

Onde K_B é a constante de Boltzman, T a temperatura em Kelvin e ε_3 é a energia de ativação associada ao material e dependente da distância entre os vizinhos mais próximos. Essa expressão é válida para altas temperaturas, e como a transição ocorre entre estados vizinhos, essa distância não depende de T . Entretanto, quando a temperatura diminui, a transição não ocorre entre os vizinhos mais próximos, o modelo de Mott²⁵ prevê que para temperaturas intermediárias/baixas a resistividade é descrita conforme a Equação 3. Nessa faixa de temperatura, a ação dos fônons sobre os elétrons já não é capaz de promover a transição entre vizinhos próximos, logo os elétrons saltam para vizinhos distantes, onde a energia de ativação for menor. A distância dos saltos nessa transição é dependente da temperatura, já que a energia que o elétron receberá para saltar também é.

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4} \quad (3)$$

Existe ainda outro modelo, proposto por Efros e Shklovskii, para quando as temperaturas são ainda mais baixas e as interações coulombianas são consideradas. Nesse caso, surge um “gap” energético na energia de Fermi e a razão entre as temperaturas precisam ser corrigidas para um fator $1/2$ conforme a Equação 4²⁴.

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/2} \quad (4)$$

Embora esses modelos representem bem os comportamentos em alguns materiais, outros processos condutivos podem concorrer juntamente na prática. Além disso, deve-se destacar que “temperaturas altas ou baixas” estão relacionadas com a energia de ativação de cada material, não sendo um valor fixo universal.

Outro processo que concorre juntamente com o *hopping* é o tunelamento. O hopping acontece quando o elétron recebe a energia suficiente para saltar para outro estado mais energético, enquanto que no tunelamento o elétron transita para estados mais energéticos mesmo não tendo energia suficiente. O tunelamento depende apenas das características das barreiras (largura e altura), ocorrendo normalmente quando a distância entre as partículas condutoras é da ordem de 05 nm. A variação de temperatura não interfere no tunelamento do elétron diretamente, entretanto, as barreiras podem diminuir sua largura ou altura diante dos processos térmicos²⁴. Dessa forma, o tunelamento também é considerado como um processo termicamente ativado. A vantagem da ocorrência do transporte por tunelamento é que mesmo que não exista o contato direto entre as cargas condutoras, o tunelamento ocorre, podendo o elétron transpor uma barreira de potencial, classicamente intransponível, e emergir fora dela com a mesma energia. Nesse sentido, mesmo que um material não alcance a percolação por contato, como no caso da Figura 1C, ele pode obter as características condutoras (percolação elétrica) se as barreiras tiverem as dimensões suficientes para que o elétron tunele, sendo em alguns casos inclusive, o efeito dominante em compósitos condutores^{23,24,25}.

3.2. PIEZORESISTIVIDADE

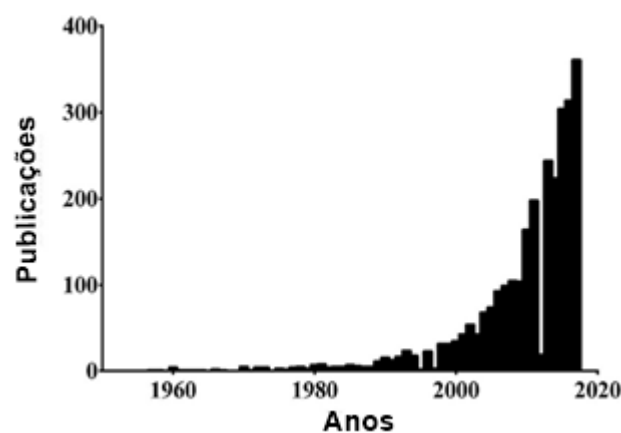
O conceito de piezoresistividade teve sua origem em 1856, quando o Lord Kelvin postulou em uma carta à Royal Society a respeito de seu experimento com fios de ferro e cobre²⁶. Na ocasião, as interferências e perdas ocorridas nas transmissões dos telégrafos submarinos havia se tornado um grande problema para as empresas da época, mas Lord Kelvin comprovou experimentalmente que tais defeitos não estavam ocorrendo devido a um mau isolamento dos fios ou oxidação dos mesmos, mas que a grande diferença observada nos sinais era resultado dos alongamentos e tensões sofridas pelos cabos. Como prova ele relatou um experimento no qual submetia dois fios, um de cobre e outro de ferro, a pesos suspensos, garantindo que o alongamento nos fios fosse o mesmo. Utilizando uma ponte de Wheatstone mediu diferenças na variação da resistência elétrica entre os dois cabos, e concluiu que esse efeito era em função de uma mudança no valor da condutividade dos fios⁴. A partir daí, muitos estudiosos da época começaram a discutir o efeito e realizar novos experimentos, mas foi apenas em 1935 que Cookson aplicou pela primeira vez o termo “piezoresistividade”¹.

O desenvolvimento das pesquisas nessa área exigiu um formalismo matemático específico baseado em tensores para a compreensão e explanação da física envolvida nos fenômenos, o que ajudou a ampliar as aplicações desse conceito para outros casos. Baseado nisso, desenvolveram-se estudos abrangendo testes com semicondutores. Em 1950 os pesquisadores Bardeen e Shockley efetuaram as primeiras medições em cristais de silício e germânio, e obtiveram resultados bem significativos, proporcionando um grande avanço na área^{1,4}. Mas foi em 1957 que Mason e Thurston²⁷ desenvolveram o primeiro extensômetro de silício baseado nas propriedades piezoresistivas para medições de força, torque e deslocamento. Os resultados de Mason e Thurston foram considerados um grande salto tecnológico, pois apontaram que o efeito nos semicondutores era cerca de cinquenta vezes superior aos extensômetros feitos de metal¹.

Anos mais tarde, os conceitos de piezoresistividade foram aplicados no desenvolvimento de dispositivos sensíveis a deformações, a partir da utilização de materiais como ligas ferro-carbono e ligas metálicas. Posteriormente, o uso de semicondutores foi essencial para obter sensores com maior sensibilidade. Desde então, sensores piezoresistivos têm despertado cada vez mais interesse em pesquisas, haja vista o crescimento constante de publicações, sobretudo nos últimos dez anos (Figura 2). Entretanto, grande parte do crescimento nos últimos anos se deve ao emprego de novos materiais em substituição aos metais e semicondutores, limitados pelas propriedades como baixa deformação, baixa flexibilidade e

oxidação. Dentre esses novos materiais é de grande destaque a utilização de compósitos de matriz polimérica, como borracha natural e sintética, microfibras, poliuretanos, entre outros. A partir desses compósitos podem ser produzidos sensores piezoresistivos de pressão, tração ou flexão, e que além de alta sensibilidade, podem ser aplicados em tecidos, pele e superfícies que exijam grandes deformações.

Figura 2- Gráfico de publicações abordando o efeito piezoresistivo no mundo entre os anos de 1960 à 2018.



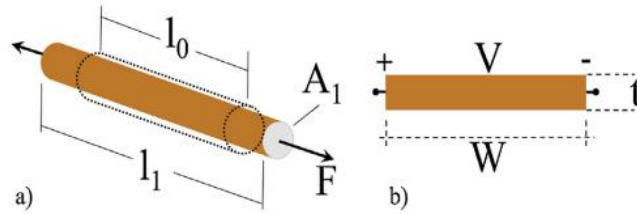
Fonte: Adaptado de FIORILLO et al.(2018)¹.

3.2.1. FUNDAMENTOS DA PIEZORESISTIVIDADE

A piezoresistividade é um comportamento que está presente em materiais condutores e semicondutores, sendo a variação da resistividade elétrica de um material quando submetido de deformações mecânicas. Em termos mais gerais, alguns materiais quando pressionados diminuem os espaçamentos entre os átomos, assim como a energia necessária para vencer as barreiras que impedem o fluxo de carga elétrica no material, o que na teoria de bandas pode-se dizer que o gap se torna menor.

Tendo por base a Figura 3, temos que a 2ª Lei de Ohm define uma relação entre a resistência elétrica, as propriedades geométricas e a resistividade de um material, que é dada conforme a Equação 5, onde R é a resistência, ρ é a resistividade, ℓ o comprimento do fio e A a área da seção transversal com diâmetro d .

Figura 3 - Ilustração de (A) um fio de comprimento l_0 sendo alongado por uma força F perpendicularmente à área A , e (B) a secção transversal do fio de espessura t , e com a aplicação de uma diferença de pontecial V entre suas extremidades. A linha pontilhada em (A) representa as dimensões iniciais do fio.



Fonte: Fiorillo et al¹.

$$R = \rho \cdot \ell / A \quad (5)$$

Consideremos que a resistência R do fio sofra uma variação devido à força F aplicada no fio na direção longitudinal:

$$dR = \frac{\delta R}{\delta \rho} d\rho + \frac{\delta R}{\delta \ell} d\ell + \frac{\delta R}{\delta A} dA \quad (6)$$

Calculando as derivadas parciais e utilizando a Equação 1, temos:

$$dR = \frac{R}{\rho} d\rho + \frac{R}{\ell} d\ell - \frac{R}{A} dA \quad (7)$$

Dividindo todos os termos por R :

$$\frac{dR}{R} = \frac{d\rho}{\rho} + \frac{d\ell}{\ell} - \frac{dA}{A} \quad (8)$$

Como o fio é tensionado na direção longitudinal, o comprimento do fio aumentará, tendo uma deformação longitudinal ϵ_l . Por outro lado, a área do fio irá variar devido a uma diminuição no diâmetro ocasionada pela deformação lateral ϵ_d , sendo:

$$\epsilon_l = \frac{d\ell_0}{\ell_0} \quad (9)$$

$$-\epsilon_d = \frac{dd_0}{d_0} \quad (10)$$

Onde assumimos que ℓ_0 e d_0 são o comprimento inicial e o diâmetro inicial, e ϵ_d terá valor negativo, pois o diâmetro final será menor que o inicial. Dessa forma o comprimento do fio alongado será ℓ_1 :

$$\epsilon_l \cdot \ell_0 = \ell_1 - \ell_0 \quad (11)$$

$$\ell_1 = \ell_0(1 + \epsilon_l) \quad (12)$$

E o diâmetro reduzido d_1 , será:

$$-\epsilon_d \cdot d_0 = d_1 - d_0 \quad (13)$$

$$d_1 = d_0(1 - \epsilon_d) \quad (14)$$

A partir de d_1 , a área A_1 poderá ser calculada da seguinte forma:

$$A_1 = \pi \cdot \left(\frac{d_0}{2}\right)^2 (1 - \epsilon_d)^2 \quad (15)$$

Se agora assumirmos que a variação ocorre no volume total, o incremento na variação de volume será:

$$dV = Ad\ell + \ell dA \quad (16)$$

Mas também podemos escrever a variação no volume sendo o volume inicial (V_0) menos o volume final (V_1):

$$dV = V_1 - V_0 = A_1\ell_1 - A_0\ell_0 \quad (17)$$

Então,

$$dV = \left[\pi \cdot \left(\frac{d_0}{2}\right)^2 (1 - \epsilon_d)^2 \right] [\ell_0(1 + \epsilon_l)] - A_0\ell_0 \quad (18)$$

Para a solução dessa equação usaremos o coeficiente de Poisson³ dado por $\nu = -\frac{\epsilon_d}{\epsilon_l}$. Esse coeficiente é dado pela razão negativa entre a deformação lateral e a deformação longitudinal, e pode assumir valores entre -1 e 0,5, no qual valor de 0,5 é atribuído a um sólido isotrópico ideal. Dessa forma podemos reescrever a Equação 18:

$$dV = \left[\pi \cdot \left(\frac{d_0}{2}\right)^2 (1 + \nu\epsilon_l)^2 \right] [\ell_0(1 + \epsilon_l)] - A_0\ell_0 \quad (19)$$

Desenvolvendo a Equação 19 e desprezando os termos da deformação ao quadrado por serem muito pequenos, obtemos:

$$dV_0 \cong A_0 \ell_0 \epsilon_l (1 + 2v) \quad (20)$$

Substituindo o valor de $\epsilon_l = \frac{d\ell_0}{\ell_0}$ na Equação 20, igualando com a Equação 16, podemos escrever:

$$dA = \frac{1}{\ell_0} 2A_0 v d\ell_0 \quad (21)$$

Retomando os termos A_0 e ℓ_0 para A e ℓ , podemos substituir o resultado da Equação 21 na Equação 7, e por fim obtemos:

$$\frac{dR}{R} = \frac{d\rho}{\rho} + \frac{d\ell}{\ell} (1 - 2v) \quad (22)$$

Esse resultado expressa a relação da variação da resistência elétrica em função de um termo de variação da resistividade e um termo geométrico. No caso dos metais condutores apenas o fator geométrico contribui efetivamente para variação da resistência elétrica, enquanto que para semicondutores e polímeros pode ocorrer também a variação da resistividade. Esse conceito não é tão difícil de compreender, já que os metais possuem uma grande quantidade de elétrons livres e suportam baixas deformações até se romperem. Nos outros materiais, entretanto, as cargas condutoras e os caminhos percolativos formados são limitados, de forma que pequenas elongações ou deformações em sua estrutura podem aumentar ou diminuir a interação elétrica existente, e consequentemente, alterar a resistividade.

Nos casos gerais, uma das propriedades mais importantes em sensores piezoresistivos é o Fator de Gauge (GF)¹, que é a medida da sensibilidade resistiva com que um sensor responde a uma mínima deformação mecânica sofrida. O GF pode ser calculado como a razão da variação da resistência elétrica pela deformação exercida sobre o material, conforme a Equação 23:

$$GF_l = \frac{(dR/R)}{\epsilon_l} \quad (23)$$

Ou ainda, utilizando a Equação 24:

$$GF_l = 1 - 2v + \frac{1}{\epsilon_l} \frac{d\rho}{\rho} \quad (24)$$

3.3. BORRACHA NATURAL

A borracha natural (BN) é um polímero natural obtido a partir da sangria de mais de 2000 espécies de árvores e arbustos, sendo seu interesse comercial difundido no mundo inteiro²⁸. Com diversas aplicações, que vão desde as mais comuns às mais sofisticadas, a borracha natural atrai grande interesse econômico devido às demandas globais do produto. Segundo o Grupo Internacional de Estudo da Borracha (IRSG)²⁹, a produção de BN no mundo em 2019 foi de 14,0 milhões de toneladas, onde atualmente a Tailândia e a Indonésia são as maiores produtoras, e o Brasil se situa como o 7º maior produtor. Além disso, as projeções indicam que a produção mundial pode chegar até 17,6 milhões de toneladas em 2025. A borracha natural é obtida a partir da coagulação do látex de borracha natural, cuja maior fonte comercial, e praticamente a única economicamente ativa, é a da *Hevea Brasiliensis*, uma árvore nativa brasileira também conhecida como seringueira³⁰.

O látex de borracha natural, também conhecido como soro, é extraído das árvores por meio da técnica chamada sangria, a qual consiste em realizar cortes no tronco das árvores até à profundidade dos minúsculos vasos presentes em seu córtex interno, por onde o látex flui e pode ser coletado (Figura 4). O látex de BN é um líquido leitoso que contém partículas coloidais polidispersas, e como principal produto as partículas de borracha. A concentração de partículas de borracha no látex pode variar de 25 a 45% em massa, e além da borracha, outros elementos considerados “não-borracha” como aminoácidos, proteínas, carboidratos também estão presentes, mas em menor proporção³⁰. Além disso, a maior concentração presente no látex é de água, podendo chegar até 70%. Na Tabela 1 encontram-se as proporções dos elementos que constituem o látex de borracha natural. A coagulação do látex, processo pelo qual se obtém a borracha natural, pode ocorrer espontaneamente após algumas horas da coleta por ação de enzimas ou bactérias que desestabilizam as camadas protetivas das partículas de borracha, ou pela liberação iônica de ácidos graxos a partir da hidrólise dos lipídios presentes no látex³¹. Para evitar que essa coagulação espontânea ocorra, o pH do látex deve ser elevado para um nível básico para equilibrar as reações, o que normalmente é feito com adição de amônia logo após a sangria. De modo artificial, a coagulação do látex pode ocorrer por processos como aumento de temperatura, agitação mecânica, introdução de bactérias ou pela diminuição do pH a partir de soluções ácidas³².

Figura 4 - Látex sendo coletado a partir da técnica de sangria.



Fonte: próprio autor.

Tabela 1 - Elementos constituintes do látex de borracha natural com a porcentagem de proporção em látex.

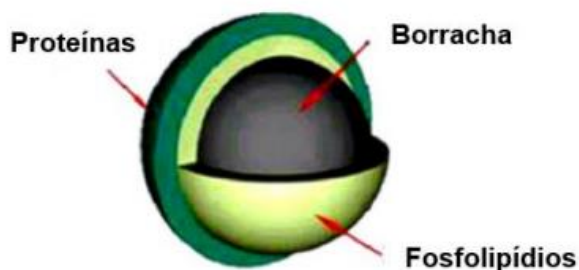
Constituinte	Proporção/%em massa no látex
Borracha	25-45
Proteína	1-1,8
Carboidratos	1-2
Lipídios neutros	0,4-1,1
Lipídios polares	0,5-0,6
Inorgânicos	0,4-0,6
Aminoácidos, aminas etc.	0,4
Água	49-71

Fonte: RIPPELl (2005)³³.

As partículas de borracha natural presentes no látex possuem um formato esférico com uma ampla distribuição de diâmetros, que podem variar de 10 a 500 nm. A Figura 5³² apresenta um modelo no qual essas partículas são constituídas de um núcleo hidrofóbico contendo o polímero de borracha envolto por duas camadas, uma mais interna contendo fosfolipídios, e a mais externa formada por proteínas. Outro modelo mais recente, proposto por Nawamawat (2011)³², representado na Figura 6, afirma que o núcleo de borracha é envolto por uma camada mista de proteínas e fosfolipídios. Essa camada é responsável por estabilizar a partícula no látex sem adição de amônia, o que ocorre devido à carga negativa das proteínas em atração iônica com as cargas positivas dos fosfolipídios. Além disso, esse processo iônico favorece a adição

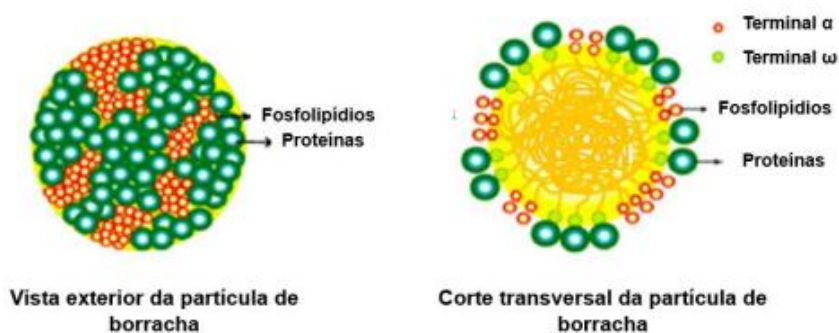
de mais proteínas às partículas, as quais desempenham um papel fundamental nas propriedades mecânicas da borracha.

Figura 5 - Modelo de estrutura da borracha proposto por Brackley.



Fonte: Adaptado de NAWAMAWAT et al. (2011)³².

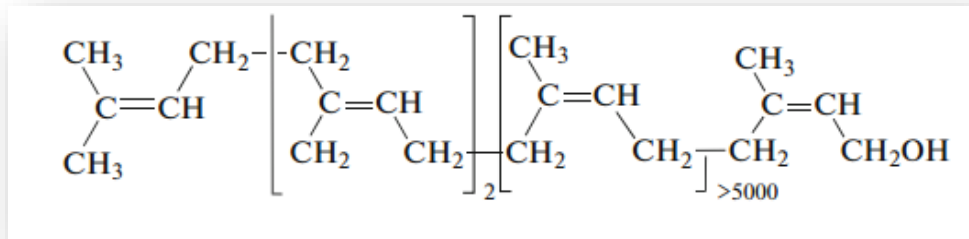
Figura 6 - Modelo estrutural da borracha proposto por Nawamawat.



Fonte: Adaptado de NAWAMAWAT et al. (2011)³².

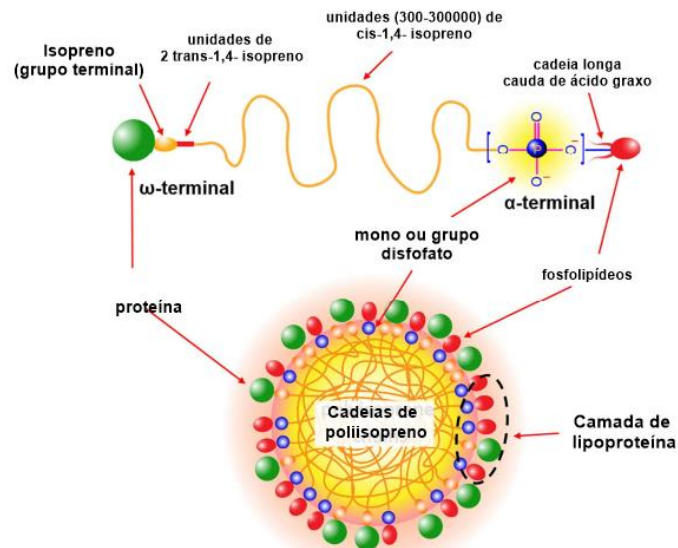
A estrutura química da borracha³⁴ (Figura 7) é formada por uma longa cadeia polimérica com alto peso molecular, contendo mais de 5000 unidades repetitivas de cis-1,4-poliisopreno entre dois grupos trans-1,4-poliisopreno ligados a um grupo ω -terminal e um grupo α -terminal, formado por unidades mono ou difosfato ligadas a fosfolípidios³⁵ (Figura 8). O grupo α -terminal desempenha o papel de estabilização dos fosfolípidios. O grupo ω -terminal é composto por unidades dimetilalil e grupos funcionais que se ligam às proteínas, as quais atuam como agente reticulador natural das cadeias de borracha. Essas “ligações cruzadas” promovidas pelas proteínas na borracha natural aumentam as propriedades mecânicas como elasticidade e resistência à tração, e se apresentam como grande diferencial entre as borrachas naturais e sintéticas.

Figura 7 - Estrutura química da borracha natural.



Fonte: AMERIK et al. (2018)³⁴.

Figura 8 - Modelo da estrutura química da borracha com ênfase nas proteínas e lipídios nos terminais de cadeia.



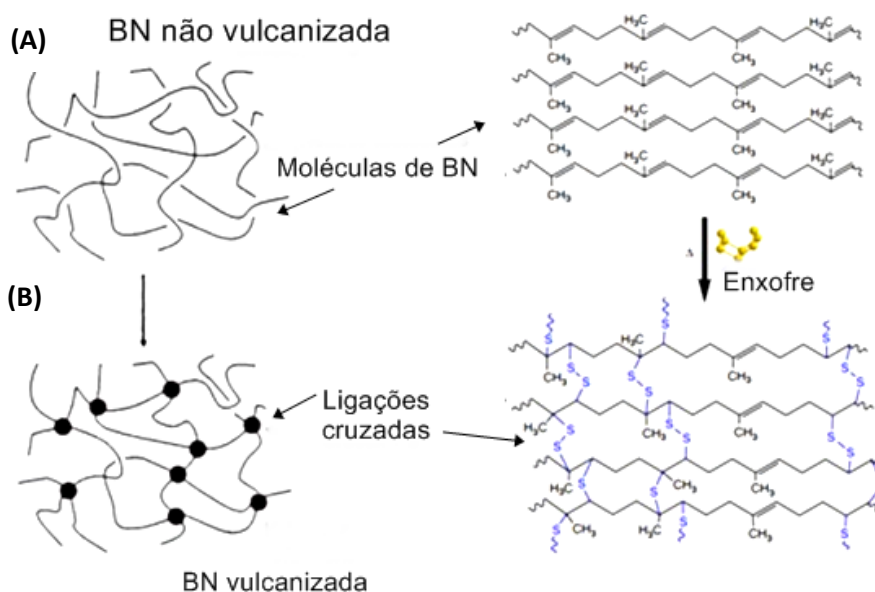
Fonte: Adaptado de SRIRING et al (2018)³⁵.

3.3.1. PROPRIEDADES MECÂNICAS DA BORRACHA NATURAL

No início da descoberta da borracha natural e suas aplicações, as propriedades mecânicas e térmicas da BN se tornaram um grande desafio, uma vez que apesar do material suportar grandes deformações, sua resistência à tração apresenta valores muito baixos. Além disso, a BN é muito sensível à variação de temperatura, podendo se tornar mole e pegajosa quando submetida a temperaturas altas, e muito dura em temperaturas baixas, perdendo sua capacidade flexiva. A industrialização da borracha e sua melhora para utilização nos mais diversos setores comerciais só começou a ser possível quando Charles Goodyer inventou o processo de vulcanização da borracha e os avanços dessa técnica ocorreram. A vulcanização da borracha é o processo no qual as longas cadeias de borracha são interligadas por meio de

ligações covalentes formando uma rede tridimensional. Essas ligações covalentes, também conhecidas como ligações cruzadas, são formadas a partir da inclusão de agentes vulcanizantes que com ação de aceleradores e ativadores promovem mudanças químicas na estrutura do polímero e elevam drasticamente as propriedades físicas da borracha^{36,37}. A Figura 9 representa as cadeias e ligações da borracha antes da vulcanização (A) e após a vulcanização (B).

Figura 9 - Representação das cadeias de borracha antes da vulcanização (A) e após a vulcanização (B).



Fonte: Adaptado de Coran (2013)³⁷.

As propriedades elásticas, de resistência à abrasão e à tração da BN são proporcionais ao grau de reticulação entre as cadeias, o que pode ser controlado no processo de vulcanização. Um dos agentes de vulcanização mais utilizados é o enxofre, que a partir de reações complexas se liga entre as cadeias de BN formando ligações do tipo monossulfídicas (C-S-C), dissulfídicas (C-S₂-C) ou polissulfídicas (C-S_x-C)³⁷. As ligações monossulfídicas tendem a aumentar a resistência à abrasão e o caráter elástico da borracha, ou seja, sua capacidade de reversão, enquanto que ligações polissulfídicas promovem na BN maior resistência à tração e à fadiga. Dessa forma, os tipos de ligações poderão ser controlados a partir dos parâmetros: tempo das reações, temperatura e sistema utilizado. São estabelecidos três tipos de sistemas de vulcanização, sendo o sistema convencional, semi eficiente e eficiente. Nesses sistemas utiliza-se diferentes razões entre agentes aceleradores e enxofre, para se obter maiores ou menores densidades de ligações cruzadas³⁷.

Além dos processos de vulcanização, as propriedades mecânicas da borracha podem ser modificadas com a utilização de cargas de reforço, sendo o negro de fumo e a sílica as cargas mais utilizadas, tanto pelas suas propriedades reforçantes, quanto pelo baixo custo. Essas cargas de reforço são utilizadas no processo de vulcanização para aumentar o número de reticulações das cadeias de BN, pois os grupos presentes em suas superfícies promovem o aumento dessas ligações e interações com o polímero da matriz³⁸. Além disso, essas cargas também são incorporadas sem o processo de vulcanização, e em ambos os casos, além das ligações cruzadas, elas restringem a mobilidade da borracha porque parte do elastômero é retido entre os agregados e partículas, resultando em elevação das tensões de ruptura e tração, em contraste com a diminuição da porcentagem de deformação.

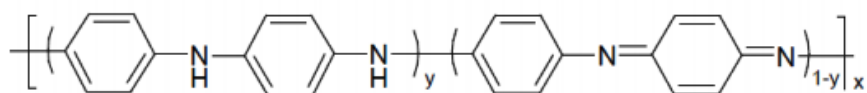
3.4. POLIANILINA

A polianilina (PAni) é um homopolímero linear pertencente a um seletor grupo chamado de “polímeros condutores” (PCs). Assim como o poliacetileno, polipirrol, politiofeno, entre outros, a PAni agrega as propriedades plásticas típicas de materiais poliméricos e pode apresentar resistividade elétrica de várias ordens de grandeza menor do que os polímeros em geral, com condutividade próxima a dos materiais semicondutores como silício e germânio^{39,40}. Essa característica condutora dos polímeros foi descoberta e desenvolvida a partir dos estudos de Shirakawa⁴⁰ (1977), que durante alguns experimentos descobriu que o poliacetileno podia aumentar a condutividade elétrica em até 11 ordens de grandeza quando dopado. O desenvolvimento desses estudos atribuiu essa propriedade a polímeros com configuração de cadeia conjugada, que ao serem dopados com soluções ácidas ou alcalinas, perturbam a estrutura eletrônica desses materiais criando novas possibilidades de mobilidade de cargas elétricas ao longo da cadeia⁴⁰. A Figura 10 apresenta alguns PCs com suas respectivas estruturas químicas e valores de condutividade.

Figura 10 - Polímeros intrinsecamente condutores.

Polímero	Estrutura	Condutividade (S/cm)
I. Poliacetileno (1977)		$10^3 - 1.7 \times 10^5$
II. Polipirrol (1979)		$10^2 - 7.5 \times 10^3$
III. Poltiofeno (1981)		$10 - 10^3$
IV. Poli(p-fenileno) (1979)		$10^2 - 10^3$
V. Poli(p-fenileno vinileno) (1979)		$3 - 5 \times 10^3$
VI. Polianilina (1980)		30 - 200

Fonte: PADILLA (2011)⁴¹.

Figura 11 - Estrutura química da polianilina.

Fonte: Adaptado de KANG; TAN, (1998)⁴².

A polianilina é um polímero sintético obtido a partir da anilina (An). As duas rotas principais de obtenção são: a síntese química, na qual a polimerização ocorre via adição a partir da oxidação da anilina com agentes químicos como o persulfato de amônia (PSA); e a partir do uso de eletrodos que promovem reações de polimerização com oxidação eletroquímica do monômero³⁹. Após as reações de polimerização a PAni apresenta uma estrutura química geral conforme apresentada na Figura 11, onde “y” e “1-y” correspondem à fração das unidades repetitivas das espécies reduzida e oxidada, respectivamente. A estrutura da PAni é assim apresentada já que ela pode ser obtida em até cinco formas diferentes³⁹, as quais são definidas a partir do grau de oxidação de suas cadeias. Na forma totalmente reduzida ($y = 1$) a PAni é conhecida como base leucoesmeraldina por apresentar coloração amarela, e sua cadeia é formada exclusivamente por nitrogênios amina (-NH-). Já na forma totalmente oxidada ($y = 0$) a PAni possui coloração púrpura, e apresenta apenas nitrogênios imina (-N=), sendo conhecida

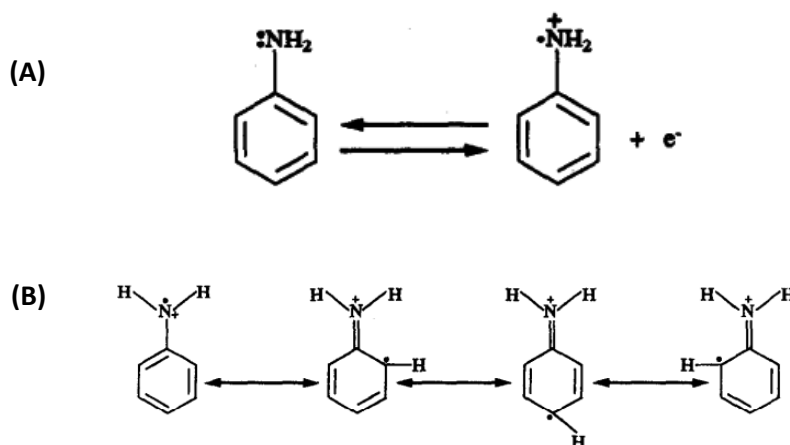
como base pernigranilina. As formas intermediárias são para $y = 0,25$ e $y = 0,75$, quando a PAni é chamada de protoesmeraldina e nigranilina, respectivamente. Entretanto sua forma mais estável e mais utilizada é quando ela se encontra 25% oxidada ($y = 0,5$), conhecida como base esmeraldina (EB)³⁹.

A PAni base esmeraldina apresenta coloração azul e é isolante elétrica assim como as demais bases, porém, a partir de processos de “dopagem” a PAni tornar-se altamente condutora. Em seu estado dopado a PAni dopada é chamada de sal esmeraldina e apresenta coloração verde. A dopagem da PAni é um processo reversível que não envolve perda de elétrons, sendo promovida a partir da protonação da cadeia com ácidos inorgânicos, orgânicos protônicos ou poliácidos⁴³. A reversão desse processo (desdopagem) acontece quando a PAni dopada é submetida a soluções básicas como o hidróxido de amônia, sendo que ao fim desse processo a PAni volta a apresentar a coloração azul.

3.4.1. POLIMERIZAÇÃO DA ANILINA

A síntese oxidativa da PAni ocorre em meio aquoso com o monômero de anilina na presença de agentes oxidantes, que atuam na primeira etapa da polimerização desestabilizando o monômero para a formação do cátion radical³⁹ (Figura 12A). A proporção de agente oxidante é fundamental para a determinação da forma da PAni que será obtida, para a massa molar do polímero final, e para seu rendimento. O persulfato de amônia (APS) é o mais utilizado para obtenção da PAni-EB, mas outros agentes como dióxido de manganês, peróxido de hidrogênio, dicromato de potássio e clorato de potássio também são utilizados. O cátion radical depois de formado estabiliza-se por ressonância (Figura 12B) e pode acoplar-se a outra espécie semelhante para que o crescimento da cadeia possa prosseguir³⁹. Entretanto, ainda que essa primeira etapa seja independentemente do pH do meio, segundo Mohilner e colaboradores⁴⁴, com o pH entre 2 e 3 as reações de acoplamento no cátion radical ocorrem rapidamente e preferencialmente na posição “para”, o que favorece o crescimento da cadeia e promove maiores rendimentos.

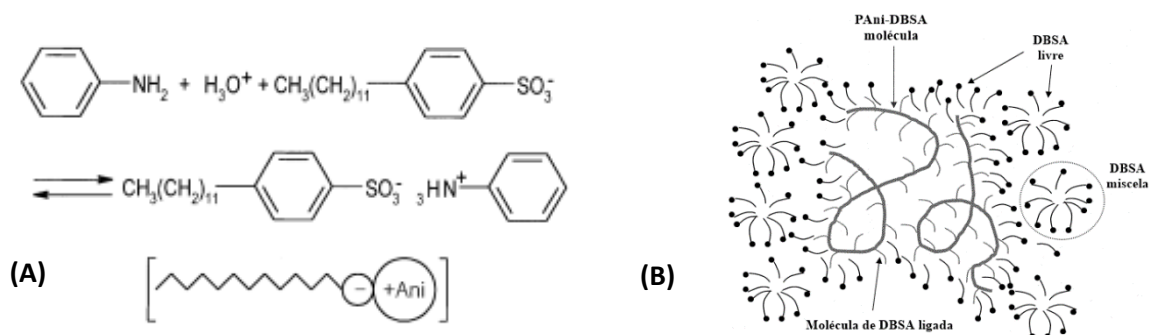
Figura 12 - (A) Formação do cátion radical e (B) estabilização do radical por estruturas de ressonância



Fonte: SYED; DINESAN, (1991)³⁹.

A presença do ácido na polimerização da anilina não afeta apenas o rendimento e a velocidade da reação, mas há vários estudos que apresentam a relação do ácido utilizado com as propriedades como cristalinidade⁴⁵, espaçamento intercadeias⁴⁶, solubilidade²⁰ e condutividade elétrica⁴⁷. O ácido dodecil benzenosulfônico (DBSA), por exemplo, é um ácido protonado bastante utilizado na síntese da PANi, pois além de dopar o polímero, suas longas cadeias tendem a formar micelas que auxiliam na solubilização e interação da PANi em outros meios. A Figura 13A apresenta o complexo formado entre o DBSA e a anilina antes da adição do agente oxidante, e a Figura 13B retrata as cadeias de PANi-DBSA formadas ao final da síntese.

Figura 13 - (A) Formação do complexo entre DBSA e An em meio aquoso e (B) formação de micelas na interação entre as cadeias de PANi e o DBSA.



Fonte: (a) MISOON; SEOK, (2012)⁴⁶; (b) Adaptado de HABA et al. (2000)²⁰.

3.4.2. PROCESSOS DE DOPAGEM DA PANI

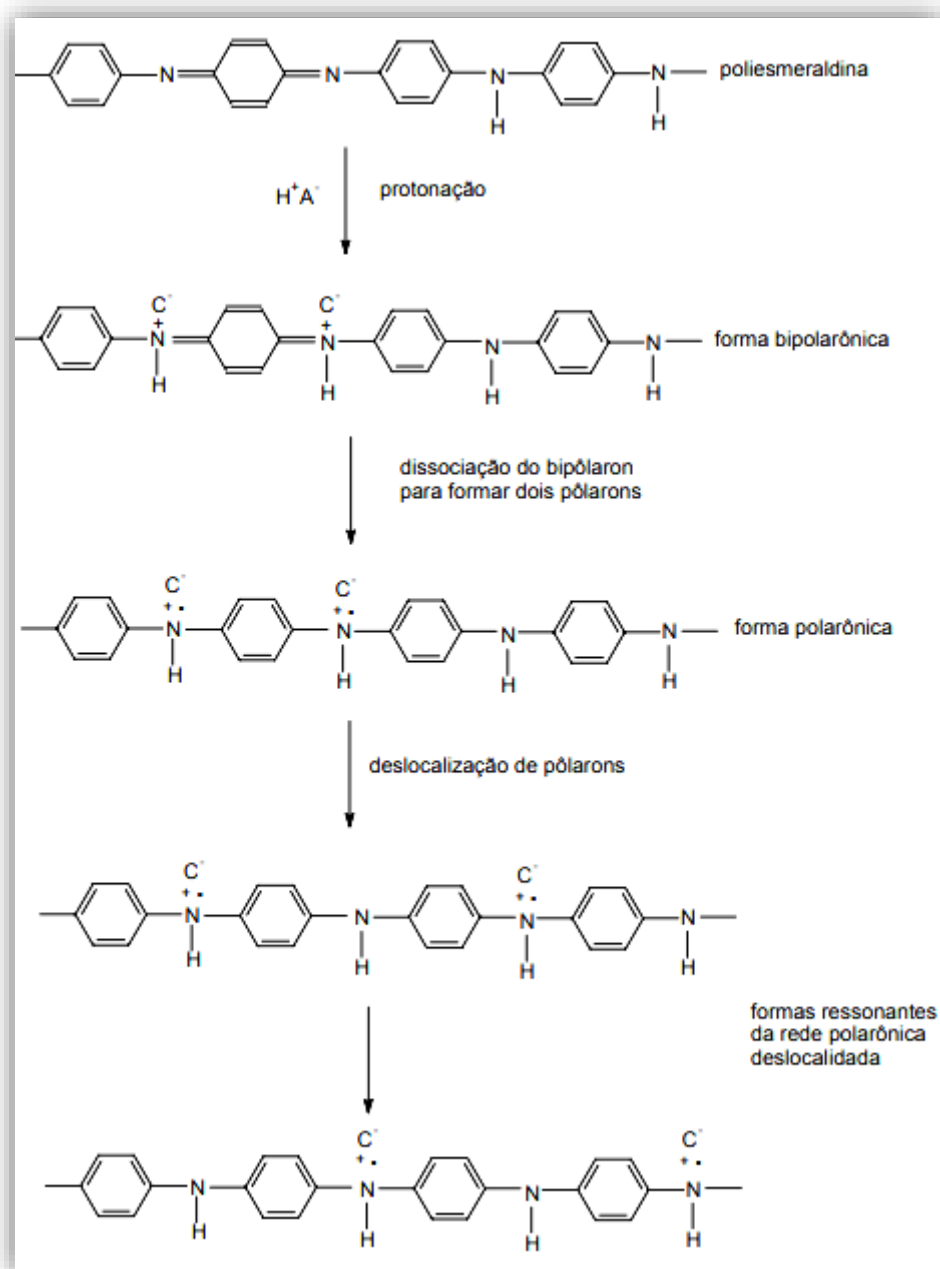
A presença do ácido durante o processo de polimerização da anilina promove também a dopagem das cadeias da PANi-EB. Esse efeito acontece, pois, a dissociação do ácido em água promove a liberação de cátions H^+ , os quais atuam na protonação dos grupos iminas por estes serem mais reativos³⁹. Como o processo de protonação não envolve perda eletrônica, a interação desencadeada é comumente chamada de “dopagem” por se assemelhar às interações entre cargas inseridas em materiais semicondutores. No caso dos semicondutores, a inserção de átomos com um elétron a mais (tipo N), ou um elétron a menos (tipo p) que os átomos da rede cristalina inicial, é chamada de impureza. A impureza promove um distúrbio na rede e resulta em uma carga líquida positiva ou negativa que pode fluir pelo material conduzindo eletricidade^{5,21,40}.

De forma semelhante na PANi, a presença dos átomos de H^+ entre os carbonos iminas promove um rearranjo eletrônico nas ligações π e a criação de dois estados discretos semipreenchidos próximos ao nível de Fermi⁴⁸. De forma geral, esse rearranjo eletrônico produzirá uma distorção na rede com carga $\pm e$ e spin $\pm \frac{1}{2}$, chamada de pólaron⁴⁸, sendo que um aumento da quantidade de pólarons no polímero induzirá a formação de bandas a partir da sobreposição dos estados eletrônicos criados. Em resumo, um pólaron é uma quase-partícula responsável pela condução elétrica não apenas na PANi, mas nos polímeros conjugados e materiais semicondutores orgânicos em geral⁴⁸. Uma grande concentração de pólarons favorece a criação de um bipólaron, o qual consiste em um par de cargas associado a uma distorção na rede. Um bipólaron promove a criação de dois estados eletrônicos mais profundos em relação ao nível de Fermi, porém, ambos vazios⁴⁹. Dessa forma, o bipólaron apresenta spin nulo e carga $\pm 2e$, sendo termicamente mais estável do que dois pólarons em um mesmo sítio da rede, que tendem a se separarem por interações coulombianas^{49,48}.

A condutividade da PANi se dá pela banda polarônica, e diversos estudos^{20,45,41} relatam que a PANi condutora é composta por sítios metálicos em meio a fases não condutoras. Sendo assim, a condução da PANi também depende da resistência inter-partículas, que definirá a energia necessária para vencer as barreiras no processo de condução. A Figura 14 é um esquema representativo do processo de dopagem da PANi-EB. Como dito anteriormente, a PANi-EB é apenas $\frac{1}{4}$ oxidada, o que favorece que inicialmente ocorra a formação de um bipólaron mediante a protonação dos carbonos iminas. Posteriormente, o bipólaron é dissociado em dois pólarons, até que em uma última etapa esses dois pólarons se separam devido a repulsões coulombianas³⁹.

Nessa última estrutura, os pólarons se encontram deslocalizados e podem transitar por estruturas ressonantes.

Figura 14 - Esquema representativo do processo de dopagem da PANi.



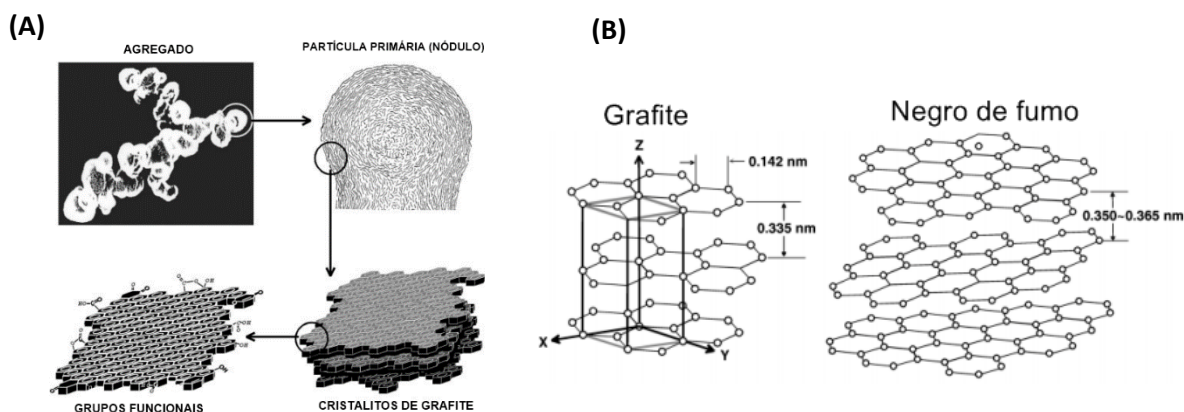
Fonte: Adaptado de Wallace et al. (1997)⁵⁰.

3.5. NEGRO DE FUMO

O negro de fumo (NF), ou também conhecido como *carbon black* (CB), é um dos materiais mais utilizados como cargas em compósitos envolvendo polímeros, com os quais é comumente combinado por suas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas^{51,52,53}. O NF é obtido principalmente a partir da combustão incompleta do petróleo nos processos de pirólise (ou craqueamento), para a formação de alcanos mais simples e alcenos, ou na queima de carvão industrial em fornos^{53,54}. Essa técnica é também conhecida como fornalha, e a partir da queima controlada de olefinas e carvão, diversos tipos de NF podem ser obtidos, os quais são classificados por três propriedades: tamanhos de partícula e área da superfície; estrutura e tamanho de agregados; e composição química da superfície⁵⁴.

Assim como o grafite, grafeno, diamante, entre outros, o NF é um dos alótropos de carbono, mas diferentemente dos demais citados, apresenta uma estrutura desorganizada tridimensionalmente. As menores frações individuais de NF obtidas são denominadas como agregados, os quais são formados por partículas primárias de carbono fundidas entre si por meio de interações elétricas⁵¹. Através das análises de raios-X sabe-se que o NF possui estruturas atômicas bem definidas, que se assemelham às camadas de grafites. Entretanto, a distância entre essas camadas são maiores que no grafite e desordenadas tridimensionalmente, formando uma estrutura paracristalina que dá origem às partículas primárias de NF⁵³. A Figura 15A é uma representação das partes que constituem um agregado de NF, enquanto a Figura 15B é uma comparação entre as distâncias interplanares.

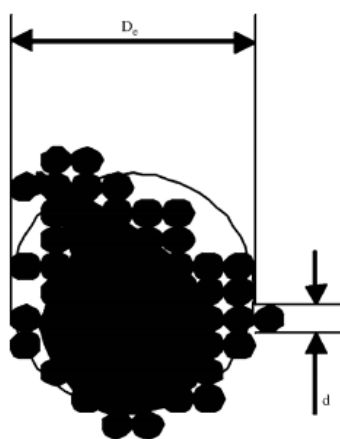
Figura 15 – (a) Representação das partes constituintes de um agregado de negro de fumo e (b) comparação entre as distâncias interplanares do grafite e do negro de fumo.



Fonte: Adaptado de SUSLICK (1998)⁵¹.

O tamanho das partículas primárias varia de 10 a 300 nm, e essa é uma propriedade muito importante do NF. Partículas menores favorecem a condutividade elétrica e as propriedades do NF como reforço mecânico, entretanto dificultam a dispersão dos agregados. Ainda na Figura 15A, pode-se observar que as partículas apresentam maior regularidade nas superfícies, enquanto que no centro as camadas são mais espaçadas e desorganizadas. Esses espaçamentos centrais são chamados de poros, sendo que a quantidade de poros nas partículas primárias também afetará as propriedades finais do NF. Por sua vez, tanto o tamanho das partículas, quanto a quantidade de poros, influenciarão na área superficial do NF^{51,54,55}.

Figura 16 – Modelo representativo de um agregado de NF com dimensões aproximadas para utilização em cálculos.



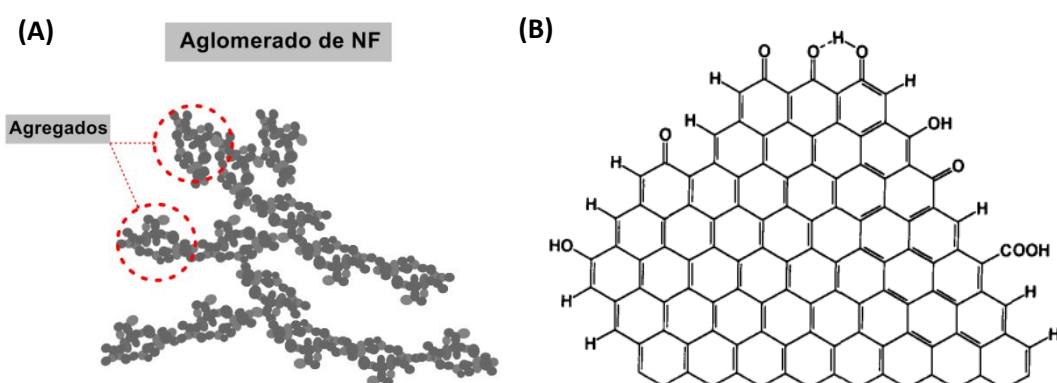
Fonte: LIANG; YANG, (2007)⁵⁵.

Quando as partículas primárias se fundem e formam os agregados, a estrutura de NF gerada pode ser classificada conforme o número de partículas, as dimensões e forma dos agregados. As estruturas formadas são importantíssimas na classificação dos tipos de NF, tendo em vista que irão definir o potencial de dispersão e interação do NF com a matriz inserida⁵¹. Como os agregados não têm uma forma definida, para facilitar alguns cálculos de percolação e graus de dispersão, associa-se um agregado a uma esfera de volume D_e (Figura 16) preenchida por n partículas de diâmetro d , de forma que um volume V pode ser encontrado. Nesse sentido, se pode comparar agregados mais e menos densos, tendo por base o número de partículas e as dimensões ocupadas por elas⁵⁵.

O negro de fumo de “alta estrutura” é definido por agregados que possuem de 100 a 300 partículas, enquanto o de “baixa estrutura” possui de 30 a 100 partículas primárias⁵². O NF de alta estrutura apresenta melhor dispersão do que o de baixa estrutura, já que as dimensões desses agregados são maiores e assim reduzem as forças elétricas entre as partículas que ocupam

extremidades diferentes, sendo essas mais facilmente separadas. Por essa razão, o NF de baixa estrutura é muito utilizado quando se deseja alcançar grandes níveis de reforço mecânico. Por fim, essas estruturas normalmente se ligam umas às outras por interações do tipo Van der Waals, formando grandes complexos ramificados denominados “aglomerados” ou “clusters”. Os aglomerados de NF são mais propícios a se formarem, porém são mais facilmente separados também, já que são formados por ligações secundárias^{52,53,55}. A Figura 17A é uma representação de um aglomerado de NF.

Figura 17 - (A) Representação de um aglomerado de NF; (B) Exemplo de grupos funcionais presentes nas extremidades dos agregados de NF.



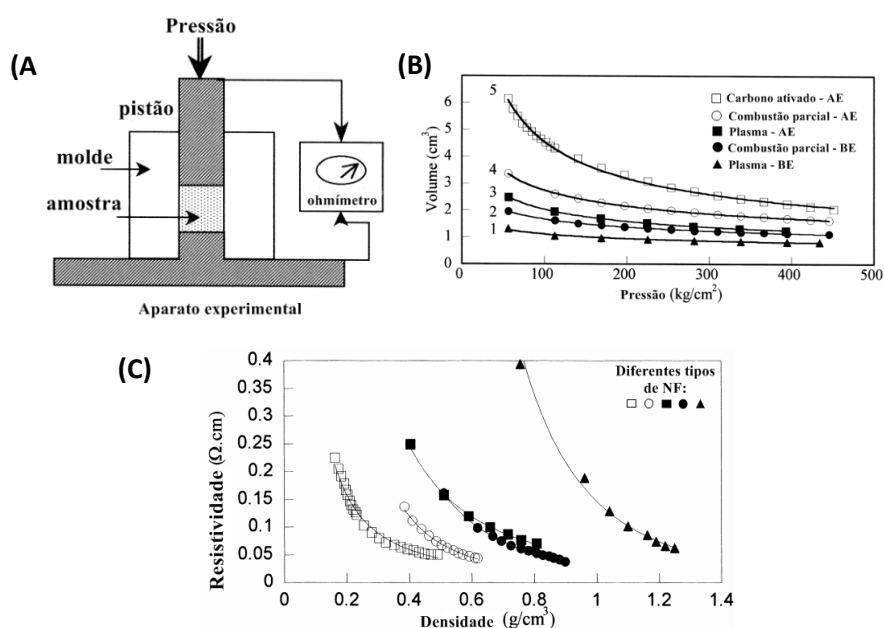
Fonte: A) Próprio autor; B) MWILA et al. (1994)⁵⁶.

Apesar de o NF ser praticamente carbono, as partículas possuem em seu interior elementos como hidrogênio e enxofre, sendo que a porcentagem de carbono em NFs dependerá dos métodos de obtenção e os reagentes utilizados no processo. Além disso, durante esses processos, alguns complexos oxigenados aderem-se à superfície das camadas de NF, dentre eles os grupos carboxílicos, hidroquinonas, fenólicos, quinonas e lactonas⁵⁶. Esses elementos das bordas das camadas são chamados de grupos voláteis, e influenciam nas propriedades do NF de acordo com a composição (Figura 17B). Maiores quantidade desses grupos voláteis reduzem a condutividade do NF, mas aumentam o potencial dos agregados para aplicações como pigmentos e cargas de reforço mecânico, tendo em vista que ampliam a compatibilidade química nessas interações^{51,56}.

3.5.1. PROPRIEDADES CONDUTIVDAS DO NEGRO DE FUMO

O negro de fumo é um dos alótropos de carbono considerado amorfo por não apresentar regularidade tridimensional, entretanto, a estrutura das partículas primárias são paracristalinas, ou seja, apresenta cristalinidade em curto alcance^{5,57}. Nos alótropos como grafite, grafeno e nanotubos, a alta cristalinidade e condutividade estão relacionadas com hibridização do tipo sp^2 do carbono⁵⁸, que promove ligações planas e permitem o transporte dos elétrons entre as camadas. No caso do NF as distâncias entre as camadas de NF são maiores que, por exemplo, nas camadas de grafite, pois os carbonos assumem hibridização do tipo sp^2 e sp^3 , e dessa forma o NF apresenta regiões planas e organizadas sobrepostas por regiões tridimensionais e desorganizadas⁵⁸. Nesse sentido, a condução elétrica no NF puro à temperatura ambiente também é característica de um material condutor, ocorrendo o transporte eletrônico entre as camadas e os agregados em contato, porém, a condutividade ainda é inferior aos demais alótropos citados^{57,58}. Mesmo assim, o NF é muito utilizado como carga condutora em materiais poliméricos, principalmente na borracha, pois sua condutividade é maior em relação a esses materiais, sendo da ordem⁵⁹ de 10^{-2} a $10^2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Figura 18 - (a) Aparato experimental utilizado por Probst e Grivei; (B) Comportamento volumétrico em função da densidade e (C) Variação da resistividade elétrica com a densidade volumétrica.



Fonte: adaptado de PROBST; GRIVEI, (2002)⁵⁹.

Uma propriedade que está relacionada diretamente ao valor da condutividade no NF é sua densidade volumétrica. No caso do NF, a densidade é uma propriedade relacionada ao tamanho das partículas, aos grupos voláteis provenientes dos processos de produção ou funcionalização, à estrutura e à porosidade dos agregados⁶⁰. Além disso, devido às características estruturais dos agregados, a densidade do NF também pode ser alterada em algumas ocasiões, apenas pressionando o material. Dessa forma, assumindo que se tenha um material inicialmente isolante no qual uma rede condutora é formada apenas por n agregados de NF de massa m , e os quais estão em contato ocupando um volume V nesse material, e ao qual associa-se uma densidade volumétrica d , a condutividade dessa rede pode ser estudada a partir da teoria de percolação.

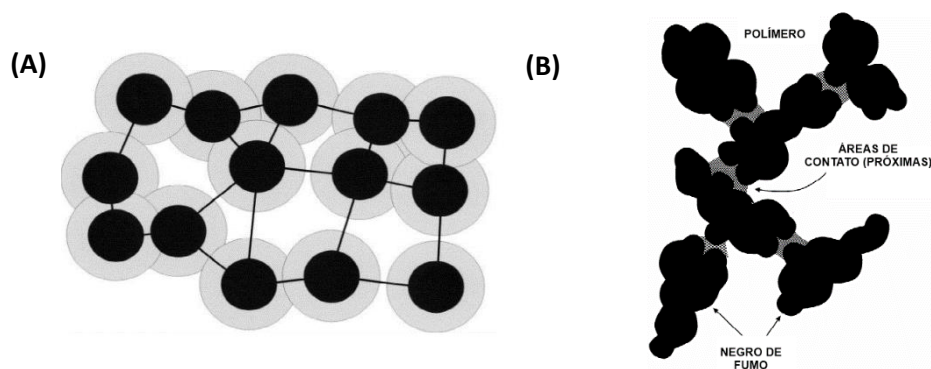
Probst e Grivei (2002)⁵⁹ fizeram um estudo da condutividade elétrica do NF em função da variação da densidade volumétrica de NFs com alta e baixa estrutura. A densidade dos NFs era alterada pressionando a amostra, conforme aparato experimental ilustrado na Figura 18A. Nesse estudo eles constataram que a resistividade do NF variava com a aplicação de pressão sobre as amostras, sendo que a resistividade diminuía para valores maiores de densidade. Isso ocorre devido à compactação dos espaços vazios (ou porosidade) entre os agregados, que aumenta o contato entre as partículas e diminui as barreiras eletrônicas. Os autores ainda observaram que a mesma condutividade pode ser obtida para NF com diferentes estruturas a partir de densidades extremamente diferentes, enquanto que NFs de mesmo tipo e com a mesma densidade (variando-se apenas a estrutura) também podem apresentar diferentes valores de condutividade (Figura 18B). A variação da densidade do NF, e consequentemente, da resistividade (Figura 18C) a partir da aplicação de pressão sobre o material, confere ao NF as características de um material piezoresistivo.

Outro fator importante no comportamento condutivo do NF é a temperatura, pois diversos estudos^{54,55,57,60} apontam que os processos condutivos dominantes entre os agregados de NF são os transportes eletrônicos por *hopping* e tunelamento. Dessa forma, dependendo do tamanho de partícula, da estrutura dos agregados e dos grupos voláteis presentes, os processos termicamente ativados podem influenciar ainda mais, ou menos, nos valores de condutividade do NF. Já quando se analisa a condutividade de um compósito polimérico com partículas de NF como cargas condutoras, os parâmetros se tornam ainda mais complexos. Alguns estudos abordam a condutividade do sistema NF-polímero a partir da teoria do meio efetivo, enquanto alguns assumem que essa condutividade deve ser analisada pela teoria da percolação^{54,60}. Aparentemente, a teoria de percolação aborda essa discussão mais detalhadamente e é mais utilizada para explicar o fenômeno.

Para compreender a condutividade elétrica de um sistema percolado NF-polímero, alguns autores propõem modelos estruturais da dispersão das cargas na matriz. Balberg (2002)⁵⁷, e diversos outros autores que ainda hoje corroboraram seus estudos, apresenta dois modelos para a interação entre NF dispersos na matriz de um compósito, e defende que essas interações vão depender intensamente da estrutura dos agregados e tamanhos de partícula.

A Figura 19A apresenta um modelo proposto por Balberg (2002)⁵⁷, o qual enfatiza a interação entre agregados de NFs de baixa estrutura com a matriz polimérica. A proposta do modelo é que os agregados de baixa estrutura podem ser associados a esferas dispersas no material isolante, e que estejam minimamente espaçadas entre si. Cada agregado irá possuir um raio de interação, o que permitirá que a condução ocorra por tunelamento entre os vizinhos mais próximos, assumindo um sistema percolado eletricamente. Por outro lado, na Figura 19B está representada a interação entre os agregados de alta estrutura e a matriz isolantes. Nesse caso, estruturas maiores e irregulares não serão associadas a esferas, mas a agregados compactados e com pequena distância entre si, formando aglomerados. Sendo assim, o material apresentará aglomerados com grande concentração de NF, mas conectados entre si por grandes quantidades de material isolante. Dessa forma a condução também se dará por tunelamento, porém, entre vizinhos distantes⁵⁷, e por esse motivo, os NFs de alta estrutura tendem a apresentar menor condutividade que os de baixa estrutura.

Figura 19 - Representação da interação entre agregados de (A) baixa estrutura e (B) alta estrutura com a matriz polimérica.

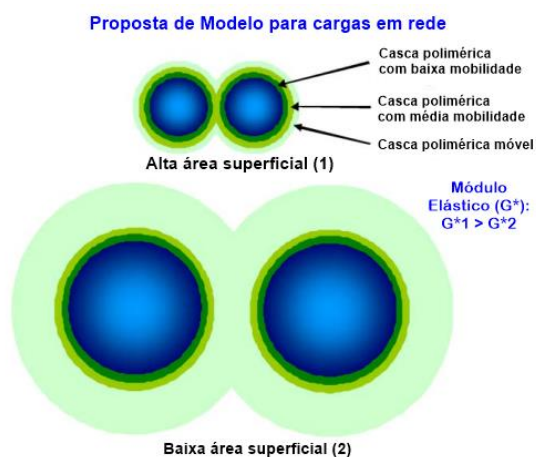


Fonte: Adaptado de BALBERG (2002)⁵⁷.

3.5.2. NEGRO DE FUMO COMO REFORÇO MECÂNICO

Sem dúvidas, uma das aplicações mais usuais do NF é como carga de reforço mecânico em elastômeros, na verdade segundo a literatura⁵², cerca de 70% de todo o NF comercializado no mundo ou é direcionado à aplicação do NF como reforço da borracha em pneus, ou como pigmento. As propriedades estruturais do NF são imprescindíveis para que ele seja utilizado como reforço, pois o tamanho da partícula e dos agregados, e os tipos de estrutura, irão determinar a área superficial específica do NF, enquanto a área superficial específica é o que determinará o contato efetivo que o NF poderá ter nas interações carga-matriz e até carga-carga.

Figura 20 - Modelo de Fröhlich et al. para a interação entre NF e matriz elastomérica.



Fonte: Adaptado de FRÖHLICH et al. (2004)³⁸.

Embora muitos trabalhos já tenham utilizado o NF como reforço em compósitos, a interação que promove o aumento de resistência mecânica à matriz ainda não é completamente compreendida. Na verdade, essa interação irá depender de quais materiais estão sendo envolvidos, da forma como foram preparados, da dispersão da carga na matriz e assim por diante. Contudo, quando se trata da relação entre NF e borracha, sabe-se que os agregados de NF tendem a interagir entre as cadeias de borracha e formar uma rede tridimensional com a matriz⁵⁷. Fröhlich et al. (2004)³⁸ propuseram um modelo da interação entre o NF e a matriz elastomérica, que segundo os autores irá depender significativamente das distâncias entre as partículas (Figura 20). Além da formação da rede entre as cadeias de borracha, o reforço mecânico é devido à parcela de borracha contida entre os agregados de NF, a qual não contribuirá para as longas deformações típicas do elastômero. Essa parcela de borracha contida

entre as cargas se torna mais rígida e protegida das deformações, tendo sua mobilidade reduzida a partir das interações físicas (do tipo van der Waals) ou químicas com as cargas³⁸ inseridas. Como a parcela de borracha deformável diminui, a efetividade da carga aumenta ainda mais, elevando-se os valores do módulo de elasticidade. Na Figura 20 o modelo ainda propõe que o NF com alta área superficial específica terá um maior módulo, devido à maior interação entre carga-matriz.

3.6. A UTILIZAÇÃO DE BN, PANI E NF EM COMPÓSITOS CONDUTORES E NO DESENVOLVIMENTO DE SENSORES PIEZORESISTIVOS

Como citado nos tópicos anteriores, é de grande interesse os estudos em materiais compósitos condutores com matriz elastoméricas, além disso, destacou-se também a relevância das propriedades da borracha natural, da polianilina e do negro de fumo. Na literatura já se encontram alguns trabalhos que envolvem tais materiais para a formação de compósitos.

Em 2001, Santos M. A. et al.⁶¹, utilizaram aditivos condutivos de negro de fumo modificados com polianilina conhecidos como Eeonomer® como fase condutora na borracha natural. O Eeonomer® é produzido pela polimerização *in situ* da PANi e do polipirrol (Py) na presença do negro de fumo, sendo comercialmente vendido em diferentes razões de PANi:NF ou Py:NF. Os autores utilizaram três tipos de NF modificado Eeonomer®, sendo dois deles com PANi e um com Py, além do negro de fumo puro. Na preparação dos compósitos a borracha natural foi dissolvida com os agentes de pré-vulcanização e os aditivos em uma câmara de mistura interna à temperatura de 70°C. Posteriormente foi adicionado um acelerador e enxofre à mistura, e após 24h o compósito obtido foi modelado por prensagem a quente. Como resultado, a partir da concentração de 15 a 20% do NF modificado com PANI na borracha, o compósito aumentou a condutividade em quatro ordens de grandeza, obtendo valor da ordem de $10^{-2} S \cdot cm^{-1}$ e chegando até $10^{-1} S \cdot cm^{-1}$ para a concentração de 30%. Santos M. A. et al (2001) constataram que o método de obtenção dos compósitos utilizando os aditivos de NF com PANI apresentam melhor processamento, e conseqüentemente melhor interação entre os constituintes do compósito do que os compósitos processados com NF puro.

Mais recentemente, alguns trabalhos do nosso grupo de pesquisa apresentaram métodos diferentes e avanços na preparação de compósitos de borracha natural com polianilina ou negro de fumo, com foco na polimerização da anilina na presença do látex de borracha natural^{62,63}, uma vez que esse método promove uma melhor dispersão e interações mais fortes da fase

condutora com a matriz elastomérica. Em 2013, Santim R.H.⁶⁴ defendeu a tese de doutorado abordando o estudo da síntese e preparação de nanocompósitos obtidos a partir da polimerização de anilina e de polipirrol na presença do látex de borracha natural, sem a presença de solventes orgânicos. O autor produziu compósitos em diversas razões BN/An e BN/Py, obtendo materiais com alta elasticidade e condutividade de até $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, comprovando a eficiência do método utilizado. Nesse estudo, Santim (2013) também observou a ocorrência do encapsulamento das partículas de BN vulcanizada pela PANi e pelo Py.

Em 2019, Martin E. S.⁶⁵ defendeu a tese de doutorado desenvolvendo e estudando a síntese e preparação de nanocompósitos obtidos a partir da polimerização da anilina na presença do látex de borracha natural e de nanolâminas de grafite (NLG). Nesse trabalho, dentre outros estudos, Martin E. S. (2019) analisou os efeitos das NLG na composição das blendas de BN/PANi, no qual constatou que com 15% de NLG em relação à An, o compósito na razão BN:An 4:1 apresentou um aumento de 85% no valor da condutividade, além de um grande aumento nos módulos de tração em todas as composições, observado nos testes mecânicos. Por outro lado, a presença das NGL reduziram significativamente a deformação das blendas de BN/An devido aos pontos de ruptura promovidos pelas nanolâminas na matriz elastomérica. Entretanto, com a obtenção dos compósitos condutores elastoméricos de BN/An-NLG autora ampliou ainda mais o método, abrindo um leque possibilidades de aplicações desses materiais e também da viabilidade de desenvolvimento de novos compósitos a partir da técnica utilizada.

Como também já foi apresentado, os compósitos condutores de matriz elastomérica são fundamentais para o desenvolvimento de sensores cada vez mais sensíveis, e materiais como a BN, a PANi e o NF têm sido utilizados em trabalhos recentes com essa finalidade.

Nesse sentido, Chen et al. (2019)⁶⁶ produziram um sensor piezoresistivo utilizando elástico de borracha (RB) (popularmente conhecidos como “elásticos de dinheiro”), e aderiram em sua superfície nanopartículas de negro de fumo (CBNPs). A borracha foi inchada com hexano e embebida na suspensão de CBNPs em banho de ultrassom, e as razões de RB/CBNPs foram imersas em solução de polidimetilsiloxano (PDMS) para fixação das partículas, seguido se secagem. Os autores relataram que os CBNPs e o PDMS aderidos à borracha melhoraram as propriedades mecânicas e térmicas da matriz. Além disso, o compósito foi caracterizado com medidas de piezoresistividade sob trações uniaxiais, tendo alcançado o valor de $GF = 242.6$ para 100% de deformação, e deformação máxima de 980%. Chen et al. (2019) também realizaram testes do compósito piezoresistivo como um sensor de movimentos do corpo humano, constatando a efetividade do material para aplicações sensoriais.

Teixiera et al. (2018)⁶⁷ produziram filmes de borracha de butadieno estireno (SBS) com polianilina (PAni) redopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico DBSA, pelo método de extrusão. Os testes de condutividade realizados mostraram que os filmes só apresentavam comportamento condutor para razões de PAni/SBS iguais ou superiores 40/40, quando o sistema era então percolado. A partir dos compósitos condutores obtidos, os autores realizaram testes piezoresistivos pelo método de flexão de quatro pontos, e os resultados mostraram que o valor de GF variou entre 0.5 e 1.0 para deformações diferentes, porém constatou-se que a sensibilidade só era alcançada após 120 ciclos. Assim, os autores concluíram que a técnica de extrusão foi efetiva para produzir compósitos piezoresistivos com PAni e SBS.

Diante dos trabalhos apresentados e o que se pode encontrar na literatura, elaborou-se como proposta a síntese de compósitos de borracha natural, polianilina e negro de fumo por meio da polimerização *in situ* da anilina na presença de látex de borracha natural e negro de fumo. Como possível aplicação foram avaliadas as propriedades piezoresistivas dos compósitos bifásicos BN/An e dos compósitos trifásicos BN/An/NF.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. MATERIAIS UTILIZADOS

Para a síntese das amostras utilizou-se o ácido dodecil benzenosulfônico (DBSA), o agente oxidante persulfato de amônia (APS) e a anilina (An) todos obtidos da Sigma-Aldrich. A anilina foi destilada para obter maior purificação e os demais utilizados como adquiridos. O hidróxido de amônia (NH_4OH) P.A. foi adquirido da Synth.

O negro de fumo (NF) foi obtido da PRINTEX (XE-2B) em forma de pó, com esferas de diâmetro médio igual a 35 nm, densidade (real) entre 1,7 e 1,9 $g \cdot cm^{-1}$ e densidade de bulk (volumétrica) de $(0,3 \pm 0,2) g \cdot cm^{-3}$, conforme os dados do fabricante.

O Látex de borracha natural foi extraído de seringueiras (*Hevea-Brasiliensis*), clones RRIM 600, da fazenda Experimental da UNESP campus de Ilha Solteira.

4.2. EXTRAÇÃO DO LÁTEX DE BORRACHA NATURAL E CÁLCULO DO DRC

A coleta do látex de borracha natural foi feita a partir da sangria em seringueiras (*Hevea-Brasiliensis*), clones RRIM 600, da fazenda Experimental da UNESP campus de Ilha Solteira,

entre os meses de maio e setembro. No momento da coleta foi pipetada uma pequena quantidade de hidróxido de amônio ao látex para evitar uma rápida coagulação. Após coleta, o látex foi peneirado e novamente adicionou-se hidróxido de amônia para equilibrar o pH entre 10,2 e 10,4. O látex foi armazenado em frascos de vidro devidamente fechados e colocados em refrigerador com a temperatura de aproximadamente 5°C.

Para determinação de sólidos totais presentes no látex, calculou-se o conteúdo de borracha seca (DRC)⁶⁸. Para isso, 02 ml de látex foram depositados em um copo plástico, o qual foi pesado em balança analítica de precisão $\pm 0,0001$ g antes e após a adição do látex. O copo contendo o látex foi colocado em estufa com temperatura de 60°C durante um período de 24h para evaporação de água. Após esse período, o copo foi novamente pesado, e a porcentagem de sólidos totais foi obtida partir da Equação 25, onde m_{Li} é a massa inicial de látex e m_{Ls} é a massa do “látex seco”.

$$\%sólidos = \left(\frac{m_{Li} - m_{Ls}}{2,0} \right) \times 100 \quad (25)$$

Esse procedimento foi realizado em triplicada, sendo que o valor do DRC foi obtido a partir do valor médio, e então utilizado como o valor da “massa de borracha” nos cálculos de proporções feitos nesse trabalho.

4.3. COMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL, POLIANILINA E NEGRO DE FUMO

Para uma melhor compreensão e facilidade na leitura, adotou-se representações para as composições das amostras, descritas na forma alfanumérica. Onde, as razões mássicas serão apresentadas na forma BNx/An/yNF (com negro de fumo) e BNx/An (sem negro de fumo), sendo “y” o número inteiro da porcentagem de NF em relação à massa de An, e “x” o número inteiro referente à BN nas razões mássicas BN:An 12:1, 8:1, 6:1 e 4:1.

Inicialmente as amostras BN/An foram sintetizadas com base em trabalhos anteriores do grupo^{64,65}, e a partir daí, compósitos com diferentes quantidades de NF também foram produzidos. Com a finalidade de estudar as propriedades piezoresistivas de ambos os materiais, optou-se por definir primeiro a razão BNx/An/yNF mais adequada para os testes, baseando-se no comportamento condutivo e mecânico mínimos para realizar as medidas, e também nos limites de processabilidade do compósito. As variações dos compósitos analisadas e das sínteses feitas nesse trabalho são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Variações mássicas da quantidade BN, An e NF nos compósitos.

BN_x/An	BN12/An/yNF	BN_x/An/5NF
Bn12/An	Bn12/An/10NF	Bn12/An/5NF
Bn8/An	Bn12/An/20NF	Bn8/An/5NF
Bn6/An	Bn12/An/30NF	Bn6/An/5NF
Bn4/An	Bn12/An/40NF	Bn4/An/5NF

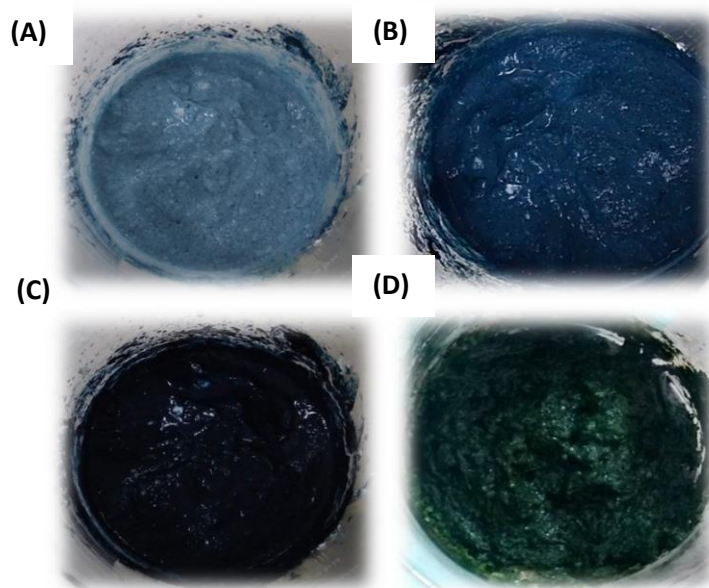
Fonte: próprio autor.

Como será discutido nos resultados, a melhor porcentagem de NF em relação à An para as amostras piezoresistivas foi definida em 5%. Mas além dessas amostras, para fins de caracterização, também foram produzidos compósitos contendo apenas BN e NF supondo as razões BN:An de 12:1 à 4:1, além do compósito de PANi-DBSA/5NF obtido em pó. Por fim, a polianilina pura (PANi-DBSA) na forma de pó também foi sintetizada.

4.4. SÍNTESE DOS COMPÓSITOS BN/AN

Com a finalidade de obter boa dispersão e interações entre as fases do compósito, a anilina foi polimerizada *in situ* na presença do látex de borracha natural. Com essa mesma finalidade, optou-se por utilizar como dopante o ácido DBSA. Baseando-se em trabalhos anteriores⁶⁵ a razão molar entre anilina, agente oxidante e ácido (An:APS:DBSA) foi definida como 1,0:1,5:1,0, e utilizada para todas as razões mássicas BN:An. A síntese dos compósitos BN12/An, BN8/An, BN6/An e BN4/AN tem o mesmo procedimento, alterando-se apenas o volume do látex de BN utilizado, o qual é proporcional à razão do compósito a ser obtido.

Figura 21 - Fotos da polimerização in situ da anilina na presença de látex de borracha natural: de (a) até (c) tem-se a sequência de fotos segundos após a adição do agente oxidante e (d) 14h depois.



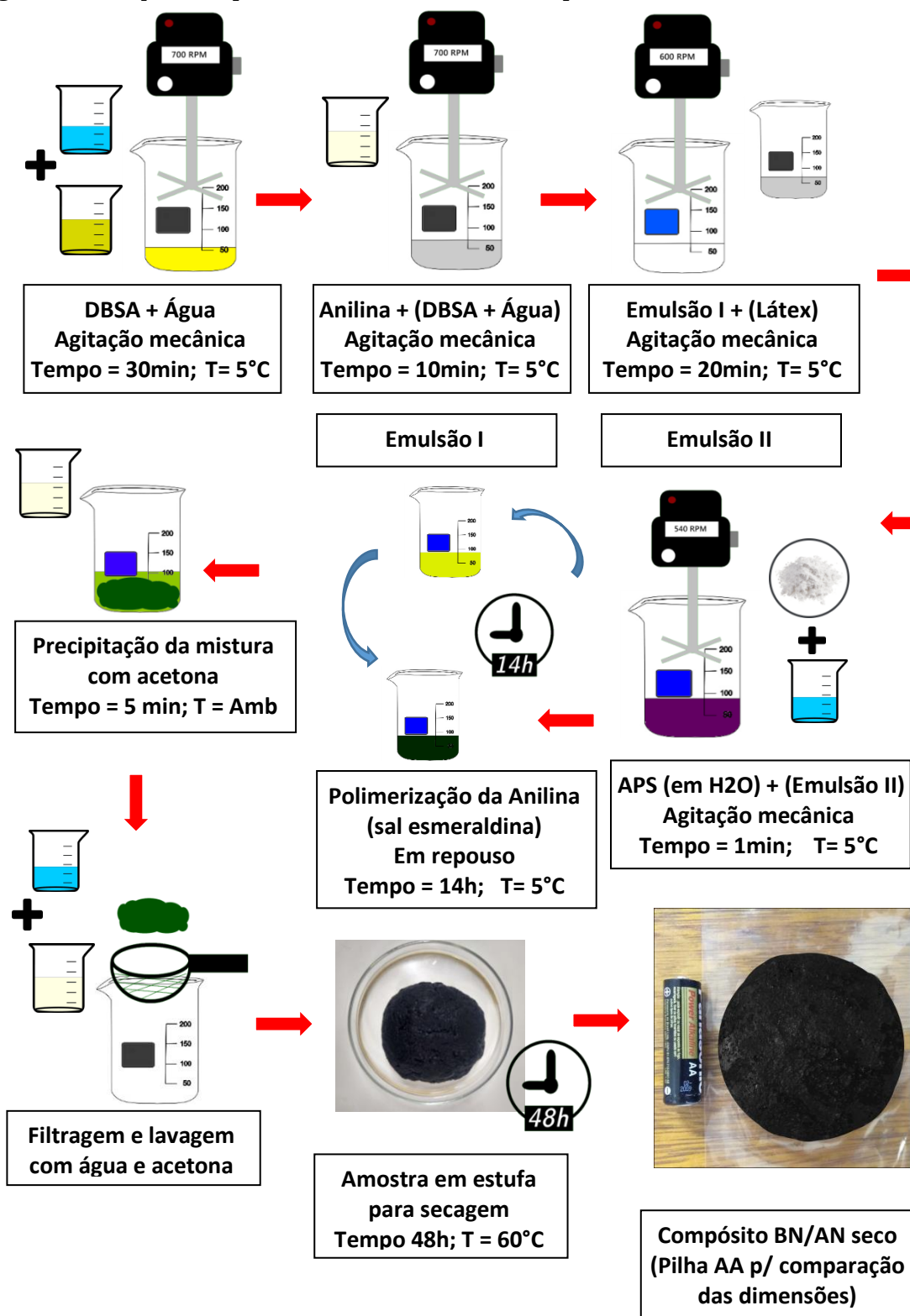
Fonte: próprio autor.

Inicialmente adicionou-se em um béquer 40 ml de água destilada e 20,6 ml de DBSA, e essa solução foi posta em agitação por 30 minutos em um agitador mecânico com velocidade de rotação de 700 rpm. Todo o procedimento foi realizado em um refrigerador com temperatura de aproximadamente 5°C. Após o período de agitação, adicionou-se 04 ml de anilina à dispersão e agitou-se por 10 minutos, obtendo-se uma emulsão. Em outro béquer adicionou-se o volume proporcional de látex de BN, e ao látex foi adicionado lentamente a emulsão contendo água, DBSA e anilina, mantendo-se em agitação de 600 rpm por 20 minutos. Após esse período obteve-se uma nova emulsão, na qual, 14,8 g de APS (diluídos previamente em 30 ml de água destilada) foram adicionados lentamente. A emulsão permaneceu em agitação de 540 rpm por 1 minuto, e posteriormente, foi armazenada em descanso no refrigerador com temperatura de 5°C por 14h para completa polimerização da anilina. Destaca-se que durante esse período foi possível observar a mudança de coloração, desde o azul até o verde escuro (Figura 21), o que indica que a polianilina foi obtida em seu estado condutor sal de esmeraldina.

Após as 14h adicionou-se ao béquer 200 ml de acetona para desestabilização da mistura, a qual formou um coágulo. Após 5 min o produto foi filtrado em peneira plástica e lavado com água destilada e acetona até que os solventes filtrados saíssem translúcidos, indicando a remoção do excesso de ácido e oligômeros. O composto obtido foi então colocado em estufa

na temperatura de 60°C e deixado secar por cerca de 48h. A Figura 22 é um esquema representativo das sínteses efetuadas.

Figura 22 - Esquema representativo da síntese do compósito BN/An.



Fonte: Próprio autor.

4.5. SÍNTESE DOS COMPÓSITOS BN/AN/NF

Para a síntese do compósito dos compósitos BN/An/NF inicialmente adotou-se a razão molar entre anilina, agente oxidante e ácido (An:APS:DBSA) como 1,0:1,5:1,0, assim como nos compósitos sem NF. Entretanto, as amostras obtidas eram quebradiças e apresentavam uma quantidade significativa de ácido em excesso, o que podia ser observada pelas superfícies esbranquiçadas após secagem do compósito. Essa quantidade de ácido em excesso também dificultava a processabilidade dos compósitos, que em alguns testes promovia a coagulação do látex precocemente. Desse modo, a quantidade de ácido para as amostras contendo NF foram reduzidas e a razão An:APS:DBSA adotada foi de 1,0:1,5:0,8. O procedimento descrito nesse tópico se refere a todas as amostras contendo NF, sendo que as quantidades de An, BN e NF utilizadas estão descritas na Tabela 3. A amostra na razão BN:An 12:01 foi escolhida como “matriz” para as variações de quantidade de NF por possuir melhor processabilidade na obtenção dos compósitos, já que nas demais razões o látex coagulava ao colocar maiores quantidades de NF.

Tabela 3 - Quantidades mássicas de BN, An e NF utilizada nos compósitos; onde a massa de BN varia com a razão BN:An, e a massa de NF é calculada percentualmente à massa de An.

BN _x /An/yNF	BN (g)	An (g)	NF (g)	BN _x /An/5NF	BN (g)	An (g)	NF (g)
Bn12/An/10NF	49,0	4,1	0,41	Bn12/An/5NF	49,0	4,1	0,20
Bn12/An/20NF	49,0	4,1	0,82	Bn8/An/5NF	32,6	4,1	0,20
Bn12/An/30NF	49,0	4,1	1,23	Bn6/An/5NF	24,5	4,1	0,20
Bn12/An/40NF	49,0	4,1	1,64	Bn4/An/5NF	16,3	4,1	0,20

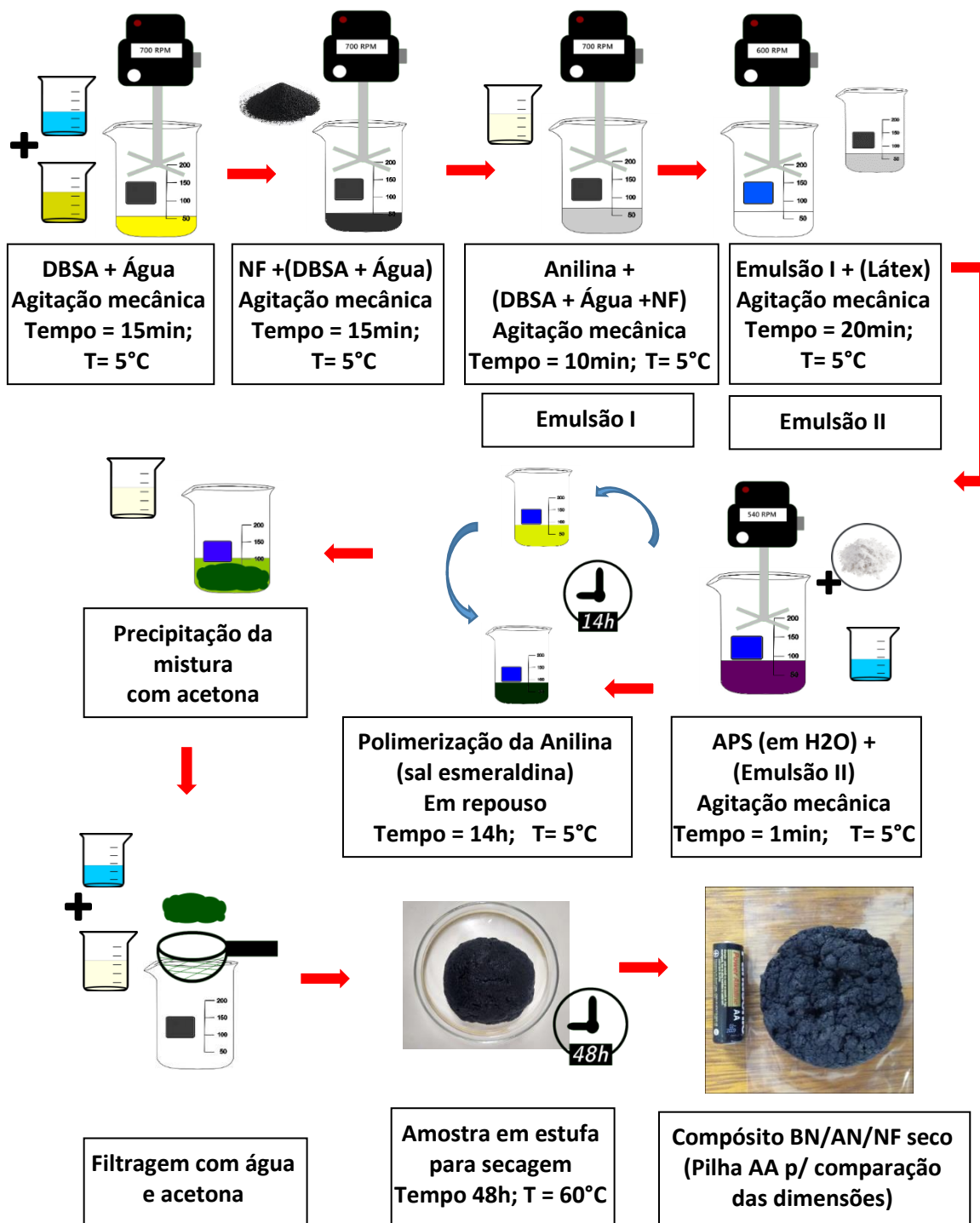
Fonte: próprio autor.

Em um béquer foram adicionados 40 ml de água destilada e 16,4 ml de DBSA, e essa solução foi posta em agitação por 15 min em um agitador mecânico com velocidade de rotação de 700 rpm, a qual foi mantida dentro de um refrigerador com temperatura de 5°C durante toda a síntese. Posteriormente, adicionou-se a quantidade de NF determinada conforme a Tabela 3 no béquer contendo a água e DBSA, deixando agitar por 15 min. A adição de NF foi feita com uma espátula em porções periódicas, de forma que após uma porção adicionada, outra porção só era acrescentada quando o NF era visivelmente disperso. Após esse período, 04 ml de anilina foram adicionados, e a mistura foi agitada por mais 10 min até obter-se uma emulsão. Em outro

béquer, foi adicionado o volume proporcional de látex de BN conforme a Tabela 3. Com o látex em agitação mecânica de 600 rpm, adicionou-se em porções toda a emulsão obtida no béquer 1 (água, DBSA, NF e anilina), com um tempo de agitação de 20 minutos. Obtida a nova emulsão, adicionou-se lentamente 14,8 g de APS (diluídos previamente em 30 ml de água destilada) para dar início à polimerização. Após a adição do APS, a emulsão permaneceu em agitação de 540 rpm por 1 minuto, e posteriormente, foi armazenada em descanso no refrigerador com temperatura de 5°C por 14h para completa polimerização da anilina. Foi possível observar durante esse período a mudança de coloração, indicando que a polianilina foi obtida em seu estado condutor sal de esmeraldina.

Após as 14h a mistura obtida foi desestabilizada com 200 ml de acetona, para que ocorresse a coagulação do látex. Após 5 min, o produto foi filtrado em peneira plástica e lavado com água destilada e acetona até que os solventes filtrados saíssem translúcidos. Após esse processo, o compósito obtido foi colocado em estufa para secagem por um período de 48h, mantendo-se a temperatura em 60°C. A Figura 23 é um esquema representativo das sínteses efetuadas.

Figura 23 - Esquema representativo da síntese do compósito BN/AN/NF



Fonte: próprio autor.

4.6. SÍNTESE DA PANI-DBSA E DO COMPÓSITO PANI-DBSA/5NF

Para a obtenção da PANi e do compósito de PANi e NF, utilizou-se o mesmo procedimento anterior descrito no tópico 4.4, com exceção da adição do látex de BN. Para o compósito, a quantidade de NF foi estabelecida em 5% da massa de An, para obter-se o compósito PANi/5NF, e a razão molar An:APS:DBSA utilizada foi de 1,0:1,5,0,8. Já para a síntese da PANi pura, a razão molar An:APS:DBSA foi de 1,0:1,5,1,0. Ambas as sínteses foram feitas dentro de um refrigerador para manter a temperatura em 5°C durante todo o procedimento. O procedimento que será descrito se trata do compósito PANi-DBSA/5NF, entretanto, no procedimento da síntese da PANi a única diferença é a quantidade de DBSA utilizada (20,6 ml) e a ausência da etapa referente ao NF.

Inicialmente, água (40 ml) e DBSA (16,4 ml) foram misturados em um béquer com agitação mecânica de 700 rpm por um período de 15 min. Após esse período, com a utilização de uma espátula e em porções periódicas para melhor dispersão, 0,20 g de NF foram adicionados à solução contendo água e DBSA, permanecendo em agitação de 700 rpm por 15 min. Posteriormente, adicionou-se à dispersão 4,1 ml de An, mantendo-se em agitação por 1 hora. Após esse período a solução obtida foi uma emulsão, e para dar início à polimerização, 14,8 g de APS (diluídos previamente em 30 ml de água destilada) foram adicionados lentamente na emulsão, em agitação mecânica por um período de 5 min. Após a agitação, a emulsão obtida foi armazenada em descanso no refrigerador com temperatura de 5°C, e por um período de 14h para completa polimerização da An.

Após esse período, a solução obtida foi filtrada em um funil de Büchner. O compósito obtido, na forma de pó, foi lavado com água destilada e acetona para remoção do excesso de ácido e eliminação dos oligômeros. Por fim, o pó obtido foi colocado em estufa para secagem, com temperatura de 60°C por um período de 24h.

4.7. OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS BN/5NF

Os compósitos de BN/5NF foram obtidos com base nas composições mássicas dos compósitos BNx/An/5NF nas razões 12, 8, 6 e 4:1, para posteriores comparações. Dessa forma, manteve-se a quantidade de NF fixa e variou-se a massa de BN conforme a Tabela 4.

Tabela 4 - Quantidades mássicas de BN e NF utilizadas nos compósitos; onde a massa de BN varia supondo a razão BN:An, e a massa de NF refere-se à 5% da massa de An calculada nos compósitos anteriores.

BN/5NF_x	BN (g)	NF (g)
BN/5NF_12	49,0	0,20
BN/5NF_8	32,6	0,20
BN/5NF_6	24,5	0,20
BN/5NF_4	16,3	0,20

Fonte: próprio autor

Em um béquer foi adicionado o volume de látex proporcional ao compósito desejado (conforme Tabela 4) em temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se em porções 0,20 g de NF ao látex. A mistura foi agitada em agitador mecânico por um período de 10 min. Após esse período, adicionou-se 200 ml de acetona para coagulação do látex. O compósito coagulado foi filtrado em peneira plástica e lavado com água e acetona. Por fim, o compósito obtido foi seco em estufa com temperatura de 60°C por um período de 48h.

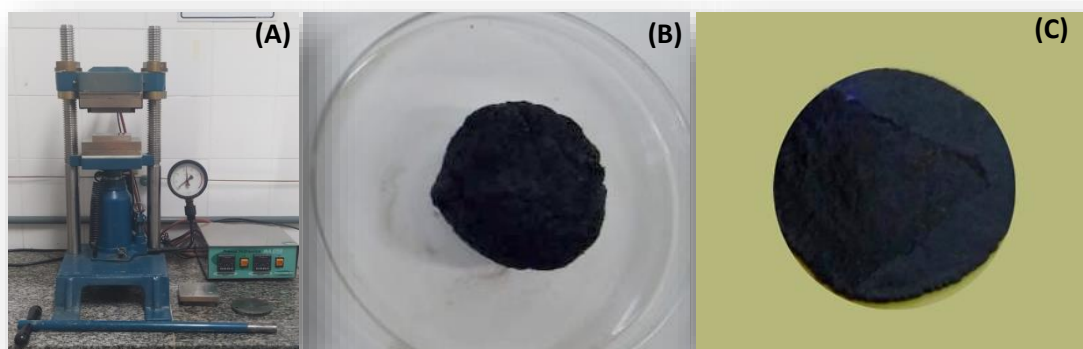
4.8. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.8.1. PREPARAÇÃO DOS FILMES DE BN E DOS COMPÓSITOS BN/AN, BN/AN/NF E BN/5NF

Após a realização das sínteses descritas no tópico anterior, as amostras contendo BN foram processadas para a obtenção de filmes, os quais foram utilizados para nos testes de tensão e deformação, piezoresistividade, de condutividade e difratometria de Raios X.

Os filmes foram preparados por prensagem a quente, na qual utilizou-se uma prensa hidráulica – MA-098 (Figura 24A) com controle de temperatura. As amostras foram colocadas entre chapas metálicas aplicando-se e mantendo uma carga de 3,0 Ton. A temperatura de prensa foi mantida em 105°C por um período de 05 min, sendo que após esse período o sistema “prensa + amostra” resfriou à taxa ambiente por cerca de 03 horas, e só após esse período a carga sobre a amostra foi retirada. A Figura 24B e 24C apresenta uma amostra antes e após a prensagem.

Figura 24 - (a) Foto da prensa hidráulica utilizada para produção dos filmes; (b) amostra BN4/An antes e (c) após ser prensada.



Fonte: próprio autor

4.8.2. PREPARAÇÃO DAS PASTILHAS DE PANI-DBSA, NF E DO COMPÓSITO PANI-DBSA/5NF

O NF (XE-2B) conforme adquirido e as amostras de PANi e PANi/5NF obtidas a partir da síntese descrita no Tópico 4.6, foram processados na forma de pastilhas para testes de condutividade e de difratometria de Raios X, utilizando um sistema pastilhador e a prensa hidráulica – MA-098. As amostras em pó foram previamente maceradas, e uma pequena quantidade (cerca de $1,0 \text{ mm}^3$) foi depositada na parte interna do pastilhador e prensada com 01 Ton durante o intervalo de tempo de 10s. A Figura 25 apresenta as pastilhas de PANi-DBSA e PANi-DBSA/5NF processadas.

Figura 25 - Pastilhas de PANi-DBSA e PANi-DBSA/5NF obtidas por prensagem.



Fonte: próprio autor.

4.9. CARACTERIZAÇÕES

4.9.1. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas pelos métodos de “duas pontas” e “quatro pontas”, tendo em vista as limitações de cada medida e a vasta diferença de ordens de grandezas entre as amostras.

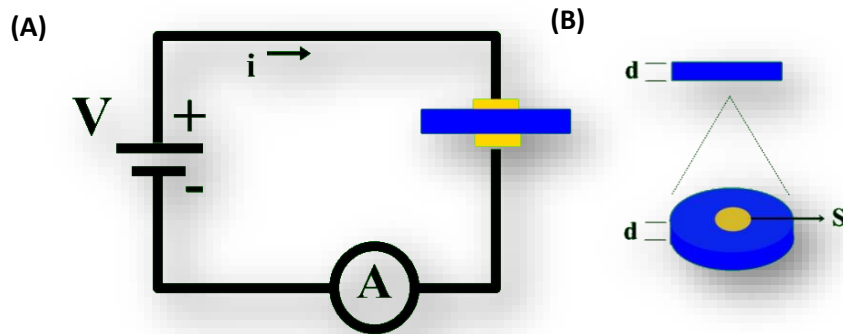
4.9.1.1. MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE DC PELO MÉTODO DE DUAS PONTAS

O método de medição de condutividade por duas pontas trata-se de um circuito composto por um amperímetro em série com a amostra a ser medida e uma fonte elétrica responsável pela diferença de potencial no circuito⁶⁹, como esboçado na Figura 26A. Normalmente, a amostra é ligada ao circuito por duas pontas de contato circulares de área conhecida, as quais delimitam um caminho preferencial para a corrente fluir no material, formando uma espécie de capacitor de placas paralelas (Figura 26B). Para reduzir imprecisões nas medidas em materiais mais isolantes⁶⁹, as amostras são pintadas com material condutor para melhorar o contato elétrico entre as pontas de prova e a amostra. Conhecendo a espessura (d) da amostra e a área (S), bem como valor da tensão V aplicada e a corrente i do circuito, pode-se calcular a condutividade da amostra a partir da Equação 26.

$$\sigma = \frac{d}{S} \cdot \frac{i}{V} \quad (26)$$

Nesse trabalho a condutividade das amostras mais isolantes foi calculada com essa técnica, tendo em vista que nessas amostras a resistência interna do amperímetro pode influenciar nas medidas. Além disso, utilizou-se tinta prata para pintar dois círculos de raio $r = 0,45 \text{ cm}$, um em cada uma das faces da amostra para melhorar o contato elétrico. As medidas foram efetuadas em temperatura ambiente (27° C), utilizando-se uma fonte Keitlhey modelo 236. Para cada amostra foram feitos 03 filmes diferentes e efetuadas 5 medidas em cada um, de modo que a condutividade obtida é o valor médio encontrado.

Figura 26: Esquema representativo do método de duas pontas.



Fonte: Próprio autor.

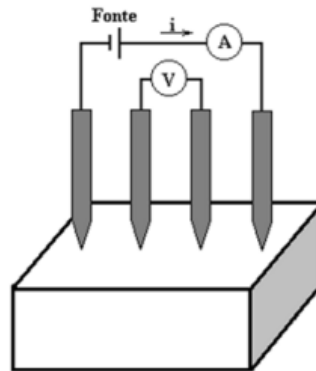
4.9.1.2. MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE PELO MÉTODO DE QUATRO PONTAS

O método de quatro pontas é um dos métodos mais utilizados para medidas de alta precisão^{69,70}, tendo em vista que o arranjo experimental (representado na Figura 27) visa minimizar os efeitos de resistências parasitas^{3,71}. Esse método utiliza-se de quatro pontas com mesmo espaçamento entre si, sendo que nas duas pontas mais externas aplica-se uma corrente constante (i) e mede-se a ddp (U), de modo que, conhecendo-se também a espessura (d) da amostra, a condutividade dc pode ser calculada a partir da Equação 27. Na Equação 27, “F” é o fator de correção que depende da geometria da amostra e dos distanciamentos das quatro pontas. Nas medidas feitas nesse trabalho o fator de correção $F = 0,22$.

$$\sigma = \frac{i}{U} \frac{F}{d} \quad (27)$$

Para o cálculo dos valores de condutividade DC por esse método, foram utilizadas 03 amostras distintas para cada compósito, efetuando-se 20 medidas em cada uma e variando-se as regiões e as faces das amostras. O valor obtido para cada compósito trata-se do valor médio calculado. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente (27°C), e utilizou-se uma fonte Ketlhey modelo 236 e um multímetro HP modelo 344014.

Figura 27 - Esboço do aparato experimental para medidas de condutividade pelo método de quatro pontas.



Fonte: OKA (2000)⁷⁰.

4.10. TENSÃO-DEFORMAÇÃO

As medidas de tração foram realizadas em um equipamento da marca Instron modelo 3369, com célula de carga de 500N, acoplados a um computador onde os comandos e os dados são geridos pelo próprio software do equipamento. As normas seguidas para a realização das medidas foi a ASTM-D412⁷² com a taxa de deformação de $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Os corpos de prova foram feitos a partir dos filmes citados anteriormente, sendo um total de 05 para cada amostra. Todas as medidas foram feitas em temperatura ambiente (27°C). Na Figura 28 são apresentados alguns corpos de prova que foram utilizados para efetuar as medidas.

Figura 28 - Corpos de prova utilizados para as medidas de tensão e deformação



Fonte: próprio autor.

4.11. MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As análises de difratometria de raios-x foram feitas utilizando-se um difratômetro da marca *Shimadzu*, modelo XDR-6000, com comprimento de onda Cu - K α ($\lambda=1,54056$ Å) e porta amostras de alumínio. A faixa de varredura angular utilizada foi 2 θ de 5° a 55°.

Apenas as amostras de NF, PAni e PAni/5NF foram feitas na forma de pó, sendo as demais medidas realizadas nos filmes conforme descrito no tópico 4.8.1.

4.12. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As imagens de MEV utilizadas para análise da morfologia das amostras foram realizadas em um microscópio eletrônico da marca Zeiss, modelo Evo LS-15.

Todas as amostras foram depositadas em suportes metálicos (*stubs*) contendo uma fita dupla face de carbono, e posteriormente, cobertas com uma camada fina de ouro em uma metalizadora Quorum, modelo Q150TE. As amostras dos compósitos contendo BN, PAni e NF foram fraturadas em nitrogênio líquido e observadas transversalmente na região de fratura.

4.13. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Para analisar a estabilidade térmica das amostras realizou-se medidas termogravimétricas. Para tal, utilizou-se um equipamento SDT modelo Q600 da marca TA Instruments. As análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio, e as medidas realizadas no intervalo de 25°C à 700°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, e os cadinhos utilizados foram de alumina.

Todas as medidas foram realizadas amostras de massa igual a 10 ± 1 mg.

4.14. SISTEMA DE MEDIDAS DE PIEZORESISTIVIDADE

Nas medidas de piezoresistência utilizou-se o mesmo equipamento de tensão-deformação do tópico 4.9.2, com célula de carga de 500 N para. Os corpos de prova também foram preparados conforme o tópico citado, onde variou-se apenas as espessuras das amostras. Simultaneamente às medidas de tração, aplicou-se uma tensão elétrica de 50V (100V para

alguns casos) aos corpos de prova com uma fonte de tensão da marca Keithley modelo 236. Utilizou-se folhas de cobre como presilhas nas amostras para melhorar os contatos e definir a área resistiva a ser testada, bem como folhas de Kapton para isolar os contatos eletricamente. Os dois instrumentos de medida foram acoplados a dois computadores, sendo um para o programa de registro das medidas de resistência elétrica (software *Keysight VEE Pro*) e no outro para registrar os dados de deformação (*Instron*). O sistema como um todo está apresentado na Figura 29.

Figura 29 -Sistema utilizado para a realização das medidas de piezoresistividade.



Fonte: próprio autor.

Inicialmente, para a realização dos testes, as tensões elétrica e mecânica eram iniciadas no mesmo instante, de forma que enquanto as deformações pré-definidas em cada teste eram aplicadas, a corrente elétrica era registrada pelo software da fonte elétrica. O GF das amostras foi calculado a partir da Equação 23, onde a resistência R_0 é obtida a partir da primeira Lei de Ohm ($R_0 = \frac{U}{i_0}$), sendo i_0 a corrente inicial da amostra antes da deformação e U a tensão aplicada entre as presilhas.

Os diversos testes de piezoresistividade efetuados nesse trabalho, bem como os parâmetros utilizados estão apresentados na Tabela 5. Inicialmente foram feitos testes de fadiga em todas as amostras, nos quais as amostras eram submetidas a 100 ciclos de carga-descarga com deformação máxima de 5% e taxa de deformação de $20 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. A deformação de 5% foi escolhida para iniciar os testes com a finalidade de restringir a deformação à região elástica das amostras conforme os ensaios de tração realizados, e a taxa aplicada de $20 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ e escolhida inicialmente baseando-se em trabalhos anteriores^{73,74,75} publicados sobre o tema. Os

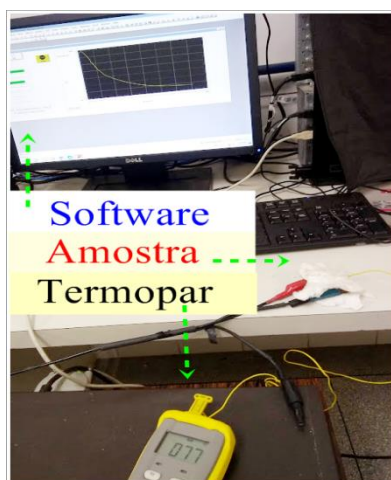
demais testes foram feitos nas amostras que apresentaram melhor estabilidade e sensibilidade, sendo selecionadas as amostras: BN4/An, BN8/An, BN6/An/5NF e BN8/An/5NF.

Tabela 5 - Variações de testes de piezoresistividade realizados.

Testes	Variações		
	Quantidade de Ciclos	% Deformação	Taxa Deformação (mm/min)
Carga-descarga	100	2,5, 5,0, 7,5 e 10%	20
Mudança de taxas	05	5%	5, 10, 20 e 30
Ruptura	--	Até ruptura	20
Patamares (estendido e relaxado)	05	5%	--

Fonte: próprio autor.

Figura 30 - Sistema utilizado para medições simultâneas de corrente e temperatura.



Fonte: próprio autor.

4.15. MEDIDAS SIMULTÂNEAS DE CORRENTE E TEMPERATURA

Foram feitos testes da resposta térmica das amostras em função da aplicação de tensões elétricas constantes e variáveis no tempo. Para esses testes utilizou-se a uma fonte Keythley modelo 236 acoplada ao computador, e o software *Keysight VEE Pro* para gerenciar as variações da tensão elétrica. A diferença de potencial foi aplicada às extremidades das amostras,

onde foram colocadas folhas de cobre formando presilhas, as quais foram postas para melhorar o contato elétrico e delimitar a região de análise. A temperatura da amostra foi mapeada utilizando um termopar da marca *Minipa* modelo MT-600 e o software de leitura do termopar (Temp monitor VER 1.0.145) para registrar os dados. O teste foi realizado com a amostra não deformada mecanicamente, em seu estado relaxado, e o termopar foi colocado em contato com a amostra. Todo esse sistema (amostra-termopar-pontas de prova) foi isolado termicamente utilizando-se mantas de fibra de vidro. A Figura 30 é uma foto do teste em andamento em uma das amostras.

4.16. DESENVOLVIMENTO E PARÂMETROS DO SISTEMA DE CONTROLE DE TEMPERATURA PARA MEDIDAS SIMULTÂNEAS DE PIEZORESISTIVIDADE E TEMPERATURA

Os testes cíclicos de piezoresistividade anteriormente citados foram feitos em temperatura ambiente, entretanto, também foram realizados testes cíclicos com variações de temperatura. A Tabela 6 apresenta os parâmetros de deformação e os patamares de temperatura escolhidos para realização do teste.

Tabela 6 -Parâmetros de deformação e temperatura utilizados nos testes piezoresistivos de fadiga com $T \geq 27^{\circ}\text{C}$.

Amostras	Variações			
	Qtd. Ciclos	% Deformação	Taxa Deformação (mm/min)	Temperatura externa ($^{\circ}\text{C}$)
BN4/An	50	05	20	27, 40, 50 e 60.
BN8/An	50	05	20	27, 40, 50 e 60.
BN6/An/5NF	50	05	20	27, 40, 50 e 60.
BN8/An/5NF	50	05	20	27, 40, 50 e 60.

Fonte: próprio autor.

Para realização dos testes utilizou-se o aparato experimental responsável pelas medidas de piezoresistividade descrito anteriormente (tópico 4.14), acoplado a um sistema de variação de temperatura desenvolvido para esse trabalho. Esse sistema foi composto por um “forninho”, o qual foi montado utilizando-se um cilindro oco de alumina com 1,5 cm de espessura e 5,5 cm

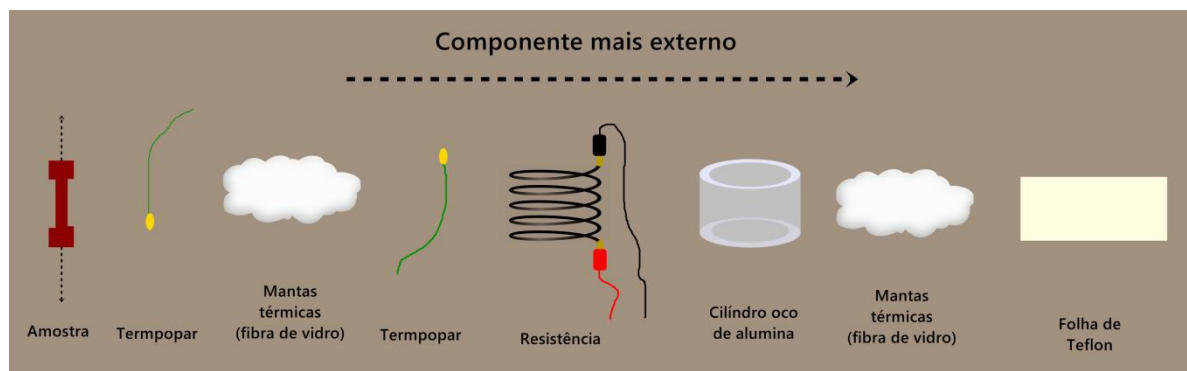
de diâmetro interno, uma resistência elétrica de chuveiro de 5400W, 02 conectores de cabo do tipo sindal de 10A, uma folha de Teflon e mantas térmicas de fibra de vidro. Foram feitas cavidades no interior do cilindro de alumina de modo a fixar a resistência e fixou-se os conectores em ambas extremidades. Uma camada fina de mantas de fibra de vidro foi colocada no interior do cilindro sobre a resistência para evitar o contato direto com a amostra, enquanto que uma camada mais espessa e a folha de Teflon foram envolvidas externamente no cilindro para tentar reduzir as perdas de calor e isolar o sistema eletricamente. A Figura 31 é uma foto do forninho desenvolvido, enquanto que a Figura 32 é uma representação dos componentes utilizados.

Figura 31 - Forninho desenvolvido para as medidas de piezoresistividade com diferentes temperaturas.



Fonte: próprio autor.

Figura 32 - Representação dos componentes utilizados na montagem do forninho.

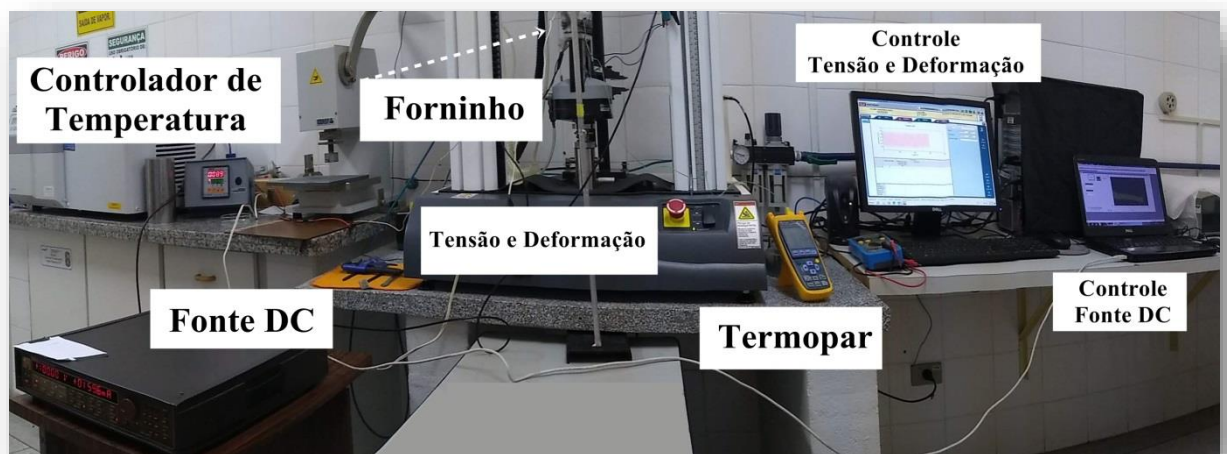


Fonte: próprio autor.

Para promover os patamares térmicos foi utilizado um controlador de temperatura da marca Flyever modelo FE50RPN, cujo termopar foi acoplado à parede interna do forninho e os cabos conectados nos conectores tipo sindal. Além disso, um termopar da marca Minipa modelo MT-600 também foi inserido dentro do forninho para estar em contato com a amostras e aferir a temperatura da mesma durante os ciclos. Dessa forma, o sistema como um todo ficou constituído do equipamento de tensão e deformação conectado a um computador, a fonte de tensão elétrica conectada a outro computador, o forninho conectado ao controlador de temperatura e um termopar para estar em contato a amostra, a qual era inserida no centro do forninho. Esse sistema descrito está apresentado na Figura 33.

Cada patamar de temperatura foi programado no controlador para se permanecer com a temperatura estável durante toda a aplicação do teste cíclico. Entretanto, mesmo tentando-se reduzir as perdas térmicas, a temperatura definida como estável (patamar) oscilava no máximo 5°C , para mais ou para menos durante a realização dos testes cíclicos. Assim que a amostra atingia a temperatura do patamar desejado, iniciava-se os ciclos de carga-descarga e a aplicação da tensão elétrica.

Figura 33 - Sistema montado para realização dos testes cíclicos de piezoresistividade em diferentes temperaturas.



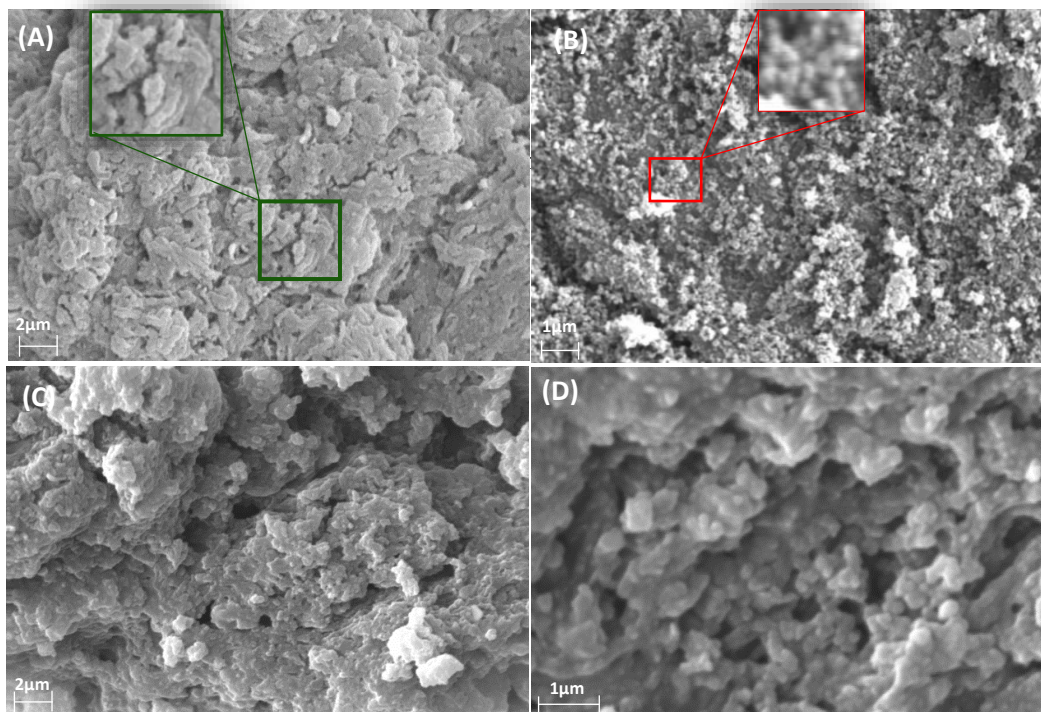
Fonte: próprio autor.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Figura 34A apresenta a micrografia da PAni-DBSA, na qual pode-se notar que a PAni obtida apresenta morfologia parcialmente fibrilar, com diâmetros variando entre 200 e 400 nm, e também na forma de grânulos. Já na Figura 36B, observa-se partículas de NF com morfologia esférica, formando aglomerados granulares com diâmetro entre 200 e 300 nm. Na Figura 36C é possível observar que os 5% de NF acrescentado à síntese da PAni modifica a morfologia do polímero, pois é possível observar um aumento da PAni na forma de grânulos, em detrimento de menor quantidade de fibrilas. Na Figura 34D, com maior ampliação, a morfologia globular é realçada, indicando que a PAni recobre as partículas e os aglomerados de NF, de forma que a presença do NF não pode ser identificada com certeza.

Figura 34 - Imagens de MEV obtidas para as amostras de (a) PAni-DBSA e (b) NF, com aumentos de 10k e 20k vezes, respectivamente; (c) e (d) PAni/5NF, com aumentos de 10k vezes e (d) 30k vezes, respectivamente. Os retângulos demarcam um zoom em uma região: (a) fibrilar da PAni e (b) contendo partículas de NF aglomeradas.



Fonte: próprio autor.

Em alguns trabalhos na literatura^{76,77,78,79,80} os autores observaram que a PAni sintetizada na presença de NF tende a interagir fortemente com os agregados de carbono, e dependendo das razões entre PAni, ácido dopante e NF, essa interação pode induzir o

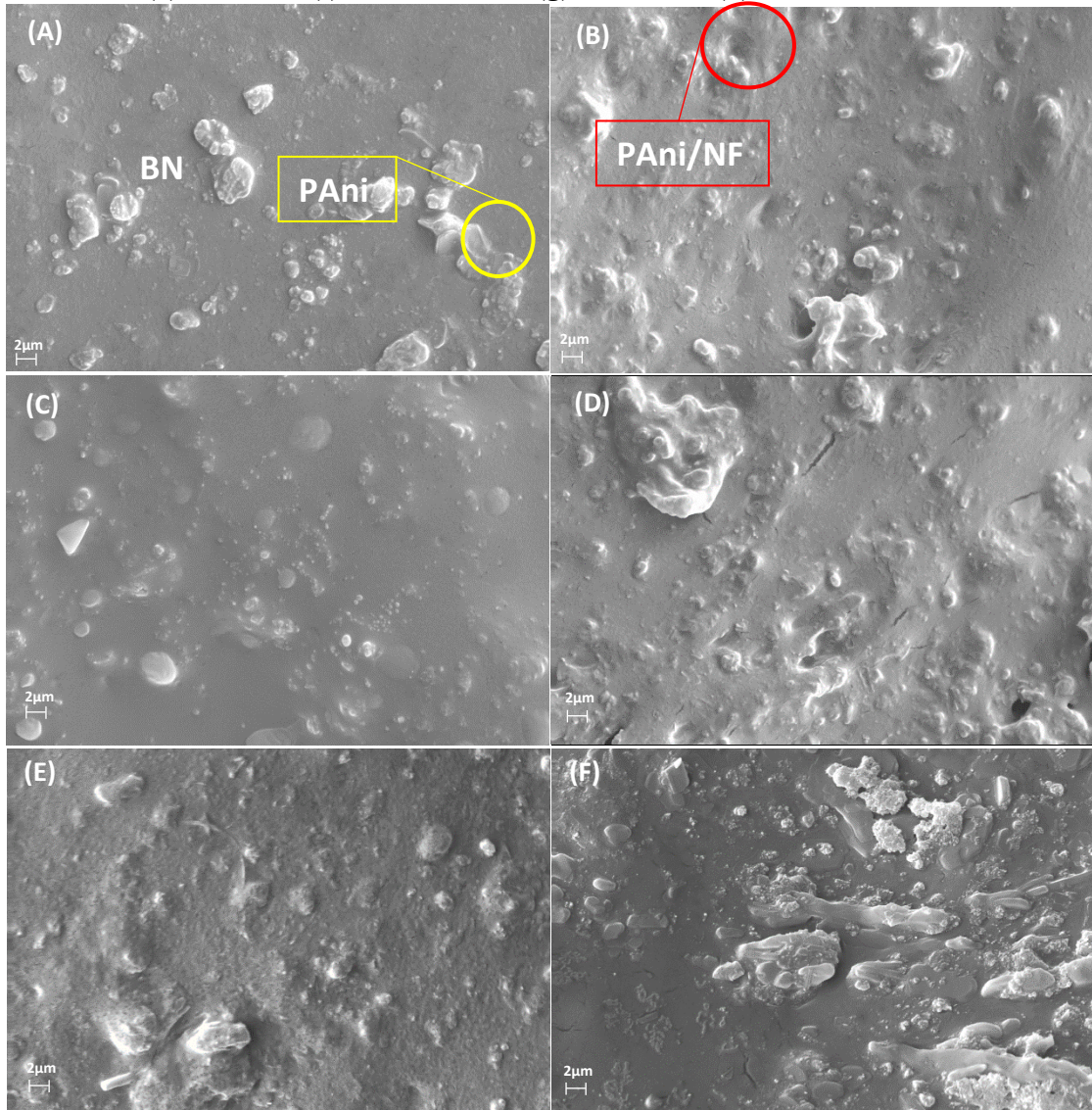
crescimento de cadeias mais longas e ordenadas, e alterar a morfologia da PANi de grânulos para a forma de fibrilas, o que consequentemente pode aumentar a condutividade da PANi. Entretanto, as imagens da Figura 34 mostram que a interação entre PANi e NF apresentou um comportamento inverso.

A Figura 35 apresenta as micrografias obtidas para as amostras BNx/An (esquerda) e BNx/An/5F (à direita) nas razões BN:AN 12:1, 8:1, 6:1 e 4:1. As imagens mostram a presença da PANi-DBSA e PANi-DBSA/NF, nos dois tipos de compósitos, distribuída ao longo da superfície da BN, sendo que quanto menor a razão de borracha, maior é a quantidade de PANi e NF no compósito.

A Figura 36A e B apresenta as imagens de MEV para o compósito contendo apenas borracha e negro de fumo (BN/5NF_4), no qual a porcentagem de massa do NF para a BN é de 1,2%, conforme a Tabela 4. Já nas imagens de C à J estão apresentadas as micrografias dos compósitos na razão BN12/An com 10, 20, 30 e 40% de NF.

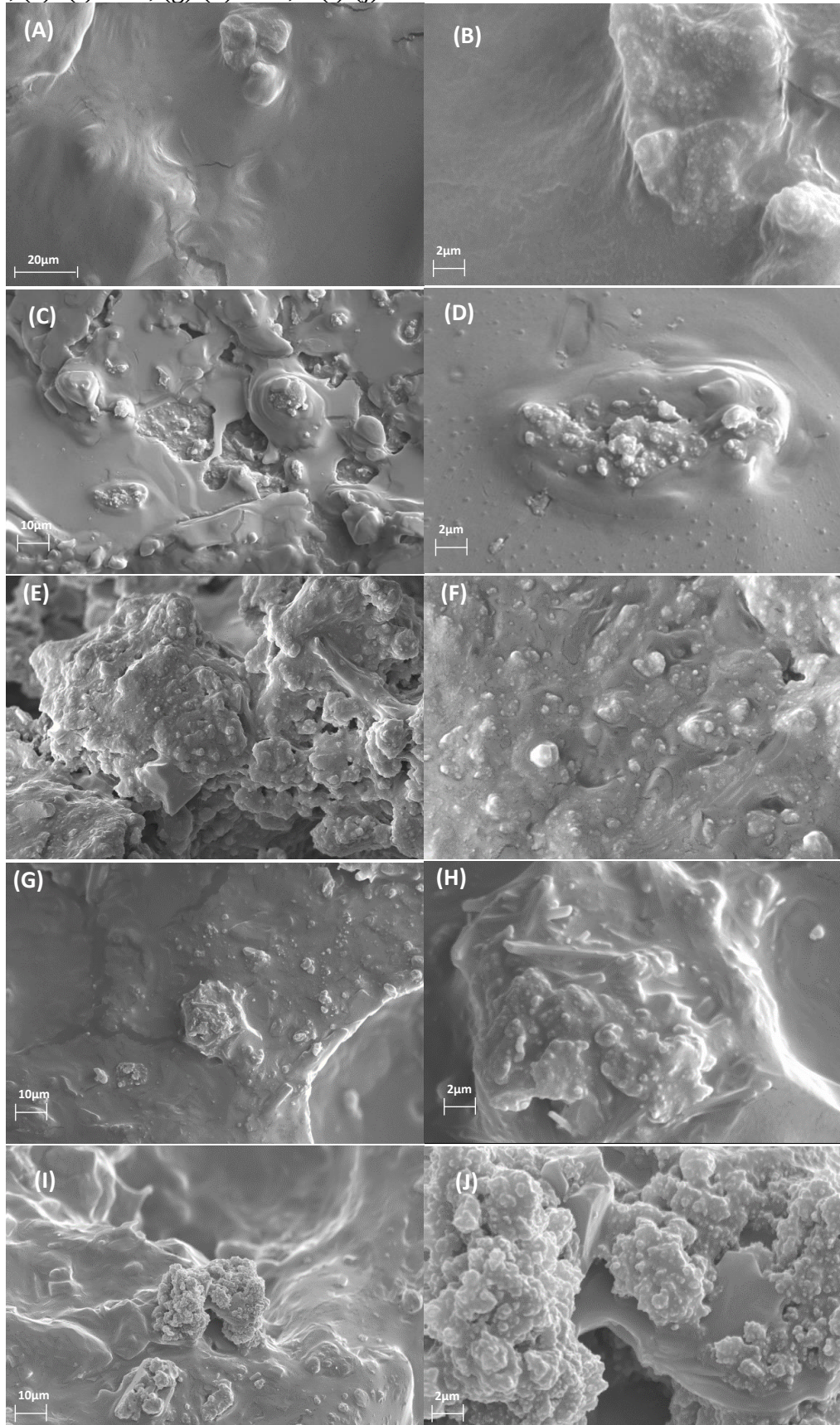
Observa-se que no compósito contendo apenas BN e NF a baixa quantidade de NF está recoberta pela BN, entretanto é possível observar alguns pontos na superfície da matriz indicando a presença dos aglomerados de NF. Já nas imagens das amostras BN12/An com variação do conteúdo de NF, observa-se a presença PANi e do NF na forma de diversos grânulos dispersos pela superfície da borracha, e que com o aumento da concentração de NF esses grânulos são mais concentrados e aumentam as irregularidades na borracha. Esse resultado pode indicar que a interação entre PANi e NF está prevalecendo sobre a interação entre as cargas e a matriz elastomérica.

Figura 35 – Imagens de MEV das amostras (a) BN12/An, (b) BN12/An/5NF, (c) BN8/An, (d) BN8/An/5NF, (e) BN6/An, (f) BN6/An/5NF, (g) BN4/An e (h) BN4/An/5NF.



Fonte: próprio autor.

Figura 36 - Imagens de MEV da amostra (a)-(b) BN/5NF_4 e das amostras BN12/An com (c)-(d) 10%, (e)-(f) 20%, (g)-(h) 30%, e (i)-(j) 40% de NF.



Fonte: próprio autor.

5.2. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Os resultados obtidos nas medidas de condutividade para todos os compósitos produzidos serão apresentados nesse tópico. Entretanto, para melhor discussão desses resultados a Tabela 07 apresenta os valores de porcentagem volumétrica do NF em relação à BN. Os valores de condutividade elétrica estão apresentados nas Tabelas 08, 09, 10, 11 e 12.

Tabela 7 - Porcentagem volumétrica do NF em relação à BN.

BN4/An/ 5NF	BN6/An/ 5NF	BN8/An/ 5NF	BN12/An/ 5NF	BN12/An/ 10NF	BN12/An/ 20NF	BN12/An/ 30NF	BN12/An/ 40NF
3,8%	2,5%	1,9%	1,3%	2,5%	5,0%	7,5%	10,0%

Fonte: próprio autor

Na Tabela 08 estão apresentados os valores de condutividade do NF, da BN, da BN/5NF e das sínteses feitas de PAni e PAni/5NF. As amostras BN/5NF (nas quatro razões) apresentaram condutividade da mesma ordem da BN pura ($10^{-16} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), o que se justifica em razão baixa quantidade de NF utilizada (Tabela 4). A partir da Tabela 08 observa-se também que a PAni foi obtida em seu estado condutor (sal de esmeraldina), tendo em vista que a condutividade obtida foi de $1,33 \pm 0,02 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, sendo da ordem de grandeza encontrada na literatura^{43,78}.

Tabela 8- Valores de condutividade medidos para PAni, PAni/5NF, NF e BN.

Amostra	$\sigma (\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$
PAni-DBSA	$1,33 \pm 0,02$
PAni/5NF	$0,61 \pm 0,04$
NF	$0,06 \pm 0,01$
BN	$(4,5 \pm 0,6) \times 10^{-16}$
BN/5NF	$\sim 10^{-16}$

Fonte: próprio autor

Já no compósito PANi/5NF, observa-se que o incremento de NF resultou em um valor de condutividade $0,61 \pm 0,04 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, sendo menor do que o obtido para a PANi pura. Na literatura encontram-se alguns estudos⁷⁹ que enfatizam uma grande sinergia entre as partículas de NF e a PANi em compósitos, nos quais constata-se que o incremento de NF tende a aumentar a condutividade da PANi. Wang et al (2017)⁷⁹ relataram que a presença do NF na polimerização *in situ* da PANi, via eletroquímica e usando H_2SO_4 , que a PANi apresenta uma estrutura de nanofibras cujo a razão de aspecto aumentou com a presença de NF, sugerindo a formação de cadeias mais estendidas de PANi devido a diminuição de defeitos de torção nos anéis aromáticos na PANi.

Wu et al (2008)⁸⁰ obtiveram compósitos de PANi-DBSA/NF a partir da polimerização *in situ* da anilina, utilizando razões de An:DBSA:APS de 1:3:1,5, e na presença de negro de fumo. Os autores observaram que a adição de NF promoveu um aumento na cristalinidade e na condutividade elétrica, dos compósitos. Wu et al (2008)⁸⁰ relatam em seu trabalho que o valor da condutividade obtido para a PANi sem o NF foi de $0,1997 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, enquanto que nas amostras com 5 e 30% de NF os valores aumentaram para $0,2057 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ e $0,8452 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, respectivamente.

Reddy et al (2009)⁷⁷ reportaram que a condutividade elétrica dos nanocompósitos PANi-CSA/NF, obtidos pela polimerização *in situ* da anilina, foram significativamente influenciadas pelo conteúdo de NF no compósito. A PANi-CSA, apresentou uma condutividade de 0,0035 S/cm enquanto que o compósito contendo 23% (em massa) de NF apresentou uma condutividade de 1,38 S/cm. Esse aumento da condutividade elétrica foi atribuído ao o fato de que as nanopartículas CB têm uma grande área superficial, e esta pode servir como uma "ponte condutora" entre os domínios condutores PANi, aumentando assim a percolação efetiva.

É bem conhecido na literatura que os tipos e as condições de sínteses da anilina influenciam significativamente tanto na morfologia como nas propriedades elétricas do material final obtido. Como apresentado na Tabela 08, a condutividade da PANi-DBSA pura ($1,33 \pm 0,02 \text{ S/cm}$) apresentou-se maior do que a do compósito PANi-DBSA contendo 5%, em massa, de NF ($0,61 \pm 0,04 \text{ S/cm}$). A diminuição da condutividade elétrica foi atribuída ao comportamento menos condutor das partículas de NF em relação à PANi, e associada a uma menor efetividade da polimerização da anilina (menor tamanho de cadeia).

Na Tabela 09, na qual estão apresentados os valores de condutividade dos compósitos BNx/An, nota-se um aumento da condutividade com o decréscimo da relação BN/An, o que está relacionado com o decréscimo da distância entre as partículas de PANi-DBSA na matriz.

Mesmo na menor proporção de An a condutividade é onze ordens de grandeza maior em relação à BN pura, o que indica que o sistema está percolado.

Tabela 9 - Valores de condutividade medidos para os compósitos BN/An.

Amostra	σ ($s \cdot cm^{-1}$)
BN12/An	$(2,7 \pm 0,6) \times 10^{-5}$
BN8/An	$(3,9 \pm 0,3) \times 10^{-4}$
BN6/An	$(4,4 \pm 0,4) \times 10^{-3}$
BN4/An	$(4,9 \pm 0,3) \times 10^{-3}$

Fonte: próprio autor.

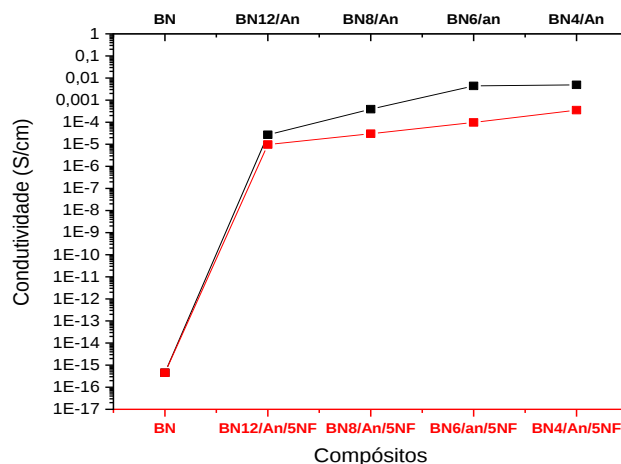
Tabela 10 - Medidas de condutividade para os compósitos BNx/An/5NF.

Amostra	σ ($s \cdot cm^{-1}$)
BN12/An/5NF	$(9,7 \pm 0,3) \times 10^{-6}$
BN8/An/5NF	$(3,0 \pm 0,2) \times 10^{-5}$
BN6/An/5NF	$(9,7 \pm 0,5) \times 10^{-5}$
BN4/An/5NF	$(3,5 \pm 0,4) \times 10^{-4}$

Fonte: próprio autor.

A Tabela 10 apresenta os valores de condutividade para os compósitos BN/An nas razões de 12, 8, 6 e 4:1 com 5% de NF. Assim como nos compósitos contendo apenas BN e An, a condutividade das amostras aumenta com a diminuição da quantidade de BN no compósito. Entretanto, observa-se que todas as amostras sem NF apresentaram maior condutividade que a sua correspondente, como apresentado na Figura 37, que mostra o comportamento das curvas de condutividade para os dois tipos de compósito.

Figura 37 - Curvas de condutividade para os compósitos BN/An com 5% de NF e sem NF.



Fonte: próprio autor.

A Tabela 11 apresenta os valores de condutividade para o compósito BN12/An contendo 10, 20, 30 e 40% de NF em relação à massa de An. Os resultados obtidos indicam que o aumento da quantidade de NF no compósito (até a porcentagem testada) diminui a condutividade do material. O fato de a condutividade diminuir pode estar relacionado à baixa dispersão da PAni nessas condições de compósito, uma vez que, como citado na Introdução, o aumento de NF tende a aumentar a viscosidade da mistura. Sendo assim, a dispersão das partículas de An/NF pode ser prejudicada, resultando na formação de maiores quantidades de BN entre as fases condutoras do material.

Tabela 11 - Medidas de condutividade para os compostos BN12/An/xNF.

Amostra	$\sigma (s \cdot cm^{-1})$
BN12/An/5NF	$(9,7 \pm 0,3) \times 10^{-6}$
BN12/An/10NF	$(8,9 \pm 0,6) \times 10^{-6}$
BN12/An/20NF	$(2,8 \pm 0,3) \times 10^{-6}$
BN12/An/30NF	$(2,2 \pm 0,4) \times 10^{-6}$
BN12/An/40NF	$(9,7 \pm 0,7) \times 10^{-7}$

Fonte: próprio autor

5.3. TENSÃO-DEFORMAÇÃO

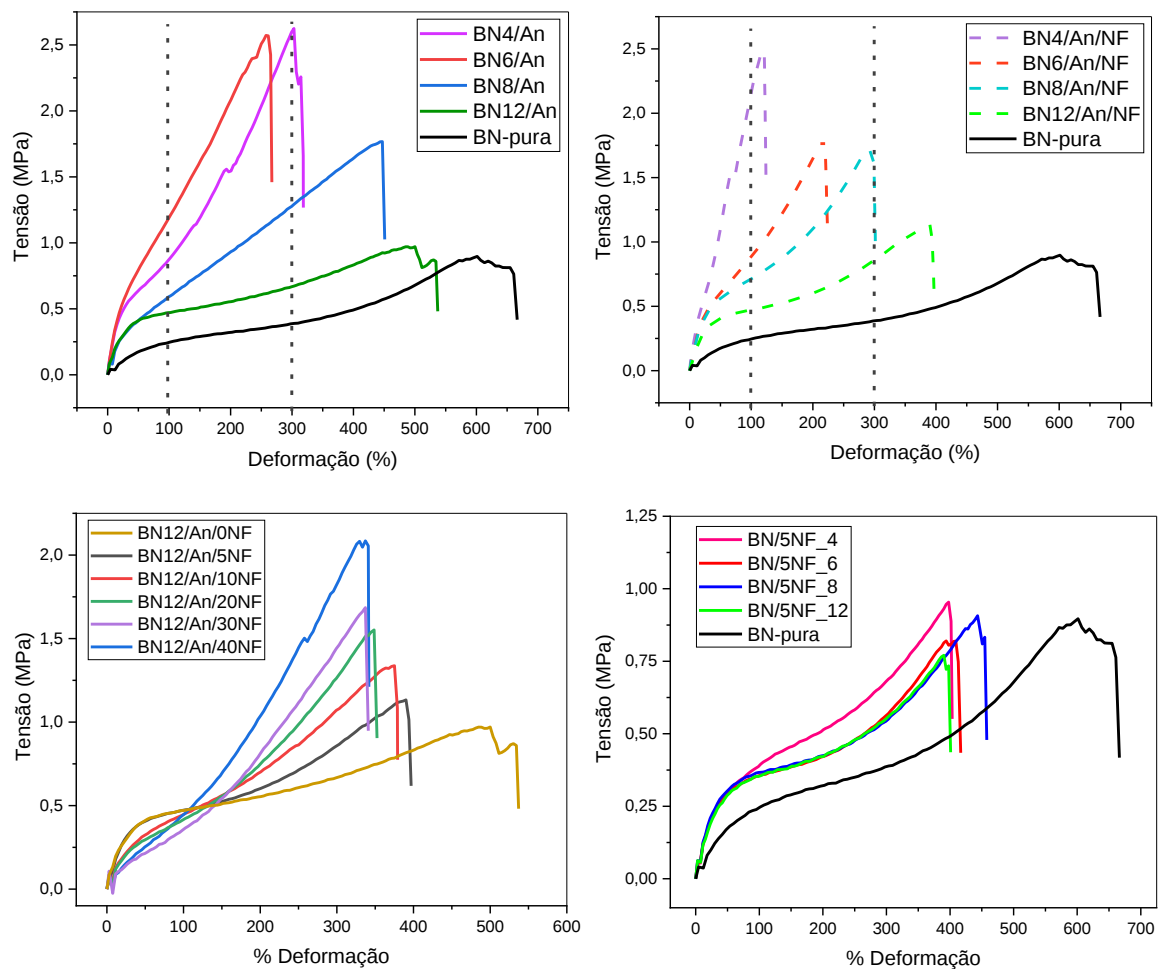
As curvas dos testes de tração para as amostras de BN, BN_x/An, BN/5NF_x e BN_x/An/yNF estão apresentados na Figura 38, e os dados de comparação se encontram na Tabela 12. Na Figura 40A os resultados expressam um grande aumento nos valores de rigidez para todas as razões e composições em relação à amostra de BN pura, em detrimento de menores

valores de deformação. Esses aumentos nos valores de tensão são atribuídos à dispersão da PANi na matriz, o que dificulta o escoamento entre as cadeias de borracha⁸¹, e às possíveis grafitações que ocorrem entre a PANi e a matriz polimérica durante a síntese *in situ* da PANi. Essas ligações e interações também podem ocorrer e até mesmo serem intensificadas durante a modelagem dos filmes no processo de prensagem⁸¹. Por outro lado, a alta elongação da BN é afetada com o aumento da quantidade de PANi no compósito pelo fato do polímero condutor promover aumento de pontos de ruptura⁵ na matriz. Dentre todas as amostras destaca-se o comportamento da BN4/An e BN6/An, as quais apresentaram um aumento de cerca de 300% na tensão de ruptura, e uma redução na porcentagem de deformação na ruptura de aproximadamente 60% em relação à BN pura.

Na Figura 38B estão apresentadas as curvas para os compósitos BNx/An/yNF nas quatro razões mássicas BN:An contendo 5% de NF em relação à An. As curvas também apresentam um aumento da resistência à ruptura, assim como menores valores de deformação, com a diminuição da quantidade de BN no compósito. Quando comparado com os resultados dos ensaios de tração nos compósitos sem a presença de NF, observa-se uma redução na elongação devido ao aumento dos pontos de ruptura promovido pelo NF.

Na Figura 38C estão apresentadas as curvas para os compósitos na razão BN12:An com variações de porcentagem de NF em relação à An. Os resultados apresentam um aumento dos valores de tensão na ruptura com o aumento da porcentagem de NF, sendo que em comparação com a curva BN12/An/0NF e da BN pura, o valor da tensão aumentou aproximadamente em 100% para 5% de NF, e em 200% para a amostra com 40% de NF. Esse resultado é significativo tendo em vista que na amostra com maior e menor quantidade de NF, o NF apresenta, respectivamente, apenas 10% e 1,34% (v/v) em relação à BN. Sendo assim, o caráter de reforço mecânico pode ser atribuído às possíveis grafitações entre a cadeia da PANi e BN, e também ao incremento das partículas de NF, sobretudo nas maiores proporções utilizadas. Por outro lado, a Figura 38D apresenta as curvas para as amostras contendo apenas BN e NF, conforme descrito no Tópico 7.4 e Tabela 04, em que a maior quantidade de NF em relação a BN é de 1,2% m/m (ou de 3,8% v/v, conforme a Tabela 07). Nessa Figura, observa-se que a tensão na ruptura é praticamente a mesma para todas as razões, tendo apresentado praticamente o mesmo valor que a BN pura. Dessa forma, esses resultados indicam que essas quantidades de NF não são suficientes para aumentar a rigidez da BN sem a presença da PANi. Por outro lado, observa-se uma diminuição na deformação de ruptura em relação a BN pura, sendo que isto ocorre devido aos pontos de ruptura proporcionado pelo NF.

Figura 38 - Gráficos do comportamento mecânico dos compósitos BN/An, BN12/An/yNF, BN/5NF e (d) BN_x/An/5NF.



Fonte: próprio autor.

Tabela 12 - Valores das tensões a 100%, 300% e 500%, da tensão na ruptura e deformação na ruptura para os compósitos BN_x/An e BN_x/An/5NF.

Amostras	Tensão 100% (MPa)	Tensão 300% (MPa)	Tensão 500% (MPa)	Tensão na ruptura	Deformação na ruptura
----------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	--------------------------

				(MPa)	(%)
BN	$0,25 \pm 0,08$	$0,38 \pm 0,02$	$0,68 \pm 0,05$	$0,9 \pm 0,1$	657 ± 60
BN4/An	$0,87 \pm 0,09$	$2,63 \pm 0,05$	---	$2,6 \pm 0,6$	305 ± 33
BN6/An	$1,2 \pm 0,3$	---	---	$2,6 \pm 0,7$	264 ± 40
BN8/An	$0,59 \pm 0,07$	$1,3 \pm 0,2$	---	$1,8 \pm 0,5$	446 ± 42
BN12/An	$0,46 \pm 0,09$	$0,66 \pm 0,07$	$0,9 \pm 0,3$	$0,97 \pm 0,08$	533 ± 55
BN4/An/5NF	$2,2 \pm 0,2$	---	---	$2,5 \pm 0,2$	121 ± 18
BN6/An/5NF	$0,9 \pm 0,2$	---	---	$1,8 \pm 0,1$	221 ± 22
BN8/An/5NF	$0,7 \pm 0,1$	---	---	$1,74 \pm 0,09$	297 ± 27
BN12/An/5NF	$0,47 \pm 0,08$	$0,87 \pm 0,07$	---	$1,1 \pm 0,1$	394 ± 35
BN12/An/10NF	$0,45 \pm 0,06$	$1,1 \pm 0,2$	---	$1,33 \pm 0,08$	375 ± 40
BN12/An/20NF	$0,4 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,7$	---	$1,55 \pm 0,06$	$348 \pm 0,33$
BN12/An/30NF	$0,4 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,1$	---	$1,7 \pm 0,2$	$337 \pm 0,29$
BN12/An/40NF	$0,5 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,2$	---	$2,0 \pm 0,1$	$341 \pm 0,33$
BN/5NF_4	$0,4 \pm 0,1$	$0,68 \pm 0,08$	---	$0,95 \pm 0,07$	$398 \pm 0,25$
BN/5NF_6	$0,36 \pm 0,06$	$0,56 \pm 0,05$	---	$0,82 \pm 0,07$	$409 \pm 0,28$
BN/5NF_8	$0,37 \pm 0,04$	$0,54 \pm 0,05$	---	$0,91 \pm 0,04$	$443 \pm 0,22$
BN/5NF_12	$0,35 \pm 0,04$	$0,55 \pm 0,07$	---	$0,77 \pm 0,05$	$390 \pm 0,19$

Fonte: próprio autor.

5.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

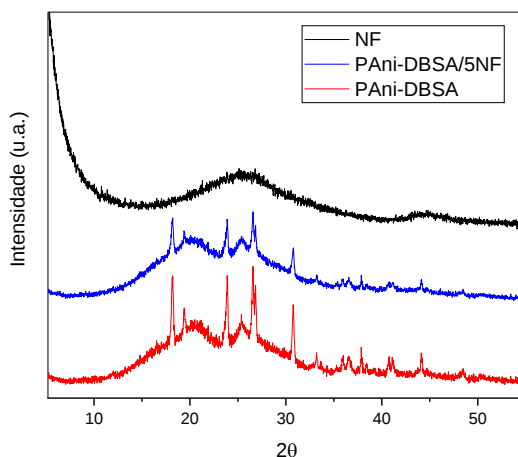
A Figura 39 apresenta os padrões obtidos para o NF e as amostras PAni-DBSA e PAni-DBSA/5NF. O difratograma do NF apresentou um pico largo centrado em $2\theta = 25,4^\circ$, e outro de menor intensidade em $2\theta = 44,6^\circ$. Segundo encontra-se na literatura^{82,83}, o primeiro e o segundo pico referem-se à faixa de reflexão tridimensional (002) e (100), respectivamente⁸⁴.

A PAni-DBSA, entretanto, apresentou picos de difração em $2\theta = 18,2^\circ$, $19,3^\circ$, $23,8^\circ$, $25,4^\circ$, $26,7^\circ$, $30,8^\circ$ e $33,3^\circ$. Os picos em $19,3^\circ$ e $25,4^\circ$ são característicos da PAni em seu estado condutor sal de esmeraldina, e referem-se à periodicidade paralela (001) e perpendicular (110) dos planos em relação ao eixo da cadeia⁴³.

O difratograma do compósito PAni-DBSA/5NF apresentou picos de difração similares à PAni-DBSA, indicando que a PAni se encontra no estado dopado. Entretanto, a diminuição na intensidade dos picos com o acréscimo de 5% de NF indica que a cristalinidade da PAni

obtida nesse compósito foi menor. Esse resultado pode ser correlacionado com os resultados obtidos para a condutividade das amostras e nos ensaios mecânicos.

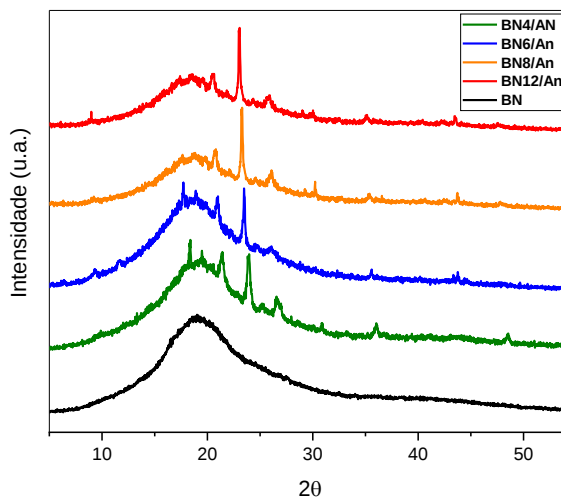
Figura 39 - Difratoograma de raios X realizados para o NF e as amostras PAni-DBSA e PAni-DBSA/5NF, todas na forma de pó.



Fonte: próprio autor.

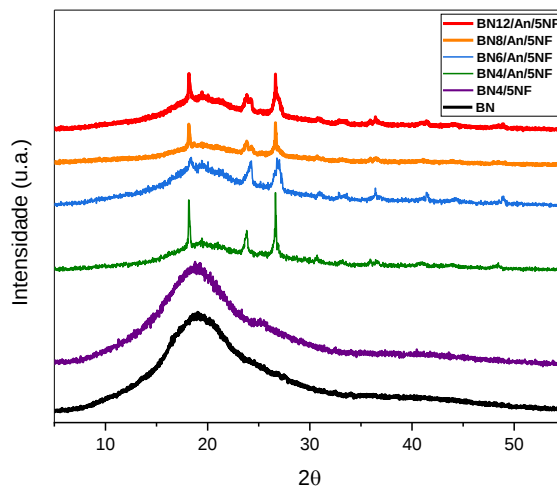
A Figura 40 apresenta os difratogramas obtidos para a BN e os compósitos BN_x/An. Pode-se observar que a BN apresenta um pico largo centrado em $2\theta = 19,2^\circ$, característico de um material amorfo. Já nos difratogramas para os compósitos obteve-se a banda em $2\theta = 19,20^\circ$ referente à BN, e diversos outros picos de difração, sendo que para amostra BN₄/An os picos foram identificados em $2\theta = 18,3^\circ$, $19,5^\circ$, $21,4^\circ$, $23,9^\circ$, $25,2^\circ$, $26,6^\circ$ e $30,1^\circ$. Comparando os compósitos com a amostra PAni-DBSA, verifica-se que o pico $30,1^\circ$ se desloca para menores valores de 2θ , indicando menor compactação da PAni.

Figura 40 - Difratoograma de raios X realizados para a BN pura, a PAni-DBSA e os compósitos BN/An.



Fonte: próprio autor.

Figura 41 - Difratomogramas de raios X referentes à BN pura, ao compósito BN4/5NF e aos compósitos BNx/An/5NF nas razões de 4 a 12:1.



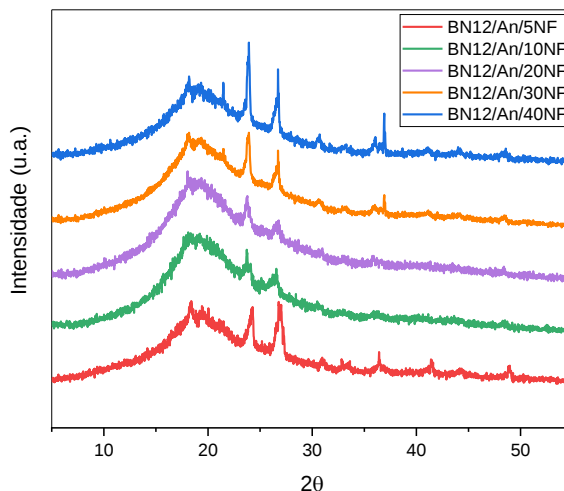
Fonte: próprio autor.

Na Figura 41 são apresentados os difratogramas de raios X referentes à BN pura, o compósito BN/5NF_4 e aos compósitos BNx/An/5NF nas razões de 4 a 12:1. Para a amostra contendo apenas negro de fumo (BN4/5NF), observa o surgimento de um ombro em $2\theta = 25,2^\circ$, o qual foi atribuído a aglomerado de carbono⁸⁴.

Para os compósitos BNx/An contendo 5% de NF observa-se um alargamento dos picos associados à PANi em $2\theta = 23,8^\circ$ e $26,7^\circ$, indicando a formação de diferentes tamanhos de cristais. Verifica-se também, quando se compara os padrões das amostras de mesma razão com e sem NF, o não surgimento do pico $2\theta = 21,4^\circ$, indicando que o NF influencia na estrutura cristalina da PANi.

Os difratogramas para compósitos com mais de 5% de NF estão apresentados na Figura 42, e como a razão BN:An é fixa, pode-se observar o efeito do aumento da porcentagem de NF na cristalinidade dos compósitos. Analisando a intensidade e o alargamento dos picos em torno de $2\theta = 24,00^\circ$ e $26,70^\circ$, nota-se uma diminuição da intensidade dos picos nos compósitos de 5% de NF até 20% de NF, enquanto que para maiores porcentagens de NF os picos voltam a aumentar. Esse comportamento pode indicar um aumento na interação entre PANi e NF nas maiores concentrações dos agregados de carbono, promovendo o aumento da cristalinidade conforme observado em alguns trabalhos na literatura envolvendo PANi e NF^{77,80}.

Figura 42 - Difratomogramas de raios X referentes aos compósitos BN12/An com 5, 10, 20, 30 e 40% de NF.



Fonte: próprio autor.

5.5. ANÁLISES DE TERMOMGRAVIMETRIA (TGA)

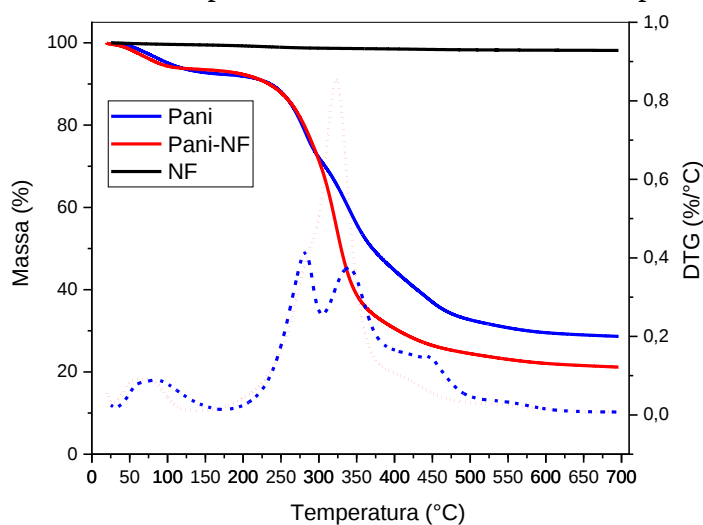
A Figura 43 apresenta os termogramas, bem como as respectivas derivadas (DTG), obtidos para o NF, a PAni-DBSA e o compósito PAni-DBSA/5NF. Observa-se que o NF apresenta um comportamento praticamente constante, não tendo perdas significativas de massa na faixa de temperatura adotada, dessa forma, a curva de DTG para o NF não está apresentada. Já para a amostra de PAni-DBSA, pode-se notar três estágios de degradação bem definidos.

O primeiro estágio de degradação para a PAni-DBSA se encontra entre 40°C e 150°C e está associado com a evaporação da água não ligada e do DBSA livre na amostra. O segundo pico observado no DTG compreende a faixa entre 190°C e 300°C, sendo devido à evaporação de grupos sulfônicos associados ao dopante e à água adsorvida quimicamente^{43,85}, a qual age como dopante secundário. Por fim, no terceiro estágio inicia-se o processo de degradação completa do DBSA que possui forte interação com as cadeias do polímero, e a degradação da PAni^{43,85,86}. Esse estágio é observado na curva de DTG iniciando em 303°C, apresentando um ombro em 447°C e findando-se em 505°C. Segundo a literatura⁶⁵, o início do estágio está relacionado à evaporação do dopante e às cadeias de PAni de baixa massa molar, enquanto que o ombro está associado à degradação estrutural da PAni. A pequena perda de massa associada à estrutura da PAni em relação ao DBSA está relacionado à maior proporção do dopante na massa total da amostra⁴⁷.

No caso do compósito PAni-DBSA/5NF, o termograma apresentou dois estágios de degradação, sendo o primeiro compreendido entre 30°C e 120°C, e associado à perda de água e ao dopante livre. Já o segundo estágio contém uma sobreposição de picos observada na curva da DTG, relacionada ao evento de degradação que se inicia em 150°C e termina em 505°C. Observa-se um leve ombro em 285°C, um pico de máxima degradação em 323°C e outro ombro em 403°C. O início do segundo estágio está relacionado à evaporação dos grupos funcionais associados ao DBSA e à água ligada, enquanto o pico em 323°C é associado ao início da degradação completa do dopante primário e das cadeias de PAni de baixa massa molar⁸⁵. O ombro em 403°C está relacionado com o início da degradação estrutural da PAni.

Comparando o comportamento da PAni com e sem NF, observa-se que a PAni-DBSA/5NF apresenta um alargamento e deslocamento para maiores valores de temperatura no pico relacionado à evaporação do DBSA, sendo atribuído a uma difusão mais lenta do dopante. Esse fato ocorre devido à ação do NF como barreira física, que retarda o processo de evaporação do dopante mais interno em relação ao dopante mais próximo à superfície, promovendo a difusão do DBSA em diferentes estágios. Esse efeito também foi observado por Martin E. S. (2019)⁶⁵ pela ação das nanolâminas de grafite (NLG) em compósitos de PAni-HCL/NLG e PAni-DBSA/NLG, sendo atribuído ao processo de intercalação do NLG com a PAni. Observa-se também, que o ombro referente à degradação da PAni, por volta de 400°C, apresentou uma menor intensidade no compósito PAni-DBSA/5NF, o que foi atribuído à menor efetividade de polimerização na PAni (menor tamanho de cadeia) nesse compósito em relação à PAni pura⁸⁷, em detrimento da maior perda de massa referente ao dopante e aos oligômeros observado na curva de DTG para o compósito PAni/5NF. Esse resultado corrobora com a menor quantidade de resíduos gerada na amostra com NF⁸⁷, bem como com os resultados de condutividade apresentados.

Figura 43 - Curvas de TGA e DTG para o NF, a PAni-DBSA e o compósito PAni-DBSA/5NF.



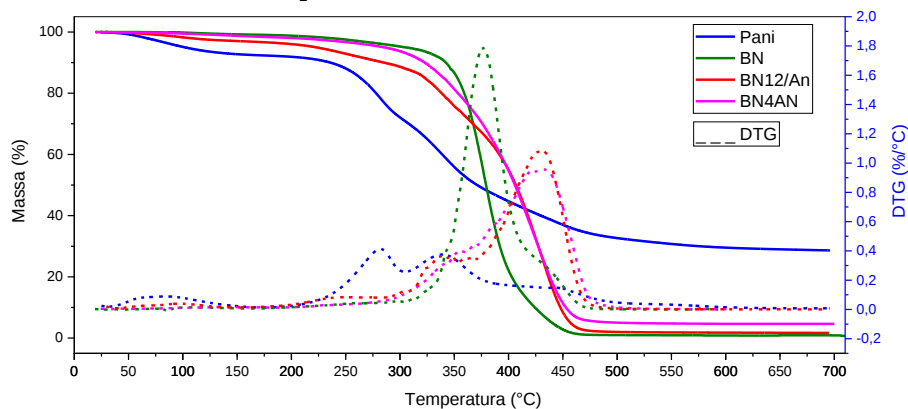
Fonte: próprio autor.

Na Figura 44 estão apresentados os termogramas para a BN e os compósitos BN_x/An, além da PAni-DBSA para comparação. A BN apresentou a primeira variação significativa de massa na faixa entre 180 e 300°C, a qual está relacionada à evaporação dos componentes não-borracha, como aminoácidos e proteínas não ligadas. Além disso, destaca-se a inobservância de evaporação de água em menores temperaturas, tendo em vista que na preparação do filme de BN a amostra é seca por 24h a 60°C e posteriormente o filme é obtido com prensa a quente. Dessa forma, pode-se notar que a BN apresenta boa estabilidade térmica até 300°C, quando então inicia-se o processo de degradação estrutural da cadeia polimérica⁸⁶. Esse estágio de degradação finda-se em 470°C, mas é possível observar um ombro a partir de 420°C que indica a degradação das cadeias de BN com mais grafitizações.

Nas amostras contendo BN e PAni, pode-se notar quatro estágios bem definidos, com o primeiro estágio ocorrendo entre 40°C e 160°C para a amostra BN₁₂/An, e entre 40°C e 183°C para a PAni-DBSA e a BN₄/An. Nessa faixa de temperatura ocorrem as evaporações de água e dopante livre, e que não foram removidos no processo de preparação dos filmes. A faixa de temperatura do segundo estágio de degradação compreende-se de 167°C para a BN₁₂/An e de 187°C para a BN₄/An, até 290°C em ambos os casos, sendo associado principalmente à evaporação dos grupos funcionais $-SO_3H$ referentes ao dopante⁴³. Já o terceiro estágio, entre 290°C e 370°C, é associado à degradação completa do DBSA e das cadeias menores de PAni, e apresenta um pico de degradação máxima em temperatura superior à amostra de PAni-DBSA pura, que é devido à interação de ancoragem das cadeias de PAni às macromoléculas de BN⁸⁸. Por fim, o quarto estágio de degradação está relacionado à degradação da BN e às possíveis

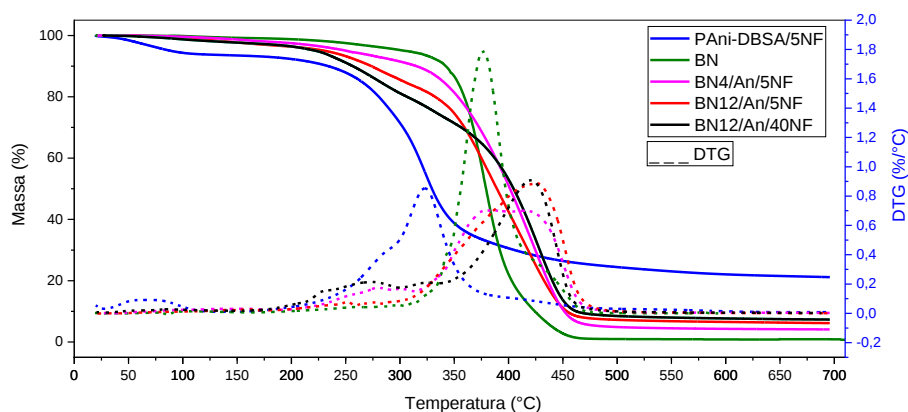
ligações cruzadas e grafitizações realizadas entre as cadeias de PANi e matriz, ocorrendo entre 370°C e 500°C. Essa interação é intensificada durante o processamento de “prensagem a quente” dos filmes, e tal fato explica o deslocamento do pico de máxima degradação para maiores temperaturas em relação à BN pura⁸⁸.

Figura 44 - Curvas de TGA e DTG para a BN, PANi-DBSA, BN12/An e BN4/An.



Fonte: próprio autor.

Figura 45 - Curvas de TGA e DTG para a BN, PANi-DBSA/5NF, BN4/An/5NF, e BN12/An/5NF e BN12/An/40NF.



Fonte: próprio autor.

A Figura 45 apresenta os termogramas para as amostras de BN, PANi/5NF e os compósitos BN4/An/5NF, BN12/An/5NF e BN12/An/40NF. As amostras com BN/An/NF apresentaram apenas dois estágios de degradação bem distintos, com destaque para a ausência do pico de degradação referente à água não ligada, o qual foi observado entre 40°C e 160°C para as amostras BNx/An. A esse resultado atribui-se o fato de que as amostras com NF são mais porosas, o que pode ter facilitado a evaporação da água e do DBSA livre durante o processo de prensagem dos filmes. Assim como no caso dos compósitos PANi-DBSA com e

sem NF, nota-se que a presença do NF promoveu o deslocamento do pico de degradação do dopante para maiores temperaturas, onde o NF atua como barreira física dificultando a difusão do dopante. O primeiro estágio nas três amostras ocorreu entre 190°C e 300°C, enquanto o segundo estágio de degradação foi de 300°C a 480°C. O primeiro estágio está associado à água quimioadsorvida e aos grupos funcionais de DBSA. O início do segundo estágio de degradação foi atribuído à degradação completa do DBSA e das cadeias de PANi, enquanto que a perda de massa nas temperaturas maiores ocorre devido à degradação da BN e da PANi que atua nas grafitizações entre as cadeias da matriz^{43,8861}. Comparando as três amostras, nota-se que a principal diferença foi observada na intensidade e no alargamento dos picos, sobretudo no último estágio. Nota-se que o aumento do NF nas amostras promoveu o estreitamento do pico e um pequeno aumento de intensidade na região da temperatura de máxima degradação. Esse fato pode estar relacionado ao maior volume de NF interferindo na difusão do dopante, ou indicando um aumento da interação entre NF e PANi na formação de mais cadeias de PANi.

5.6. PIEZORESISTIVIDADE

Para os testes piezoresistivos optou-se por realizá-los apenas nas amostras BNx/An e BNx/An/5NF devido ao comportamento condutivo dos compósitos, uma vez que os compósitos acima de 5% de NF e os compósitos BN/5NF apresentaram baixos valores de condutividade. Esse fator se tornou restritivo tendo em vista as limitações instrumentais, pois seria necessária a utilização de tensões mais elevadas. Todavia, os mesmos ainda poderão ser aproveitados em futuros trabalhos.

Os resultados que serão apresentados nesse capítulo serão divididos em duas partes: na primeira parte todos compósitos BNx/An e BNx/An/5NF serão submetidos a testes iniciais, e na segunda parte serão feitos testes mais finos nas quatro melhores amostras.

5.6.1. ANÁLISE MECÂNICA

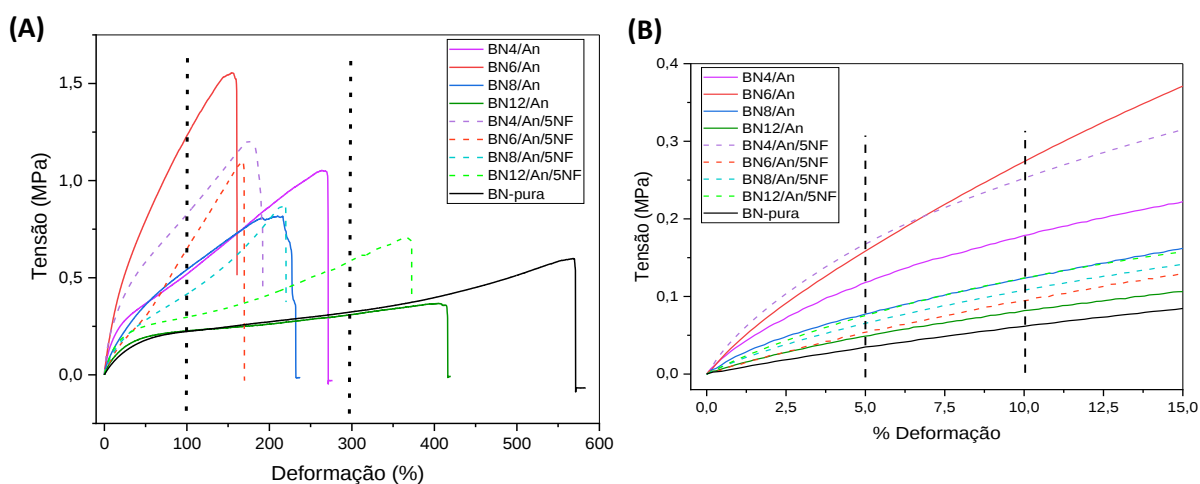
Antes da realização dos testes piezoresistivos, foi fixada a taxa inicial de deformação em $20 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ para os testes cíclicos de piezoresistividade, baseando-se em testes com elastômeros encontrados na literatura, como já citado. Nesse sentido, antes dos testes piezoresistivos as amostras dos compósitos BNx/An e BNx/An/5NF foram submetidas a testes de tensão-deformação na taxa determinada, cujo objetivo principal é avaliar o comportamento mecânico das amostras sob a taxa de deformação escolhida.

A Figura 46A apresenta o comportamento mecânico das amostras em testes de tração. Nota-se que o comportamento mecânico das amostras à taxa de deformação de $20 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ é muito semelhante aos testes mecânicos apresentados no Tópico 5.3 (com taxa de $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$), pois as amostras com e sem NF tendem a romper em maiores tensões quanto menor é a quantidade de BN, enquanto que as amostras com mais BN apresentam maiores deformações. Entretanto, nota-se uma diminuição significativa nos valores de tensão de ruptura e deformação na ruptura de todas as amostras em comparação com o teste anterior. Esse resultado está relacionado à diminuição do atrito entre as cadeias, que dependente da taxa com a qual o material é deformado⁸¹. Esse é um comportamento característico de um material viscoelástico⁸¹, que tende a escoar com maior facilidade em deformações mais lentas, e aumentar a resistência à deformação quando submetido a velocidades mais altas de estiramento³⁵. Da mesma forma, o material tende a romper mais rápido quando deformado lentamente, tendo em vista que a

facilidade maior de escoamento ordena mais rapidamente as moléculas na direção do estiramento.^{5,81}.

A Figura 46B é uma ampliação da figura anterior destacando o comportamento das curvas nas deformações de 5% e 10%. Todos os compósitos apresentaram maiores valores de tensão para o mesmo deslocamento quando comparado com a BN pura, sendo que os compósitos BN4/An, BN6/An e BN4/An/5NF, apresentam maiores tensões que os demais. Este fato está relacionado à maior quantidade de polianilina no compósito.

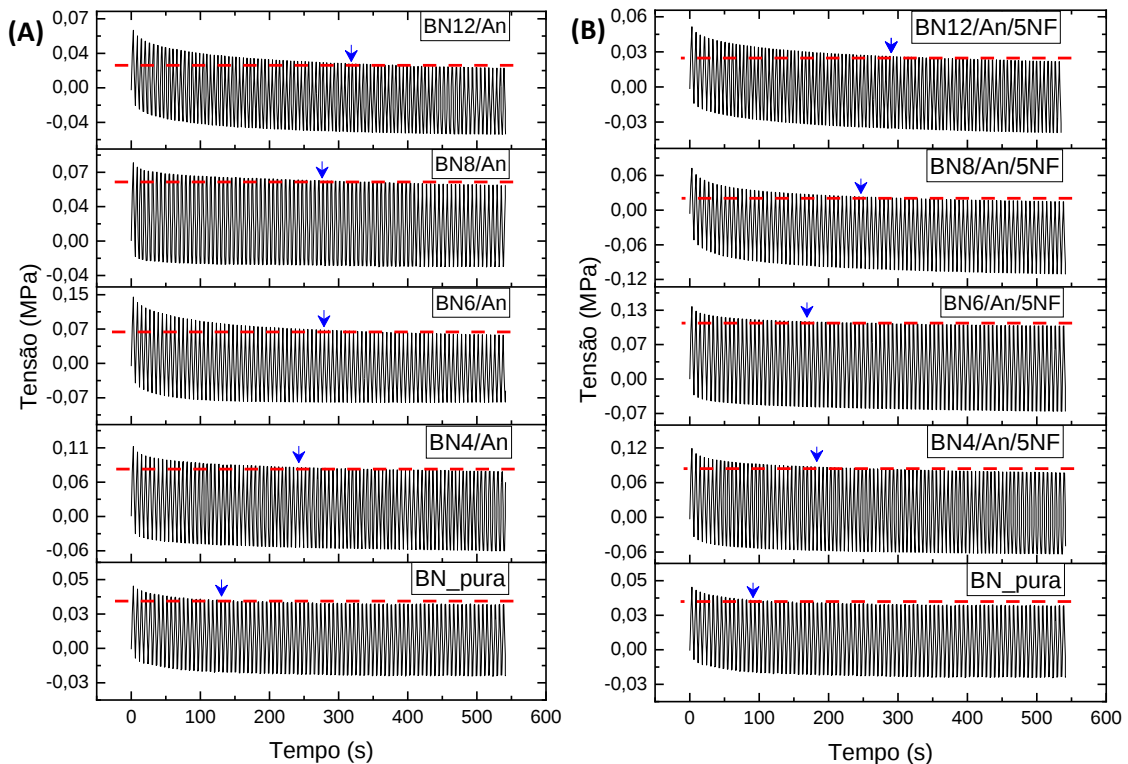
Figura 46 - (a) Curvas de tensão e deformação para as amostras BNx/An e BNx/An/5NF à taxa de deformação de 20mm/min e (b) ampliação das curvas de 0 a 15% de deformação.



Fonte: próprio autor.

Além dos testes de tração, foram feitos testes cíclicos para avaliar o comportamento das amostras sobre fadiga. A Figura 47 apresenta a variação da tensão mecânica aplicada às amostras (A) BN/An e (B) BN/An/5NF ao longo do tempo até completar 100 ciclos. A taxa de deformação foi de $20 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, e a deformação máxima corresponde a 5% de elongação.

Figura 47 - Curvas da tensão ao longo do tempo até 100 ciclos sem aplicação de tensão elétrica nos compósitos (a) BN_x/An e (b) BN_x/An/5NF.



Fonte: próprio autor.

Nesse teste pode-se observar que o comportamento da BN pura sob deformações cíclicas apresenta uma queda nos valores de tensão para a elongação máxima, no entanto, a amplitude da força se mantém basicamente constante, o que mostra que as amostras não apresentam fadiga. A esse comportamento atribui-se o fato de que as cadeias de BN inicialmente sofrem pequenos escorregamentos e acomodações mediante as elongações e relaxações exercidas.

Dessa forma, para os parâmetros utilizados nesses testes (taxa de $20 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ e deformação máxima de 5%), os resultados indicam um bom comportamento mecânico para realização dos testes piezoresistivos iniciais.

5.6.2. TESTES INICIAIS DE PIEZORESISTIVIDADE

Os testes de piezoresistividade foram feitos aplicando-se deformações cíclicas de carga-descarga em todas as composições de amostras, para mapear e ajustar os parâmetros dos testes, bem como definir as amostras com maior estabilidade e sensibilidade para aplicação dos testes

finos. Para uma melhor compreensão dos fenômenos, os resultados das amostras sem NF e com NF serão apresentados separadamente.

5.6.2.1. TESTES PIEZORESISTIVOS CÍCLICOS NOS COMPÓSITOS BNx/AN

A deformação máxima nesses testes foi de 5%, o que se enquadra dentro da região elástica dos compósitos, conforme os resultados apresentados anteriormente. A Figura 48 apresenta o comportamento da resistência relativa ao longo do tempo para 100 ciclos de carga-descarga para as amostras BNx/An.

Analisando o comportamento resistivo do primeiro ciclo de cada uma das amostras, nota-se que o valor da resistência inicial não é recuperado ao longo dos ciclos. Esse efeito tem sido observado em diversos trabalhos envolvendo compósitos condutores de matriz elastomérica, e ainda não se tem um consenso sobre a causa, entretanto, estão associados a alterações permanentes que ocorrem na rede condutora, bem como na própria matriz⁸⁹. Essas alterações podem envolver quebras de ligação, deslizamento de moléculas, perdas de contato entre as cargas condutoras, desemaranhamento ou retração de cadeia, entre outras causas^{89,90,91}. Esse comportamento na borracha tem sido associado a um amolecimento que a borracha sofre sempre que é estirada pela primeira vez a uma dada deformação, denominado como “efeito Mullins”⁹¹. Esse amolecimento apresenta uma deformação residual e ocorre de modo assimétrico, induzindo anisotropia.

Como a resistência elétrica inicial no primeiro ciclo não é recuperada nos demais, para o cálculo da resistência elétrica relativa utilizou-se como R_0 o valor da resistência no início do segundo ciclo, quando a deformação $\varepsilon = 0$, segundo a Equação 28. Onde R_f é a resistência que varia conforme ε .

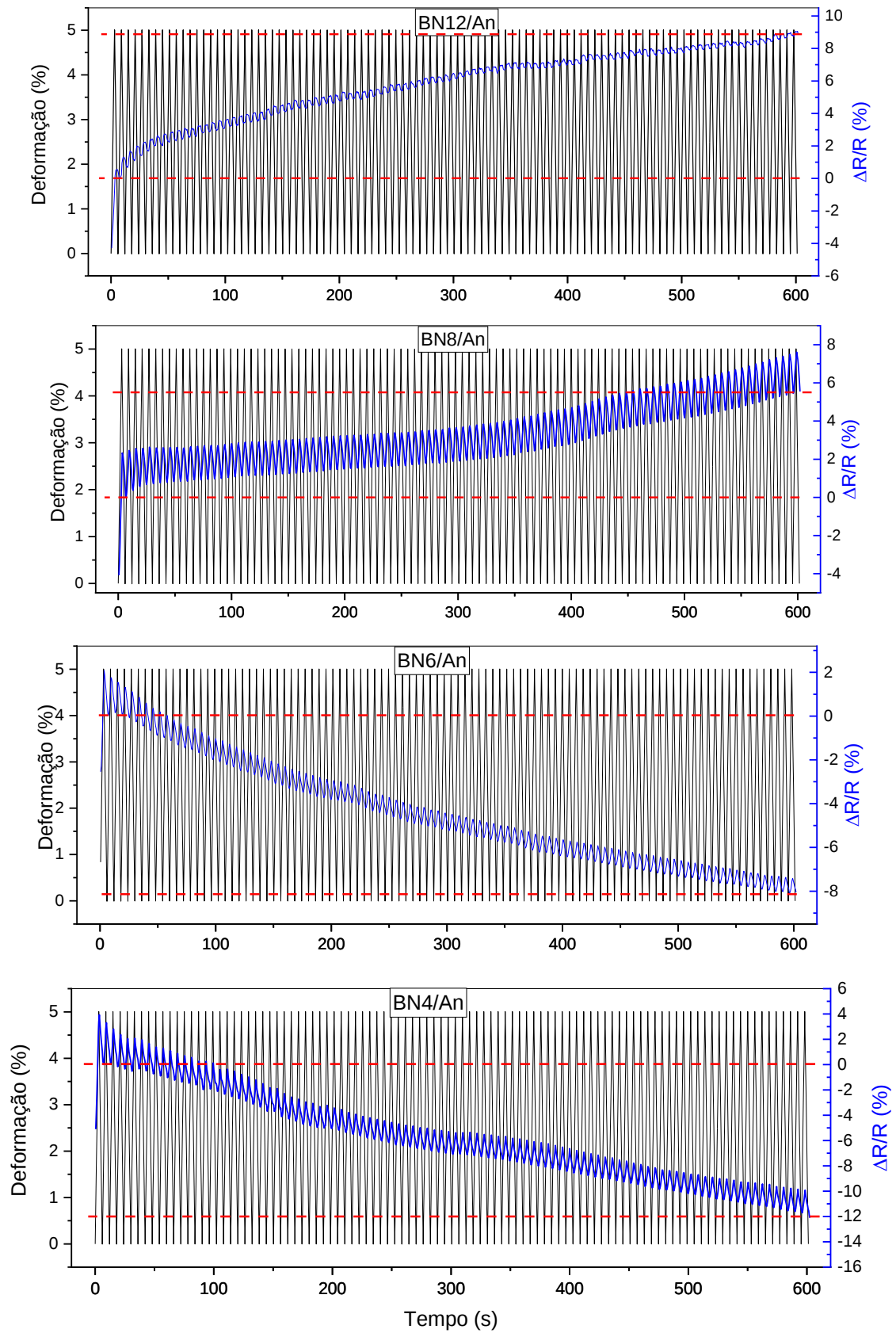
$$\Delta R = \frac{R_f - R_0}{R_0} \quad (28)$$

Analisando o comportamento da estabilidade da resposta resistiva ao longo do tempo, nota-se que em nenhum dos casos as amostras alcançaram estabilidade durante os ciclos aplicados. Em geral, destacam-se dois comportamentos bem distintos, no primeiro as amostras BN4/An e BN6/An apresentaram redução nos valores de resistência relativa de 12% e 8%, respectivamente (as linhas pontilhadas demarcam essa variação). Já com as amostras BN8/An

e BN12/An o correu o inverso, os valores da resistência aumentaram em relação a R_0 ao longo dos ciclos, apresentando uma variação de cerca de 5,5% e 9%, respectivamente. Nesse segundo caso, essa variação é atribuída ao rompimento de alguns caminhos percolativos no compósito devido à tração e ao efeito de fadiga sobre as cadeias de PANi^{90,92}.

Entretanto, no caso das duas amostras mais condutoras, o valor da resistência elétrica ao final dos ciclos é maior que a resistência no início do teste, o que indica um aumento nos valores de condutividade das amostras durante os ciclos de deformação. Resultados semelhantes a estes foram apresentados por Teixeira et al (2018)⁶⁷, que produziram compósitos de PANi e borracha sintética por extrusão (SBS), e também por Costa et al (2018)⁹³, que produziram filmes de PANi com borracha sintética (SEBS) pela técnica de *casting*. Em ambos os trabalhos, obteve-se o mesmo comportamento de diminuição da resistência relativa durante os ciclos de deformação, entretanto, os autores não apresentaram justificativas para esse fenômeno. Contudo, alguns estudos^{47,94,95} sugerem que esse tipo de comportamento pode estar ligado à influência da temperatura no comportamento condutivo da PANi, o que será abordado em tópicos posteriores nesse trabalho.

Figura 48 - Gráficos do comportamento piezoresistivo das amostras BNx/An no teste cíclico de 100 ciclos com deformação máxima de 5%, taxa de 20 mm/min e 50V.

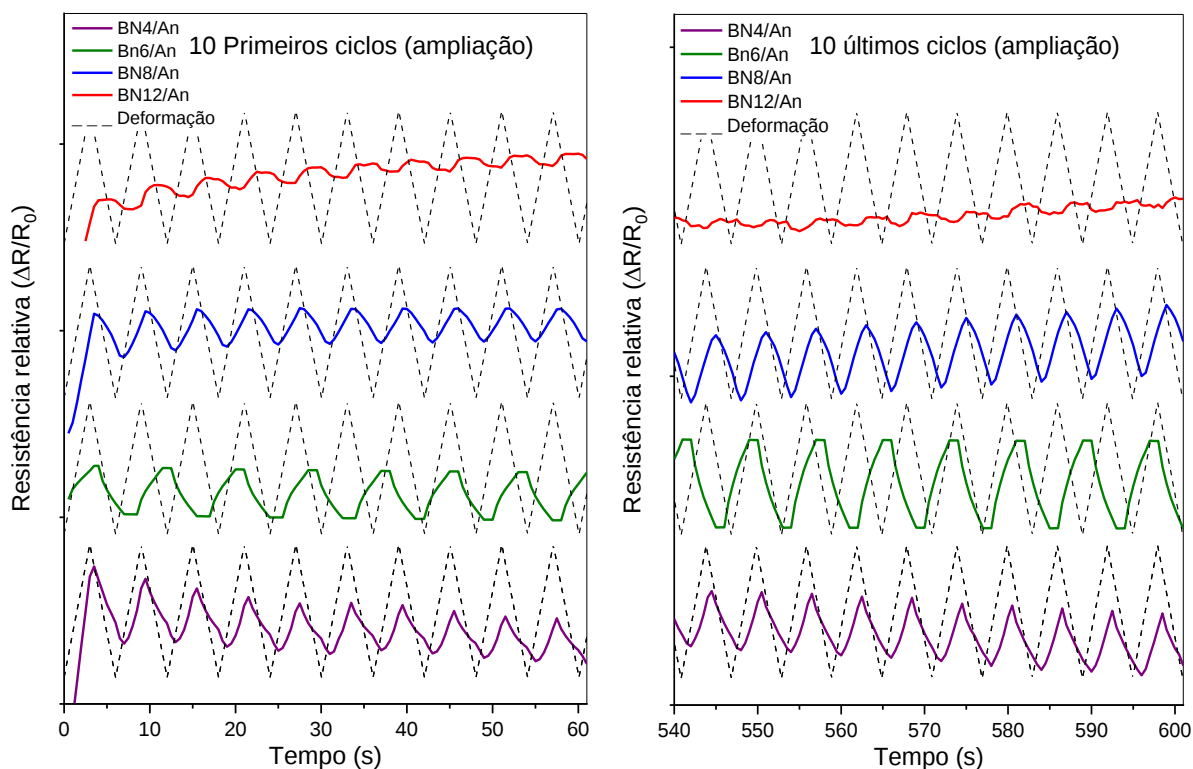


Fonte: próprio autor.

Na Figura 49 são apresentados apenas os dez primeiros e os dez últimos ciclos, respectivamente, referentes aos testes de carga-descarga apresentados na Figura 48. Observa-se que de modo geral as amostras respondem à elongação com aumento da resistência elétrica, e com redução quando a amostra é relaxada. Entretanto, nota-se que em praticamente todas as amostras a resposta resistiva não acompanha linearmente a deformação, ocorrendo uma defasagem entre os picos. Para compreender melhor esse fenômeno, é preciso lembrar que embora os testes estejam sendo feitos dentro do limite elástico das amostras, durante o processo de tração as cadeias poliméricas podem sofrer estiramento⁸¹. O comportamento mecânico para polímeros sob deformação é explicado por alguns modelos físicos^{96,97}, e compreendido como um sistema viscoelástico, que em resumo, é associado à somatória de tensões exercidas sobre um sistema constituído de uma mola e um fluido, apresentando um comportamento intermediário entre um sólido elástico e um líquido viscoso^{96,97}. Em acréscimo a isso, o compósito é formado por dois polímeros bem distintos, sendo a BN um polímero amorfo com alta elasticidade, e a PANi, compreendida como um polímero mais rígido, com regiões cristalinas dispersas em regiões desordenadas. Nesse sentido, quando a amostra sofre uma deformação não se tem uma resposta instantânea, existindo um tempo de resposta para que as cadeias possam se reordenar conhecido como “tempo de fluência”^{81,96}. Esse tempo irá variar de acordo com a conformação das cadeias no momento de aplicação do *stress*, a taxa de deformação, dispersão das fases na matriz, entre outros fatores.

Sendo assim, atribui-se a defasagem da resposta resistiva à deformação mecânica nas amostras BNx/An ao tempo de fluência para que as cadeias da matriz sejam estiradas, o que atrasa o distanciamento entre as partículas condutoras, e consequentemente, o aumento da resistência elétrica. Além disso, os últimos dez ciclos apresentados na Figura 49 mostram que mesmo após os cem ciclos a defasagem ainda permanece. Entretanto, destaca-se o comportamento constante das amostras BN4/An e BN8/An, que apresentara, respectivamente, menor defasagem às deformações.

Figura 49 - Ampliação dos dez primeiros e dez últimos ciclos do teste piezoresistivo das amostras BNx/An.



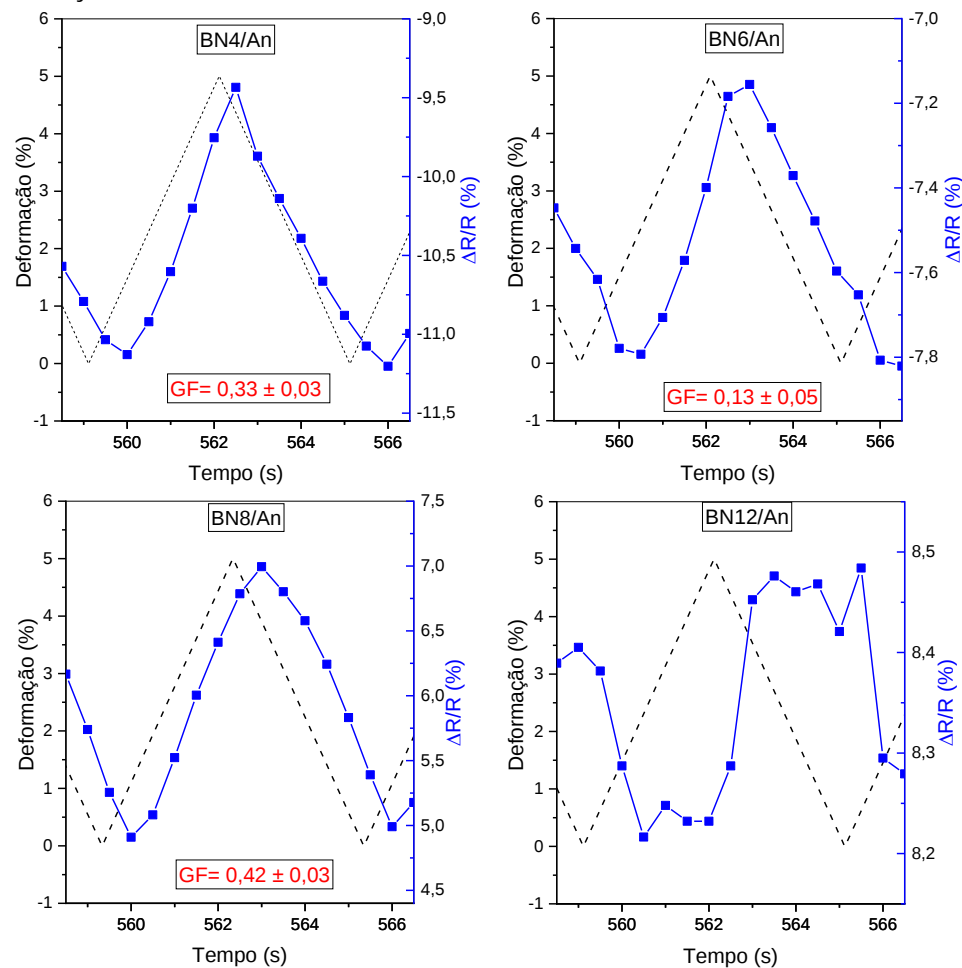
Fonte: próprio autor.

Quanto à sensibilidade da resposta piezoresistiva, a Figura 50 apresenta a variação da resistência relativa em resposta a um dos ciclos de deformação para fins de comparação. Foi escolhido o 93º ciclo por ser um dos ciclos compreendidos na parte final do teste. Nesse ciclo também foi calculado o Fator Gauge (GF) para cada amostra, sendo que esse valor foi obtido a partir da razão entre a variação da resistência relativa gerada no estiramento da amostra e a respectiva deformação exercida. O valor de GF é um parâmetro utilizado para comparar a sensibilidade de sensores de deformação, ou o quanto um material responde resistivamente quando deformado, sendo que quanto maior o valor de GF, maior será a sensibilidade do sensor¹. Os maiores valores de GF obtidos foram para amostra BN4/An e BN8/An, sendo $0,33 \pm 0,03$ e $0,42 \pm 0,03$, respectivamente. No caso da amostra BN12/An a curva da resistência relativa não possui um comportamento repetitivo que seja possível determinar o GF. Essa irregularidade foi atribuída à maior facilidade de escoamento entre das cadeias e à menor quantidade de PANi no compósito.

Os valores de GF calculados ao longo dos demais ciclos mantiveram-se praticamente constantes, o que é um resultado importante, pois evidencia que a sensibilidade das amostras se preserva sobre o efeito de fadiga para as condições do teste realizado. Por outro lado, não se

obteve uma linearidade nos resultados comparando as amostras, já que a amostra BN6/An apresentou um $GF = 0,13 \pm 0,05$, sendo um valor bem abaixo das outras duas amostras. Esse resultado foi atribuído ao contato entre novos pontos condutores durante o estiramento da amostra BN6/An, o que reduziria efeitos do distanciamento promovidos pelas deformações. Essa afirmação pode ser corroborada pelo comportamento apresentado pela curva de resistência relativa para a amostra BN6/An (Figura 48 e 49), o que ajuda compreender também a defasagem observada.

Figura 50 - GF das amostras BNx/An calculado no 93º ciclo, com deformação máxima de 5%, taxa de deformação 20 mm/min e 50V.



Fonte: próprio autor.

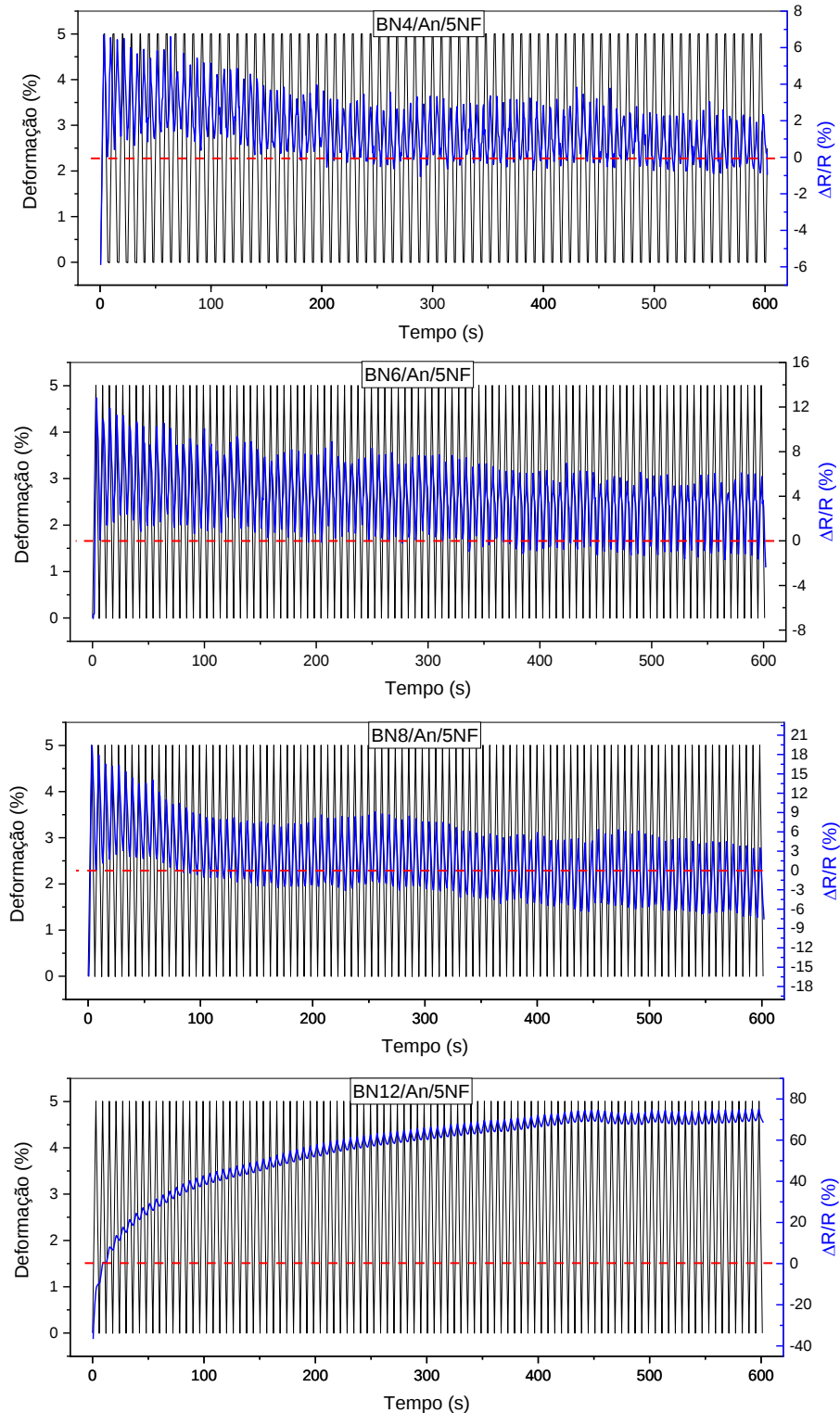
5.6.2.2. TESTES PIEZORESISTIVOS CÍCLICOS NOS COMPÓSITOS BN/An/5NF

Foram realizados testes de piezoresistividade nas amostras contendo NF. Inicialmente, testes cíclicos de carga-descarga foram aplicados à amostra com deformação variando de 0 a 5%. O comportamento piezoresistivo das amostras BN/An/5NF durante os 100 ciclos estão apresentados na Figura 51.

Pode-se observar que os compósitos contendo 5% de NF mantiveram praticamente o mesmo comportamento em relação às amostras sem NF, exceto para a amostra BN8/An/5NF. Nesse teste as amostras nas razões 4:1, 6:1 e 8:1 reduziram o valor da resistência relativa ao longo dos ciclos, enquanto que na razão 12:1 a valor obtido para R_0 foi maior que o inicial. Porém, nota-se que exceto para a razão com maior quantidade de borracha, a resposta piezoresistiva é mais estável. Os agregados de NF promovem um aumento no atrito entre as cadeias de borracha, que se destaca, sobretudo, nas deformações cíclicas. Nesse sentido, o comportamento da amostra se torna mais elástico do que viscoso, dificultando o escoamento das cadeias durante a elongação e diminuindo os efeitos de fadiga⁹⁶. Dessa maneira, a menos que ocorram destruições significativas nos caminhos percolativos, como possivelmente ocorre na amostra BN12/An/5NF, essas amostras tendem a responder com mais estabilidade.

Em relação à queda no valor da resistência ao longo dos ciclos para as amostras contendo NF, sabe-se que a condução elétrica no compósito se dá principalmente em razão da dispersão da PANi dopada ao longo do material. Entretanto, mesmo em baixa concentração, as partículas de NF são bem volumosas e ajudam aumentar o contato entre as cargas na rede percolada. Diversos trabalhos apontam que durante a aplicação de uma tensão mecânica em compósitos de matriz elastomérica contendo NF, os aglomerados de carbono tendem a rotacionar e se alinharem à direção da aplicação da tração^{98,99}. Essa rotação e alinhamento dos aglomerados de NF tende, tanto a destruir alguns caminhos percolativos ao longo da matriz, quanto a criar novos, promovendo assim alterações condutividade do material. Mas como observado, já nas amostras BN4/An e BN6/An sem NF esse comportamento ocorria, e de modo bem mais intenso, sugerindo que o aumento da condutividade pela contribuição dos alinhamentos dos aglomerados de carbono pode até existir, mas é pequena em relação ao efeito associado à PANi. Dessa forma, compreende-se que sob tensões cíclicas, o incremento de NF não contribui para alterações significativas na condutividade das amostras nas razões 4:1 e 6:1, nas quais os efeitos de alinhamento dos aglomerados são desprezíveis, mas como na razão 8:1 o valor da condutividade é menor, esse efeito possivelmente se sobressai.

Figura 51 - Gráficos do comportamento piezoresistivo das amostras BN12/An /5NF no teste cíclico de 100 ciclos com deformação máxima de 5%, taxa de 20 mm/min e 100V.



Fonte: próprio autor.

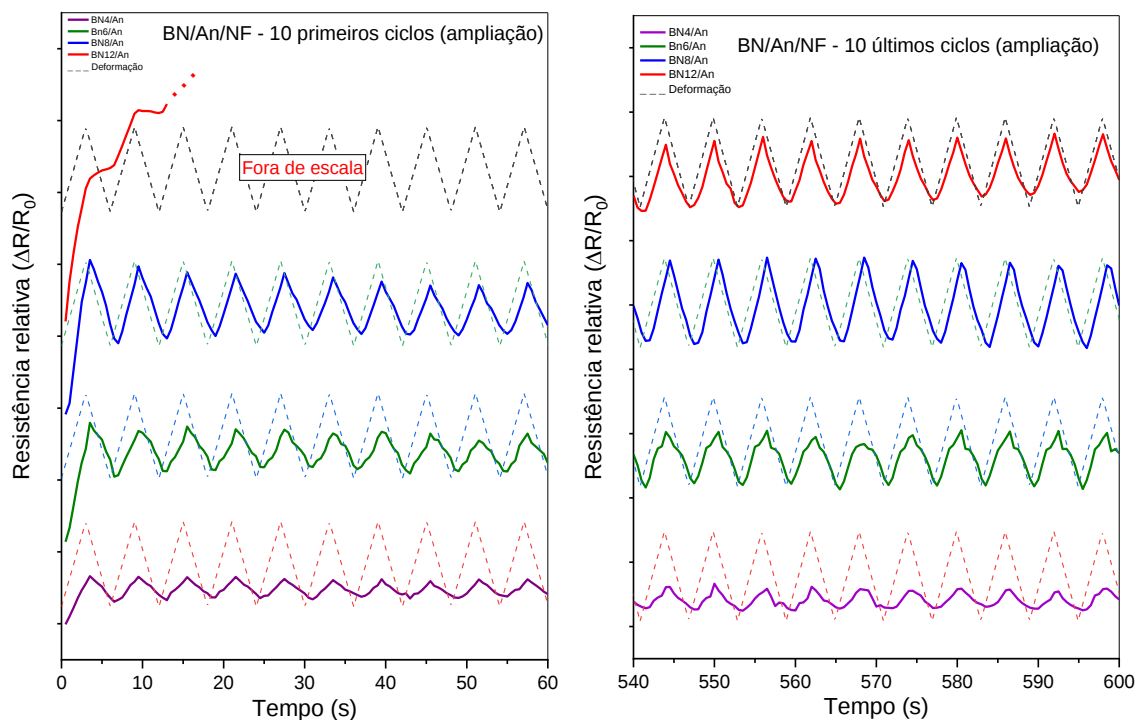
Na Figura 52 são apresentados os dez primeiros e dez últimos ciclos para as amostras contendo NF, porém a amostra BN12/An/5NF teve no início um aumento muito rápido e intenso na variação da resistência relativa e está fora de escala para essa comparação nos ciclos

iniciais. Nas demais amostras, observa-se que inicialmente continuam apresentando defasagem entre os picos de deformação e resistência, entretanto, essa defasagem é bem menor do que a encontrada para as amostras sem NF. Além disso, os picos de resposta resistiva são mais definidos e observa-se menor variação entre as amplitudes do que para as amostras BN/An, pois o NF restringe o escoamento das cadeias da matriz apresentando assim maior estabilidade da resposta resistiva ao longo dos ciclos.

Nos dez últimos ciclos, observa-se poucas diferenças em comparação com os dez primeiros, principalmente quanto à estabilidade e a fase da resposta resistiva que permanecem constantes. Entretanto, a curva de resistência relativa para amostras BN4/An/5NF e BN6/An/5NF apresenta picos irregulares, indicando um possível contraste entre a construção e desconstrução dos caminhos percolativos ao longo dos ciclos.

A amostra BN12/An/5NF apresentou uma grande variação da resistência nos primeiros ciclos, fato atribuído à ruptura consecutiva de caminhos percolativos, que possivelmente ocorreu em virtude das acomodações iniciais da BN e em razão da menor condutividade apresentada nessa amostra. Entretanto, o fato de no final do teste a amostra apresentar estabilidade, indica que as relaxações entre as cadeias da BN diminuíram, o que pode ocorrer em virtude do alinhamento dos aglomerados de NF⁹⁸ mediante as trações e relaxações.

Figura 52 - Ampliação dos dez primeiros e dez últimos ciclos do teste piezoresistivo das amostras BN12/An/5NF.

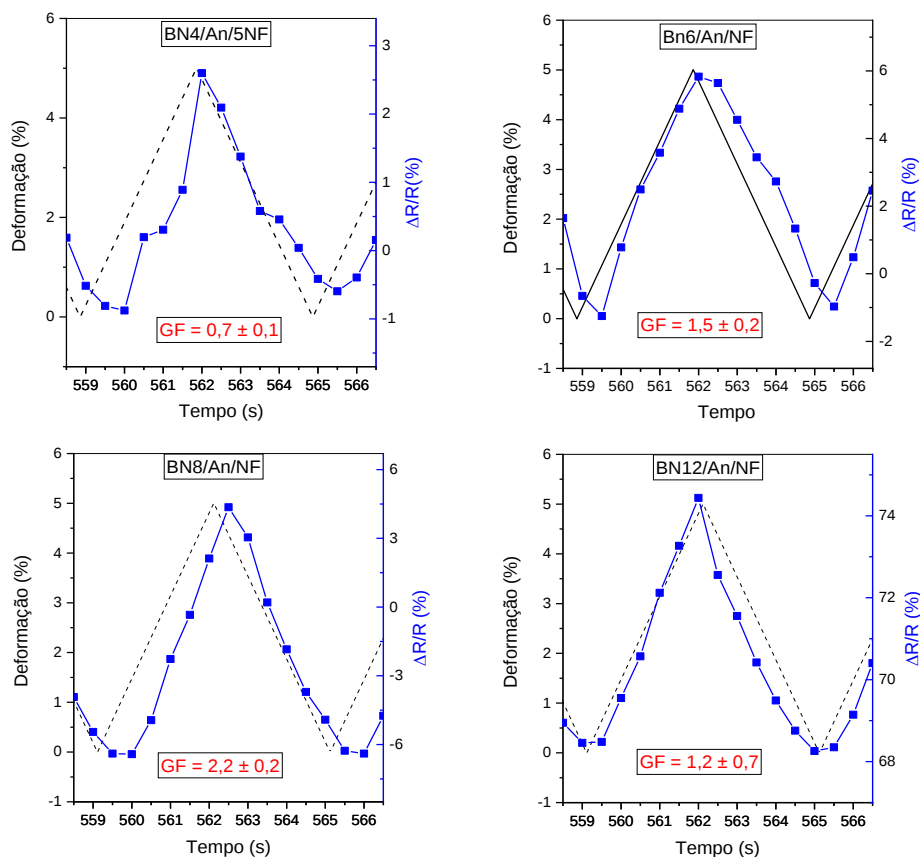


Fonte: próprio autor.

Quanto à sensibilidade das respostas piezoresistivas, a Figura 53 apresenta o comportamento da resistência relativa do 93º ciclo do teste de carga e descarga, bem como o respectivo GF calculado.

Os valores de GF obtidos para as amostras com NF foram bem superiores em relação às amostras contendo apenas BN e PANi. O compósito BN8/An/5NF apresentou o $GF = 2,2 \pm 0,3$, sendo o maior valor de sensibilidade dentre todas as amostras, enquanto o compósito BN4/An/5NF apresentou menor valor ($GF = 0,7 \pm 0,1$). Observou-se que a sensibilidade aumentou com razão de BN no compósito, exceto para o compósito BN12/An/5NF. Logo, em comparação às amostras sem NF, observa-se que com apenas 5% de NF em relação à PANi a resposta piezoresistiva apresentou melhor estabilidade, sensibilidade e menor defasagem.

Figura 53 - GF das amostras BNx/An/5NF calculado no 93º ciclo, com deformação máxima de 5%, taxa de deformação 20 mm/min e 100V.



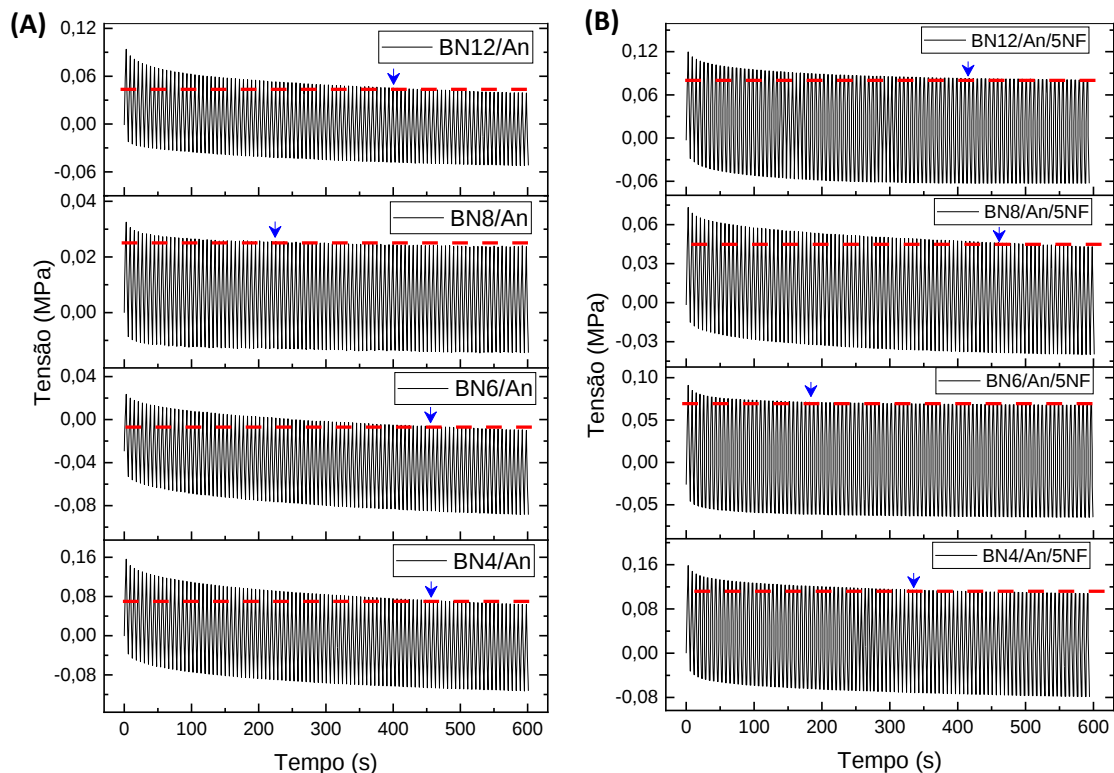
Fonte: próprio autor.

5.6.3. ESTUDO DO AUMENTO DE CONDUTIVIDADE NAS AMOSTRAS

Com a finalidade de compreender melhor o comportamento da resistência relativa ao longo dos ciclos para as amostras que apresentaram aparente aumento na condutividade elétrica, alguns testes e análises foram feitos. Como já discutido nos tópicos anteriores, o comportamento mecânico das amostras tem influência significativa nos resultados, entretanto, os testes de fadiga apresentados até o momento, dizem respeito às amostras sem a aplicação de uma tensão elétrica. Sendo assim, fez-se necessário analisar o comportamento mecânico das amostras durante os testes cíclicos com a aplicação de tensão elétrica.

A Figura 54 apresenta o comportamento da tensão mecânica durante os 100 ciclos de carga-descarga para deformação de 0 a 5% e taxa de 20 mm/min, com a tensão de 50V e 100V aplicada entre os terminais das amostras BNx/An e BNx/An/5NF, respectivamente.

Figura 54 - Curvas da tensão ao longo do tempo para os testes cíclicos realizados nos compósitos (a) BNx/An e (b) BNx/An/5NF, com aplicação de 50V e 100V respectivamente.



Fonte: próprio autor

Como se pode observar, todas as amostras apresentam queda nos valores de tensão ao longo dos ciclos, entretanto nota-se que essa queda é mais acentuada e ocorre durante todo o teste nas amostras que contém maior quantidade de PAni: BN4/An, BN4/An/5NF e BN6/An.

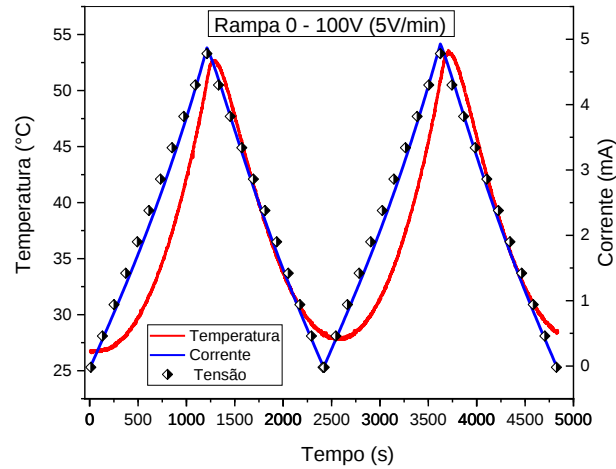
Para as outras amostras nota-se que a queda se dá nos primeiros ciclos, mas logo os valores se estabilizam, com destaque para a amostra BN8/An e BN6/An/5NF que apresentaram menor variação. Esse resultado chama a atenção, pois as amostras com menor quantidade de BN são as amostras mais rígidas de acordo com os testes mecânicos, e as quais também apresentaram melhor estabilidade nos testes de fadiga. Esse resultado sugere que a queda nos valores da tensão mecânica, bem como nos valores de resistividade relativa, estão associados à aplicação diferença de potencial elétrico nas amostras. Sabe-se que mediante ao efeito Joule a temperatura do compósito durante o teste pode aumentar¹⁰⁰, e consequentemente, modificar o comportamento mecânico das amostras⁸¹. Entretanto, embora esse efeito possa ser predominante, uma análise mais detalhada deve ser feita. Dessa forma, alguns outros testes foram feitos para discussão desse comportamento.

5.6.3.1. MEDIDAS TÉRMICAS E ELÉTRICAS DAS AMOSTRAS EM ESTADO RELAXADO

A partir dos resultados anteriores, decidiu-se estudar o comportamento da temperatura das amostras durante a aplicação da tensão elétrica. Em um primeiro teste optou-se por utilizar a amostra BN4/An, que apresentou a maior diminuição nos valores de resistência relativa durante os testes cíclicos. Nesse teste, a amostra com as mesmas dimensões dos testes piezoresistivos, porém em seu estado relaxado, foi submetida a uma rampa de tensão elétrica de 0 a 100 V em uma taxa de 05 V/min. A temperatura foi monitorada simultaneamente com a corrente, sendo que durante as medidas as amostras foram cobertas com mantas térmicas para diminuir as perdas de calor para o ambiente. Os resultados estão apresentados na Figura 55.

Observa-se que tanto a temperatura quanto a corrente aumentam com a elevação da tensão, porém existe uma relação praticamente linear entre a tensão e corrente durante o teste, enquanto que a temperatura responde com certo atraso à tensão aplicada. Entretanto, à medida que a tensão aumenta a defasagem da temperatura diminui. Além disso, nota-se que a temperatura responde mais rapidamente quando a tensão se inverte, mas esse efeito, mesmo que minimamente, conta com a diferença entre a temperatura da amostra e a ambiente a seu favor.

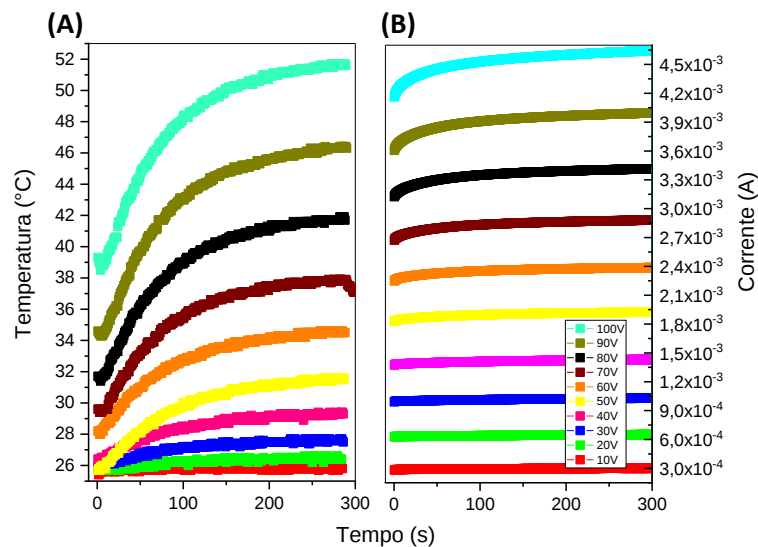
Figura 55 - Curva de medidas simultâneas de temperatura e corrente elétrica em função do tempo para a amostra BN4/An, com rampa de 0 a 100V e taxa de 05V/min.



Fonte: próprio autor.

Em outro teste, ainda com a amostra BN4/An nas mesmas dimensões dos testes piezoresistivos, e em seu estado relaxado, a amostra foi submetida a patamares de tensão elétrica de 0 a 100V, aumentando-se de 10 em 10V. A amostra permaneceu em cada patamar de tensão durante 05 min, e ao fim de cada patamar a tensão era reduzida instantaneamente a 0V e aguardava-se um período de 02 min até iniciar o próximo patamar. Simultaneamente, foram medidas com um termopar as variações de temperatura na amostra. A Figura 56 apresenta as curvas obtidas nesse teste.

Figura 56 - Curvas das medidas simultâneas de (a) temperatura e (b) corrente elétrica em função do tempo para a amostra BN4/An, no teste com patamares de tensão.

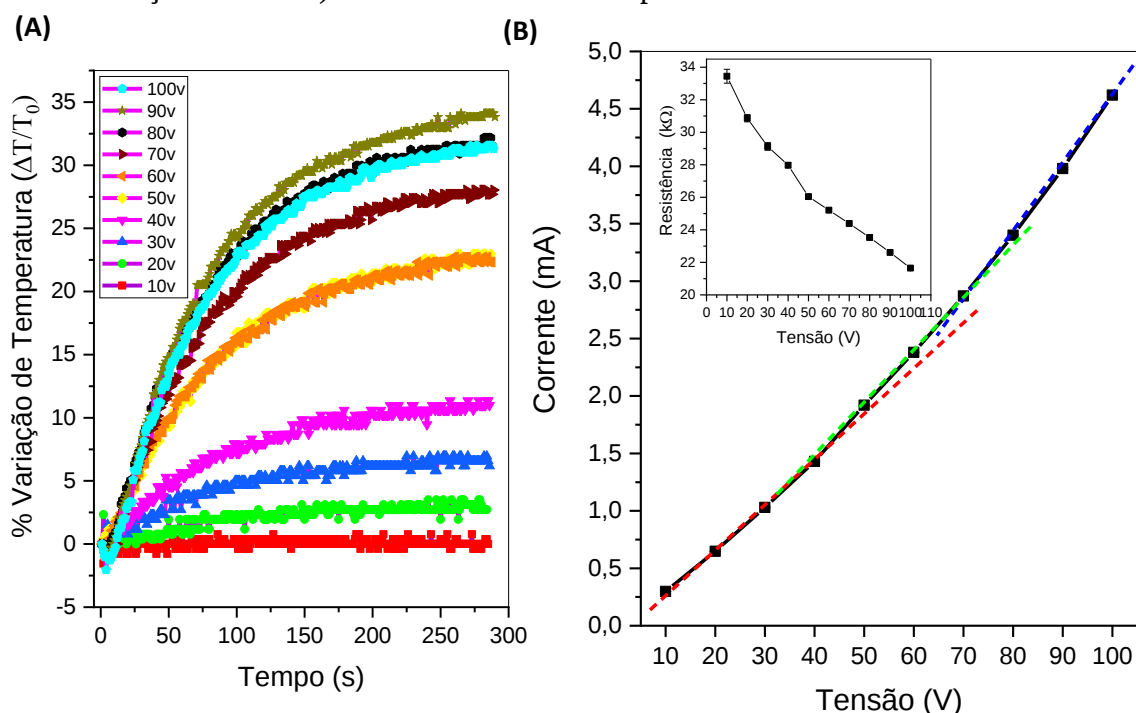


Fonte: próprio autor.

A partir das curvas obtidas nota-se que mais uma vez tanto a temperatura quanto a corrente aumentam com o aumento da tensão elétrica. No caso da temperatura, vemos que o comportamento é semelhante ao teste anterior, inclusive para a temperatura máxima obtida em 100V, que foi de 52°C em ambos. Além disso, nota-se que para os valores mais baixos de tensão há pouca variação da temperatura se comparado com as tensões mais elevadas, o que também ocorreu anteriormente. A Figura 57A mostra essa variação em porcentagem da temperatura relativa ($\Delta T/T_0$) para cada patamar, na qual T_0 é a temperatura em que se inicia a medida em cada patamar.

Observa-se que de 10V a 40V a variação da temperatura ao final de 250 s foi de aproximadamente 10%. No entanto, de 40V para 50V a variação salta aproximadamente mais 10%, indicando que a resposta térmica a partir desse ponto é intensificada. Acima de 60V até 90V o aumento da taxa de temperatura ocorre novamente.

Figura 57 - Curvas (a) do comportamento da porcentagem de variação da temperatura em função do tempo, e (b) da corrente elétrica em função da tensão (*inside*: curva da resistência elétrica em função da tensão) referentes ao teste com patamares de tensão.



Fonte: próprio autor.

A Figura 57B mostra o comportamento da corrente em função da tensão ao final de 250s. Observa-se que a curva apresenta mudanças de inclinação, indicando que a resistência está variando. Nota-se que a resistência diminui (gráfico *inset*) apresentando uma queda de até

10k Ω , indicando que o aumento da tensão resultou também em um aumento de condutividade do material.

Na literatura encontram-se alguns trabalhos que mostram uma forte dependência da condutividade com a temperatura em compósitos contendo PANi. Romaris et al. (2017)⁹⁴ apresentaram um estudo da variação da condutividade elétrica em função da variação de temperatura para polianilinas dopadas e redopadas com DBSA e HCL. Nesse estudo, constatou-se que as amostras de PANi-DBSA apresentaram um aumento linear na condutividade quando submetidas a ciclos de temperatura (externa), que variaram de 30°C a 70°C, enquanto que nas amostras de PANi-HCl o efeito foi inverso. Segundo os autores, o aumento de condutividade com o aumento da temperatura ocorreu devido ao excesso das moléculas de DBSA presentes nas amostras, que ao serem aquecidas recebem energia suficiente para promoverem a formação de mais pólarons nas regiões antes isolantes da PANi. Os autores chamam esse processo de “redopagem”, e constataram que se trata de um processo parcialmente reversível, uma vez que após os testes, as amostras em temperatura ambiente apresentaram maior condutividade. Já em 1995, MacDiarm e Epstein¹⁰¹ apresentaram estudos sobre o efeito da temperatura na condutividade da PANi, os autores afirmaram que a dependência da condutividade da PANi com a temperatura se baseia na alteração das cadeias que conectam as regiões cristalinas e condutoras da PANi. Segundo os autores, nessa região desordenada e isolada eletronicamente os elétrons são rapidamente localizados e não contribuem efetivamente na condução, porém, com o aumento da temperatura os fônons induzem a deslocalização dentro dessas cadeias, melhorando a conectividade entre as regiões por reduzir o livre caminho médio, aumentando assim a condutividade do polímero¹⁰¹. Acredita-se que esses efeitos possam ocorrer nos compósitos de BN/An, adicionado de um provável aumento no caminho de percolação promovido pelo aumento do campo elétrico na amostra.

Ainda na Figura 57, observa-se que a temperatura se torna constante para as amostras até 40V a partir de 200 s e para as tensões maiores a estabilização parece iniciar-se em 300s. Contudo, nos testes cíclicos de piezoresistividade a amostra não permanece relaxada, pelo contrário, há de se levar em conta ainda os efeitos de fadiga. Nesse sentido, refez-se o teste cíclico de piezoresistividade para a amostra BN4/An monitorando simultaneamente a temperatura da amostra.

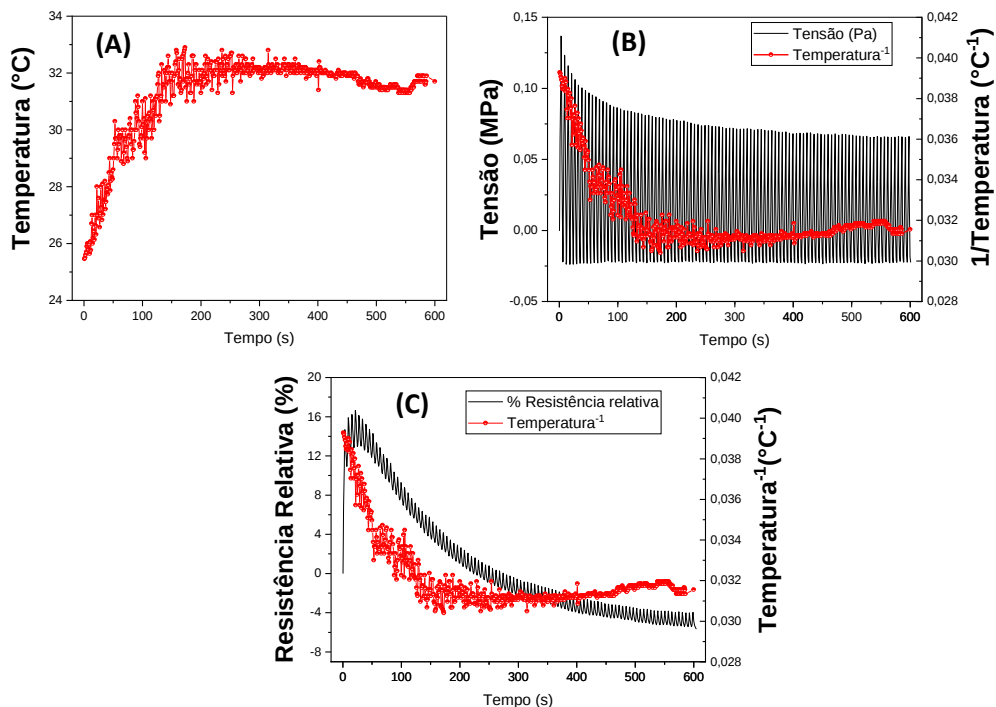
A Figura 58A apresenta a curva da temperatura em função do tempo para a amostra submetida ao teste cíclico. É possível observar que a temperatura aumenta até aproximadamente 250s, quando então passa a apresentar certa estabilização. Nesse teste a tensão aplicada é de 50V, e em comparação aos resultados obtidos anteriormente para amostra relaxada, e na mesma

tensão, se observa que a temperatura é cerca de 1 °C maior. Embora esse aumento na temperatura possa estar dentro do erro, também pode representar uma tendência de aumento, a qual se atribui à energia térmica gerada pelo atrito ocorrido entre as cadeias poliméricas durante os processos de carga-descarga.

A Figura 58B apresenta uma comparação entre a tensão mecânica durante os ciclos e o inverso da temperatura, plotado dessa maneira apenas para melhorar a facilitar a comparação. Nota-se um comportamento semelhante para ambas as curvas, indicando uma possível dependência da acomodação inicial da amostra com a estabilidade da temperatura. Esse resultado também pode ser observado comparando os testes cíclicos realizados sem a aplicação de tensão elétrica (Figura 47) e com a aplicação de tensão elétrica (Figura 54). Sendo assim, nota-se uma aparente estabilização nos valores tensão a partir de 300s, quando a temperatura também tende a se estabilizar.

Na Figura 58C, também é possível observar a dependência dos valores de resistência relativa à variação de temperatura. Conforme já discutido, o incremento de temperatura ocorre possivelmente em função do efeito Joule, que ao invés de aumentar a resistência elétrica da amostra, pode favorecer a diminuição das barreiras energéticas promovendo a criação de novos caminhos condutores na amostra. Além desse efeito, também se assume que o aumento de temperatura possa promover deslocalização dos elétrons nas regiões desordenadas da PANi, assim como influenciar novas interações do dopante livre na amostra com a cadeia da PANi^{95,100,101}. Entretanto, diferentemente da relação entre tensão mecânica e temperatura, a resistência relativa continua a diminuir mesmo após a estabilização da temperatura. Esse resultado também difere dos testes feitos com a amostra relaxada, logo se atribui esse fato a uma reordenação dos caminhos percolativos na amostra, que deve ocorrer ao processo de tração e relaxação das amostras^{98,99}.

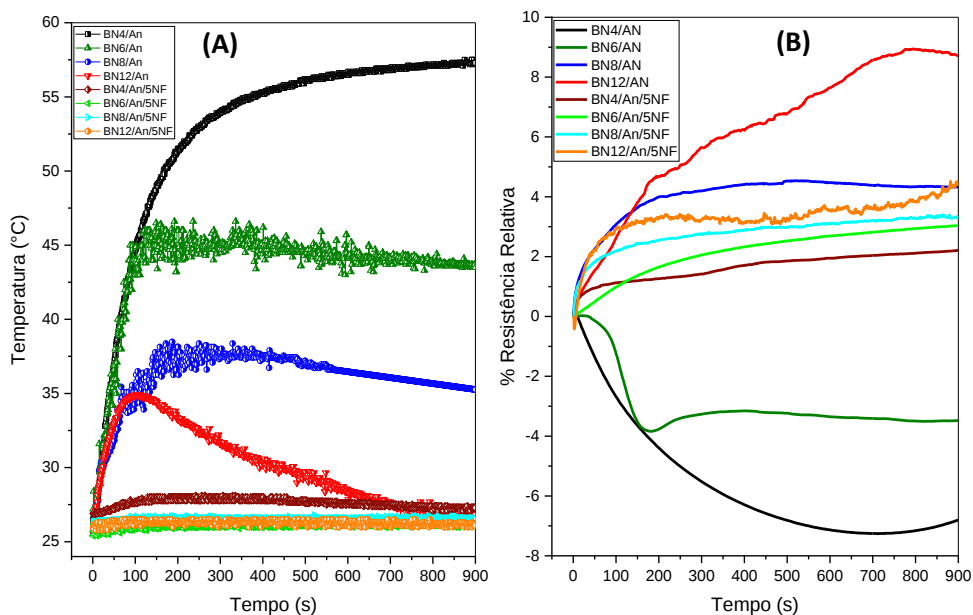
Figura 58 – Curvas do teste cíclico para a amostra BN4/An, sendo: (a) da temperatura em função do tempo, (b) da tensão mecânica e do inverso da temperatura ao longo dos ciclos, e (c) da porcentagem de resistência relativa e o inverso da temperatura em função do tempo. Foram feitos 100 ciclos com deformação máxima de 5% à taxa de 20mm/min e 50V.



Fonte: próprio autor.

A Figura 59A apresenta a curva da temperatura em função do tempo para todas as amostras submetidas à aplicação da tensão elétrica de 50V sem deformação. O gráfico mostra que as amostras contendo NF são muito menos susceptíveis às variações de temperatura que as outras, pois os maiores valores de resistência reduzem o valor da corrente e do efeito Joule. Já para as amostras sem NF, observa-se um aumento significativo de temperatura com a diminuição da razão de borracha e o aumento dos valores de condutividade. A Figura 59B mostra que nas amostras contendo NF o valor da porcentagem de variação da resistência relativa aumenta com a razão de borracha, embora em comparação com as amostras sem NF essa variação seja pequena. Nas amostras sem NF, é interessante observar o mesmo comportamento obtido nos testes de piezoresistividade, onde as amostras com menor quantidade de borracha (BN4/An e BN6/An) diminuem o valor da resistência relativa, enquanto que as outras duas amostras com mais borracha aumentam esse valor.

Figura 59 - Curvas do comportamento (a) da temperatura e (b) da porcentagem de resistência relativa em função do tempo, para as amostras BNx/An e BNx/An/5NF submetidas à tensão constante de 50V e 100V, respectivamente, e sem deformação.



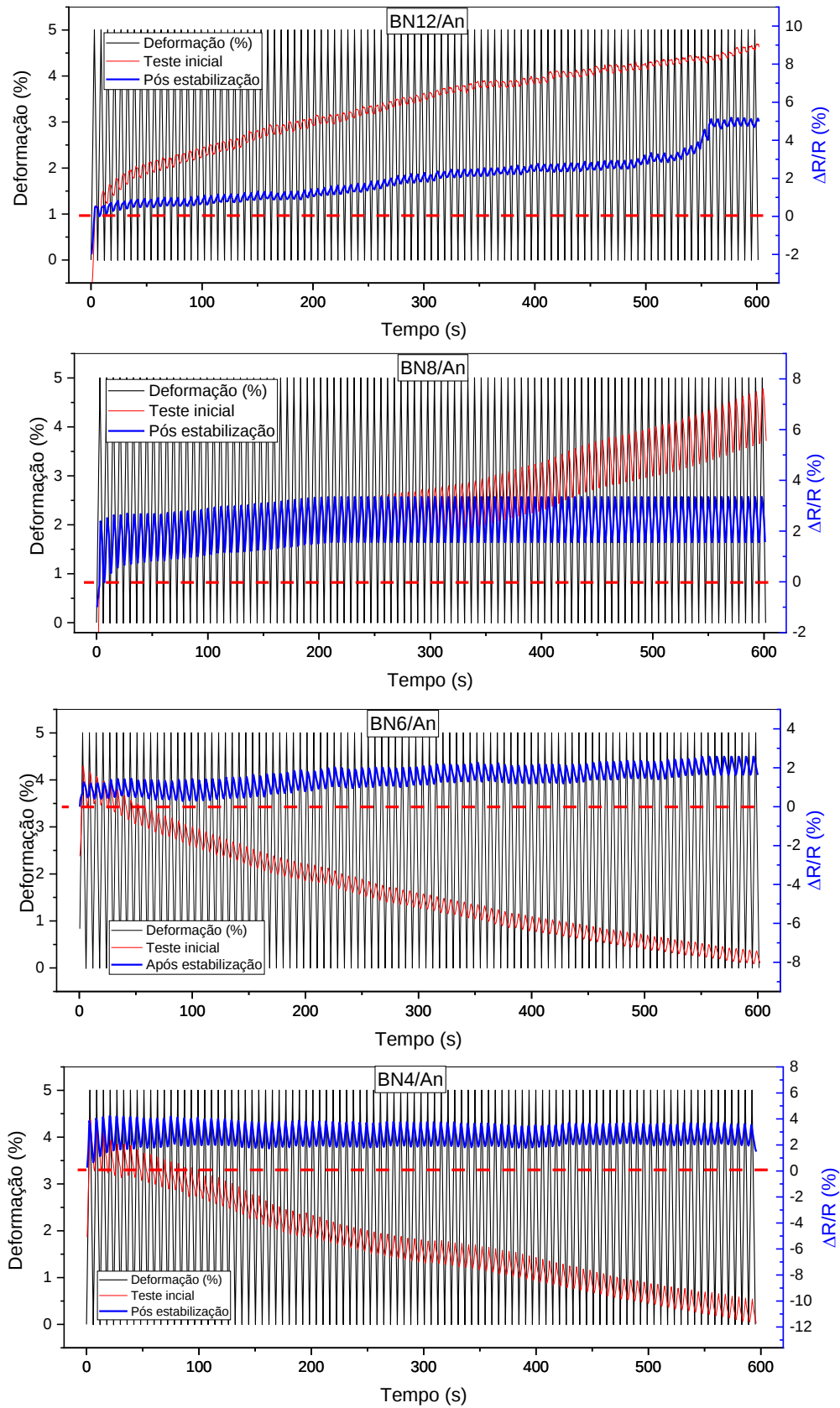
Fonte: próprio autor.

5.6.4. MEDIDAS CÍCLICAS APÓS TESTES INICIAIS

Levando em consideração as análises e resultados anteriores, os testes piezoresistivos com as amostras sem NF foram refeitos com a intenção de obter respostas mais estabilizadas. Para isso, antes de iniciar os ciclos de deformação em cada teste, primeiro aplicou-se a tensão elétrica na amostra até o sinal da corrente se estabilizar. O tempo de estabilização da corrente foi diferente para cada amostra, mas variou entre 01 e 05 min.

A Figura 60 apresenta o comportamento das amostras BN/An nas razões 4, 6, 8 e 12:1, constando as curvas referentes ao teste cíclico realizado antes da estabilização da corrente (Tópico 5.6.2.1) (curva vermelha) e os testes cíclicos realizados após a estabilização (curva azul), para deformação máxima de 5%.

Figura 60 - Gráficos do teste cíclico de piezoresistividade para as amostras BNx/An após a estabilização da corrente. Foram feitos 100 ciclos com deformação máxima de 5% à taxa de 20 mm/min e 50V.

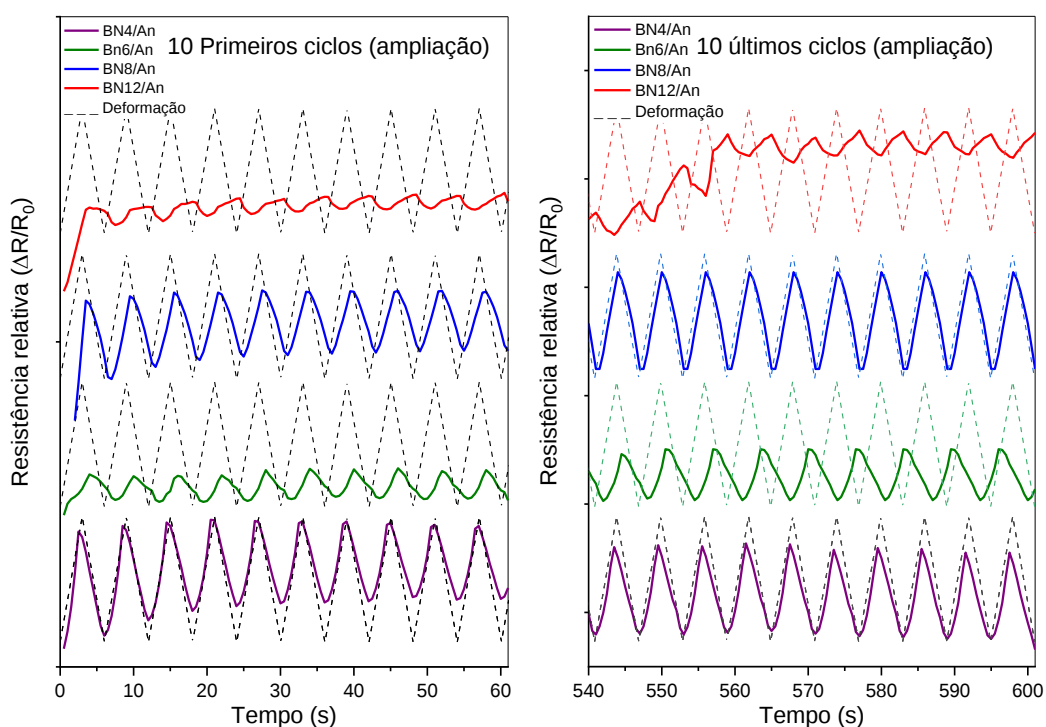


Fonte: próprio autor.

Observa-se que o comportamento da resistência relativa das amostras nos testes após estabilização da corrente é mais estável que nos testes realizados no Tópico 5.6.2.1, principalmente para as amostras BN4/An, BN6/An e BN8/An.

A Figura 61 apresenta a ampliação dos dez primeiros e dez últimos ciclos referente aos testes apresentados na Figura 60. Nota-se que as amostras apresentam uma defasagem menor ao esforço, quando compara-se os primeiros dez ciclos com os ciclos finais. Isso indica que as amostras apresentaram acomodações às deformações ao longo dos ciclos. Além disso, destaca-se que as amostras BN4/An e BN8/An continuam apresentando as menores defasagens em resposta ao esforço mecânico, assim como nos testes realizados antes da estabilização da corrente.

Figura 61 - Ampliação dos dez primeiros e dez últimos ciclos do teste piezoresistivo das amostras BNx/An após a estabilização da corrente.

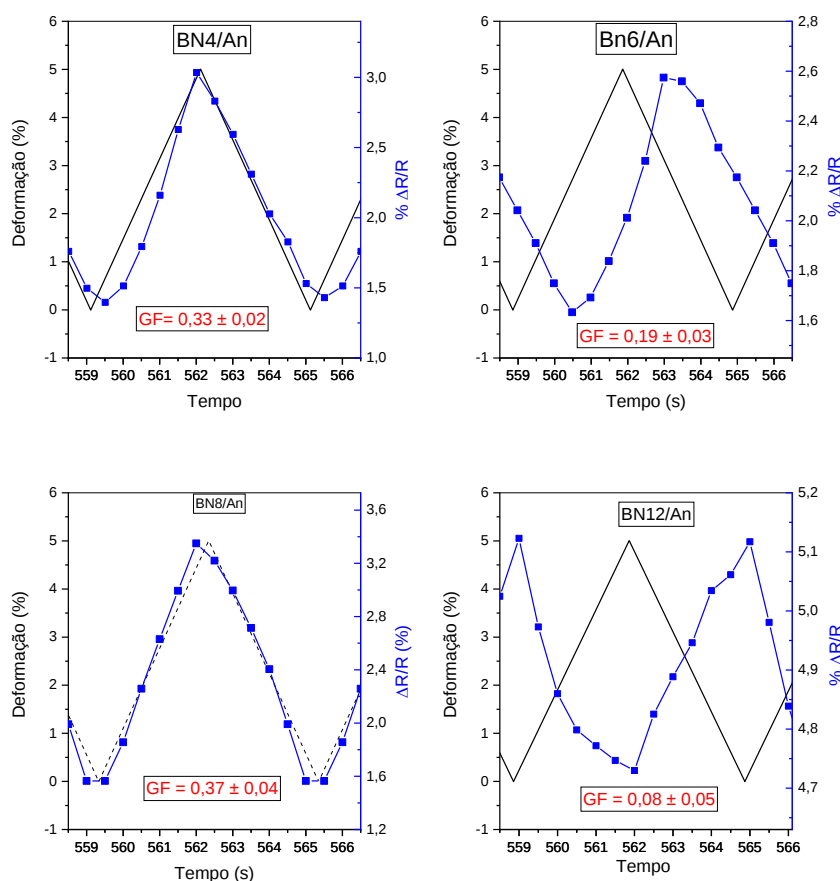


Fonte: próprio autor.

A Figura 62 apresenta o 93º ciclo do teste realizado após a estabilização da corrente, para fins de análise da sensibilidade piezoresistiva das amostras. Nessa figura pode-se observar que o GF se mantém praticamente constante em comparação com os valores obtidos nos testes antes da estabilização (Tópico 5.6.2.1). Esse resultado é interessante, pois demonstra que a

sensibilidade da amostra é se mantém estável mesmo em caso de variações da condutividade do material.

Figura 62 - GF das amostras BN_x/An após a estabilização da corrente, calculado no 93º ciclo, com deformação máxima de 5%, taxa de deformação 20 mm/min e 50V.



Fonte: próprio autor.

Para melhor comparação da sensibilidade das amostras durante o teste piezoresistivo, a Tabela 14 apresenta os valores médios de GF calculados para os 100 ciclos nas amostras BN/An após a estabilização da corrente e dos compósitos BN/An/5NF. Nota-se que os valores de GF para as amostras contendo NF são bem maiores que as demais, com destaque para a amostra de razão 6:1, na qual se obteve um GF quase 09 vezes maior do que a amostra sem NF. Destaca-se também que em comparação com os trabalhos de Costa et al (2018)⁹³ e Teixeira et al (2018)⁶⁷, os quais também produziram compósitos piezoresistivos com PANi, mas com borracha sintética e por diferentes meios de síntese, que os valores de GF obtidos em nosso trabalho são superiores ao de Costa e equivalentes ao de Teixeira. Entretanto, os valores de GF

e da resistência relativa para os compósitos produzidos em nosso trabalho são bem mais constantes ao longo dos ciclos.

Tabela 13 - Valor médio do GF calculado para as amostras BNx/An (após a estabilização da corrente) e para as amostras BNx/An/5NF.

Amostras	BN4/An	BN6/An	BN8/An	BN12/An
GF	0,33 ± 0,02	0,19 ± 0,03	0,37 ± 0,04	0,08 ± 0,05
Amostras	BN4/An/5NF	BN6/An/5NF	BN8/An/5NF	BN12/An/5NF
GF	0,7 ± 0,1	1,5 ± 0,2	2,2 ± 0,2	1,2 ± 0,7

Fonte: próprio autor.

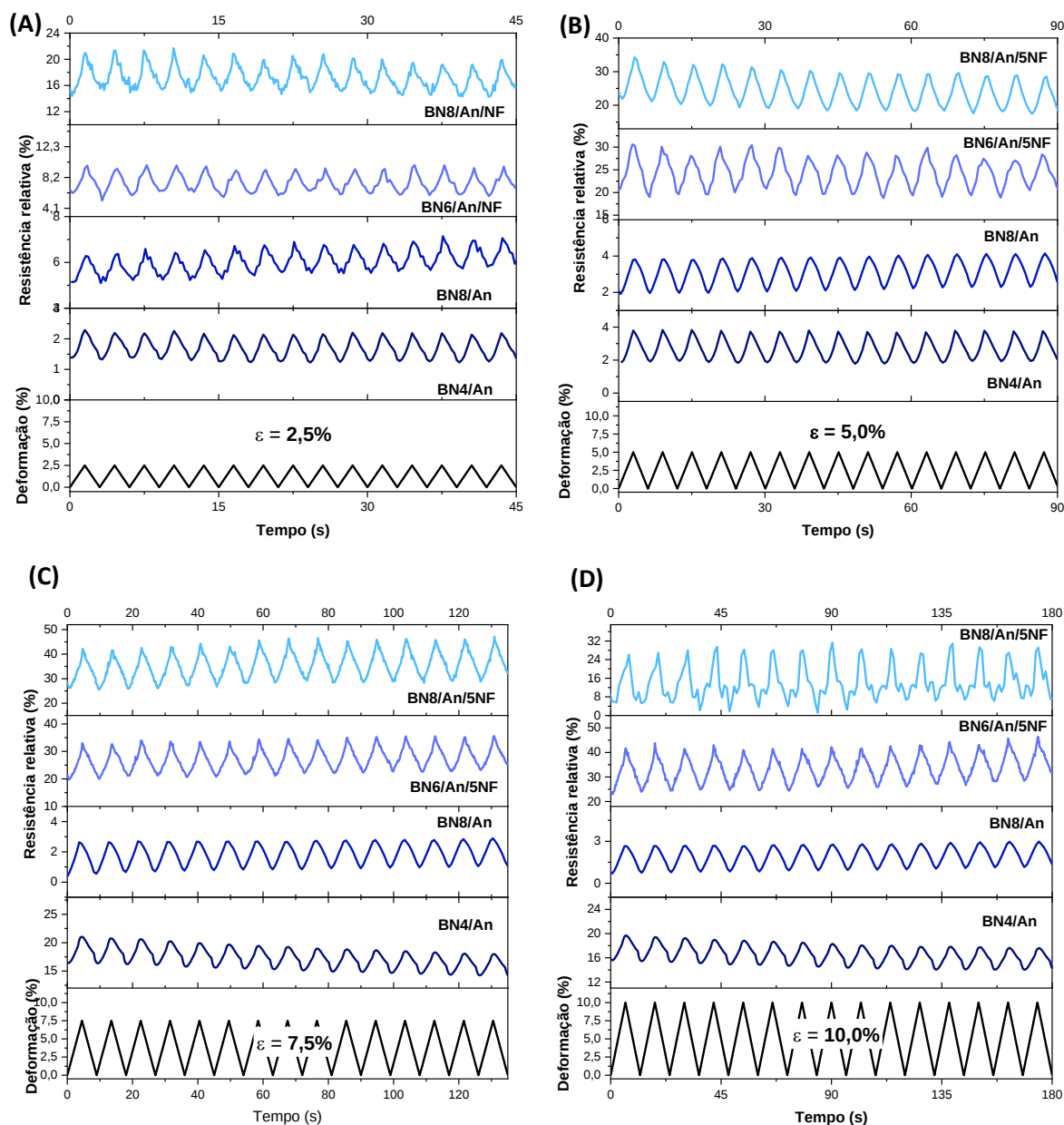
5.6.5. RESPOSTA PIEZORESISTIVA EM TESTES COM TAXAS, DEFORMAÇÕES E TEMPERATURAS VARIADAS

Para os testes apresentados a seguir, as amostras BN4/AN, BN8/An, BN6/An/5NF e BN8/An/5NF foram selecionadas por apresentarem melhor estabilidade e maior sensibilidade diante das demais.

5.6.5.1. TESTES CÍCLICOS PARA DEFORMAÇÕES DENTRO DO LIMITE ELÁSTICO

As amostras foram submetidas a testes cíclicos em porcentagens de deformação de 2,5%, 5,0%, 7,5 e 10%. Na Figura 63 estão apresentados os gráficos do comportamento piezoresistivos das quatro amostras selecionadas.

Figura 63 - Gráficos do teste cíclico de piezoresistividade para as amostras BN4/An, BN8/An, BN6/An/5NF e BN8/An/5NF em porcentagens de deformação de (a) 2,5%, (b) 5,0%, (c) 7,5% e (d) 10,0%. Estão apresentados 25 ciclos com taxa de deformação de 20mm/min.



Fonte: próprio autor.

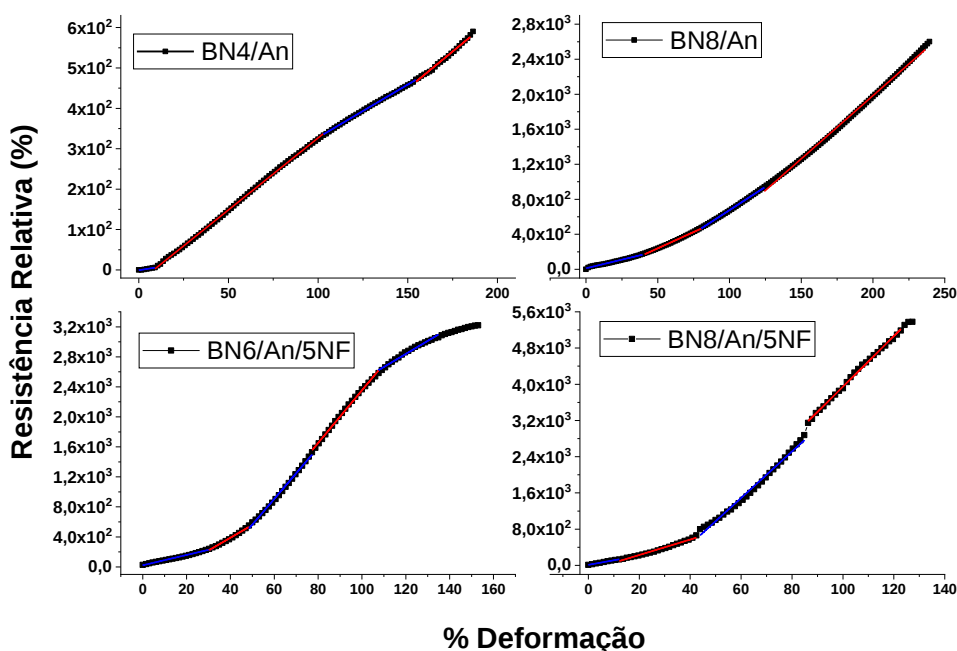
Como se pode notar, a estabilidade e sensibilidade das amostras é praticamente a mesma para as quatro porcentagens de deformação testadas, o que sem dúvida é imprescindível para aplicação em sensores. Entretanto, destaca-se o comportamento da amostra BN8/An/5NF no teste para 10% de deformação, no qual observa-se que os picos apresentaram “ombros”. Esse efeito é comumente observado em compósitos condutores contendo aglomerados de negro de

fumo, ocorrendo principalmente quando o material é deformado a partir de 10%. Esse comportamento é descrito na literatura como “*sholder peaks*”¹⁰², e é atribuído à construção e destruição de novos caminhos condutores na amostra, que ocorrem devido às possíveis rotações dos aglomerados de NF durante o estiramento das cadeias da matriz¹⁰³. Observa-se também, que mesmo com esse comportamento, a amostra BN8/An/5NF apresenta uma resposta resistiva estável, porém, a amplitude dos picos varia.

5.6.5.2. TESTE PIEZORESISTIVO PARA DEFORMAÇÕES ACIMA DO LIMITE ELÁSTICO

Os testes piezoresistivos cíclicos foram restringidos a deformações de no máximo 10%, entretanto, o compósito continua respondendo resistivamente em deformações maiores. Sendo assim, utilizando a taxa de $20\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ para a deformação e a tensão elétrica aplicada nos terminais da amostra, foram feitos testes de deformação até a ruptura. Nesses testes calculou-se a sensibilidade piezoresistiva (GF) a partir da inclinação da curva de resistência relativa por deformação. Os valores de GF e do coeficiente de ajuste (R^2) estão apresentados na Tabela 15.

Figura 64 - Curvas do comportamento da resistência relativa para as amostras BN 4/An, BN8/An, BN6/An/5NF e BN8/An/5NF sob testes de tração. Com taxa de deformação de 20 mm/min e a tensão aplicada de 50 V (BNx/An) e 100 V (BNx/An/5NF).



Fonte: próprio autor

A Figura 64 apresenta o comportamento da variação da resistência relativa das amostras durante a deformação, onde as regiões de diferentes inclinações estão destacadas. As curvas apresentam até cinco regiões com inclinações diferentes, as quais também estão discriminadas na Tabela 14, juntamente com o respectivo GF obtido em cada região da curva.

Tabela 14 - Dados do teste piezoresistivo com deformação até à ruptura.

Amostra	Região (%ε)	GF	R ²
BN4/An	0 – 10%	0,788 ± 0,006	0,999
	10 – 110%	3,54 ± 0,01	0,999
	110 – 160%	2,59 ± 0,01	0,999
	160 – 185%	3,99 ± 0,01	0,997
BN8/An	0 – 40%	2,94 ± 0,08	0,990
	40 – 85%	7,45 ± 0,09	0,996
	85 – 130%	10,63 ± 0,06	0,999
	130 – 240%	14,46 ± 0,08	0,998
BN6/An/5NF	0 – 30%	6,9 ± 0,2	0,987
	30 – 50%	17,0 ± 0,5	0,989
	50 – 78%	34,2 ± 0,5	0,996
	78 – 108%	35,1 ± 0,5	0,997
	108 – 135%	17,4 ± 0,6	0,980
BN8/An/5NF	0 – 17%	10,1 ± 0,2	0,998
	17 – 45%	17,1 ± 0,5	0,980
	45 – 85%	51 ± 1	0,990
	85 – 123%	55,8 ± 0,6	0,997

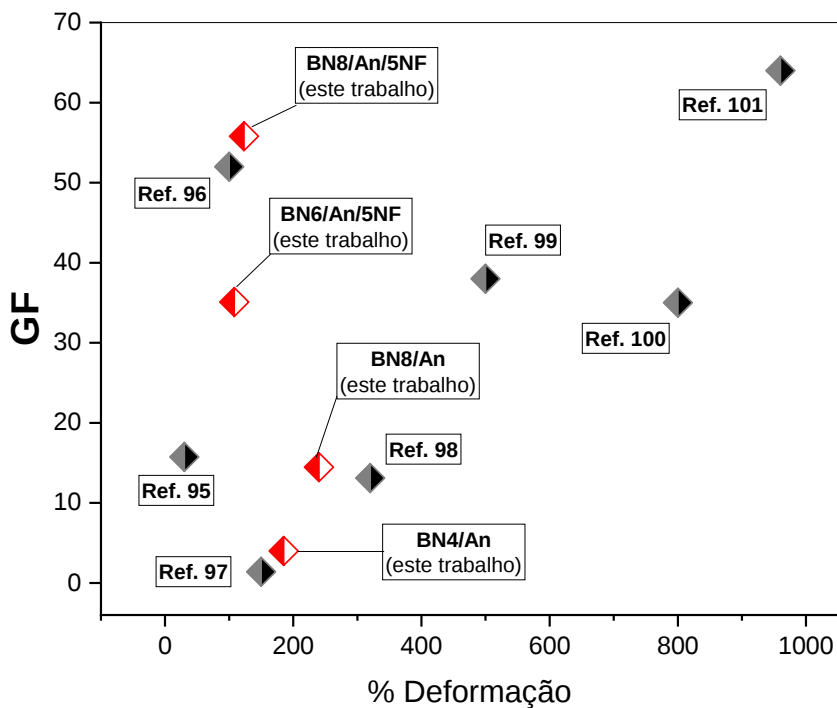
Fonte: próprio autor.

As curvas apresentadas reforçam o comportamento dos testes cíclicos, onde as amostras contendo proporção maior de BN também apresentam valores maiores de GF, tanto nos compósitos com NF quanto nos sem NF. Como já discutido, esse resultado é esperado tendo em vista que a maior razão de BN aumenta o distanciamento entre as fases condutoras da PANi, diminuindo a quantidade de caminhos percolados e, conseqüentemente, reduzindo os valores de condutividade do material. Outro fator esperado para esse tipo de teste é a ocorrência das regiões com diferentes inclinações na curva que descreve o comportamento piezoresistivo. Parte desse comportamento é devido às interrupções dos caminhos percolativos nas amostras, que ocorrem mais rapidamente quanto maiores são as deformações¹⁰⁴. Entretanto, as mudanças na resistividade das amostras também são grandemente influenciadas pelas transições estruturais da amostra. Observa-se que em todas as curvas a primeira região é basicamente a

menor, e constitui-se da transição da fase elástica-plástica⁸¹. Nessa região inicialmente as cadeias começam a se esticar, o que faz com que as fases condutoras presentes nas amostras se distanciem. Conforme a deformação vai aumentando as cadeias começam a escorregar sob as forças de cisalhamento^{5,81}, e assim a característica do distanciamento começa a ser alterada, sendo o motivo pelo qual a inclinação da curva aumenta. Continuando a deformação, a amostra imerge totalmente na fase plástica, onde as deformações não são mais reversíveis, e o escoamento das cadeias é intensificado. Por último, ocorre a fase conhecida como “empescoçamento”⁸¹, na qual as microfissuras se concentram e se intensificam até a amostra se romper. Ou seja, essas constantes diferenças de comportamento físico-mecânico influenciam diretamente para que ocorram diferentes regiões com diferentes inclinações na curva do comportamento piezoresistivo.

Os resultados obtidos nesse teste ampliam muito o potencial de aplicação desses materiais, pois além da capacidade de serem explorados como sensores de baixas deformações, e nesse caso, também para processos cíclicos, constatou-se uma alta sensibilidade mesmo para deformações elevadas. Vale ressaltar ainda, que apenas mudando a proporção de borracha, ou incluindo 5% de NF no compósito, obteve-se padrões variados de GF e deformações, que representam uma gama de possibilidades a serem exploradas. Como destaque, as amostras com NF nas duas razões apresentaram maiores valores de GF, entretanto a amostra BN8/An/5NF obteve uma sensibilidade GF superior a todas as outras amostras deste trabalho e de alguns encontrados na literatura. Nesse sentido, a Figura 65 mostra um comparativo dos valores de GF obtidos nesse trabalho com diversos outros estudos já publicados^{105,106,107,108,109,110,111}. Esses estudos também são referentes a materiais piezoresistivos baseados em matrizes elastoméricas, e inclusive, alguns deles já apresentam aplicações práticas desses materiais como sensores de deformação. Pode-se observar então que os compósitos de BN/An e NF possuem valores de GF e deformação semelhantes a esses trabalhos, mas com a vantagem de se trabalhar com materiais comparativamente mais baratos, e de fonte renovável como é o caso da borracha natural.

Figura 65 - Gráfico comparativo entre os valores de GF obtidos nesse trabalho e a literatura.

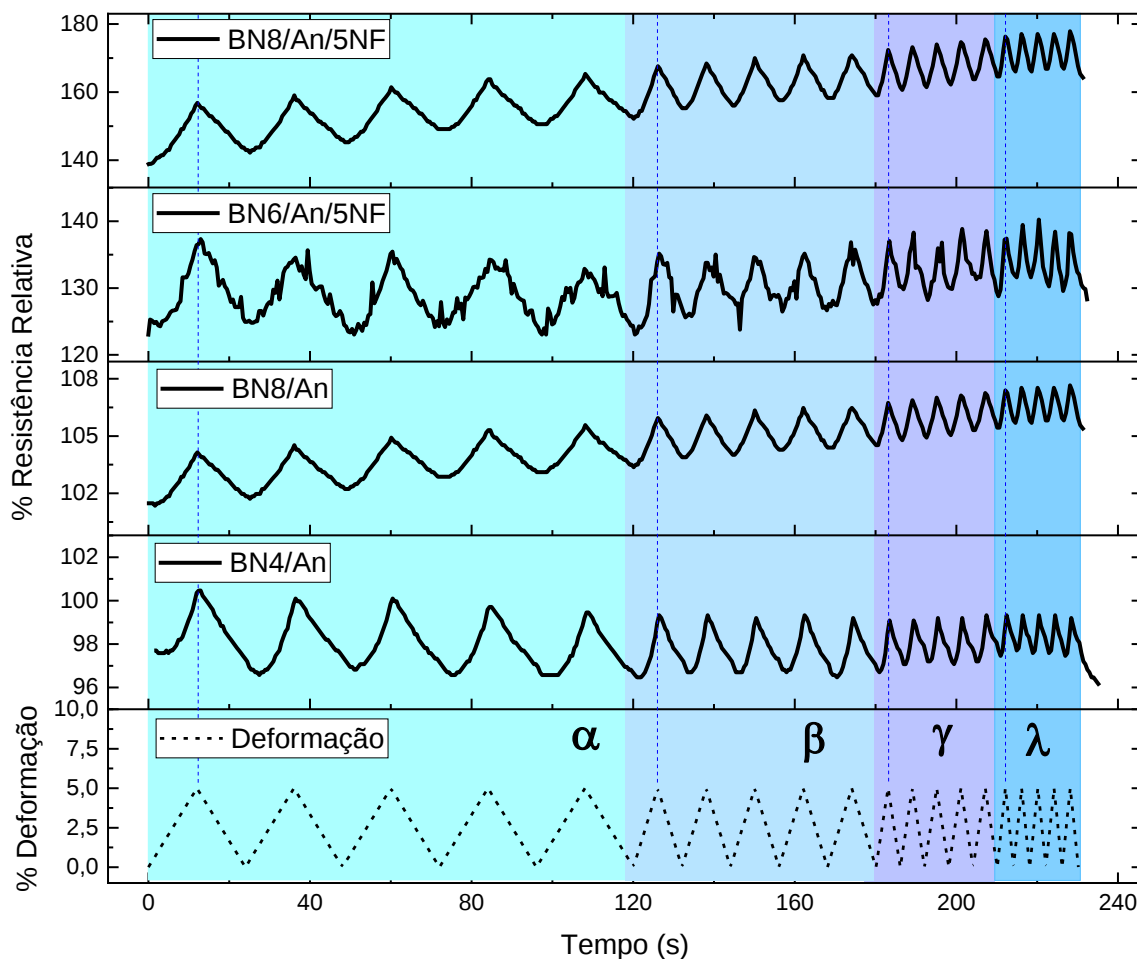


Fonte: próprio autor.

5.6.5.3. TESTES CÍCLICOS PARA DIFERENTES TAXAS DE DEFORMAÇÃO

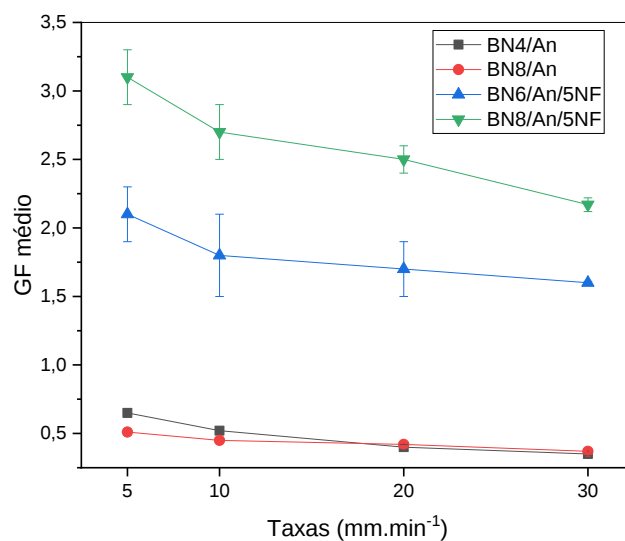
As amostras foram testadas nos testes de deformação cíclica com diferentes taxas de deformação conforme apresentado na Figura 66. As taxas utilizadas foram de 05, 10, 20 e 30 $mm \cdot min^{-1}$. As variações de taxa foram realizadas pelo equipamento de tensão e deformação sem interrupções no teste, com a finalidade de avaliar o comportamento das amostras em mudanças repentinas de taxa.

Figura 66 - Gráficos dos testes piezoresistivos cíclicos sob diferentes taxas de deformação para as amostras BN4/An, BN8/An, BN6/An/5NF e BN8/An/5NF. A deformação máxima foi de 5% e as taxas utilizadas foram: $\alpha = 5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, $\beta = 10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, $\gamma = 20 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ e $\lambda = 30 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.



Fonte: próprio autor.

Como se pode observar, todas as amostras continuam a responder resistivamente à deformação mecânica exercida em todas as taxas testadas. Além disso, destaca-se que mesmo variando-se as taxas, a resposta resistiva em relação ao estímulo das deformações continua em fase. Esse resultado é importante, tendo em vista que o material apresenta potencial para aplicações nas quais a taxa nem sempre é constante. Por outro lado, observa-se que todas as amostras apresentam uma redução na amplitude da resposta resistiva com o aumento das taxas de deformação (Figura 67). Entretanto, como foram feitos apenas 05 ciclos em cada taxa, essa variação pode estar associada às acomodações iniciais e às diferentes velocidades de estiramento. Entretanto, para fins de aplicação, destaca-se que a dependência de amplitude em razão de taxas distintas é um parâmetro do sensor que pode ser calibrado.

Figura 67 – Variações do GF médio obtidos para as diferentes taxas ao longo dos ciclos.

Fonte: próprio autor.

5.6.5.4. TESTES RESISTIVOS PARA DEFORMAÇÕES CONSTANTES

Foram também realizados testes sensoriais para avaliar o comportamento piezoresistivo das amostras em patamares, nos quais as mesmas eram mantidas estiradas e posteriormente relaxadas por períodos iguais de 120 s. Esse teste teve por objetivo observar o tempo de resposta das amostras quando a deformação era estabilizada. A Figura 68 apresenta o comportamento piezoresistivo das amostras nesse teste, no qual a deformação máxima e a taxa utilizada foram de 5% e de $20 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, respectivamente.

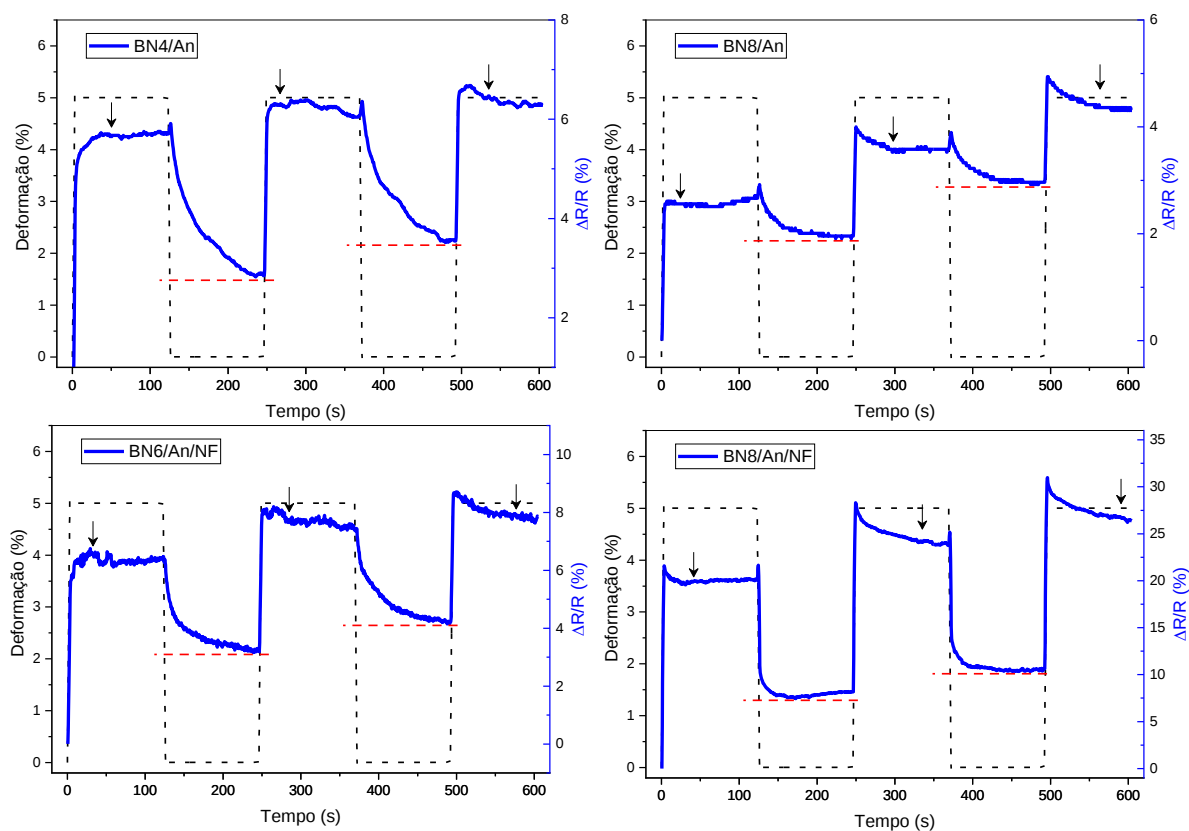
Pode-se observar que para todas as amostras a variação resistiva é diferente para quando a amostra é estirada e quando é relaxada. Durante os dois minutos em deformação constante, as amostras apresentam maior estabilidade do sinal resistivo quando estão estiradas. Durante o período em que a amostra ficou relaxada, apenas os compósitos BN8/An e BN8/An/5NF apresentaram um perfil semelhante. Essa diferença entre comportamentos é atribuída ao fato do tempo de reorganização das cadeias quando o esforço é retirado é maior, e como a condutividade é dependente dessa organização, esse atraso é observado na resposta elétrica do material.

Na Figura 69 está apresentado o tempo de resposta das amostras às deformações exercidas, sendo TRC o “Tempo de Resposta à Carga”, quando a amostra é estirada, e TRD o “Tempo de Resposta à Descarga”, quando a amostra é levada ao estado relaxado. Para encontrar ambos os tempos, calculou-se a diferença entre o ponto mais alto (para TRC) e o ponto mais

baixo (para TRD) da curva de deformação com o ponto em que a curva de resistência relativa muda de inclinação. Para encontrar esse ponto a derivada (gráfico *inset*) em cada caso foi calculada.

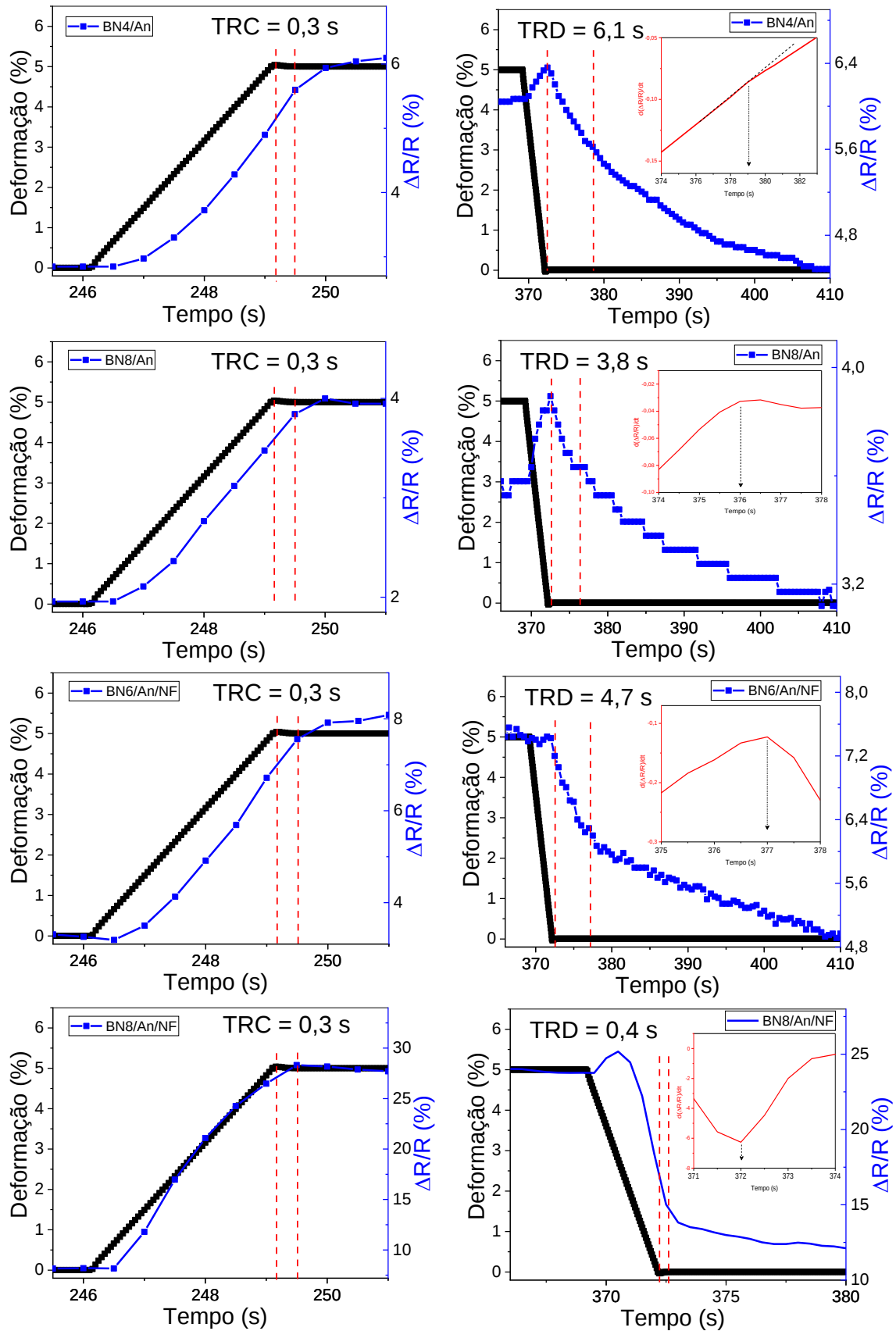
Os resultados apresentados mostram que os valores de TRC são acima de 3,5 s mais rápidos do que o TRD em todas as amostras, exceto para a amostra BN8/AN/5NF. Nessa amostra em questão mediu-se o TRC = 0,3 s e o TRD = 0,4 s, o que a classifica como mais promissora para aplicações do material como sensor piezoresistivo, em comparação com trabalhos existentes na literatura^{112,113}.

Figura 68 - Testes de piezoresistividade sob deformações do tipo "patamares" realizadas nas amostras BN4/An, BN8/An, BN6/An/5NF e BN8/An/5NF. A deformação máxima utilizada foi de 5% e o tempo de "hold" foi de 120 s.



Fonte: próprio autor.

Figura 69 - Gráficos do tempo de resposta resistiva às deformações para as amostras BN4/An, BN8/An, BN6/An/5NF e BN8/An/5NF. Onde TRC = Tempo de resposta à carga e TRD o tempo de resposta à descarga.



Fonte: próprio autor.

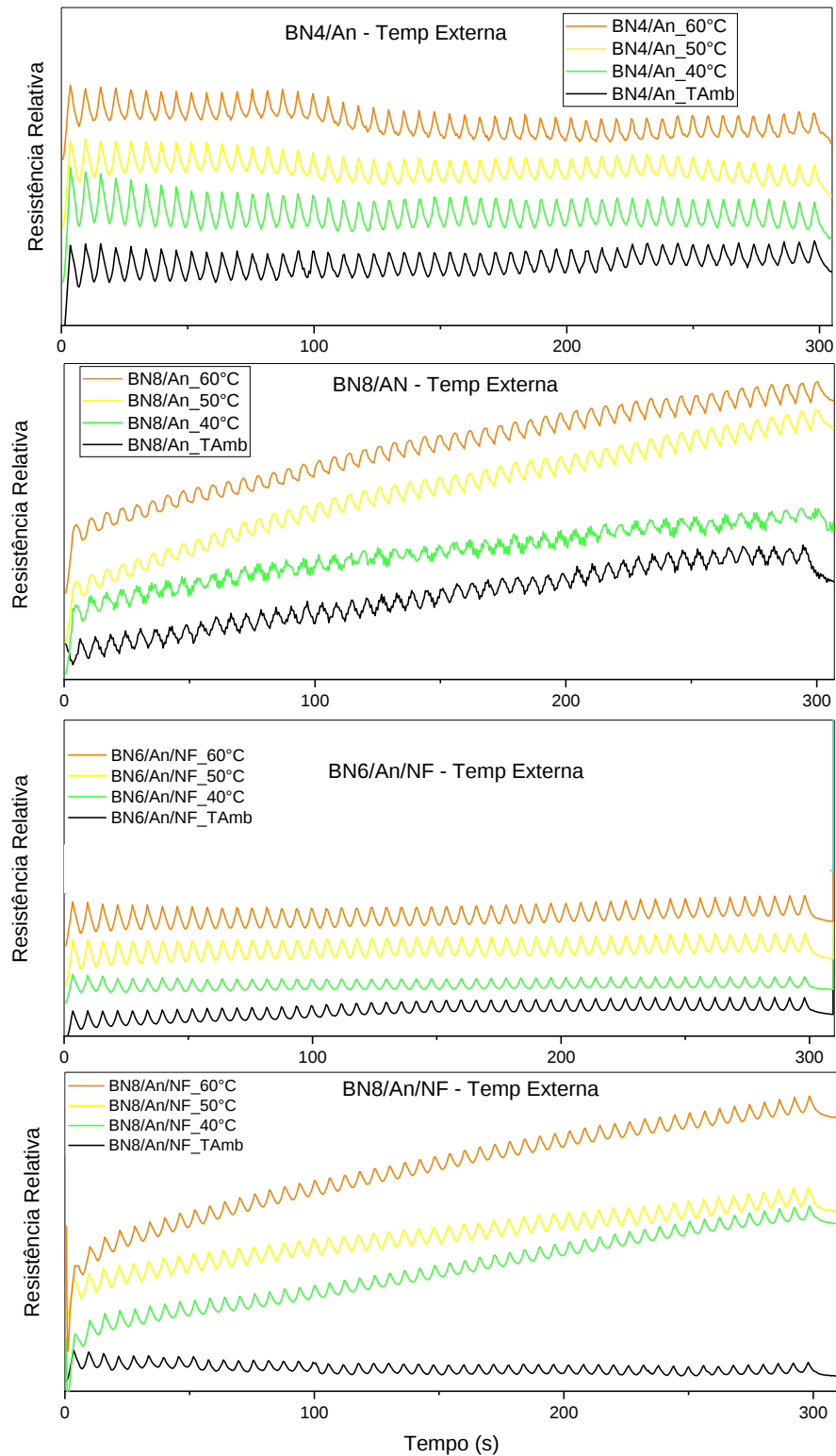
5.6.5.5. TESTES DE PIEZORESISTIVIDADE COM VARIAÇÃO DA TEMPERATURA EXTERNA

Os testes piezoresistivos realizados nos tópicos anteriores foram feitos em temperatura ambiente, aferida em 27 ± 1 °C. No tópico 5.3.1 foram feitos testes analisando a temperatura da amostra sob os efeitos da aplicação da tensão elétrica, porém, estes testes também foram realizados com “temperatura externa” ambiente. Neste tópico, entretanto, o comportamento piezoresistivo das amostras foi avaliado sob diferentes patamares de temperatura externa utilizando-se o aparato desenvolvido e descrito no tópico 4.9.8. Os testes foram realizados nas quatro amostras selecionadas anteriormente, para as quais utilizou-se patamares em temperatura ambiente, 40°C, 50°C e 60°C.

A Figura 70 apresenta o comportamento piezoresistivo das amostras em diferentes patamares de temperatura, com deformação máxima de 5% e durante 50 ciclos. Pode-se observar que todas as amostras mantiveram boa resposta resistiva às deformações aplicadas para os diferentes patamares de temperatura. Esse resultado demonstra a capacidade do material de preservar seu caráter piezoresistivo mesmo em temperaturas elevadas. Vale ressaltar que a temperatura nos patamares não era constante durante todo o teste conforme já descrito anteriormente, mesmo assim as amostras não apresentaram muita variação em resposta a esse efeito. Entretanto, a mudança na inclinação da curva na amostra BN4/An no patamar de maior temperatura (60 °C) e na amostra BN8/An/5NF em 50°C, é relacionada a essa variação. Este resultado indica que as amostras, apresentam sensibilidade à variação de temperatura além das propriedades piezoresistivas.

Excluindo-se os efeitos da oscilação de temperatura, observa-se que as amostras com menor quantidade de BN e maior quantidade de PAni mantiveram-se mais estáveis, com destaque para a BN6/An/5NF que apresentou excelente estabilidade em todos os patamares de temperatura.

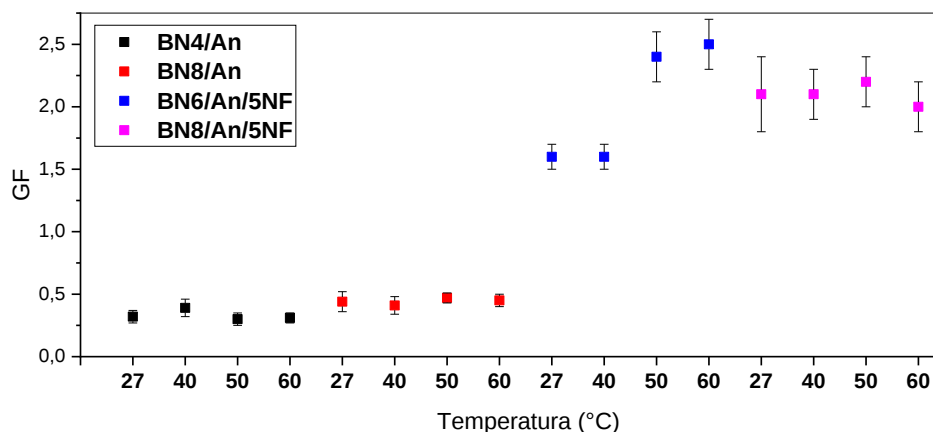
Figura 70 - Gráficos do teste piezoresistivos cíclicos para as amostras BN4/An, BN8/An, BN6/An/5NF e BN8/An/5NF em diferentes temperaturas. A deformação máxima utilizada foi de 5% e a taxa de deformação de 20 mm/min.



Fonte: próprio autor.

Para avaliar a sensibilidade piezoresistiva das amostras, os valores de GF foram calculados para quatro amostras ao longo dos 50 ciclos, nos diferentes patamares de temperatura, conforme apresentado na Figura 71.

Figura 71 - Valores de GF obtidos nos testes cíclicos de piezoresistividade para diferentes patamares de temperatura.

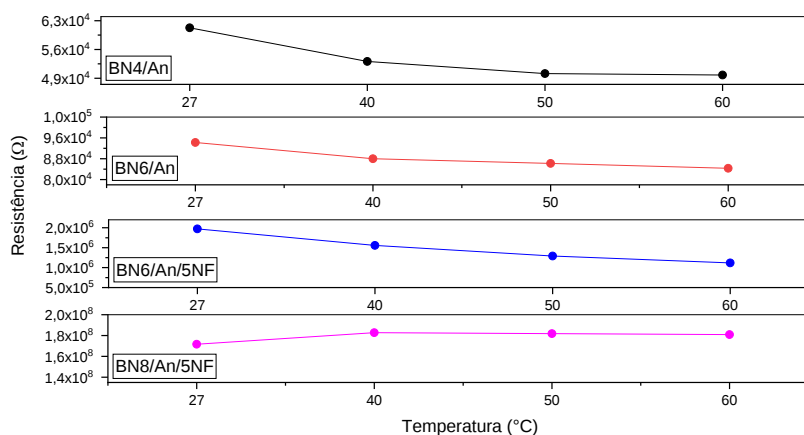


Fonte: próprio autor

Observa-se que, considerando o erro, todas as amostras mantêm praticamente os mesmos valores de sensibilidade em relação testes realizados com temperatura externa ambiente, exceto a amostra BN6/An/5NF nas temperaturas de 50 e 60°C. Na amostra em questão, a partir de 40°C os valores de GF aumentaram cerca de 50%, tendo apresentado o máximo valor de GF no patamar de 60°C (de $GF = 2,5 \pm 0,2$).

Para melhor compreensão desses resultados, estão apresentados na Figura 72 os valores de resistência elétrica obtidos ao final dos ciclos para cada amostra e patamar de temperatura. Pois, conforme discutido anteriormente, algumas amostras apresentaram aumento de temperatura quando a tensão elétrica foi aplicada entre suas extremidades, o que juntamente com a diminuição das barreiras isolantes devido ao aumento do campo elétrico, corroborou para o aumento da condutividade do material. Sendo assim, o fato de aumentar a temperatura externa das amostras poderia promover alterações nas propriedades condutivas dos compósitos.

Figura 72 – Valores da resistência elétrica apresentada pelas amostras durante os testes cíclicos com temperatura externa, no qual os valores apresentados são referentes à resistência apresentada no último ciclo em cada patamar.



Observa-se na Figura 72, que todas as amostras apresentaram redução da resistência elétrica com o aumento da temperatura, exceto o compósito BN8/An/5NF. Como a tensão aplicada entre as extremidades da amostra permaneceu constante, esse resultado indica que o aumento da temperatura externa contribuiu para o aumento de condutividade nas amostras BN4/An, BN8/An e BN6/An/5NF até as temperaturas testadas. Conforme já discutido, esse efeito pode indicar que a temperatura externa fornece energia para promover os deslocamentos eletrônicos nas regiões mais isolantes das cadeias de PANi¹⁰¹, mas também contribuir para que ocorram os possíveis efeitos de redopagem da PANi a partir das moléculas de DBSA livres na amostra^{94,95}. Nos dois casos, o resultado seria o aumento de caminhos condutores na rede percolada. Sendo assim, no caso da amostra BN8/An/5NF que apresentou aumento na resistência elétrica, compreende-se que a maior quantidade de BN entre as cadeias de PANi associada à menor efetividade da polimerização observada nas caracterizações elétricas e térmicas para essas amostras minimizaram os efeitos de aumento de condutividade.

Além disso, esses resultados ajudam explicar o aumento nos valores de GF para amostra BN6/An/5NF nas maiores temperaturas. Pois, assumindo que o aumento da condutividade da amostra só ocorre em razão das contribuições de elevação da temperatura, os novos caminhos condutores formados serão mais facilmente interrompidos durante os ciclos de deformação. Sendo assim, a variação da resistência relativa será maior nesse caso, e consequentemente os valores de GF também.

De modo geral, as quatro amostras apresentaram comportamento regular das propriedades piezoresistivas mesmo sob elevadas temperaturas, demonstrando o potencial para

aplicações como sensores de deformação mesmo em condições térmicas distintas. Ademais, poucos trabalhos^{1,4} são encontrados na literatura explorando as propriedades piezoresistivas de materiais sob variadas temperaturas, tanto pela complexidade de se controlar todos os parâmetros, quanto pelas limitações dos materiais.

6. CONCLUSÃO

Compósitos de BN com PANi e BN/PAni/NF, foram sintetizados para diferentes razões mássicas de BN:An, bem como com variações da porcentagem de NF, a partir da polimerização *in situ* da anilina na presença de látex de borracha natural (LBN) e também na presença da dispersão LBN/NF.

A PANi apresentou morfologia predominantemente fibrilar e o compósito PANi-DBSA/5NF morfologia globular. As superfícies clivadas dos compósitos BN/An e BN/An/NF, apresentaram um aumento da rugosidade com a diminuição da razão BN/An.

A condutividade elétrica obtida para a PANi e o NF foram de $1,33 \pm 0,02 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ e $0,66 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, respectivamente. Para os compósitos, a condutividade elétrica aumentou com a diminuição da razão BN/An, atingindo um valor máximo de $(4,9 \pm 0,3) \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ e $(3,5 \pm 0,4) \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, para as amostras BN:An 4:1 e para as amostras BN:An:NF 4:1 contendo 5% de NF em massa em relação da An, respectivamente. As análises dos difratograma de raio-X revelaram que a anilina sintetizada no látex apresenta diferente arranjo molecular e estrutura cristalina. Os ensaios de tração revelaram que a maior proporção de PANi nos compósitos foi responsável por elevar os módulos de tensão da BN, enquanto que nos compósitos contendo NF esses aumentos foram menores. Esse resultado foi atribuído à interação da PANi com as cadeias de BN, que restringiram os escoamentos das cadeias da matriz e também pelas possíveis grafitações entre BN e o polímero condutor. Além disso, o NF e a PANi reduziram os valores de alongação da BN por atuar como pontos de ruptura durante a aplicação da tensão.

As análises termogravimétricas apontaram que nos compósitos a degradação estrutural da PANi foi deslocada para maiores valores de temperatura em virtude do encapsulamento e proteção térmica exercidos pelas cadeias da matriz sobre a PANi. Por outro lado, a degradação da BN também foi deslocada para temperaturas mais elevadas, atribuída à presença de grafitações entre os dois polímeros.

Os compósitos BN/An e BN/An/5NF nas quatro razões de BN:An foram selecionados para a realização de piezoresistividade. Observou-se que, com exceção das amostras na razão BN:An 12:1, todas os compósitos apresentaram baixa defasagem da resposta resistiva em relação às deformações exercidas. Entretanto, destaca-se que as amostras BN4/An, BN8/An, BN6/An/5NF e BN8/An/5F obtiveram o comportamento piezoresistivo com menor defasagem, estabilidade e sensibilidade. A incorporação de NF aos compósitos bifásicos, além de aumentar a estabilidade e diminuir a defasagem da resposta resistiva, também elevou os valores de GF nas deformações cíclicas, obtendo valores de $1,5 \pm 0,2$ e de $2,2 \pm 0,2$ para as amostras BN6/An/5NF e BN8/An/5NF, respectivamente.

Além dos testes cíclicos, o comportamento piezoresistivo das amostras BN4/An, BN8/An, BN6/An/5NF e BN8/An/5F, foi avaliado em diferentes taxas de deformação, porcentagens de alongação, e em diferentes patamares de temperatura. O perfil piezoresistivo das amostras se manteve constante, o que classifica esses compósitos com potencial de aplicações como sensores de deformação nas diferentes situações testadas.

7. IMPACTO / RELEVÂNCIA CIENTÍFICO-SOCIAL

O desenvolvimento de novos materiais funcionais contribui para o avanço científico e melhor qualidade de vida da sociedade. A busca por materiais alternativos, de fonte renovável e que contribuam com a preservação do meio ambiente é sem dúvidas uma pauta fundamental no desenvolvimento desses materiais. Nesse sentido, além das contribuições citadas pela utilização de uma matriz elastomérica, o uso da borracha natural possui um impacto relevante em relação às questões socioambientais. A borracha natural é um polímero de fonte renovável, obtida a partir do látex extraído de árvores como a da *Hevea Brasiliensis*, uma árvore nativa brasileira também conhecida como seringueira. Como o seu principal produto é a seiva, a qual pode ser produzida por uma mesma árvore durante cerca de 35 anos, uma plantação de seringueira contribui para a diminuição de gases do efeito estufa e deterioração de solos. Com as constantes evoluções científicas, a borracha natural atualmente é matéria prima de materiais nos ramos da saúde, tecnologia, engenharia, entre outros. Nesse sentido, sua valorização econômica também é destaque principalmente no Brasil, que é o sétimo maior exportador de borracha natural no mundo atualmente. Diante disso, os compósitos produzidos nesse trabalho possuem a vantagem de se trabalhar com um material com grande abrangência e relevância no contexto científico e social. Para além disso, o compósito sintetizado em nosso trabalho amplia as opções tecnológicas para o desenvolvimento de sensores de deformação, sendo uma alternativa também para outras aplicações como blindagem eletromagnética e sensores térmicos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 FIORILLO, A. S.; CRITELLO, C. D.; PULLANO, S. A. Theory, technology and applications of piezoresistive sensors: A review. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 281, p. 156-175, 2018.
- 2 SEZER, N.; KOÇ, M. A Comprehensive Review on the State-of-the-Art of Piezoelectric Energy Harvesting. **Nano Energy**, p. 105567, 2020.
- 3 HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. Fundamentos de Física: Eletromagnetismo, vol. 3. **Editora: LTC**, 2007.
- 4 BARLIAN, A. A.; PARK, W. T.; MALLON, J. R.; RASTEGAR, A. J.; PRUITT, B. L. Semiconductor piezoresistance for microsystems. **Proceedings of the IEEE**, v. 97, n. 3, p. 513-552, 2009.
- 5 CALLISTER, J.; WILLIAN, D.; RETHWISCH, D. G. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 7 Edição. 2007.
- 6 MAHESH, V.; JOLADARASHI, S.; KULKARNI, S. M. A comprehensive review on material selection for polymer matrix composites subjected to impact load. **Defence Technology**, v. 17, n. 1, p. 257-277, 2021.
- 7 FRITZSCHE, J.; KLÜPPEL, M. Structural dynamics and interfacial properties of filler-reinforced elastomers. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 23, n. 3, p. 035104, 2010.
- 8 WU, X.; LIU, M.; JIA, M. A kinetic study on conductive polyaniline/graphite nanosheets composites thermal decomposition. **Synthetic Metals**, v.185– 186, p.145-152, 2013.
- 9 LI, S.; LI, Z.; BURNETT, T. L.; SLATER, T. J.; HASHIMOTO, T.; YOUNG, R. J. Nanocomposites of graphene nanoplatelets in natural rubber: microstructure and mechanisms of reinforcement. **Journal of Materials Science**, v.52, n.16, p.9558–9572, 2017.
- 10 MONIRUZZAMAN, M.; WINEY, K. I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. **Macromolecules**, v. 39, n. 16, p. 5194-5205, 2006.
- 11 TESNER, P. A.; KUEHNER, G. Comparison of physico-chemical parameters of carbon black formation during hydrocarbons pyrolysis and furnace process. **Combustion science and technology**, v. 110, n. 1, p. 551-554, 1995.
- 12 LIU, C.; WALTERS, A. B.; VANNICE, M. A. Measurement of electrical properties of a carbon black. **Carbon**, v. 33, n. 12, p. 1699-1708, 1995.
- 13 SOMEYA, T.; SEKITANI, T.; IBA, S.; KATO, Y.; KAWAGUCHI, H.; SAKURAI, T. A large-area, flexible pressure sensor matrix with organic field-effect transistors for artificial skin applications. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 101, n. 27, p. 9966-9970, 2004.

-
- 14 PAN, L.; CHORTOS, A.; YU, G.; WANG, Y.; ISAACSON, S.; ALLEN, R.; BAO, Z. An ultra-sensitive resistive pressure sensor based on hollow-sphere microstructure induced elasticity in conducting polymer film. **Nature communications**, v. 5, n. 1, p.1-8, 2014.
 - 15 DONG, L.; CLOSSON, A. B.; OGLESBY, M.; ESCOBEDO, D.; HAN, X.; NIE, Y.; ZHANG, J. X. In vivo cardiac power generation enabled by an integrated helical piezoelectric pacemaker lead. **Nano Energy**, v. 66, p. 104085, 2019.
 - 16 KIM, K. B.; JANG, W.; CHO, J. Y.; WOO, S. B.; JEON, D. H.; AHN, J. H.; SUNG, T. H. Transparent and flexible piezoelectric sensor for detecting human movement with a boron nitride nanosheet (BNNS). **Nano Energy**, v. 54, p. 91-98, 2018.
 - 17 DALL'ANTONIA, A. C.; MARTINS, M. A.; MORENO, R.; MATTOSO, H. C.; JOB, A. E.; FERREIRA, F. C.; GONÇALVES, P. S. Avaliação de clones de borracha natural crua por ensaios padrão e análise dinâmico-mecânica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 3, p. 239-245, 2006.
 - 18 NAKARAMONTRI, Y.; KUMMERLÖWE, C.; NAKASON, C.; PICHAITYUT, S.; WISUNTHON, S.; CLEMENS, F. Piezoresistive carbon-based composites for sensor applications: Effects of polarity and non-rubber components on shape recovery. **eXPRESS Polymer Letters**, v. 14, n. 10, 2020.
 - 19 WANG, J.; ZHANG, K.; CHENG, Z.; LAVORGNA, M.; & XIA, H. Graphene/carbon black/natural rubber composites prepared by a wet compounding and latex mixing process. **Plastics, Rubber and Composites**, v. 47, n. 9, p. 398-412, 2018.
 - 20 HABA, Y.; SEGAL, E.; NARKIS, M.; TITELMAN, G. I.; SIEGMANN, A. Polyaniline–DBSA/polymer blends prepared via aqueous dispersions. **Synthetic Metals**, v. 110, n. 3, p.189-193, 2000.
 - 21 HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de física. Vol. IV.** Grupo Gen-LTC, 2016.
 - 22 STRUMPLER, R.; GLATZ-REICHENBACH, J. Conducting polymer composites. **Journal of Electroceramics**, v. 3, n. 4, p. 329-346, 1999.
 - 23 LIMA, Joaquim Roberto. **Caracterização do processo de injeção de portadores de carga em interfaces de poli (p-fenileno vinileno) com blendas de polianilina.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná (UFPR), 1998.
 - 24 FERREIRA, Alex Aparecido. **Comportamento Percolativo do Transporte Elétrico em Negro de Fumo.** 2007. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais.
 - 25 DENG, L.; CHEN, G. Recent Progress in Tuning Polymer Oriented Microstructures for Enhanced Thermoelectric Performance. **Nano Energy**, p. 105448, 2020.
 - 26 THOMSON, William. XIX. On the electro-dynamic qualities of metals:—Effects of magnetization on the electric conductivity of nickel and of iron. **Proceedings of the Royal Society of London**, n. 8, p. 546-550, 1857.

-
- 27 MASON, W. P.; THURSTON, R. N. Use of piezoresistive materials in the measurement of displacement, force, and torque. **The Journal of the Acoustical Society of America**, v. 29, n. 10, p. 1096-1101, 1957.
- 28 BERTHELOT, K.; LECOMTE, S.; ESTEVEZ, Y.; PERUCH, F. Hevea brasiliensis REF (Hev b 1) and SRPP (Hev b 3): An overview on rubber particle proteins. **Biochimie**, v. 106, p. 1-9, 2014.
- 29 **Natural Rubber**. Internacional Rubber Study Group. Disponível em <<http://www.rubberstudy.com/natural-rubber>>. Acesso em Jan, 2021.
- 30 MORENO, R. M. B.; FERREIRA, M.; GONÇALVES, P. D. S.; MATTOSO, L. H. C. Avaliação do látex e da borracha natural de clones de seringueira no Estado de São Paulo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 38, n. 5, p. 583-590, 2003.
- 31 FERREIRA, Mariselma. **Efeito das variações intra e interclonais e do efeito do tipo de coagulação e do porta-enxerto nas propriedades da borracha natural de clones recomendados para o plantio no estado de São Paulo**. 2003. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- 32 NAWAMAWAT, K.; SAKDAPIPANICH, J. T.; HO, C. C.; MA, Y.; SONG, J.; VANCISO, J. G. Surface nanostructure of Hevea brasiliensis natural rubber latex particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 390, n. 1-3, p. 157-166, 2011.
- 33 RIPPEL, M. M. **Caracterização Microestrutural de Filmes e Partículas de Látex de Borracha Natural**. 2005. 319f. Tese (Doutorado em Ciências – Físico-Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2005.
- 34 AMERIK, A.Y.; MARTIROSYAN, Y.T.; GACHOK, I.V. Regulation of natural rubber biosynthesis by proteins associated with rubber particles. **Journal of Bioorganic Chemistry**, v. 44, n.2, p.140–149, 2018.
- 35 SRIRING, M.; NIMPAIBOON, A.; KUMARN, S.; SIRISINHA, C., SAKDAPIPANICH, J.; TOKI, S. Viscoelastic and mechanical properties of large-and small-particle natural rubber before and after vulcanization. **Polymer Testing**, v. 70, p. 127-134, 2018.
- 36 OLIVEIRA, M. A. D. S.; CASSU, S. N.; MELLO, S. A. C. D.; DUTRA, J. C. N. Influência do método de vulcanização nas propriedades mecânicas e na densidade de ligações cruzadas da borracha natural. **Polímeros** v. 26, p. 43-48, 2016.
- 37 CORAN, A.Y., Chapter 7 - **Vulcanization, The Science and Technology of Rubber**, 4.Ed., Academic Press, p. 337-381, 2013.
- 38 FRÖHLICH, J.; NIEDERMEIER, W.; LUGINSLAND, H.-D. The effect of filler–filler and filler–elastomer interaction on rubber reinforcement. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 36, n. 4, p. 449-460, 2005.
- 39 SYED, A. A.; DINESAN, M. K. Polyaniline—A novel polymeric material. **Talanta**, v. 38, n. 8, p. 815-837, 1991.

-
- 40 CHIANG, Chwan K. et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical review letters**, v. 39, n. 17, p. 1098, 1977.
- 41 PADILLA, R. M. A. **Estudo de Transporte de Carga de Polímeros de Polianilina**. Tese (Doutorado). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- 42 KANG, E.T., NEOH, K.G.; TAN, K.L. Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states. **Progress in Polymer Science**, v.23, n.2, p.277-324, 1998.
- 43 HAN, D.; CHU, Y.; YANG, L.; LIU, Y.; Lv, Z. Reversed micelle polymerization: a new route for the synthesis of DBSA–polyaniline nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 259, n. 1-3, p. 179-187, 2005.
- 44 MOHILNER, D. M.; ADAMS, R. N.; ARGERSINGER JR, W. J. Investigation of the kinetics and mechanism of the anodic oxidation of aniline in aqueous sulfuric acid solution at a platinum electrode. **Journal of the American Chemical Society**, v.84, p.3618-3622, 1962.
- 45 DAS, M.; AKBAR, A.; SARKAR, D. Investigation on dielectric properties of polyaniline (PANI) sulphonic acid (SA) composites prepared by interfacial polymerization. **Synthetic Metals**, v. 249, p. 69-80, 2019.
- 46 MISOON, O.; SEOK, K. Effect of dodecyl benzene sulfonic acid on the preparation of polyaniline/activated carbon composites by in situ emulsion polymerization. **Electrochimica Acta**, v. 59, p. 196-201, 2012.
- 47 KIM, S.; KO, J. M.; CHUNG, I. J. Electrical conductivity change of polyaniline–dodecyl benzene sulfonic acid complex with temperature. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 7, n. 7, p. 599-603, 1996.
- 48 BREDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**, v. 18, n. 10, p. 309-315, 1985.
- 49 SILVA, Gesiel Gomes. **Dinâmica de pólarons e bipólarons em nanofitas de grafeno**. Tese de doutorado, Universidade de Brasília - Instituto de Física, Brasília, 2018.
- 50 WALLACE, G. G.; SPINKS, G. M.; TEASDALE, P. R.; Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Materials Systems. **Lancaster: Techno print Publishing**, 1997
- 51 SUSLICK, Kenneth S. Kirk. Othmer encyclopedia of chemical technology. **J. Wiley & Sons: New York**, v. 26, p. 517, 1998.
- 52 KHODABAKHSHI, S.; FULVIO, P. F.; ANDREOLI, E. Carbon black reborn: Structure and chemistry for renewable energy harnessing. **Carbon**, 2020.
- 53 OZAWA, M.; ŌSAWA, E. Carbon blacks as the source materials for carbon nanotechnology. In: **Carbon Nanotechnology**. Elsevier, 2006. p. 127-151.
- 54 RAMOS, Romildo Jeronimo. **Propriedades elétricas de polietileno impregnado com negro de fumo**. 2000. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

-
- 55 LIANG, J.; YANG, Q. Aggregate structure and percolation behavior in polymer/carbon black conductive composites. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 8, p. 083508, 2007.
- 56 MWILA, J.; MIRAFTAB, M.; HORROCKS, A. R. Effect of carbon black on the oxidation of polyolefins—An overview. **Polymer Degradation and Stability**, v. 44, n. 3, p. 351-356, 1994.
- 57 BALBERG, I. A comprehensive picture of the electrical phenomena in carbon black–polymer composites. **Carbon**, v. 40, n. 2, p. 139-143, 2002.
- 58 MARINHO, B.; GHISLANDI, M.; TKALYA, E.; KONING, C. E.; DE WITH, G. Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder. **Powder Technology**, v. 221, p. 351-358, 2012.
- 59 PROBST, N.; GRIVEI, E. Structure and electrical properties of carbon black. **Carbon**, v. 40, n. 2, p. 201-205, 2002.
- 60 FERREIRA, Alex Aparecido. **Comportamento Percolativo do Transporte Elétrico em Negro de Fumo**. 2007. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais.
- 61 SANTOS, M. A. D.; MATTOSO, L. H.; DEFÁCIO, R.; AVLYANOV, J. Compósitos de borracha natural com compostos condutivos à base de negro de fumo e polímero condutor. **Polímeros**, v. 11, n. 3, p. 126-134, 2001.
- 62 MCMAHAN, C.M ; MALMONGE, J. A. . Elastomeric Conductive Materials And Processes of Producing Elastomeric Conductive Materials. 2013, Estados Unidos. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: 9251924, título: "Elastomeric Conductive Materials And Processes of Producing Elastomeric Conductive Materials", Instituição de registro: United States Patent and Trademark Office. Depósito: 14/03/2013; Concessão: 02/02/2016.
- 63 MALMONGE, J. A.. Materiais elastoméricos condutores e processos de obtenção de materiais elastoméricos condutores. 2014, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR10201400584, título: "Materiais elastoméricos condutores e processos de obtenção de materiais elastoméricos condutores", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 13/03/2014; Concessão: 23/12/2020.
- 64 SANTIM, Ricardo Hidalgo. **Síntese e caracterização de blendas borracha natural/polianilina e borracha natural/polipirrol obtidas por polimerização in situ**. Tese de doutorado, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2015.
- 65 MARTIN, Eliza Sbrogio. **Síntese e caracterização de nanocompósitos de polianilina/nanolâminas de grafite e de borracha natural/polianilina/nanolâminas de grafite**. Tese de doutorado, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2019.
- 66 CHEN, Y.; WANG, L.; WU, Z.; LUO, J.; LI, B.; HUANG, X.; GAO, J. L. Super-hydrophobic, durable and cost-effective carbon black/rubber composites for high performance strain sensors. **Composites Part B: Engineering**, v. 176, p. 107358, 2019.

-
- 67 TEIXEIRA, J.; HORTA-ROMARÍS, L.; ABAD, M. J.; COSTA, P.; LANCEROS-MÉNDEZ. Piezoresistive response of extruded polyaniline/(styrene-butadiene-styrene) polymer blends for force and deformation sensors. **Materials & Design**, v. 141, p. 1-8, 2018.
- 68 NBR ISSO, Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT: **Látex, borracha – determinação do teor de sólidos totais**, Rio de Janeiro, 2010.
- 69 GIROTTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 639-647, 2002.
- 70 OKA, Mauricio Massazumi. Medida de Quatro Pontas. **Comunicação interna, Laboratório de Sistema Integráveis, Universidade de São Paulo, EPUSP, São Paulo, SP**, 2000.
- 71 NUSSENZVEIG, Herch Moysés. Eletromagnetismo Curso de Física Basica. **I Edição, São Paulo, Edgard Blücher**, 1997.
- 72 STANDARD, A. S. T. M. et al. Standard test methods for vulcanized rubber and thermoplastic elastomers—tension. **ASTM International: West Conshohocken, PA, USA**, v. 10, p. 1-14, 2013.
- 73 SOUSA, E. A.; LIMA, T. H. C.; ARLINDO, E. P. S.; SANCHES, A. O.; SAKAMOTO, W. K.; DE CAMPOS, F. J. G. Multicomponent polyurethane–carbon black composite as piezoresistive sensor. **Polymer Bulletin**, 77(6), 3017-3031, 2020.
- 74 DEL CASTILLO-CASTRO, T.; CASTILLO-ORTEGA, M. M.; HERRERA-FRANCO, P. J. Electrical, mechanical and piezo-resistive behavior of a polyaniline/poly (n-butyl methacrylate) composite. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, n. 10, p. 1573-1579, 2009.
- 75 DENIZ, W. D. S.; LIMA, T. H. C.; ARLINDO, E. P. S.; JUNIOR, G. C. F. Prevulcanized natural rubber and carbon black: High-deformation piezoresistive composites. **Materials Letters**, v. 253, p. 427-429, 2019.
- 76 DA SILVA, L. M.; LEMOS, H. G.; SANTOS, S. F.; ANTUNES, R. A.; VENANCIO, E. C. Polyaniline/Carbon black nanocomposites: The role of synthesis conditions on the morphology and properties. **Materials Today Communications**, 16, 14-21, 2018.
- 77 REDDY, K. R.; SIN, B. C.; RYU, K. S.; NOH, J.; LEE, Y. In situ self-organization of carbon black–polyaniline composites from nanospheres to nanorods: synthesis, morphology, structure and electrical conductivity. **Synthetic Metals**, 159(19-20), 1934-1939, 2009.
- 78 BHADRA, S.; KHASTGIR, D.; SINGHA, N. K.; LEE, J. H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in polymer science**, 34(8), 783-810, 2009.
- 79 WANG, H.; LIU, J.; CHEN, Z.; CHEN, S.; SUM, T. C.; LIN, J.; SHEN, Z. X. Synergistic capacitive behavior between polyaniline and carbon black. **Electrochimica Acta**, 230, 236-244, (2017).

-
- 80 WU, K. H.; TING, T. H.; WANG, G. P.; HO, W. D.; SHIH, C. C. Effect of carbon black content on electrical and microwave absorbing properties of polyaniline/carbon black nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 93(2), 483-488, (2008).
- 81 CANEVAROLO JR, Sebastião V. Ciência dos polímeros. **Artiliber editora, São Paulo**, p. 110-115, 2002.
- 82 PROBST, N.; DONNET, J. B. Carbon Black, Science and Technology. **Donnet, JB, Bansal, RC and Wang, MJ, Eds**, 1993.
- 83 PAWLYTA, M.; ROUZAUD, J. N.; DUBER, S. Raman microspectroscopy characterization of carbon blacks: Spectral analysis and structural information. *Carbon*, v. 84, p. 479-490, 2015.
- 84 LI, Z. Q.; LU, C. J.; XIA, Z. P.; ZHOU, Y.; LUO, Z. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. *Carbon*, 45(8), 1686-1695, 2007.
- 85 LU, X.; NG, H. Y.; XU, J.; HE, C. Electrical conductivity of polyaniline–dodecylbenzene sulphonic acid complex: thermal degradation and its mechanism. *Synthetic Metals*, 128(2), 167-178.
- 86 SILVA, M. J. D.; SANCHES, A. O.; MALMONGE, L. F.; MALMONGE, J. A. Electrical, mechanical, and thermal analysis of natural rubber/polyaniline-Dbsa composite. *Materials Research*, 17, 59-63, 2014.
- 87 BEDNARCZYK, K.; MATYSIAK, W.; TAŃSKI, T.; JANECEK, H.; SCHAB-BALCERZAK, E.; LIBERA, M. Effect of polyaniline content and protonating dopants on electroconductive composites. *Sci Rep* 11, 7487 (2021).
- 88 SOARES, B. G.; AMORIM, G. S.; SOUZA JR, F. G.; OLIVEIRA, M. G.; DA SILVA, J. P. The in situ polymerization of aniline in nitrile rubber. *Synthetic Metals*, 156 (2-4), 91-98.
- 89 BUSFIELD, J. J. C.; THOMAS, A. G.; YAMAGUCHI, K. Electrical and mechanical behavior of filled rubber. III. Dynamic loading and the rate of recovery. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 43(13), 1649-1661.
- 90 BLANCHARD, A. F.; PARKINSON, D. Breakage of carbon-rubber networks by applied stress. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 25, n. 4, p. 808-842, 1952.
- 91 DIANI, J.; FAYOLLE, B.; GILORMINI, P. A review on the Mullins effect. *European Polymer Journal*, v. 45, n. 3, p. 601-612, 2009.
- 92 LUAN, Y.; NOH, J. S.; KIM, S. H. Facile control of stretchability and electrical resistance of elastomer/polyaniline composites for stretchable conductors. *Materials Chemistry and Physics*, 190, 68-73, 2017.
- 93 COSTA, P.; OLIVEIRA, J.; HORTA-ROMARÍS, L.; ABAD, M. J.; MOREIRA, J. A.; ZAPIRÁIN, I.; LANCEROS-MENDEZ, S. Piezoresistive polymer blends for

-
- electromechanical sensor applications. *Composites Science and Technology*, 168, 353-362, (2018).
- 94 HORTA-ROMARÍS, L.; GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, M. V.; LASAGABÁSTER, A.; RIVADULLA, F.; ABAD, M. J. Thermoelectric properties and intrinsic conduction processes in DBSA and NaSIPA doped polyanilines. *Synthetic Metals*, 243, 44-50, (2018).
 - 95 HORTA-ROMARÍS, L.; ABAD, M. J.; GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, M. V.; LASAGABÁSTER, A.; COSTA, P.; LANCEROS-MÉNDEZ, S. Cyclic temperature dependence of electrical conductivity in polyanilines as a function of the dopant and synthesis method. *Materials & Design*, 114, 288-296, (2017).
 - 96 LANDEL, R. F.; NIELSEN, L. E. **Mechanical properties of polymers and composites.** CRC press, 1993.
 - 97 WARD, Ian Macmillan; SWEENEY, John. **An introduction to the mechanical properties of solid polymers.** John Wiley & Sons, 2004.
 - 98 YAMAGUCHI, K.; BUSFIELD, J. J. C.; THOMAS, A. G. Electrical and mechanical behavior of filled elastomers. I. The effect of strain. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 41, n. 17, p. 2079-2089, 2003.
 - 99 DAS, N. C.; CHAKI, T. K.; KHAISTGIR, D. Effect of axial stretching on electrical resistivity of short carbon fibre and carbon black filled conductive rubber composites. **Polymer International**, v. 51, n. 2, p. 156-163, 2002.
 - 100 ZHOU, T.; XING, S.; ZHANG, C.; WU, Y.; ZHAO, C. Influence of external voltage on the reprotonated polyaniline films by Fourier Transform Infrared spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 73(1), 84-88, (2009).
 - 101 MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Secondary doping in polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 69, n. 1-3, p. 85-92, 1995.
 - 102 DUAN, L.; FU, S.; DENG, H.; ZHANG, Q.; WANG, K.; CHEN, F.; FU, Q. The resistivity-strain behavior of conductive polymer composites: stability and sensitivity. **Journal of Materials Chemistry A**, 2(40), 17085-17098.
 - 103 ZHANG, R.; DENG, H.; VALENCA, R.; JIN, J.; FU, Q.; BILOTTI, E.; PEIJS, T. Carbon nanotube polymer coatings for textile yarns with good strain sensing capability. **Sensors and Actuators A: Physical**, 179, 83-91.
 - 104 CHEN, Y.; WANG, L.; WU, Z.; LUO, J.; LI, B.; HUANG, X.; GAO, J. Super-hydrophobic, durable and cost-effective carbon black/rubber composites for high performance strain sensors. **Composites Part B: Engineering**, 176, 107358, (2019).
 - 105 ZHENG, Y.; LI, Y.; LI, Z.; WANG, Y.; DAI, K.; ZHENG, G.; SHEN, C. The effect of filler dimensionality on the electromechanical performance of polydimethylsiloxane based conductive nanocomposites for flexible strain sensors. **Composites Science and Technology**, 139, 64-73, (2017).

-
- 106 LI, WEIGU; GUO, JIANHE; FAN, DONGLEI. 3D graphite–polymer flexible strain sensors with Ultrasensitivity and durability for real-time human vital sign monitoring and musical instrument education. **Advanced Materials Technologies**, v. 2, n. 6, p. 1700070, 2017.
- 107 PARK, J. J.; HYUN, W. J.; MUN, S. C.; PARK, Y. T.; PARK, O. O. Highly stretchable and wearable graphene strain sensors with controllable sensitivity for human motion monitoring. **ACS applied materials & interfaces**, 7(11), 6317-6324, 2015.
- 108 ZHENG, Y.; LI, Y.; DAI, K.; WANG, Y.; ZHENG, G.; LIU, C.; SHEN, C. A highly stretchable and stable strain sensor based on hybrid carbon nanofillers/polydimethylsiloxane conductive composites for large human motions monitoring. **Composites Science and Technology**, 156, 276-286, 2018.
- 109 WANG, C.; LI, X., GAO, E.; JIAN, M.; XIA, K.; WANG, Q.; ZHANG, Y. Carbonized silk fabric for ultrastretchable, highly sensitive, and wearable strain sensors. **Advanced materials**, 28(31), 6640-6648, 2016.
- 110 BOLAND, C. S.; KHAN, U.; BACKES, C.; O'NEILL, A.; MCCAULEY, J.; DUANE, S.; COLEMAN, J. N. Sensitive, high-strain, high-rate bodily motion sensors based on graphene–rubber composites. **ACS nano**, 8(9), 8819-8830, 2014.
- 111 RYU, S.; LEE, P.; CHOU, J. B.; XU, R.; ZHAO, R.; HART, A. J.; KIM, S. G. Extremely elastic wearable carbon nanotube fiber strain sensor for monitoring of human motion. **ACS nano**, 9(6), 5929-5936, 2015.
- 112 PAN, L.; CHORTOS, A.; YU, G.; WANG, Y.; ISAACSON, S.; ALLEN, R.; BAO, Z. An ultra-sensitive resistive pressure sensor based on hollow-sphere microstructure induced elasticity in conducting polymer film. **Nature communications**, 5(1), 1-8, 2014.
- 113 PANG, Y.; TIAN, H.; TAO, L.; LI, Y.; WANG, X.; DENG, N.; REN, T. L. Flexible, highly sensitive, and wearable pressure and strain sensors with graphene porous network structure. **ACS applied materials & interfaces**, 8(40), 26458-26462, 2016.