



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Faculdade de Engenharia

Campus de Ilha Solteira

WESLIN KEVEN SAVARIS

**CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO PIEZORESISTIVO CU-PDMS PARA
USO COMO SENSOR DE PRESSÃO**

Ilha Solteira
2020

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

WESLIN KEVEN SAVARIS

**CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO PIEZORESISTIVO CU-PDMS PARA
USO COMO SENSOR DE PRESSÃO**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia – UNESP – Campus Ilha Solteira, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.
Área de Conhecimento: Automação.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Augusto Assunção Sanches.

Ilha Solteira
2020

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

S265c Savaris, Weslin Keven.
Caracterização do compósito piezoresistivo cu-PDMS para uso como sensor de pressão / Weslin Keven Savaris. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2020
90 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Automação, 2020

Orientador: Marcelo Augusto Assunção Sanches
Inclui bibliografia

1. Cu-PDMS. 2. Sensor de pressão piezoresistivo. 3. Circuito para sensor matricial.


Raiane da Silva Santos

Supervisora Técnica do Serviço
Seção Técnica de Referência, Atendimento ao usuário e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação
CRB/5 - 8098



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSITO PIEZORESISTIVO CU-PDMS PARA USO COMO SENSOR DE PRESSÃO.

AUTOR: WESLIN KEVEN SAVARIS

ORIENTADOR: MARCELO AUGUSTO ASSUNÇÃO SANCHES

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em ENGENHARIA ELÉTRICA, área: Automação pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. APARECIDO AUGUSTO DE CARVALHO
Departamento de Engenharia Elétrica / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – UNESP

Prof. Dr. MARCELO AUGUSTO ASSUNÇÃO SANCHES
Departamento de Engenharia Elétrica / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – UNESP

Prof. Dr. WESLEY PONTES
Departamento de Engenharia Elétrica / Centro Universitário Toledo de Araçatuba – UNITOLEDO

Ilha Solteira, 18 de fevereiro de 2020

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus,

Pela força espiritual para a realização desse trabalho.

Aos meus pais Juscelino e Tereza,

Pela compreensão e respeito aos meus sonhos.

Aos meus irmãos Évelyn e Enzo,

Pelo carinho.

Aos meus amigos e colegas de curso,

Pela cumplicidade, ajuda e amizade.

Ao amigo e professor Marcelo Augusto Sanches,

Pela orientação deste trabalho e presteza em me auxiliar em momentos difíceis.

E também a todo o grupo de pesquisa do LIEB, membros do DFQ, em especial ao

Professor Dr. José Antônio Malmonge,

Por todo auxílio, conselhos e orientações.

“A maior recompensa pelo nosso trabalho não é o que nos pagam por ele, mas aquilo em que ele nos transforma.” (John Ruskin)

RESUMO

Recentes estudos têm abordado o aprimoramento de sensores de pressão com a finalidade de reproduzir a sensibilidade da pele humana para ser utilizada em robôs. Dentre diversos materiais disponíveis na literatura, destaca-se o material piezoresistivo à base do elastômero Polidimetilsiloxano e Cobre Dendritico (Cu-PDMS), devido à tecnologia empregada na produção destes sensores. Este trabalho trata a síntese e a caracterizações de compósitos piezoresistivo Cu-PDMS para confecção de sensores de pressão, na forma matricial, para aplicações biomédicas, como palmilhas instrumentadas, sensor on/off, dentre outros. Com finalidade de análise do material atuando como sensor de pressão, foram fabricadas e testadas amostras com diferentes composições. Para o estudo das propriedades de cada amostra, foram realizadas caracterizações elétricas (resistência elétrica com pressão variável, condutividade ao longo do tempo e espectroscopia de impedância), mecânicas (caracterização mecânica do material, ensaio de tração e ensaio termogravimétrico) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados obtidos mostram as faixas possíveis para utilização do material como sensor de pressão, e os fatores que podem influenciar o seu emprego.

Palavras-chave: Cu-PDMS. Sensor de pressão piezoresistivo. Circuito para sensor matricial.

ABSTRACT

Recent studies have addressed the improvement of pressure sensors in order to reproduce the sensitivity of human skin to be used in robots. Among the various materials available in the literature, the piezoresistive material based on the polydimethylsiloxane and Dendritic Copper (Cu-PDMS) elastomer stands out, due to the technology used in the production of these sensors. This work deals with the synthesis and characterization of Cu-PDMS piezoresistive composites for making pressure sensors, in matrix form, for biomedical applications such as instrumented insoles, on / off sensor, among others. In order to analyze the material acting as a pressure sensor, samples with different compositions were manufactured and tested. For the study of the properties of each sample, electrical characterizations (electrical resistance with variable pressure, conductivity over time and impedance spectroscopy), mechanical characterizations (mechanical characterization of the material, tensile test and thermogravimetric test) and Scanning Electron Microscopy were performed (ME V). The results obtained show the possible ranges for using the material as a pressure sensor, and the factors that can influence its use.

Keywords: Cu-PDMS. Pressure piezoresistive sensor. Circuit for matrix sensor.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - A) ESQUEMA DE SENSORES CAPACITIVOS COM DISPOSIÇÃO MATRICIAL. B) INTERSEÇÃO DE LINHA E COLUNA FORMANDO SENSOR CAPACTIVO.	20
FIGURA 2 - ESQUEMA DE FEIXES DE LUZ ATRAVÉS DA FIBRA ÓPTICA A) SEM DEFORMAÇÃO, B) COM DEFORMAÇÃO CAUSADA POR PRESSÃO EXTERNA AO SISTEMA.	21
FIGURA 3 – STRAIN GAUGE MODELO KfV350Ω UNIAxIAL	22
FIGURA 4 - MATRIZ DE SENSORES DE PRESSÃO FLEXÍVEIS E TRANSPARENTES BASEADO EM STRAIN GAUGE.....	22
FIGURA 5 - PARTÍCULAS CONDUTORAS IMERSAS EM MEIO ISOLANTE. A) SEM PRESSÃO EXTERNA; B) SOB PRESSÃO EXTERNA E CONSEQUENTE DEFORMAÇÃO.....	23
FIGURA 6 - UNIDADES DE UM POLÍMERO: MONÔMERO, UNIDADE DE REPETIÇÃO (MERO), POLÍMERO E COPOLÍMERO.....	24
FIGURA 7 - ILUSTRAÇÃO DE COMPÓSITO FORMADO PELA FASE DISPERSA EM MEIO A MATRIZ.	25
FIGURA 8 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA REAL EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA FASE CONDUTORA	27
FIGURA 9 - FORMAÇÃO DE CAMINHOS CONDUTORES DE ELETRICIDADE EM MATERIAIS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS.	28
FIGURA 10 – MODELO DE PERCOLAÇÃO DE SÍTIOS BIDIMENSIONAIS	29
FIGURA 11 - ANALOGIA PARA TUNELAMENTO QUÂNTICO	30
FIGURA 12 - REATÂNCIA CAPACITIVA EM PARALELO COM A RESISTÊNCIA DO MATERIAL, AMBOS EQUIVALENTES	30
FIGURA 13 - RESULTADOS DAS CURVAS DE PRESSÃO EM RELAÇÃO À PRESSÃO EM COMPÓSITOS PIEZORESISTIVOS A BASE DE COBRE, NÍQUEL E OURO.....	31

FIGURA 14 - PARTÍCULA DE COBRE DENDRÍTICO UTILIZADA EM COMPÓSITO CU-PDMS.	32
FIGURA 15 - GRÁFICO DE RESISTÊNCIA ELÉTRICA EM RELAÇÃO À PRESSÃO EM AMOSTRAS DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE COBRE E ESPESSURA NÃO ESPECIFICADA.....	33
FIGURA 16 - GRÁFICO DE RESISTÊNCIA ELÉTRICA EM RELAÇÃO À PRESSÃO EM AMOSTRAS EM ESPESSURA VARIÁVEIS DE A) 200 PHR; B) 250 PHR.....	33
FIGURA 17 - MOLDE PARA AMOSTRAS DE 4x4 CM ²	35
FIGURA 18 - PÓ DE COBRE ELETROLÍTICO DENDRÍTICO 1,07 G/CM ³	36
FIGURA 19- FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DOS COMPÓSITOS.	37
FIGURA 20 - ESQUEMA ENSAIO PRESSÃO X CONDUTIVIDADE.	39
FIGURA 21 – ELETRODOS A) ESTRUTURA INTERDIGITAL; B) SUPERFICIAIS.	40
FIGURA 22 - CAMINHOS PROVÁVEIS SEGUIDOS PELOS ELÉTRONS COM ELETRODOS EM A) ELETRODOS NA FORMA MATRICIAL; B) ESTRUTURA INTERDIGITAL.....	40
FIGURA 23 - SUPORTE ELETRICAMENTE ISOLADO PARA AMOSTRAS. À ESQUERDA COM ACESSÓRIO PARA CONTROLE DE ATMOSFERA E À DIREITA ELETRODOS PARA INSERÇÃO DA AMOSTRA.	41
FIGURA 24 - TESTE DE TENSÃO- DEFORMAÇÃO. FIGURA A) ESQUEMA; B) EQUIPAMENTO. ...	42
FIGURA 25 - ANÁLISE GENÉRICA DO ENSAIO TENSÃO – DEFORMAÇÃO.....	43
FIGURA 26 – MATRIZ DE SENSORES PIEZORESISTIVA. A) COMPÓSITO; B) ELETRODO CAMADA INFERIOR; C) PONTO DE INTERSEÇÃO; D) ELETRODO CAMADA SUPERIOR.	45
FIGURA 27 - MATRIZ PIEZORESISTIVA, VISTA TRANSVERSAL.....	45
FIGURA 28 - ESQUEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS SIMPLIFICADO (SEM ESCALA).	46
FIGURA 29 – MATRIZ DE COMPÓSITO CU-PDMS- 300 PHR, 2 MM DE ESPESSURA E 15x15 CM ²	47

FIGURA 30 - TEMPO DE COMUTAÇÃO ENTRE SENSELS. T1) PERÍODO TOTAL DA LEITURA; T2) TEMPO DE SENSEL INATIVO; T3) TEMPO DE ESPERA PARA LEITURA; T4) TEMPO DE SENSEL ATIVO.....	48
FIGURA 31 - CIRCUITO EQUIVALENTE NODAL.	49
FIGURA 32 – MATRIZ DE ELETRODOS FLEXÍVEL REVESTIDA POR CAMADA DE POLIAMIDA.	49
FIGURA 33 – A) SISTEMA EXERCENDO PRESSÃO SOBRE O CONJUNTO MATRIZ – SENSOR; B) IMAGEM OBTIDA DURANTE TESTE DE CONDUTIVIDADE.	50
FIGURA 34 - GRÁFICO FORÇA ASCENDENTE E DESCENDENTE EM RELAÇÃO AO TEMPO.	51
FIGURA 35 - RESISTÊNCIA EM FUNÇÃO DA PRESSÃO DAS AMOSTRAS A, B, C E D – ELETRODOS SUPERFICIAIS 4x4 cm ² , TENSÃO DC, MODO LEITURA DE 64 SENSELS, PRESSÕES ASCENDENTE E DESCENDENTES.....	52
FIGURA 36 - RESISTÊNCIA ELÉTRICA DAS AMOSTRAS A, B, C E D, CURVAS DE PRESSÃO ASCENDENTE – ELETRODOS SUPERFICIAIS 4x4 cm ² , TENSÃO DC.	52
FIGURA 37 - RESISTÊNCIA EM FUNÇÃO DA PRESSÃO DAS AMOSTRAS E, F, G – ELETRODOS SUPERFICIAIS 4x4 cm ² , TENSÃO DC, PRESSÕES ASCENDENTE E DESCENDENTES.	53
FIGURA 38 - GRÁFICO DA RESISTÊNCIA DOS MATERIAIS EM RELAÇÃO À PRESSÃO, CURVAS DE PRESSÃO ASCENDENTE – ELETRODOS SUPERFICIAIS 4x4 cm ² , TENSÃO DC.	54
FIGURA 39 - CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DC EM FUNÇÃO DO TEMPO.	55
FIGURA 40 – A) FÓRMULA DO PDMS; B) FÓRMULA DO ÁLCOOL ETÍLICO.	56
FIGURA 41 – CONDUTIVIDADE AC DAS AMOSTRAS.	56
FIGURA 42 - CONDUTIVIDADE AC (S/M) NA FREQUÊNCIA DE 79,7 Hz	57
FIGURA 43 – REATÂNCIA DAS AMOSTRAS.	57
FIGURA 44 - MÓDULO DA IMPEDÂNCIA DAS AMOSTRAS.	58

FIGURA 45 – A) CORPO DE PROVA EM FORMATO PADRÃO ASTM D882 (SEM ESCALA); B) FORMATO PARA CORPO DE PROVA UTILIZADO.	58
FIGURA 46 - ENSAIO TENSÃO-DEFORMAÇÃO AMOSTRA A (250 PHR - SEM ÁLCOOL).	59
FIGURA 47 - ENSAIO TENSÃO-DEFORMAÇÃO AMOSTRA B (275 PHR - SEM ÁLCOOL).	60
FIGURA 48 -AMOSTRA C (300 PHR - SEM ÁLCOOL).	60
FIGURA 49 - ENSAIO TENSÃO-DEFORMAÇÃO AMOSTRA E (350 PHR -COM ÁLCOOL).	60
FIGURA 50 - ENSAIO TENSÃO-DEFORMAÇÃO AMOSTRA F (300 PHR - C/ ÁLCOOL).	61
FIGURA 51 - ENSAIO TENSÃO-DEFORMAÇÃO AMOSTRA G (350 PHR – SEM ÁLCOOL- EXCESSO DE AGENTE DE CURA).	61
FIGURA 52 - TGA DAS AMOSTRAS A, B, C E FILME PDMS.	62
FIGURA 53 - TGA DAS AMOSTRAS DE 300 PHR DE COBRE C (SEM ÁLCOOL) E F (COM ÁLCOOL).	63
FIGURA 54 - TGA DAS AMOSTRAS A, B, C, E, F, G E FILME DE PDMS.	63
FIGURA 55 - COBRE NA MATRIZ POLIMÉRICA NAS AMOSTRAS A) 200 PHR. B) 250 PHR.	64
FIGURA 56 -COBRE NA MATRIZ POLIMÉRICA NAS AMOSTRAS A) 275 PHR. B) MATRIZ POLIMÉRICA PURA.	65
FIGURA 57 - PARTÍCULA DE COBRE. AMOSTRAS A) 300 PHR S/ ÁLCOOL, B) 350 PHR COM ÁLCOOL, C) 300 PHR COM ÁLCOOL, D) 350 PHR SEM ÁLCOOL E AGENTE DE CURA 1:1.	65
FIGURA 58 - MEV DA RUPTURA DAS AMOSTRAS A) A, B) B, c) C, D) E, E) F.	66
FIGURA 59 – RESISTÊNCIA EM FUNÇÃO DA PRESSÃO DAS AMOSTRAS DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES – ELETRODOS SUPERFICIAIS 4x4 CM ² , TENSÃO PULSADA, MODO LEITURA DE 64 SENSELS.	68

FIGURA 60 - GRÁFICO DA RESISTÊNCIA MÉDIA DOS MATERIAIS EM RELAÇÃO À PRESSÃO ASCENDENTE – ELETRODOS SUPERFICIAIS 4X4 CM ² , TENSÃO PULSADA, MODO LEITURA DE 64 SENSELS.....	69
FIGURA 61 - RESISTÊNCIA EM FUNÇÃO DA PRESSÃO DAS AMOSTRAS DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES – ELETRODOS SUPERFICIAIS 1X1 CM ² , TENSÃO PULSADA.	70
FIGURA 62 - GRÁFICO DA RESISTÊNCIA MÉDIA DOS MATERIAIS EM RELAÇÃO À PRESSÃO ASCENDENTE – ELETRODOS SUPERFICIAIS 1X1 CM ² , TENSÃO PULSADA, MODO LEITURA DE 64 SENSELS.....	71
FIGURA 63 - GRÁFICO DA RESISTÊNCIA DAS AMOSTRAS – ESTRUTURA INTERDIGITAL, 1X1 CM ² , MODO LEITURA DE 64 SENSELS.	72
FIGURA 64 - GRÁFICO DA RESISTÊNCIA DOS MATERIAIS EM RELAÇÃO À PRESSÃO ASCENDENTE – ESTRUTURA INTERDIGITAL, 1X1 CM ² , MODO LEITURA DE 64 SENSELS. .	73
FIGURA 65 - VARIAÇÃO DA RESISTÊNCIA EM AMOSTRAS DE DIFERENTES ESPESSURAS, CURVAS DE PRESSÃO ASCENDENTE- ESTRUTURA INTERDIGITAL, 1X1 CM ² , MODO LEITURA DE 64 SENSELS.....	74
FIGURA 66 - GRÁFICO DA RESISTÊNCIA AMOSTRA C51 NOS 5 PRIMEIROS CICLOS, ASCENDENTE – ELETRODO SUPERFICIAL, 1X1 CM ² , MODO LEITURA DE 64 SENSELS.....	75
FIGURA 67 - GRÁFICO DA RESISTÊNCIA AMOSTRA C52 NOS 5 PRIMEIROS CICLOS, ASCENDENTE – ELETRODO SUPERFICIAL, 1X1 CM ² , MODO LEITURA DE 64 SENSELS.....	75
FIGURA 68 - GRÁFICO DA RESISTÊNCIA AMOSTRA C53 NOS 5 PRIMEIROS CICLOS, ASCENDENTE – ELETRODO SUPERFICIAL, 1X1 CM ² , MODO LEITURA DE 64 SENSELS.....	76
FIGURA 69 – REPETIÇÃO DE ENSAIO EM AMOSTRA SOB PRESSÃO ASCENDENTE COM 300 PHR DE COBRE, ELETRODO SUPERFICIAL DE 1X1 CM ² -MODO LEITURA DE 64 SENSELS.	77
FIGURA 70 REPETIÇÃO DE ENSAIO EM AMOSTRA SOB PRESSÃO ASCENDENTE COM 300 PHR DE COBRE, ELETRODO SUPERFICIAL DE 1X1 CM ² -MODO LEITURA DE 256 SENSELS.	77

FIGURA 71 - GRÁFICO BOXPLOT PARA ANÁLISE ESTATÍSTICA DA REPETIBILIDADE - 64 SENSELS.	78
FIGURA 72 - GRÁFICO BOXPLOT PARA ANÁLISE ESTATÍSTICA DA REPETIBILIDADE - 256 SENSELS.	78
FIGURA 73 – RESISTÊNCIA X PRESSÃO, CURVA DE PRESSÃO ASCENDENTE, ELETRODO SUPERFICIAL DE 1X1 CM ² A) DIA 01; B) DIA 45.....	79
FIGURA 74 – RESISTÊNCIA X PRESSÃO, CURVA DE PRESSÃO DESCENDENTE, ELETRODO SUPERFICIAL DE 1X1 CM ² A) DIA 01; B) DIA 45.....	80
FIGURA 75 - RESISTÊNCIA X PRESSÃO, CURVA DE PRESSÃO ASCENDENTE EM ENSAIOS DIÁRIOS, ELETRODO SUPERFICIAL DE 1X1 CM ² , MODO DE LEITURA PARA 64 SENSELS ..	80
FIGURA 76 – FORÇAS IGUAIS EM REPETIÇÕES SUCESSIVAS PARA O CASO DE 2,5 MPa	81
FIGURA 77 – VALORES DE RESISTÊNCIA OBTIDOS DURANTE 4 SÉRIES COM DIFERENTES VALORES DE PRESSÃO, ELETRODO DE 1X1 CM ² , MODO DE LEITURA 64 SENSELS.	82

LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

Cu	Cobre
DTG	Termogravimetria Derivada
kPa	Quilopascal
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MPa	Mega Pascal
PDMS	Polidimetilsiloxano
PHR	Parts per Hundred (partes por cem)
S	Siemens
VDC	Tensão Contínua
TGA	Termogravimetria
VAC	Tensão Alternada
ρ	Condutividade (S/m)
Ω	Ohm
C	Capacitância (F)
G	Condutância (S)
L	Indutância (H)
R	Resistencia (Ω)
Y	Admitância (S)
Z	Impedância (Ω)
ω	Frequência angular (rad/s)

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS	38
TABELA 2 - CARACTERIZAÇÕES DE RESISTÊNCIA COM PRESSÃO VARIÁVEL.	39
TABELA 3 - HISTERESE NAS AMOSTRAS A, B, C, D, E E F.....	54
TABELA 4 - DIMENSÕES DAS AMOSTRAS PARA ENSAIO TENSÃO-DEFORMAÇÃO.....	59
TABELA 5 – PONTOS IMPORTANTES PARA ANÁLISE DE TGA.....	62
TABELA 6 -ESPESSURA DAS AMOSTRAS C5, 300 PHR.	75
TABELA 7 - PRESSÃO EXERCIDA EM CADA SÉRIE DE REPETIÇÃO.	81

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Sensores de Pressão Capacitivos	19
1.2	Sensores de Pressão Ópticos	20
1.3	Sensores de Pressão Piezoelétricos	21
1.4	Sensores de Pressão Magnéticos	22
1.5	Sensores de Pressão <i>Strain Gauges</i>	22
1.6	Sensores de Pressão piezoresistivos	23
1.7	MATRIZES DE SENSORES PIEZORESISTIVOS	23
1.7.1	Polímeros	24
1.7.2	Compósitos	25
1.7.3	Material Piezoresistivo	26
1.7.4	Condução por Percolação e Tunelamento	27
1.8	COMPÓSITO PIEZORESISTIVO CU-PDMS	31
1.9	OBJETIVO DO TRABALHO	33
1.10	ESTRUTURA DO TRABALHO	34
2	MATERIAIS E MÉTODOS	35
2.1	MOLDE PARA FABRICAÇÃO DO SENSOR	35
2.2	MATERIAIS UTILIZADOS PARA O COMPÓSITO	35
2.3	FABRICAÇÃO DAS AMOSTRAS	36

2.3.1	Metodologia de Fabricação Adotada	36
2.4	CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO	38
2.4.1	Caracterização Elétrica do Material	38
2.4.2	Caracterização Mecânica do Material	42
2.4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	44
2.5	MATRIZ DE SENSORES	44
2.5.1	Circuito de aquisição de dados	45
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
3.1	AMOSTRAS E AQUISIÇÃO	47
3.2	CARACTERIZAÇÕES	50
3.2.1	<i>Amostras A, B, C, D, E, F e G</i>	50
3.2.2	Ensaio de Tensão - Deformação	58
3.2.3	Termogravimetria	62
3.2.4	Microespectroscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	64
3.2.5	Condutividade Elétrica em relação à pressão – Tensão pulsada	67
3.2.6	Influência da espessura do material na condutividade	73
3.2.7	Testes de repetibilidade	74
4	CONCLUSÃO	83
5	REFERÊNCIAS	85
6	ANEXO	90

1 INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico no desenvolvimento de sensores de pressão pode contribuir para a reprodução artificial da pele, possibilitando que robôs sejam cada vez mais acurados em suas atividades (LOU, *et al.*;2017; YUE, Y. *et al.*, 2018)

Sensor é o elemento de um sistema de medição que fica diretamente em contato com um corpo, substância ou fenômeno relacionado à grandeza a ser medida (FRADEN, 2004; BALBINOT, 2011).

Os sensores podem ser classificados com relação à grandeza medida como a posição, movimento, velocidade, aceleração, força, tensão, pressão, fluxo, umidade, luz, radiação, temperatura entre outras (THOMAZINI, 2018).

Durante a escolha de um sensor para determinada aplicação, deve-se considerar diversos fatores como a sensibilidade, estabilidade, acurácia, velocidade de resposta, resolução, faixa de operação, histerese, vida útil e custo, entre outros. Por isto, ao especificar um sensor deve-se conhecer o campo ou área de atuação em que o mesmo será empregado (FRADEN, 2004; THOMAZINI, 2018)

Os sensores de pressão podem ser apresentados através de diversas tecnologias e formatos, muitas vezes dispostos na forma matricial atuando como elemento sensor de pressão para áreas.

Sensores de pressão matriciais são empregados em pesquisas que visam a reprodução da pele humana (LOU *et al.*, 2017).

Os sensores de pressão podem ser classificados quanto à tecnologia empregada na sua concepção. São divididos em sensores de pressão resistivos (piezoresistivos), piezoelétricos, capacitivos, ópticos, magnéticos ou ultrassônicos (THOMAZINI, 2018).

1.1 Sensores de Pressão Capacitivos

Na forma matricial, os sensores capacitivos estão disponíveis nas mais variadas aplicações, como touchpads e touchscreens de celulares. São constituídos por um conjunto de nós capacitivos em eletrodos condutivos separados por um meio isolante como exibido na Figura 1.

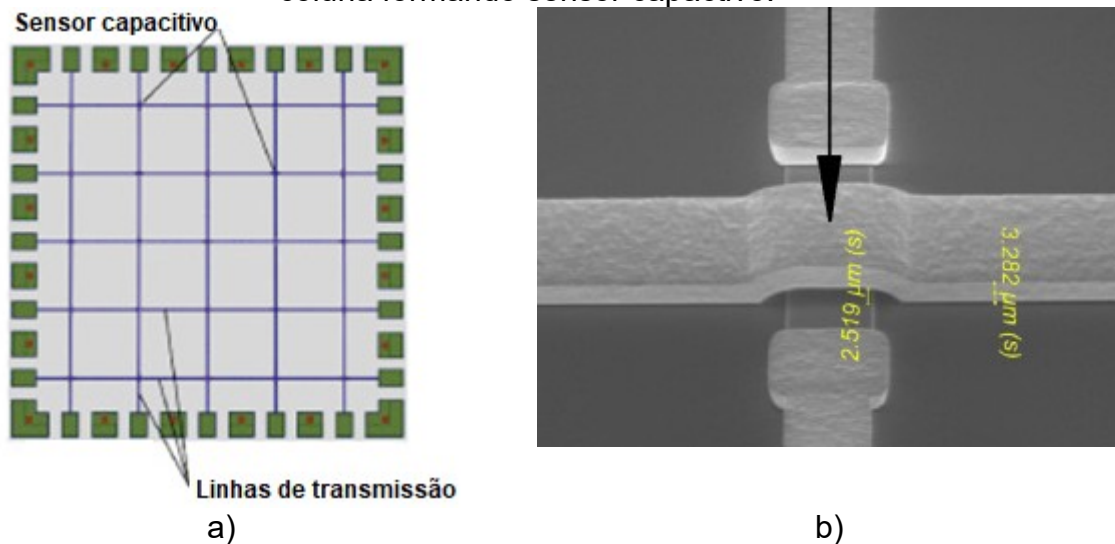
O princípio de funcionamento de sensores capacitivos consiste na existência de duas placas dispostas paralelamente. Com o estímulo externo a placa detectora sofre variação das dimensões do meio dielétrico, alterando-se a capacitância do arranjo que conseqüentemente através de um circuito RC (Resistor- Capacitor) há variação na frequência do sinal do arranjo, que por sua vez,

através de um circuito Schmitt Trigger transforma a variação sofrida em sinal sob a forma de onda quadrada adequada para o sistema de leitura (ROSÁRIO, 2005).

Podem ser produzidos por micro-usinagem e tecnologia micro-eletromecânica, tecnologia que possibilita a criação de equipamentos com grande número de sensores em uma mesma área. Entretanto ao ampliar-se as dimensões a tecnologia é restringido o uso em áreas a partir de poucos centímetros quadrados, pois sensores capacitivos de maiores dimensões apresentam defeitos na sensibilidade à pressão.

Além disso, sensores capacitivos de maiores áreas apresentam grande histerese, fenômeno de crosstalk e capacitância de dispersão (SATO, 2005; LUQUE, 2011).

Figura 1 - a) Esquema de sensores capacitivos com disposição matricial. b) Interseção de linha e coluna formando sensor capacitivo.

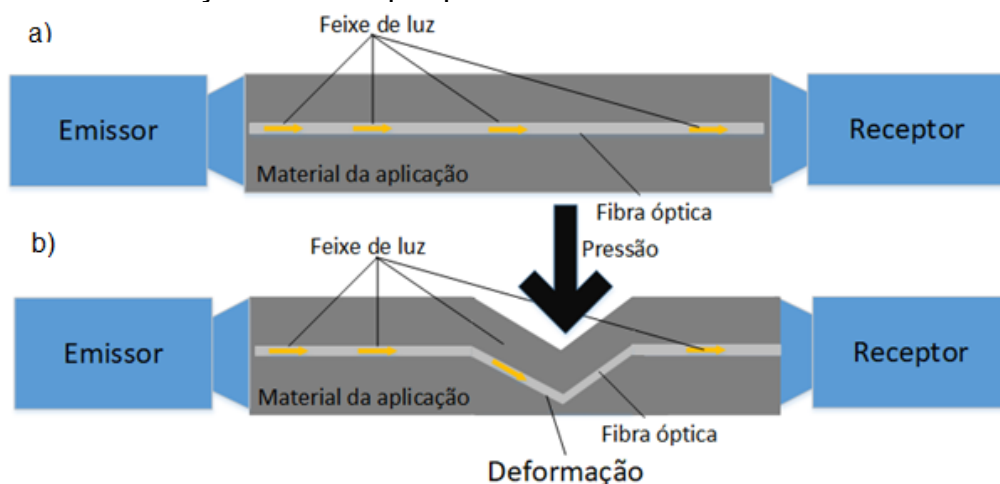


Fonte: Adaptado de Piekarz. *et al.* (2020).

1.2 Sensores de Pressão Ópticos

As fibras ópticas são meios guiados para os sinais ópticos. Os sensores ópticos utilizam princípios da reflexão e refração da luz. Emitindo um sinal com potência luminosa conhecida, ao receber a informação, os transdutores são capazes de identificar o sinal e através de processamento adequado detectar anomalias. Como mostram as Figura 2 a) e b) os transdutores ópticos utilizam a mudança na intensidade luminosa para identificar e medir as deformações.

Figura 2 - Esquema de feixes de luz através da fibra óptica a) sem deformação, b) com deformação causada por pressão externa ao sistema.



Fonte: Próprio autor

Além de reduzir significativamente a quantidade de fios envolvidos, o uso da tecnologia óptica possibilita a criação de soluções de baixo custo, inclusive em detecções de pressão em superfícies curvas, pois o material pode adequar-se a superfícies irregulares.

Suas desvantagens são a ocupação de grande volume, complexa elaboração do sinal recebido e a alta sensibilidade à desalinhamentos (STASSI, 2013).

1.3 Sensores de Pressão Piezoelétricos

Materiais piezoelétricos produzem DDP (diferença de potencial elétrico) quando submetidos a pressões, deformações e outros estresses mecânicos.

Seu uso é ideal para sensores dinâmicos e requer projeto de aquisição, semelhante ao de sensores capacitivos, ou seja, o material piezoelétrico deve ser inserido entre duas camadas condutoras em forma de eletrodos.

A tensão de resposta aos estímulos varia de acordo com as constantes piezoelétricas do material, no entanto pode apresentar alta sensibilidade e valores diferentes em resposta à estímulos semelhantes (SIROHI; CHOPRA, 2000).

Os sensores à base de materiais piezoelétricos tornam-se mais atrativos para o mercado uma vez que sua fabricação envolve o uso de matérias de baixo custo, como polímeros, porém, apresentam a desvantagem de não ser empregável em estruturas estáticas, uma vez que apresentam DDP apenas em situações dinâmicas e possui grande variação de sua sensibilidade em relação às variações de temperatura (LEE, *et al.*, 2015)

1.4 Sensores de Pressão Magnéticos

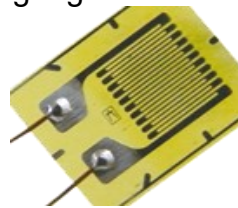
Baseados na medida indireta da variação de densidade de fluxo magnético, os sensores magnéticos são utilizados também para medir deformações ou deslocamentos (STASSI, 2013). Sua principal desvantagem é a necessidade de projetos e processamentos mais elaborados em suas aplicações (NELSON, 1986; JAMONE, 2006).

Apesar de não apresentar histerese mecânica, os dispositivos magnéticos têm alta sensibilidade e são susceptíveis a interferências.

1.5 Sensores de Pressão *Strain Gauges*

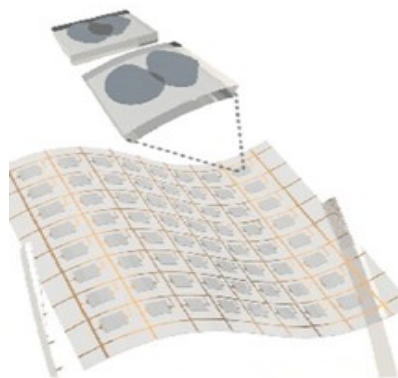
Os strain gauges apresentam variações de resistência elétrica de acordo com os estímulos externos. Eles têm estruturas serpenteadas por material condutor em meio a material isolante, como apresentado na Figura 3 e podem ser alocados na forma matricial conforme mostra a Figura 4 (KIM, *et al.* 2009; THOMAZINI, 2018,).

Figura 3 – Strain gauge modelo KJV350Ω Uniaxial



Fonte: Kyowa Electronic Instruments Co., Ltd. (2019?).

Figura 4 - Matriz de sensores de pressão flexíveis e transparentes baseado em Strain Gauge.



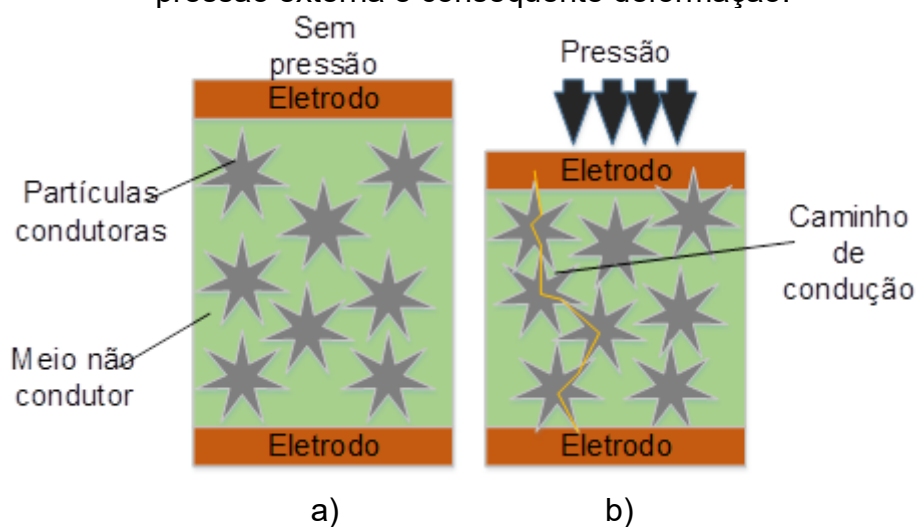
Fonte: Adaptado de CHEN et al. (2016).

Apesar do tamanho e facilidade de implementação, estes sensores apresentam fragilidade mecânica e grande sensibilidade à temperatura, o que requer tratamento dos dados ou circuitos adicionais para compensações (KIM, *et al.*, 2009; THOMAZINI, 2018).

1.6 Sensores de Pressão piezoresistivos

Os sensores de pressão piezoresistivos variam sua resistência elétrica quando sujeitos à pressão mecânica. Em termos estruturais, o material torna-se mais denso devido à sua redução de volume e redução das dimensões das lacunas presentes no mesmo. Desta forma, há aumento na probabilidade da condução de cargas, uma vez que as partículas condutoras são aproximadas ou até mesmo entram em contato, como exibe as Figura 5 a) e b).

Figura 5 - Partículas condutoras imersas em meio isolante. a) Sem pressão externa; b) Sob pressão externa e consequente deformação.



Fonte: Próprio autor.

Sensores com esta tecnologia superam em vantagens os Strain Gauges, devido à redução significativa na dimensão dos sensores, o que possibilita um número maior de pontos de sensibilidade, denominados sensels (DEL PRETE; MONTELEONE; STEINDLER, 2001; WANG, 2009).

Além da possibilidade de altas resoluções, por ser um material flexível e mecanicamente resistente, este tipo de sensor é o que mais se adequa para detecção tátil (HUA, Q. et al., 2018).

Estudos como Scaffaro, *et al.* (2018), Luo, *et al.* (2017), Kim, *et al.* (2009), Stassi, *et al.* (2016), Tao *et al.* (2017) e Yue, *et al.* (2018), visam aprimoramento ou desenvolvimento de sensores de pressão, através do uso de materiais piezoresistivos devido aos benefícios de seu emprego.

1.7 MATRIZES DE SENSORES PIEZORESISTIVOS

Polímeros são materiais amplamente utilizados no cotidiano. Uma de suas aplicações é seu uso como matéria-prima para a construção de sensores.

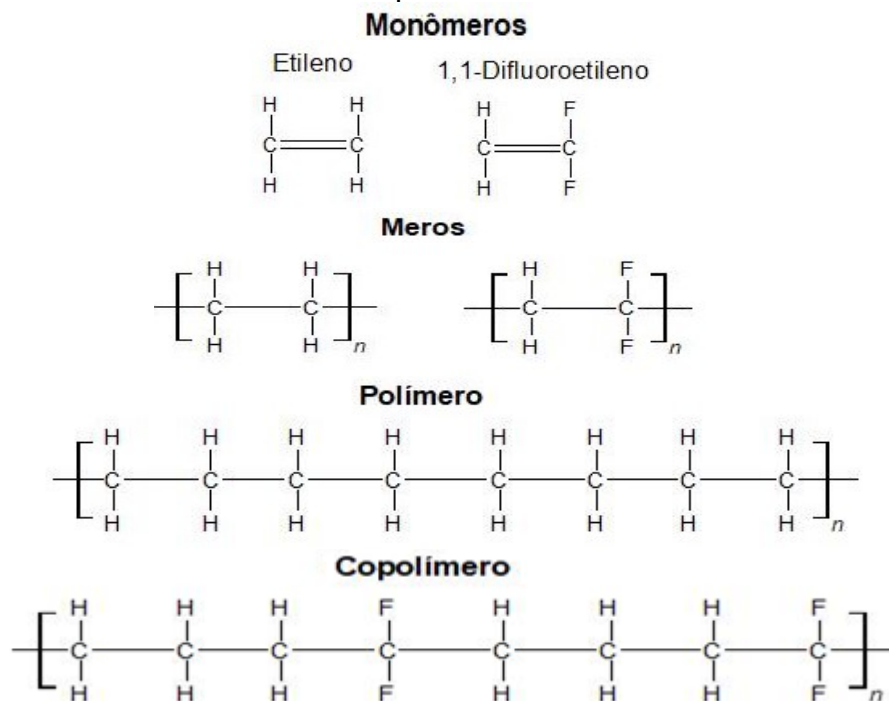
Os sensores poliméricos podem ser utilizados em diversas áreas, como exemplo, temos os sensores químicos desenvolvidos por Campbell *et al.* (2015) sensores eletrônicos fotossensíveis como apresentado por Bao, *et al.* (2015) e os sensores eletromecânicos de Costa, *et al.* (2015).

1.7.1 Polímeros

Os polímeros são macromoléculas (moléculas grandes) compostas por repetições de pequenas estruturas, denominadas “mero”. Os meros são parte de uma molécula maior denominada pelo termo monômero (CALLISTER, 2000; BRUNO, 2004). As estruturas de um polímero são importantes pois pode interferir diretamente em suas propriedades como resistência à tração, cisalhamento, torção, compressão, maleabilidade, solubilidade, dentre outras.

A forma de ligação entre os meros e a cadeia polimérica varia podendo ser linear, ramificada ou reticulada (BRUNO, 2004). As estruturas de repetição em um polímero podem variar em relação à quantidade de unidades de repetição presentes no mesmo. Quando há mais de uma estrutura de repetição presente, este pode ser denominado por copolímero, como mostra o exemplo da Figura 6 (CALLISTER, 2000).

Figura 6 - Unidades de um polímero: monômero, unidade de repetição (mero), polímero e copolímero.



Fonte: Próprio autor.

Assim, variações nas estruturas de repetição, interligações e condições em sua concepção (temperatura, pressão, tempo de resfriamento, concentração, entre outras), podem resultar em

polímeros distintos. Tais alterações podem resultar na obtenção de polímeros elastômeros ou fibras (BRUNO, 2004).

A formação de um polímero pode ocorrer por poliadição, onde um mero se une ao outro através de rupturas de ligações ou policondensação, caso onde há molécula de água como subproduto.

A formação do polímero pode ser classificada sobre a reversibilidade da síntese e também sobre o início da reação que pode ocorrer de forma espontânea ou desencadeada (CALLISTER, 2000).

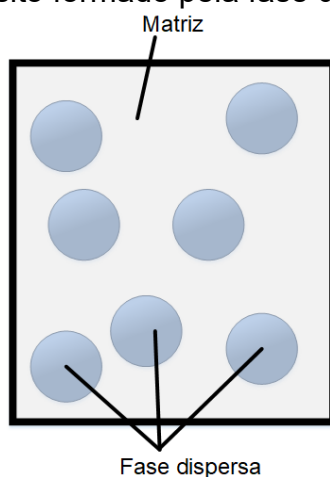
Os polímeros podem ser divididos quanto ao seu comportamento mecânico, sendo classificados como: plásticos, rígidos de alto peso molecular; elastômeros, materiais com elasticidade reversível; ou fibras, alta resistência à deformação e baixa absorção de umidade.

Os elastômeros, comumente denominados por borrachas, são uma classe de polímeros que após sua reticulação, processo que faz com que as cadeias moleculares apresentem ligações covalentes, alta densidade molecular, geralmente suportam altas pressões e possuem grande maleabilidade (CALLISTER, 2000).

1.7.2 Compósitos

Compósitos são materiais constituídos por pelo menos duas fases: a matriz e a fase dispersa. A matriz é contínua e a fase dispersa é envolvida pela matriz, como na Figura 7 (CALLISTER, 2000).

Figura 7 - Ilustração de compósito formado pela fase dispersa em meio a matriz.



Fonte: Próprio autor.

Os compósitos são desenvolvidos para melhorar, a partir da combinação dos materiais constituintes, algumas características como por exemplo resistência mecânica e tolerância a determinadas faixas de temperatura ou pressão. Estas características não seriam possíveis de

serem obtidas com os materiais separadamente, ou seja, as propriedades dos compósitos são função das propriedades de seus constituintes.

Tanto os elastômeros quanto os plásticos, são frequentemente reforçados com vários materiais particulados. O desenvolvimento de borrachas modernas seria restrito, caso não fosse empregado o reforço com materiais particulados. Como exemplo temos os pneus de automóveis que contém partículas de negro de fumo. Este produto não teria a resistência, tenacidade e outras qualidades que justificam seu emprego, caso não fosse adicionada à borracha partículas de negro de fumo (CALLISTER, 2000).

Há também inúmeros estudos com relação ao desenvolvimento e uso dos Nanotubos de Carbono (NC), seu uso é a solução para problemas em aplicações que demandam propriedades especiais, como a resistência mecânica necessária aos materiais utilizados no setor aeronáutico e aeroespacial.

Os nanotubos usualmente têm uma faixa de diâmetro de poucos angstroms a dezenas de nanômetros e podem ter comprimento acima de vários centímetros (DAI; MAU, 2001).

Pesquisas como de Herbst, Macêdo, Rocco (2004) mostram que em casos onde há a adição de pequenas porcentagens de nano carbono nas matrizes poliméricas, em comparação às fibras de carbono convencionais, os materiais resultantes apresentam aumento de cerca de 40% na tensão elástica e um acréscimo de aproximadamente 25% na resistência à tração.

1.7.3 Material Piezoresistivo

Os materiais piezoresistivos são a base de diversos modelos de sensores amplamente utilizados em processos de controle de pressão (SILVA, 2009).

Compósitos piezoresistivos consistem em partículas condutoras imersas em uma matriz de polímero isolante. Este conjunto pode ter característica isolante ou até mesmo condutora, essa variação se dá de acordo com a concentração do material condutor em meio ao polímero isolante (CALLISTER, 2000).

A variação das dosagens no processo de mistura resulta na variação das propriedades do compósito final (CALLISTER, 2000). O mesmo pode ser constatado nas análises dos materiais piezoresistivos tratados nos trabalhos de Stru *et al.* (1999), Knite *et al.* (2004), Li (2012) e Jeong *et al.* (2009), nos quais há variação das proporções de negro de fumo, nanotubos de carbono, grafite e pós-metálicos respectivamente.

Estudos demonstram que a condutividade em materiais piezoresistivos é diretamente proporcional à relação de condutores inserida no compósito, como por exemplo, o material à base de Níquel (tipo 123) abordado pelos autores Cauda, *et al.* (2015).

Para melhor entendimento sobre os dois fenômenos principais de condução presentes no material piezoresistivo, segue breve abordagem sobre as formas de condução presentes neste tipo de material.

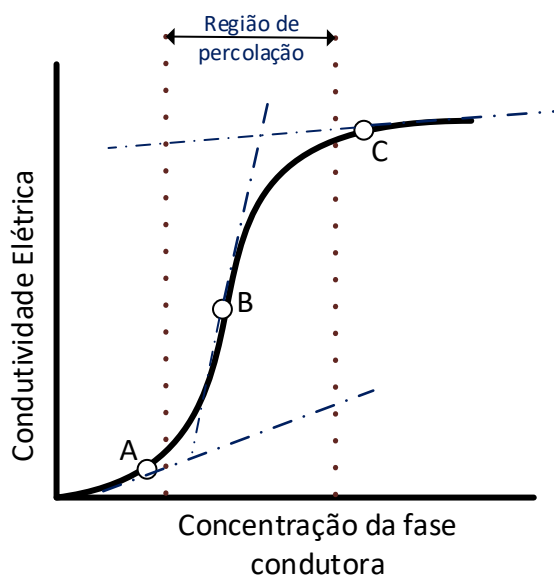
1.7.4 Condução por Percolação e Tunelamento

A condutividade elétrica em materiais compósitos pode ocorrer através de alguns fenômenos como condução por percolação, tunelamento e por salto de elétrons (COELHO, 2004; JUNQUEIRA, 2012; CARDOSO, 2012). Abordaremos a partir deste ponto a condução elétrica por percolação e condução elétrica por tunelamento

Conforme a quantidade de material condutor é adicionada à matriz polimérica, maior é a probabilidade de ser formado um caminho condutor de cargas, este fenômeno é denominado percolação (JUNQUEIRA, 2012). Desta forma variações nos valores de concentração de material condutor no compósito podem influenciar a condutividade elétrica no mesmo.

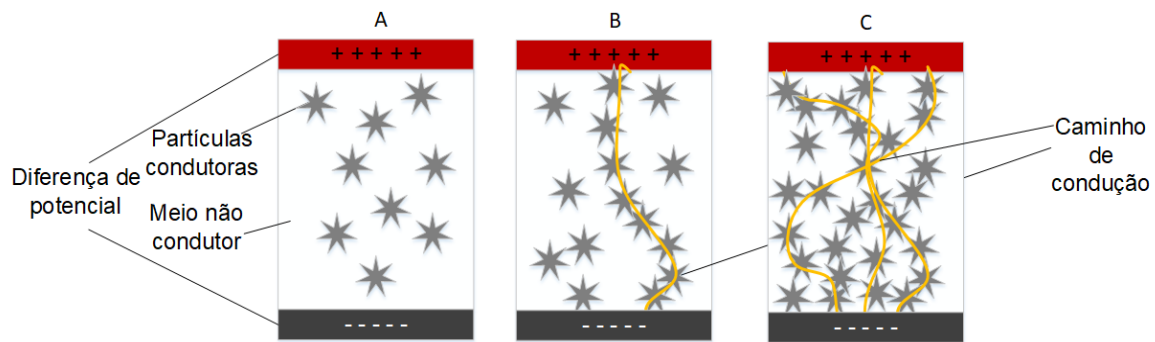
As Figura 8 e Figura 9 relacionam de comportamento da condutividade elétrica por percolação em função da concentração do material condutor na mistura.

Figura 8 - Representação gráfica da condutividade elétrica real em função da concentração da fase condutora



Fonte: Adaptado de Cardoso (2012).

Figura 9 - Formação de caminhos condutores de eletricidade em materiais compósitos poliméricos.



Fonte: Próprio autor.

Nas Figura 8 e Figura 9 observa-se que nos pontos representados por A, é pequena a concentração de partículas condutoras no material, consequentemente a condutividade elétrica do material é pequena ou quase nula.

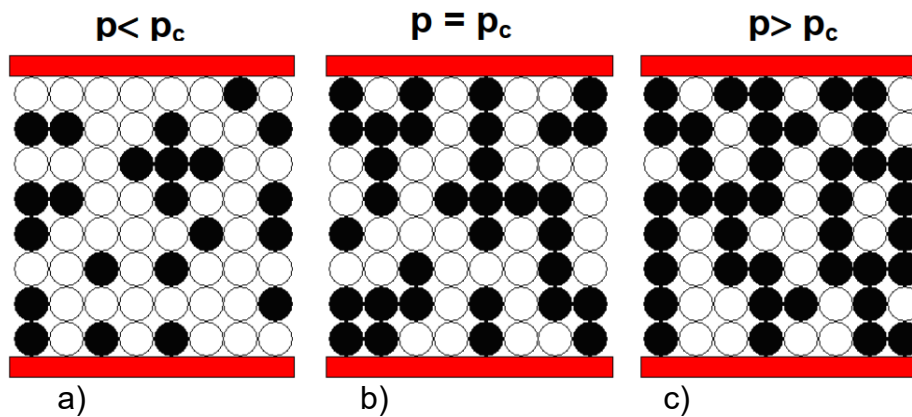
À medida que aumenta a concentração do material condutor chega-se ao ponto denominado por limiar de concentração (B). O ponto B fica na faixa denominada por região de percolação pois neste intervalo pequenos acréscimos de material condutor são suficientes para mudanças na condutividade do material.

Por fim chega-se ao ponto no qual não há mais aumento da condutibilidade elétrica (ponto C), condutividade nesta região é máxima, ou seja, o material assume a condutividade elétrica da fase dispersa (CARDOSO, 2012; COELHO; MORALES, 2017).

Com a finalidade de descrever as propriedades de um sistema desordenado, em 1957 foi desenvolvida por Broabent e Hammersley (1957) a teoria da percolação (COELHO; MORALES, 2017).

A percolação pode ser dada através de duas formas, por sítios ou por ligações. Para melhor compreender a percolação por sítios, deve-se imaginar um quadrado com pequenos aqui denominados por sítios. Os sítios podem ou não conter a presença de material condutor, Figura 10 a). Para que haja a condução por sítios, toda uma linha que liga os extremos do material deve estar preenchida por sítios condutores. Cada sítio tem a probabilidade p de estar ocupado e $q=1-p$ de estar vazio. Quando $p \ll 1$ existe um número pequeno de sítios ocupados, Figura 10 a). Na situação em que p é igual a 1 há o aglomerado necessário para a existência de um caminho de elétrons, Figura 10 b). Finalmente para a situação onde $p > 1$ existe mais de um caminho de elétrons formado, como ilustrado na Figura 10 c) (COELHO, 2004; JUNQUEIRA, 2012).

Figura 10 – Modelo de percolação de sítios bidimensionais



Fonte: Silva (2009).

A percolação por ligações difere-se da percolação por sítios pois neste caso há um grande número de sítios está ocupado, porém a probabilidade é em relação à situação em que os sítios estejam ligados entre si. Neste caso a probabilidade de que os sítios estejam ligados é p , e desconectados $q=1-p$ (COELHO, 2004; JUNQUEIRA, 2012; SILVA, 2009).

Em materiais que ocorrem o fenômeno de percolação a condutividade é dada pela lei da potência de concentração e do componente condutor segundo um expoente crítico. A condutividade para tal material é dada por:

$$p = p_0 \cdot (p - p_c)^t, \quad (6)$$

sendo p_0 é a condutividade de transição, p é a concentração do material condutor inserido na matriz isolante, p_c é a concentração crítica e t é o expoente crítico de percolação.

A concentração p_c é o valor a partir do qual o compósito passa de isolante para condutor (JUNQUEIRA, 2012; BRUNO, 2004).

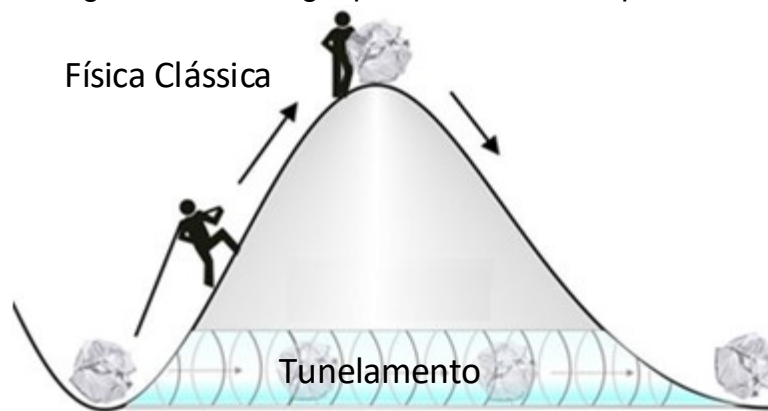
A condução por tunelamento não é uma das formas de condução mais estudadas por não ser uma abordagem clássica de condução (COELHO, 2004).

Em casos onde há dois metais separados por uma fina camada de isolante e sobre estes há uma diferença de potencial, elétrons são capazes de encontrar pequenos “túneis” para passagem de um potencial para outro, mesmo que sem contato algum entre os condutores, criando assim o fenômeno de tunelamento. Havendo então proximidade entre as moléculas, há possibilidade de que algumas cargas se desloquem, constituindo assim corrente elétrica (COELHO, 2004).

A condução por tunelamento pode ser ilustrada como mostra a Figura 11, onde mesmo não possuindo energia suficiente para o percurso do objeto (no caso o elétron), o mesmo realiza a trajetória.

A condução que ocorre de forma mais significativa em materiais piezoresistivos é a condução por tunelamento (STASSI, 2013)

Figura 11 - Analogia para tunelamento quântico



Fonte: Adaptado de New Atlas (2019?).

A impedância elétrica do material pode variar sua intensidade de acordo com a frequência do estímulo recebido, ou seja, a impedância é constituída por componentes de corrente contínua (Direct Current – DC), e corrente alternada (Alternating Current – AC). Assim:

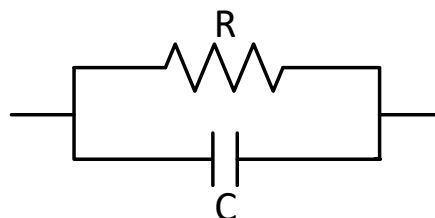
$$Z = R + j\omega L - j \frac{1}{\omega C} \text{ (}\Omega\text{)}, \quad (1)$$

$$Y = \frac{1}{Z} \text{ (S)}, \quad (2)$$

sendo Z a impedância elétrica do material, R a resistência elétrica do material, ω a frequência elétrica do estímulo, L a indutância equivalente do material, C a capacitância equivalente e Y a admitância do material.

Sabe-se que a componente indutiva em materiais compósitos piezoresistivos é nula, o material pode ser representado como o circuito mostrado na Figura 12.

Figura 12 - Reatância capacitiva em paralelo com a resistência do material, ambos equivalentes



Fonte: Próprio autor.

A impedância característica do material dá-se então por (3).

$$Z = R - j \frac{1}{\omega C} \text{ (}\Omega\text{)}. \quad (3)$$

Ao abordar apenas a condução de elétrons em tensão contínua (DC), pode-se desprezar o efeito capacitivo do material. Desta forma (1) e (2) são resumidos respectivamente em:

$$Z = R (\Omega), \quad (4)$$

$$Y = \frac{1}{R} (S) = G, \quad (5)$$

no qual G a condutividade elétrica do material.

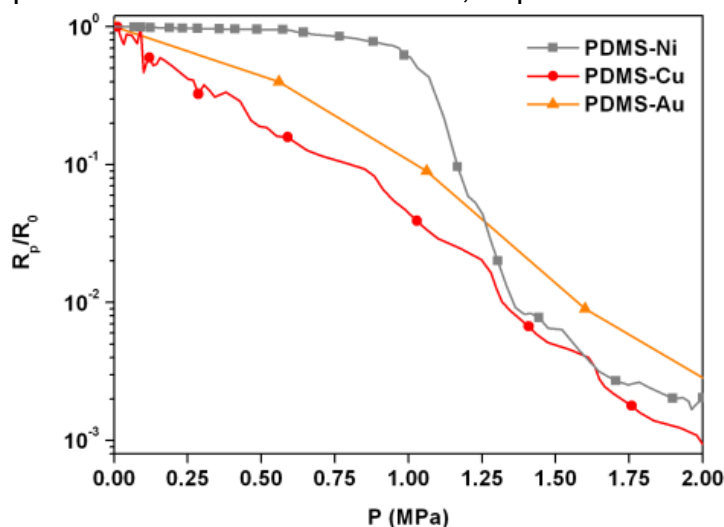
1.8 COMPÓSITO PIEZORESISTIVO CU-PDMS

Devido à maior probabilidade de contato entre as partículas e mudanças nos formatos dos campos elétricos, a escolha de partículas nanoestruturadas para dispersão em matrizes poliméricas tem sido comum.

Na última década tem ocorrido a intensificação de pesquisas para caracterização de compósitos à base das mais diversificadas fases dispersas. Como exemplo temos o trabalho de Luo *et. al.* (2017) o qual realiza a análise de um material compósito piezoresistivo à base de estruturas ocas de grafeno. Niu *et. al.* (2018) que faz o estudo de compósito de grafeno. Matos *et. al.* (2018) que realiza estudos com compósitos à base de Nanotubos de Carbono (CNT). Stassi (2012) que realiza estudos sobre o comportamento sob pressão de compósitos poliméricos.

Em seu trabalho Stassi (2012) utilizou diferentes partículas condutivas como níquel, cobre e ouro. A Figura 13 contém a forma gráfica da resistência elétrica dos diferentes materiais em função da pressão a que submetidos.

Figura 13 - Resultados das curvas de pressão em relação à pressão em compósitos piezoresistivos a base de cobre, níquel e ouro.

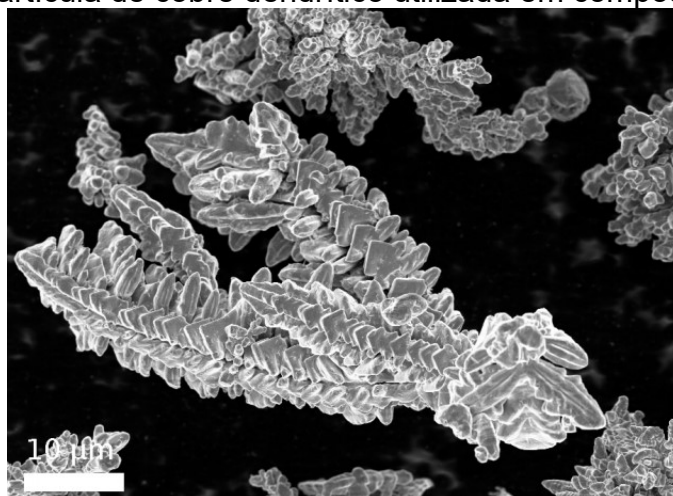


Fonte: Stassi (2012).

Os resultados obtidos com o uso de partículas de níquel e ouro demonstram uma maior sensibilidade em relação à pressão quando comparado com o cobre, porém, devido ao fato de que o níquel apresenta toxicidade e ao custo elevado do ouro, a relação custo benefício do uso das partículas de cobre torna-se interessante. Pois além do baixo custo aquisitivo, o cobre tem o comportamento de sua resistência elétrica em relação à pressão semelhante aos demais materiais.

As partículas de cobre utilizadas nos trabalhos de Stassi (2012) e Stassi (2013) são partículas de cobre dendrítico como representadas na Figura 14, uma vez que o partículas pontiagudas aumentam a probabilidade de condução de cargas (STASSI, S., 2012).

Figura 14 - Partícula de cobre dendrítico utilizada em compósito Cu-PDMS.

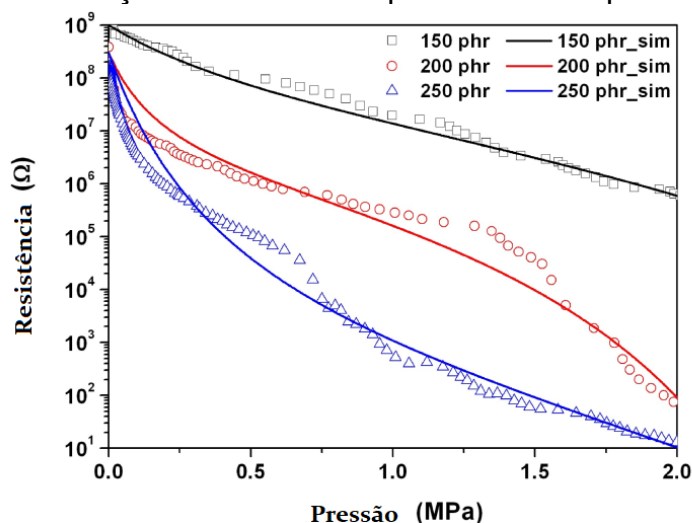


Fonte: Stassi (2012).

Outro fator relevante é o método de fabricação adotado no trabalho de Stassi (2012) o qual adota método de fabricação de baixo custo, diferentemente de trabalhos como o de Fung *et. al.* (2005), o qual utiliza o a tecnologia dos Sistema Microeletromecânicos (MEMS), mais precisamente o processo de nanomontagem que dá origem a eletrodos da ordem de 6 μm .

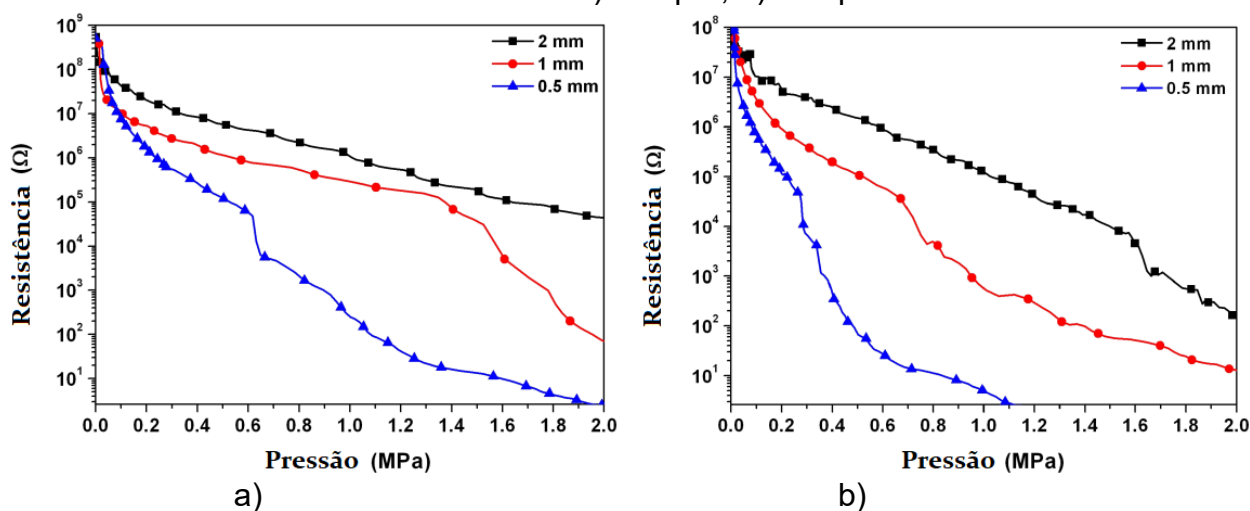
Em seu trabalho, Stassi (2012) apresenta a resistência do material Cu-PDMS em função da concentração de cobre em suas amostras e as compara com valores teóricos, obtendo assim dados práticos próximos aos valores teóricos. Tal caracterização é representada na forma gráfica da Figura 15, o autor deixou de especificar as espessuras de tais amostras, dimensões estas que podem influenciar no comportamento da resistência.

Figura 15 - Gráfico de resistência elétrica em relação à pressão em amostras de diferentes concentrações de cobre e espessura não especificada.



Fonte: Adaptado de Stassi, S., 2012.

Figura 16 - Gráfico de resistência elétrica em relação à pressão em amostras em espessura variáveis de a) 200 phr; b) 250 phr.



Fonte: Adaptado de Stassi (2013).

1.9 OBJETIVO DO TRABALHO

Devido aos resultados obtidos nas caracterizações do material Cu-PDMS nos trabalhos realizados por Stassi (2012) e Stassi (2013), deseja-se neste trabalho caracterizar eletricamente o material compósito Cu-PDMS em relação à frequência, tipos de eletrodos utilizados e caracterizações mecânicas de tensão de ruptura e termogravimetria. Estes ensaios não foram realizados nos trabalhos de Stassi (2012) e Stassi (2013), porém são de fundamental importância para o emprego do material em sensores de pressão.

1.10 ESTRUTURA DO TRABALHO

O primeiro capítulo é dedicado à introdução teórica sobre sensores e materiais compósitos piezoresistivos, seguidamente abordando o trabalho de Stassi (2013) sobre o qual estabelece-se por objetivo a sua reprodução parcial.

O segundo capítulo é dedicado aos materiais utilizados, formas e métodos de obtenção e fabricação de todas as amostras que compõe este trabalho.

O terceiro capítulo apresenta as caracterizações realizadas no decorrer desta pesquisa e as discussões dos resultados mais importantes obtidos. Este capítulo pode ser subdividido por caracterizações de naturezas elétricas e mecânicas.

O quarto capítulo contém as conclusões e considerações obtidas durante a elaboração deste trabalho.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

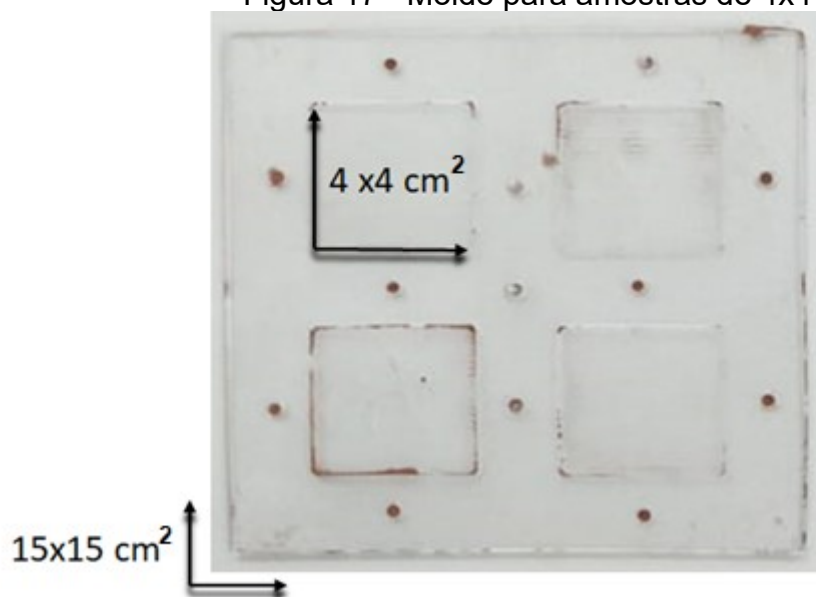
2.1 MOLDE PARA FABRICAÇÃO DO SENSOR

Para acomodação da mistura durante o processo fabril é necessário o uso de um molde homogêneo. Para isto o material do molde não deve reagir com componentes da mistura durante o processo e também suportar as alterações de temperatura e pressão as quais o conjunto é sujeito durante o processo.

Inicialmente foi escolhido o vidro, porém devido às dificuldades no recorte e suas restrições com relação à perda rápida de calor, podendo causar a ruptura do material, a opção de uso de tal material foi descartada.

Baseando-se no trabalho de Stassi *et al.* (2014), o material escolhido foi o PMMA (Polimetilmetacrilato), os moldes foram feitos com dimensões de 4x4 cm² de área e profundidade variável de 0,4, a 1,0 mm, de acordo com a característica a ser estudada durante o ensaio. Na Figura 17 tem-se a ilustração do molde utilizado.

Figura 17 - Molde para amostras de 4x4 cm²



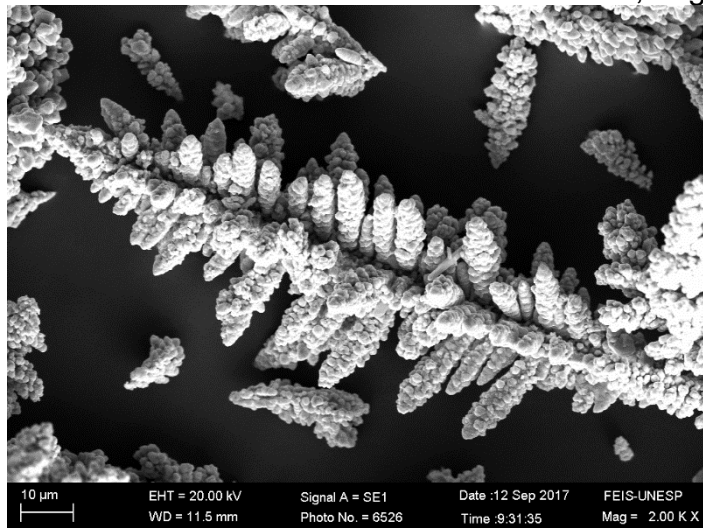
Fonte: Próprio autor.

2.2 MATERIAIS UTILIZADOS PARA O COMPÓSITO

Para a fabricação das amostras é utilizado como matriz polimérica o Elastômero de Silicone Polidimetilsiloxano (PDMS, SYLGARD 184), que possui grande durabilidade e resistência à danos (STASSI, 2013).

Como fase dispersa, neste trabalho foi utilizado Pó de Cobre Eletrolítico Dendrítico 1,07 g/cm³ fornecido pela Brutt Indústria Metalúrgica. Na Figura 18 pode-se observar a imagem do pó de cobre utilizado neste trabalho.

Figura 18 - Pó de Cobre Eletrolítico Dendrítico 1,07 g/cm³



Fonte: Próprio autor.

2.3 FABRICAÇÃO DAS AMOSTRAS

2.3.1 Metodologia de Fabricação Adotada

Durante este trabalho, adotou-se procedimento padrão de fabricação que pode ser observado através do Fluxograma da Figura 19.

Primeiramente em um recipiente, preferencialmente de vidro, deve ser feita a primeira mistura do elastômero e o pó de cobre. Esta mistura deve ser realizada através de um misturador mecânico, porém de forma controlada para assim evitar a quebra das partículas de cobre presentes na mistura.

Após 5 minutos de mistura, o agente de cura deve ser adicionado ao recipiente. O processo de mistura deve ocorrer então por mais 10 minutos.

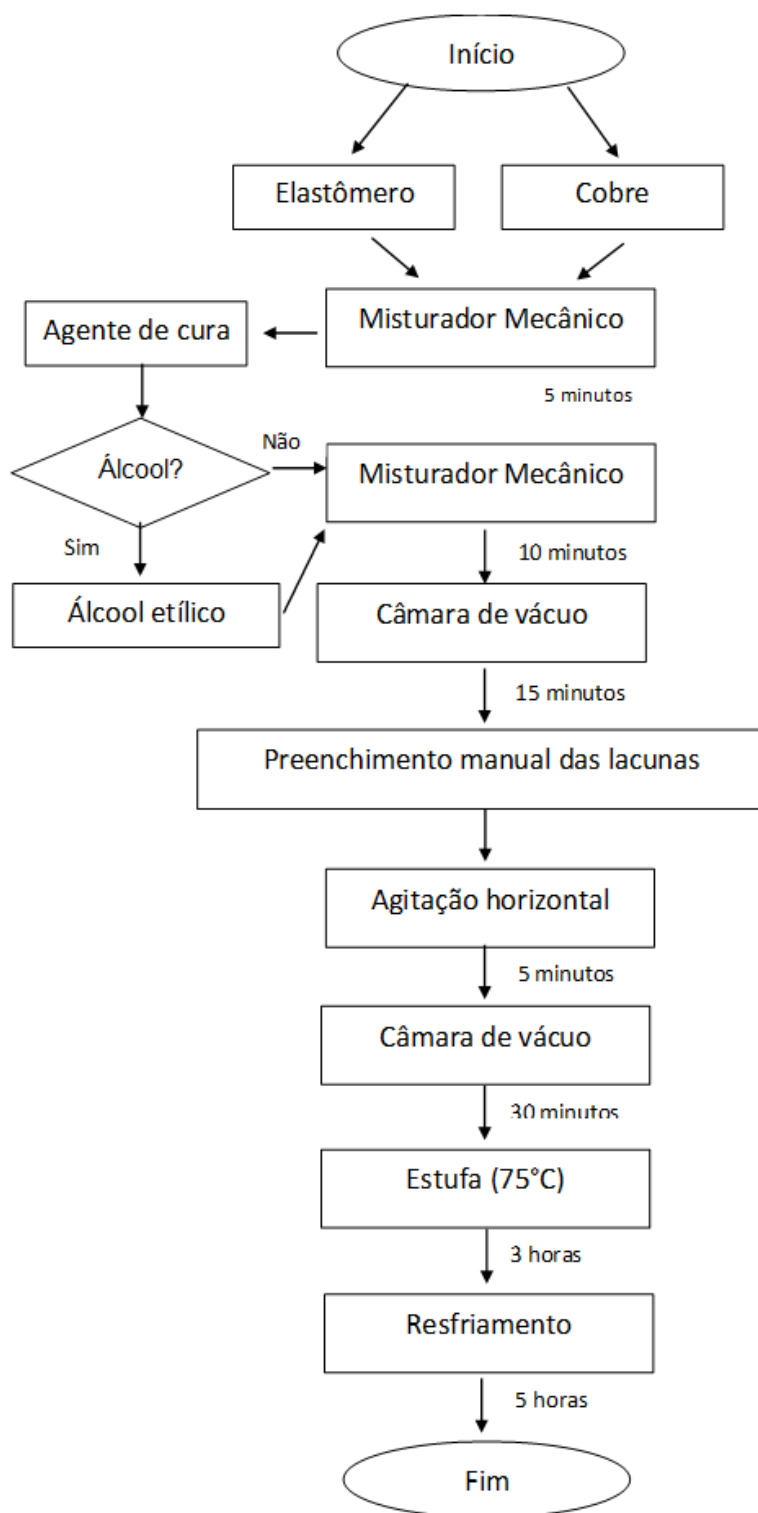
Para o caso em que a amostra deva receber a adição do álcool etílico, este deve ser aplicado à mistura na quantia de 0,6 g imediatamente após a adição de agente de cura.

Seguidamente a “pasta” resultante deve ser homogeneamente aplicada sobre o molde acrílico e permanecer na câmara de vácuo por um período de 15 minutos.

Após este tempo o material deve ser então retirado da câmara de vácuo para que de forma manual as lacunas (bolhas) presentes no material sejam preenchidas com o auxílio de espátulas. Preenchidas as lacunas, o material deve ser agitado de forma controlada por aproximadamente 5 minutos, este processo tem a finalidade de assentamento da pasta resultante, em seguida o

material deve ser inserido novamente na câmara de vácuo e permanecer por mais 45 minutos na mesma.

Figura 19- Fluxograma do processo de fabricação dos compósitos.



Fonte: Próprio autor.

Após este procedimento o material deve ter seu molde tampado e encaminhado para o processo de cura.

Utilizando um forno pré-aquecido à temperatura de 75° C, a mistura deve permanecer no forno pelo período de 3 horas para que ocorra o processo de cura (STASSI, 2013).

A última fase para obtenção do compósito é a etapa de resfriamento, na qual mantém-se a amostra em repouso sob temperatura ambiente pelo tempo mínimo de 5 horas, concluindo assim a fabricação do material.

Com a finalidade de obter compósitos com diferentes composições, foram fabricadas amostras de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1 – Composição das amostras

Amostra	Elastômero PDMS	Agente de cura	Cobre	Álcool etílico	Concentração de cobre
A	3 g	0,3 g	07,50 g	-	250 phr
B	3 g	0,3 g	08,25 g	-	275 phr
C	3 g	0,3 g	09,00 g	-	300 phr
D	3 g	0,3 g	10,50 g	-	350 phr
E	3 g	0,3 g	10,50 g	0,6 g	350 phr
F	3 g	0,3 g	09,00 g	0,6 g	300 phr
G	3 g	3,0 g	10,50 g	-	350 phr
Matriz pura	3 g	0,3 g	-	-	0 phr

Fonte: Próprio autor.

Para facilitar o processo de fabricação, foram desenvolvidas as amostras E e F com 350 e 300 phr respectivamente e com adição de álcool durante a etapa fabril. Tal procedimento facilitou a mistura dos componentes e proporcionou a fabricação das amostras com alto teor de cobre.

2.4 CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO

Após a confecção dos compósitos, os mesmos devem passar por caracterizações elétricas e mecânicas para o estudo de suas propriedades. A caracterização do material polímero sólido/condutor pode descrever o material e propiciar melhores formas de utilizá-lo.

2.4.1 Caracterização Elétrica do Material

2.4.1.1 Resistência elétrica com pressão variável

As caracterizações de resistência elétrica realizadas neste trabalho, podem ser divididas em 4 categorias de acordo com a natureza da fonte de tensão, tamanho e tipo de eletrodo utilizado. Tais categorias podem ser vistas na Tabela 2.

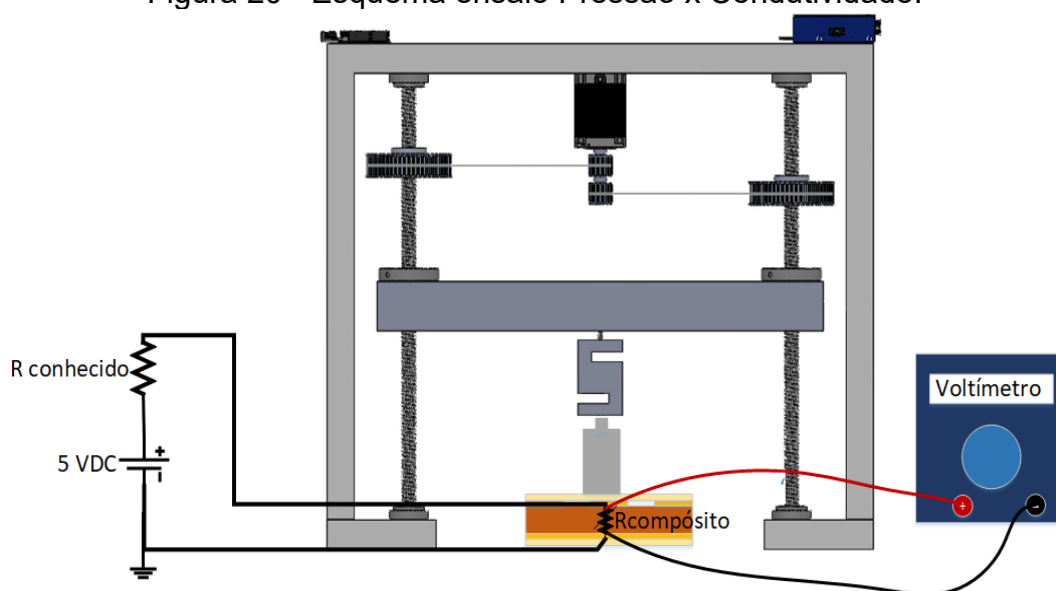
Tabela 2 - Caracterizações de resistência com pressão variável.

Caracterização	Fonte de tensão	Eletrodo	Dimensão
1	Contínua	Superficial	4x4 cm ²
2	Pulsada	Superficial	4x4 cm ²
3	Pulsada	Superficial	1x1 cm ²
4	Pulsada	Estrutura interdigital	1x1 cm ²

Fonte: Próprio autor.

A caracterização 1, consiste em medidas realizadas utilizando o circuito alimentado por uma fonte de tensão contínua, como na Figura 20. As demais etapas referem-se ao uso do circuito de aquisição desenvolvido o qual será detalhado na subseção 2.5.1 deste trabalho.

Figura 20 - Esquema ensaio Pressão x Condutividade.



Fonte: Adaptado de Castro (2018).

Através deste experimento mede-se a resistência elétrica do material em relação à pressão exercida. Para esta caracterização foi utilizada uma prensa acoplada à uma célula de carga, capaz de exercer pressão controlada sobre o material e voltímetro Keysigth de 5 1/2 dígitos para a medição da tensão sobre a amostra.

Ao mesmo tempo em que recebe o estímulo mecânico (compressão), o corpo de prova sofrerá a ação de uma diferença de potencial através de eletrodos inseridos nas superfícies superior e inferior do material.

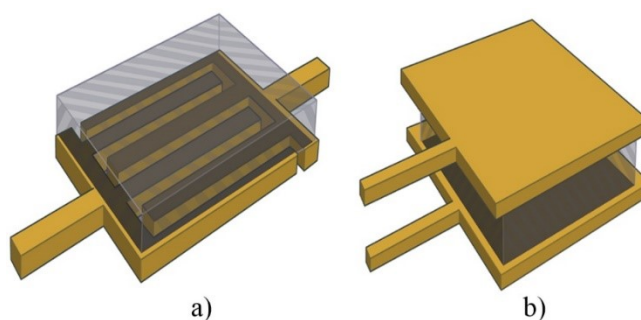
Neste teste são esperados altos valores de resistência elétrica do material, uma vez que o compósito tem caráter inicialmente isolante, e variação de seus valores com relação ao aumento de pressão, em escala logarítmica (STASSI, 2013).

A fim de evitar a interferência de associações intermoleculares resultantes dos testes anteriores, os testes de pressão progressiva devem respeitar intervalos de 2 segundos, tempo mínimo estimado para a acomodação da estrutura do material.

Este ensaio é realizado sob temperatura ambiente (entre 24 e 27°C) para minimizar as distorções possíveis na densidade, consequentemente na condutividade do material durante os ensaios.

Durante o teste sob tensão DC o material está sujeito a ação de pontas de prova composta por eletrodos de 4x4 cm², Figura 21 a). Para os testes realizados com o uso do circuito desenvolvido utilizam-se eletrodos de 4x4cm² e 1x1cm². Para efeito comparativo foram utilizados eletrodos com estrutura interdigital como na Figura 21 a).

Figura 21 – Eletrodos a) estrutura interdigital; b) superficiais.

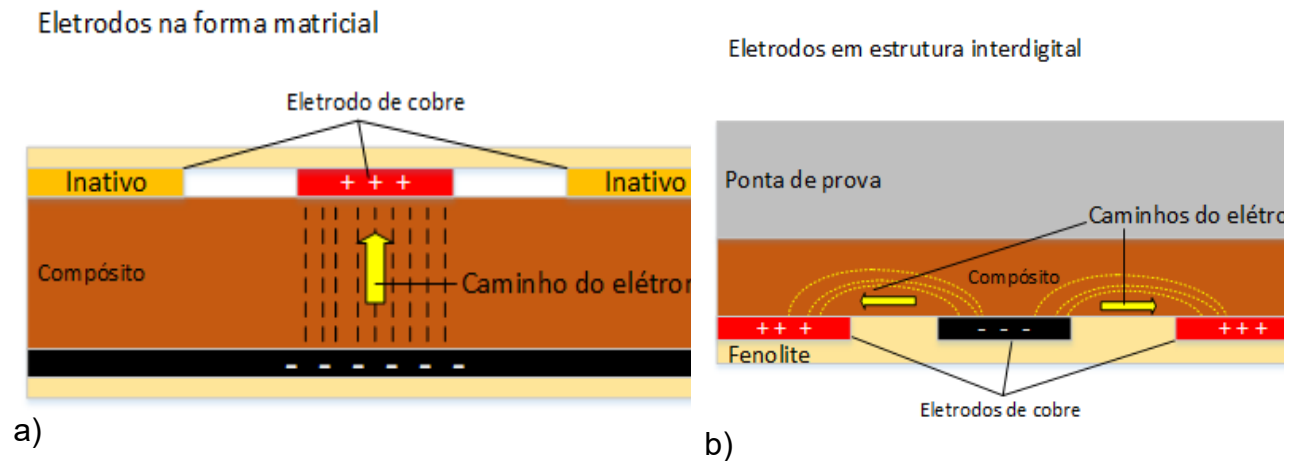


Fonte: Giovanelli (2016).

O teste sob tensão DC avalia o material na faixa de pressão de 0 a 500 kPa, já os testes sob tensão pulsada sofrem estímulos de até 2,5 MPa.

A comparação realizada ao utilizar-se diferentes estruturas para a formação dos eletrodos justifica-se uma vez que o caminho provável percorrido pelos elétrons é diferente para cada estrutura, como representado na Figura 22.

Figura 22 - Caminhos prováveis seguidos pelos elétrons com eletrodos em a) eletrodos na forma matricial; b) estrutura interdigital.



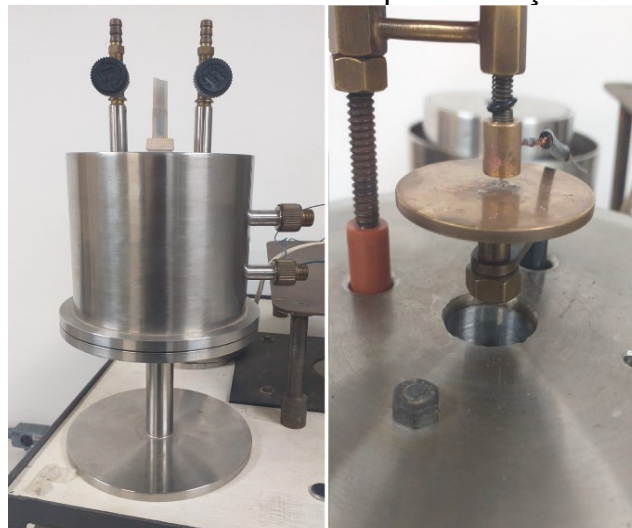
Fonte: Próprio autor.

2.4.1.2 Condutividade ao longo do tempo

Uma das caracterizações importantes para se realizar em um novo material é sua variação de resistência em relação ao tempo.

O comportamento da resistência elétrica do material, quando sob pressão constante, ao longo do tempo é obtido conforme esquema da Figura 23, neste utiliza-se uma fonte de tensão contínua (Fonte DC) conectada aos eletrodos e um amperímetro Keithley 236 Source Measure Unit acoplado à um computador.

Figura 23 - Suporte eletricamente isolado para amostras. À esquerda com acessório para controle de atmosfera e à direita eletrodos para inserção da amostra.



Fonte: Próprio autor.

O objetivo desta caracterização é realizar o levantamento da condutividade do material em relação ao tempo mediante a aplicação de um campo elétrico constante.

2.4.1.3 Espectroscopia de impedância

O teste de impedância (Espectroscopia de Impedância) é um teste em que cada amostra é inserida no equipamento *Solartron Impedance Analyzer*, utilizando o suporte para amostras e eletrodos da Figura 23.

Neste teste as variáveis desejadas são selecionadas, via software do equipamento.

As variáveis escolhidas para este experimento foram: tempo, frequência, permissividade relativa, condutividade ac, resistência elétrica (R) e reatância (X). A faixa da frequência selecionada foi de 1 Hz a 100 kHz.

Outras medidas podem ser obtidas de forma indireta, como o caso do módulo da impedância (Z), que pode ser calculado através de (7).

$$Z = \sqrt{R^2 + X^2} \quad (7),$$

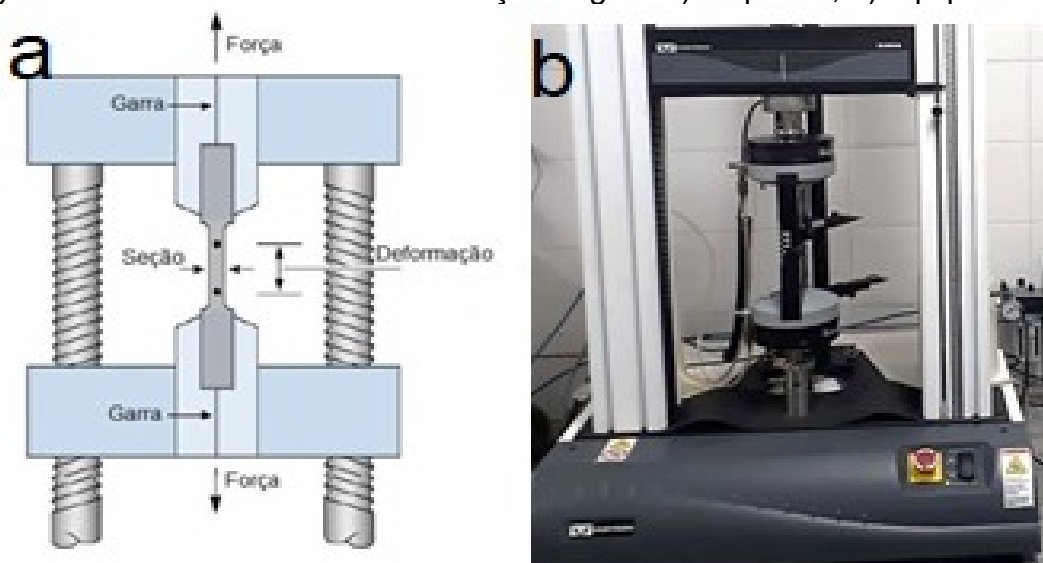
sendo que R é a Resistência elétrica do material e X é a Reatância elétrica do material.

2.4.2 Caracterização Mecânica do Material

2.4.2.1 Ensaio de Tração

Realizado para verificar as propriedades mecânicas do material, faz-se necessário para o ensaio de tração o uso de equipamento de acordo com as normas ASTM. Para este trabalho o equipamento utilizado é o Instron Tensile Machine 3369, ilustrado na Figura 24-b.

Figura 24 - Teste de tensão- deformação. Figura a) esquema; b) equipamento.



Fonte: a) Biopdi (2019?); b) Próprio autor.

À medida que o material sofre deformação através da carga uniaxial aplicada pelo conjunto, são registrados os valores de força e dimensões do material. Através do tratamento matemático adequado, o equipamento disponibiliza seus resultados em forma gráfica, o gráfico Tensão-Deformação.

Figura 25 - Análise genérica do ensaio Tensão – Deformação.



Fonte: Franceschi, Antonello (2017).

Ao analisar os resultados é possível verificar as fases de comportamento elástico e plástico do material, o coeficiente de elasticidade e a sua tensão de ruptura, como na Figura 25 (CALLISTER, 2000).

2.4.2.2 Ensaio Termogravimétrico

A Análise Termogravimétrica (TG ou TGA) consiste basicamente no registro da massa de uma amostra ao longo do tempo e sob variação de temperatura. Como este processo ocorre em uma câmara hermética, há a possibilidade de controlar qual ou quais gases farão parte da atmosfera na câmara (IONASHIRO, 2004).

O ensaio termogravimétrico deve ser realizado, pois ao tratar-se do desenvolvimento de sensor, o mesmo poderá ser utilizado nas mais diversificadas aplicações e submetido a processos em variadas temperaturas.

É importante destacar que os materiais, quando aquecidos, podem apresentar interação química e mudança física na sua estrutura, dependendo da temperatura e condições do ambiente a que exposto, é possível ocorrer a desidratação, oxidação, decomposição, fusão, entre outras reações.

Portanto, a fim de determinar a estabilidade térmica do material, almeja-se utilizar a análise térmica medindo a perda de massa da amostra em função da temperatura, e identificar o quanto

de temperatura o material é capaz de suportar sem perder suas características, ou seja, identificar a temperatura inicial de degradação do material e saber também sobre sua sensibilidade à altas temperaturas (IONASHIRO, 2004).

2.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Utilizado para avaliação de diversos tipos de materiais, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) consiste em um microscópio de alta resolução.

O equipamento é constituído por um canhão emissor de feixes de elétrons que ao colidirem com diferentes partículas, liberam ondas com características particulares. As ondas são captadas através de um anteparo e transformadas através do processamento eletrônico e computacional em imagens de alta fidelidade.

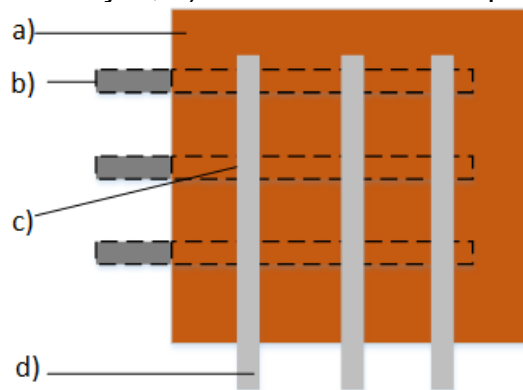
Em seu trabalho Stassi (2012) fez caracterizações de compósitos formados por partículas de pó de níquel, cobre e ouro. Através de imagens obtidas pelo microscópio de varredura de emissão de campo (FESEM) e das demais caracterizações, estabeleceu uma relação entre a condutividade elétrica da amostra e o raio de curvatura das pontas do material condutor.

Neste trabalho através da MEV é possível analisar a dispersão do sólido em meio a matriz polimérica, possíveis aglomerações do condutor em meio a matriz, decomposição do material, falhas como a existência de bolhas no compósito final, entre outros. Fenômenos estes que podem interferir diretamente na mudança da condutividade elétrica da amostra e interferir no funcionamento do sensor a ser caracterizado.

2.5 MATRIZ DE SENSORES

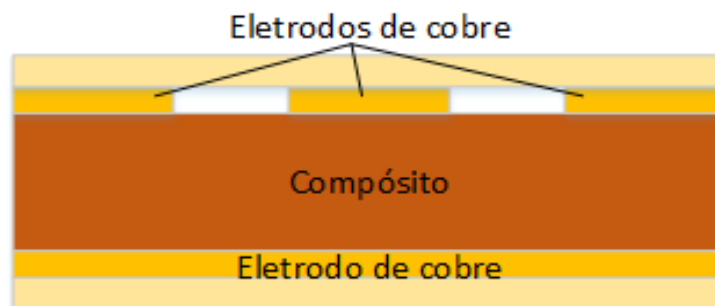
A matriz de sensores desenvolvida neste projeto é formada por duas linhas de eletrodos, posicionados perpendicularmente entre si e separados pelo compósito polimérico desenvolvido, formando assim vários pontos de medição, nos quais através da resistência elétrica apresentada em cada ponto é possível mensurar de forma indireta a pressão sobre os mesmos. Na Figura 26 pode-se observar uma vista da matriz.

Figura 26 – Matriz de sensores piezoresistiva. a) compósito; b) eletrodo camada inferior; c) ponto de interseção; d) eletrodo camada superior.



Fonte: Próprio autor.

Figura 27 - Matriz piezoresistiva, vista transversal.



Fonte: Próprio autor.

2.5.1 Circuito de aquisição de dados

Baseado no estudo de Castro *et al.* (2018) sobre circuitos de controle de efeito crosstalk, foi utilizado o circuito Improved Isolated Drive Feedback Circuit (IIDFC), com registradores sequenciais SN74AHC594DR, switches analógicos TS5A623157DGSR e o amplificador operacional OPA837.

Desta forma para cada leitura tem-se diferença de potencial apenas no elemento desejado, uma vez que os demais pontos são colocados em curto circuito evitando assim o fenômeno de cross-talk. Este fenômeno pode provocar erros na leitura do sensor quando há mais de um ponto ativo na matriz, devido às associações série e paralelo no material (CASTRO, *et al.* 2018). A Figura 28 contém o esquema simplificado do circuito de aquisição desenvolvido neste trabalho

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 AMOSTRAS E AQUISIÇÃO

Durante a execução deste trabalho foi possível observar que o compósito Cu-PDMS obtido apresenta coloração avermelhada como mostrado na Figura 29. Quando comparadas entre si, as amostras com diferentes teores de cobre não apresentaram diferenças visualmente perceptíveis.

Figura 29 – Matriz de compósito Cu-PDMS- 300 phr, 2 mm de espessura e 15x15 cm².



Fonte: Próprio autor.

Primeiramente buscou-se identificar a influência da concentração de cobre no compósito, tendo como produto inicial as amostras A, B, C e D com 250, 275, 300 e 350 phr, respectivamente.

Foram desenvolvidas também as amostras E (350 phr), F (300 phr) e G (350 phr), feitas a partir da adição de álcool etílico durante a mistura com a finalidade de facilitar o processo, amostras E e F, ou adição em excesso de agente de cura, amostra G.

Mesmo ao reproduzir os métodos indicados por Stassi *et al.* (2013), as amostras ainda apresentavam pequenas quantidades de bolhas internas ou lacunas. Para resolução de tal problema foi necessária a inclusão de um excesso de material no molde de modo com que a pressão sobre o compósito fosse maior durante o período em que permanece na estufa. Durante a síntese foi possível constatar que o polímero Polidimetilsiloxano é um material hidrofóbico.

Uma vez determinadas as concentrações de cobre do material e criadas as amostras a serem analisadas, foi criado o conjunto de circuitos protótipos para aquisição e tratamento dos dados obtidos.

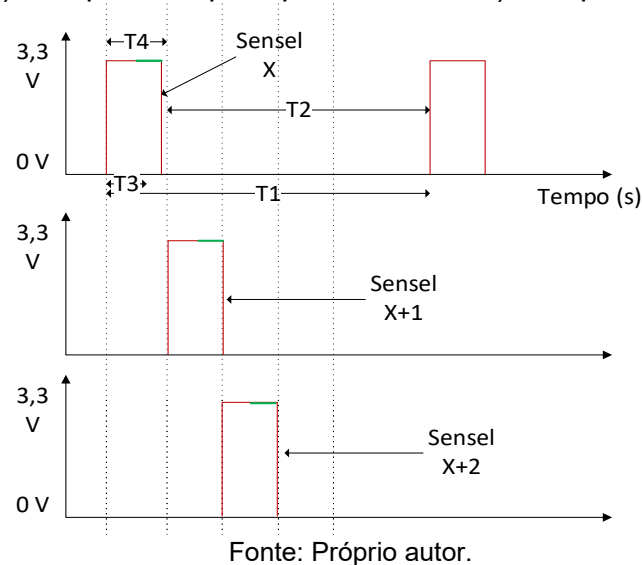
No primeiro circuito o material estará sujeito à uma tensão de ordem contínua para até que se identifique o comportamento do material sob tal estímulo. Já ao utilizar-se o segundo circuito, as amostras não estarão mais sob influência de tensão de natureza contínua, mas sim sob pulsos de

tensão, com largura de pulso variável e de acordo à quantidade de sensores a serem processados por tal circuito.

A variação da frequência e da largura dos pulsos pode influenciar diretamente na magnitude dos resultados e comportamento das amostras, uma vez que o material é composto por pequenas estruturas imersas em meio a material não condutor. Desta forma espera-se que o material apresente características capacitivas. Mais detalhes sobre o comportamento do material em caso de frequência variável serão expostos na subseção 3.2.4.

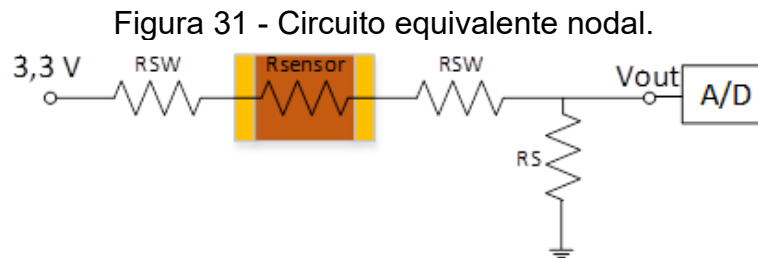
O circuito criado para uso de sensores em massa com tensão pulsada utiliza o processo de leitura do tipo matricial, a qual realiza a cada ciclo leitura de todos os sensores. Cada ponto da matriz de sensor é denominado por sensel. A Figura 30 exibe o período entre cada leitura efetuada na matriz, T1, o período em que cada sensel fica inativo para leitura, T2, período em que o sensel é ativado para que seja realizada a leitura, T3, e o período que o circuito aguarda para estabilização do sinal e posterior leitura do sensel, T4. Após a leitura realizada no período T4 a matriz seleciona o próximo sensel em que será realizada a leitura do sinal desejado.

Figura 30 - Tempo de comutação entre sensels. T1) Período total da leitura; T2) Tempo de sensel inativo; T3) Tempo de espera para leitura; T4) Tempo de sensel ativo.



O circuito representado na Figura 31, equivale ao circuito nodal apresentado na Desta forma para cada leitura tem-se diferença de potencial apenas no elemento desejado, uma vez que os demais pontos são colocados em curto circuito evitando assim o fenômeno de cross-talk. Este fenômeno pode provocar erros na leitura do sensor quando há mais de um ponto ativo na matriz, devido às associações série e paralelo no material (CASTRO, *et al.* 2018). A Figura 28 contém o esquema simplificado do circuito de aquisição desenvolvido neste trabalho

Figura 28, no momento da leitura., obtendo assim (9) e (10) para determinação da resistência e resistividade dos materiais em estudo.



Fonte: Próprio autor.

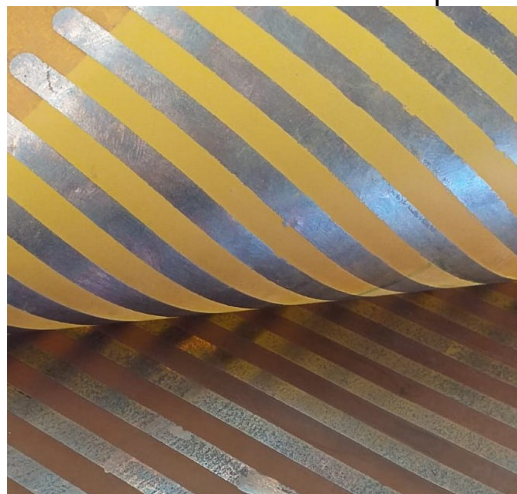
$$V_{out_{pico}} = \frac{3,3V}{2 \times R_{SW} + R_{sensor} + R_S} \times R_S \quad (9)$$

$$\rho = \frac{R_{sensor} \times A}{l} \quad (10)$$

Onde: R_{sensor} é a resistência do material estudado, R_S e R_{SW} são resistências inseridas de forma adequada no circuito, $V_{out_{pico}}$ é a tensão de saída do amplificador que deverá ser lida no conversor A/D, A é a área de contato entre os eletrodos e o material, l é a espessura do material no momento da medida e ρ é a condutividade do material.

Com o desenvolvimento do circuito e confecção da matriz de eletrodos revestida de poliamida, apresentada na Figura 32, é possível a realização da coleta dos dados na forma matricial e verificar o comportamento do sistema sob influência de pressão.

Figura 32 – Matriz de eletrodos flexível revestida por camada de poliamida.



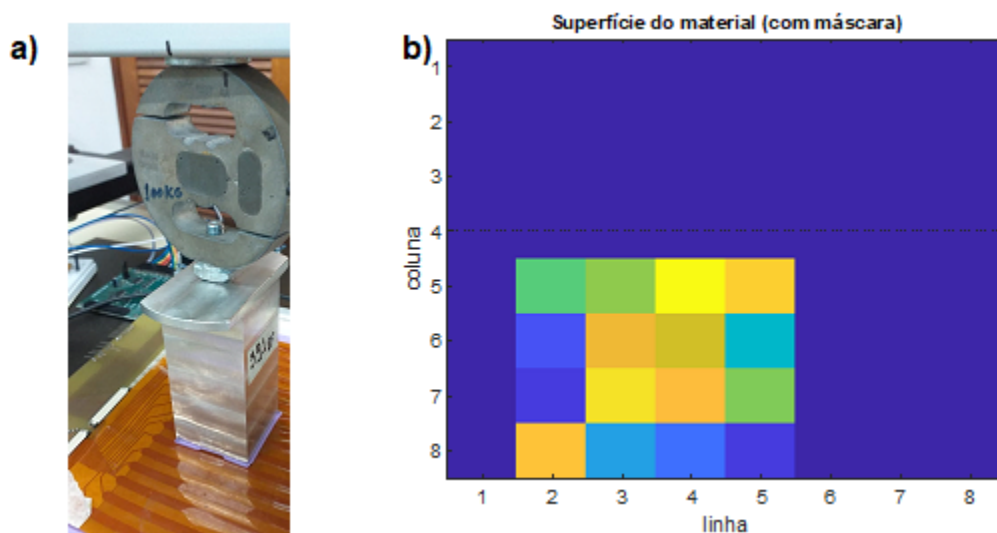
Fonte: Próprio autor.

Durante um dos primeiros ensaios de compressão, Figura 33 a), uma amostra com concentração de cobre de 300 phr e 1 mm de espessura foi submetida à pressão de 312 kPa em uma área de 4x4 cm² e com o circuito de leitura configurado para o modo de leitura para 64 sensels. Desta forma obteve-se graficamente a tensão sobre cada sensel como representado na Figura 33 b).

Neste gráfico a condutividade de cada sensel (relação inversa da resistência) é representada qualitativamente através de cores. Tal resultado indica que ainda que embora o material possua aspecto homogêneo, devido às associações estruturais do material, o mesmo apresenta diferenças resistência entre os sensels.

Portanto, para este estudo é necessária a análise criteriosa do ponto escolhido, evitando o deslocamento da amostra evitando comparações de dados obtidos entre pontos diferentes.

Figura 33 – a) Sistema exercendo pressão sobre o conjunto matriz – sensor; b) Imagem obtida durante teste de condutividade.



Fonte: Próprio autor.

3.2 CARACTERIZAÇÕES

3.2.1 Amostras A, B, C, D, E, F e G.

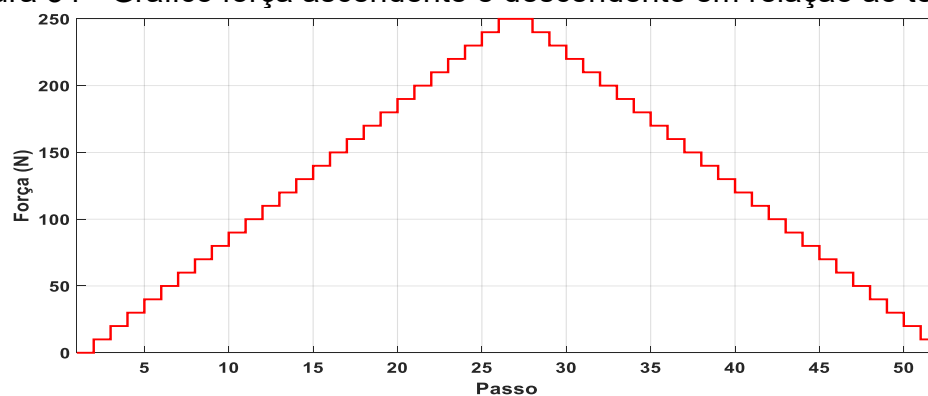
3.2.1.1 Resistência Elétrica em Função da Pressão - Fonte de tensão contínua – eletrodos superficiais 4x4cm²

Inicialmente, utilizando eletrodos de 4x4 cm² alimentados por uma fonte de tensão contínua de 5,116V, como descrito na sub seção 2.4.1, foram realizadas as medidas de resistência elétrica

de amostras com espessura de 1mm, em relação à pressão aplicada pelo equipamento Universal Testing Machine (UTM), desenvolvido no laboratório LIEB.

A Figura 34 apresenta a força aplicada pelo equipamento durante o ensaio. A leitura dos valores de resistência dos pontos é feita no patamar de cada passo realizado, para que sejam realizadas leituras apenas no período em que a prensa esteja parada e a pressão sobre o material estabilizada. O intervalo entre as pressões aplicadas e a leitura dos dados é de 2 segundos. Os resultados destes ensaios com os materiais com 250 (A), 275 (B), 300 (C) e 350 (D) phr são representados na Figura 35.

Figura 34 - Gráfico força ascendente e descendente em relação ao tempo.



Fonte: Próprio autor.

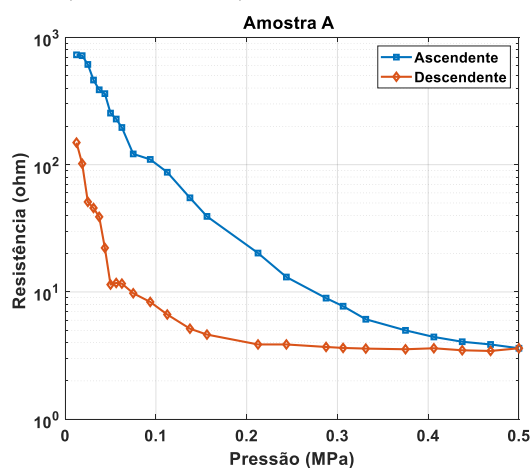
Durante a análise das amostras com diferentes concentrações de cobre em suas composições, amostras A, B, C e D. Nota-se que a partir da pressão de 0,08 MPa as amostras apresentam comportamento similar.

A amostra D, 350 phr, apresenta a sua região de percolação entre 0 e 0,1 MPa. A amostra A, 250 phr, foi a que apresentou menor resistência e pequenas variações de sensibilidade durante o ensaio, enquanto a amostra com 350 phr saturou sua condutividade em pressão próxima a 0.3 MPa.

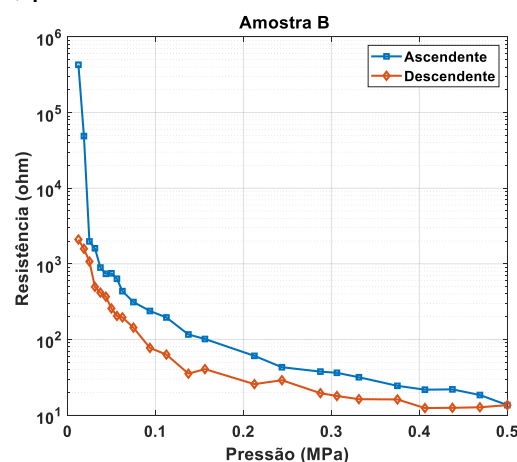
Observa-se na Figura 36 que sob tensão DC a concentração de cobre nas amostras influi na condutividade elétrica de forma inversamente proporcional, ou seja, a resistência elétrica aumenta à medida que há maior presença de partículas de cobre no material.

Os resultados expostos na Figura 37 permitem a comparação das amostras E, 350 phr com adição de álcool, F, 300 phr com adição de álcool e G, 350 phr com agente de cura na proporção 1:1.

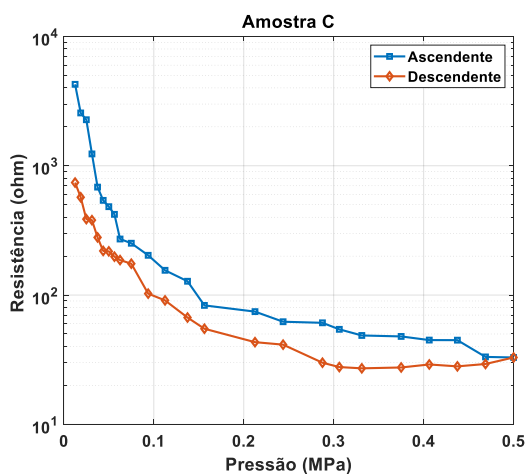
Figura 35 - Resistência em função da pressão das amostras A, B, C e D – eletrodos superficiais 4x4 cm², tensão DC, modo leitura de 64 sensels, pressões ascendente e descendente.



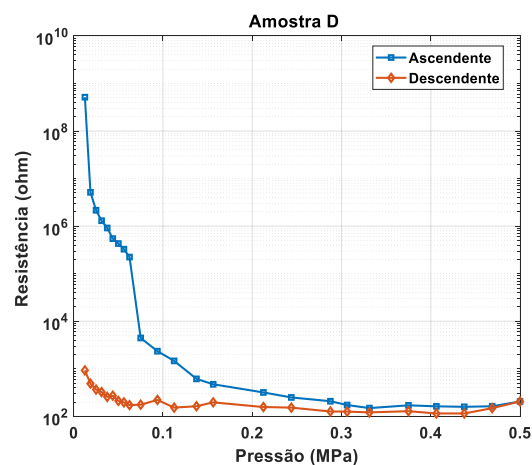
250 phr- 1mm de espessura- s/ álcool



275 phr- 1mm de espessura- s/ álcool



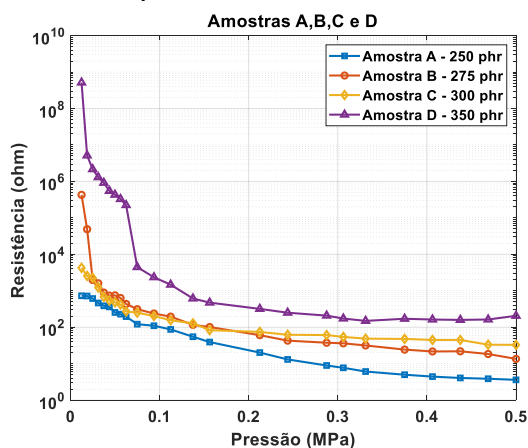
300 phr- 1mm de espessura – s/ álcool



350 phr- 1mm de espessura- s/ álcool

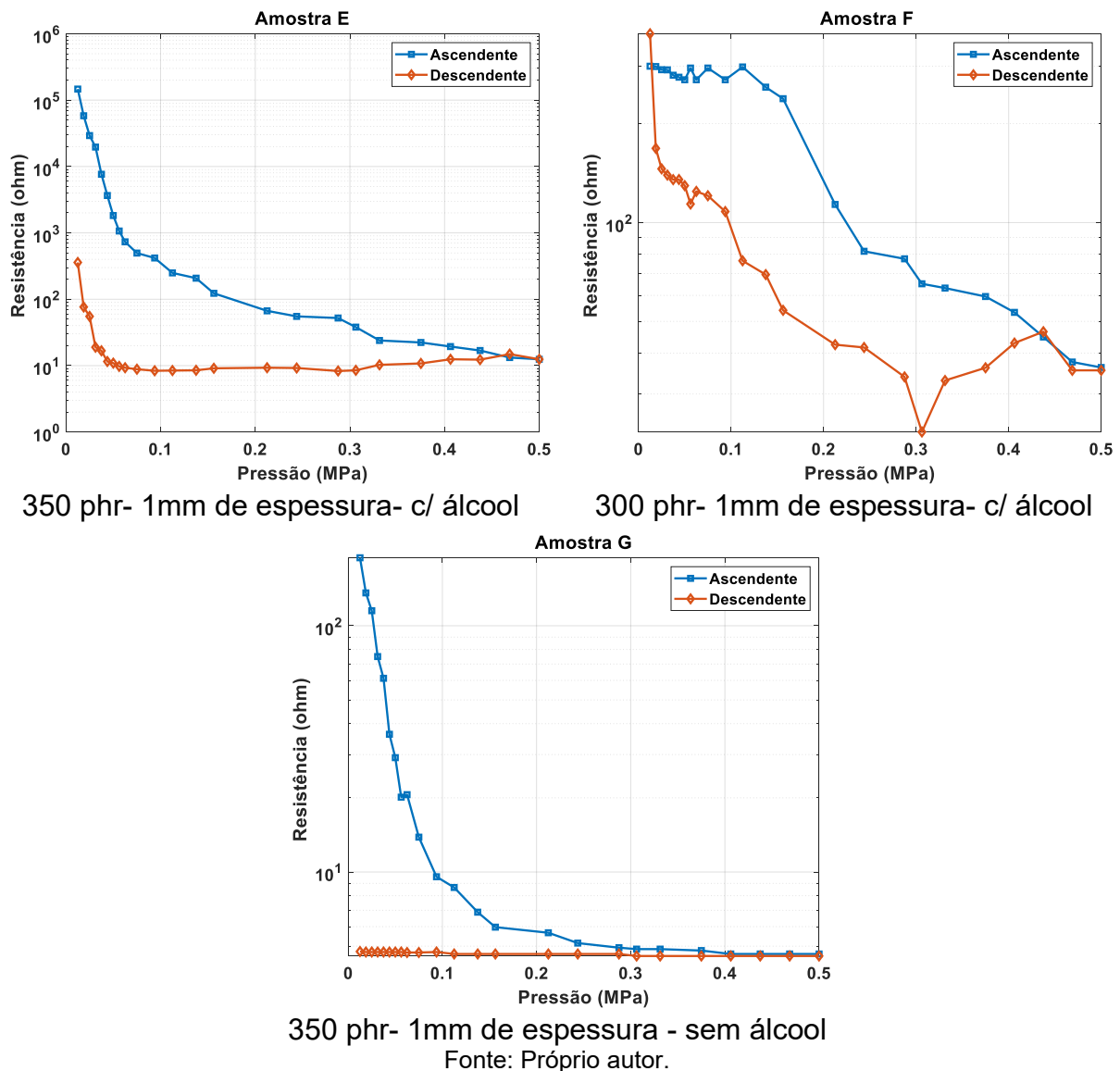
Fonte: Próprio autor.

Figura 36 - Resistência elétrica das amostras A, B, C e D, curvas de pressão ascendente – eletrodos superficiais 4x4 cm², tensão DC.



Fonte: Próprio autor.

Figura 37 - Resistência em função da pressão das amostras E, F, G – eletrodos superficiais 4x4 cm², tensão DC, pressões ascendente e descendentes.

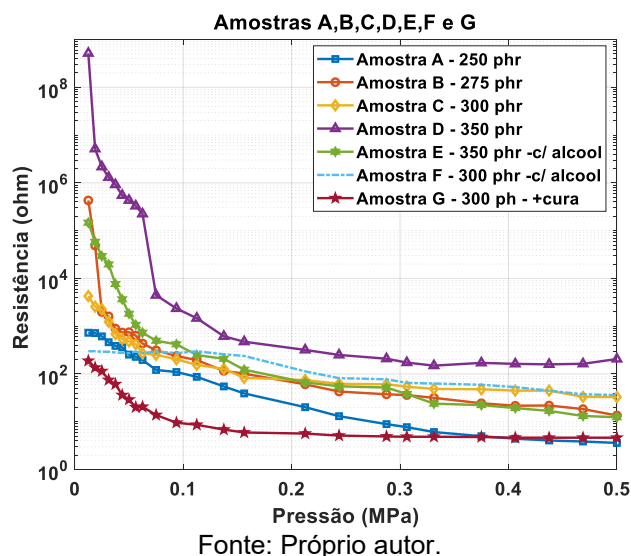


Ao comparar-se os resultados das amostras C, 300 phr sem adição de álcool, e F, 300 phr com adição de álcool, é possível verificar que a presença de álcool na síntese das amostras além de diminuir a resistência inicial do compósito, provoca também ao surgimento de patamares de condutividade, nos quais a sensibilidade do material é variada.

Em relação às amostras D e E (ambas com 350 phr) tem-se que a adição do álcool (amostra E) também reduziu a resistência elétrica inicial da amostra e proporcionou também a eliminação de descontinuidades presentes na amostra sem adição de álcool.

As curvas de resistências obtidas no ensaio sob tensão contínua sob pressão ascendente, podem ser observadas na Figura 38.

Figura 38 - Gráfico da resistência dos materiais em relação à pressão, curvas de pressão ascendente – eletrodos superficiais 4x4 cm², tensão DC.



As amostras A e C, 250 e 300 phr respectivamente sem adição de álcool, apresentam resposta em relação à pressão satisfatórias, enquanto F contém descontinuidades, portanto neste teste as amostras A e C apresentaram melhor resposta para o uso em sensores de pressão.

Nota-se a relação inversa proporcionalidade estabelecida entre a concentração de cobre e a condutividade quando alimentado por fonte de tensão em regime DC.

A adição de álcool nas amostras possibilitou a mistura de amostras com grande teor de cobre, porém resultou em descontinuidades em sua curva característica.

Foi analisada também a histerese mecânica das amostras para o caso em que a tensão sobre as mesmas é de natureza DC. Para análise da histerese, utilizou-se como metodologia a máxima diferença entre as curvas ascendente e descendente, em relação à amplitude máxima da condutividade do material, como na Equação (8).

$$H = \frac{\Delta A}{A_{m\acute{a}x}} \times 100\%, \quad (8)$$

sendo ΔA a variação de condutividade máxima e $A_{m\acute{a}x}$ o valor da maior condutividade da amostra.

As relações de histerese obtidas estão dispostas na Tabela 3.

Tabela 3 - Histerese nas amostras A, B, C, D, E e F.

Amostra	H
A	60,88%
B	18,45%
C	33,82%
D	82,22%
E	95,88%
F	46,39%

Fonte: Próprio autor.

A amostra A apresentou histerese acima de 60%, já os materiais C e F apresentaram e menor histerese em relação às demais amostras. Todas as amostras apresentaram histerese.

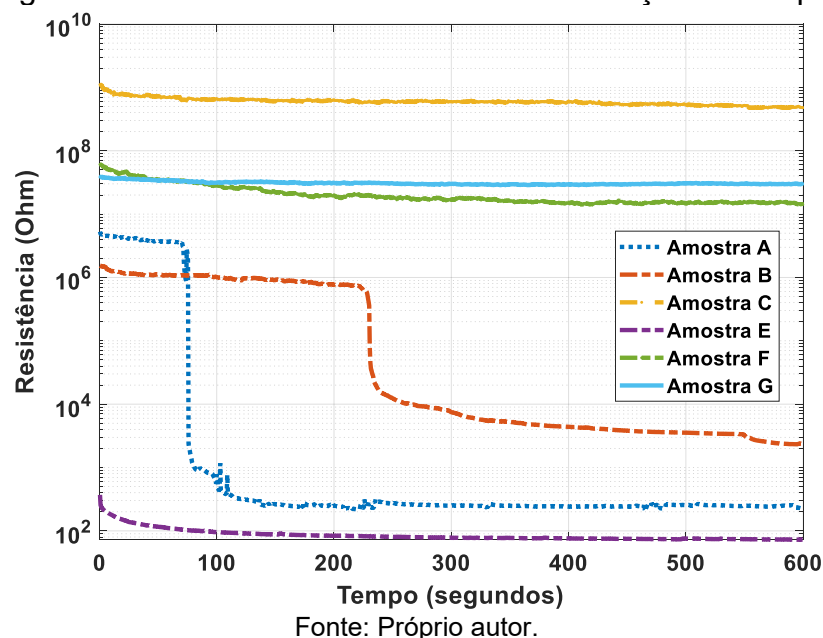
3.2.1.2 Condutividade elétrica em relação ao tempo

Através do Medidor de Corrente Keythley 236 as amostras tiveram seus valores de corrente monitorados quando submetidas a uma tensão de 5 VDC. O gráfico representado na

Figura 39 exibe os valores da condutividade elétrica das amostras em função do tempo.

A amostra D, 350 phr sem adição de álcool, apresentou granulação e o que dificultou sua análise, portanto a partir deste ponto a amostra D não será mais utilizada durante os testes.

Figura 39 - Condutividade Elétrica DC em função do tempo.

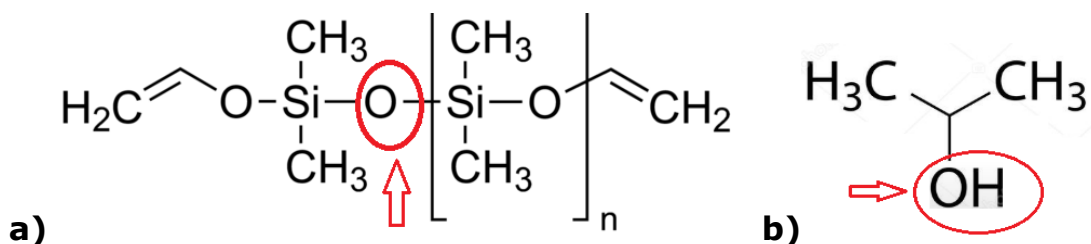


É possível verificar que os materiais analisados, com exceção da amostra C, apresentam crescimento da condutividade elétrica ao decorrer do tempo.

Através deste levantamento pode-se constatar a melhora da condutividade elétrica da amostra F em relação a amostra C (ambos com a mesma concentração de cobre, porém a primeira com 10 vezes mais agente de cura).

Ao realizar análise na estrutura atômica do Polidimetilsiloxano (PDMS) e do álcool etílico, verifica-se a possibilidade de ligação ou afinidade entre o oxigênio do polímero e a hidroxila do álcool, como pode-se verificar na Figura 40. Tal ligação pode ser a causa da melhora na condução de corrente apresentada neste experimento.

Figura 40 – a) Fórmula do PDMS; b) Fórmula do álcool etílico.



Fonte: Adaptado dos sites Sigmaaldrich e UFRPE (acesso em 08/04/2019).

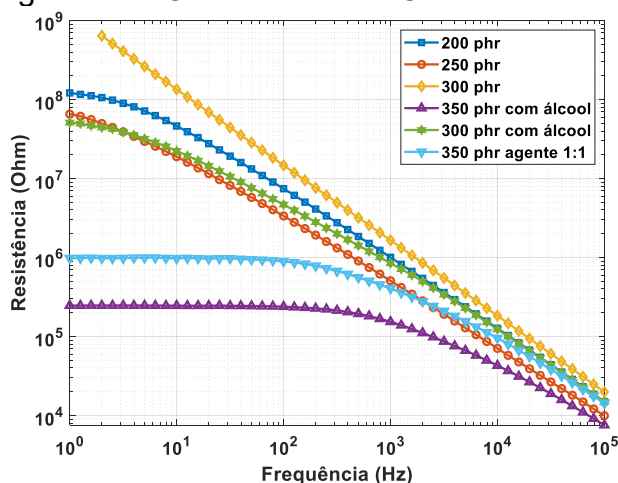
3.2.1.3 Impedância das amostras

Os resultados obtidos durante a caracterização de impedância das amostras em relação à frequência são representados nos gráficos das Figura 41, Figura 43 e Figura 44.

As grandezas obtidas durante a caracterização são: Condutividade AC, Reatância e o Módulo da Impedância, todos em relação à frequência.

A Figura 41, resultado da caracterização de condutividade AC, nesta observa-se que as amostras com maior concentração de cobre apresentam maiores resistências em relação aos demais para frequências menores de 10 kHz.

Figura 41 – Condutividade AC das amostras.

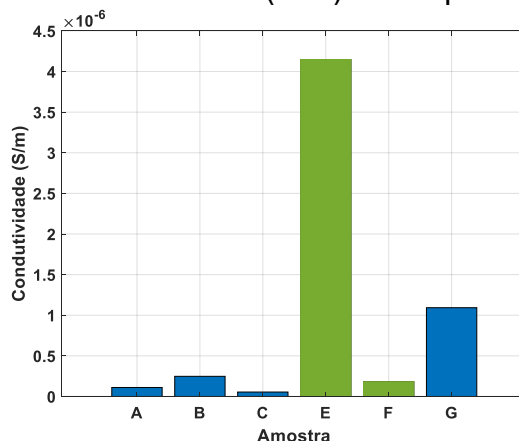


Fonte: Próprio autor.

O conjunto para aquisição de dados desenvolvido no LIEB é capaz de aplicar um sinal de onda quadrada e realizar a leitura em cada sensel com a frequência de 78Hz, para uma matriz 8x8.

Na Figura 42 há comparação entre as amostras na frequência de 79,7Hz. As amostras representadas pela cor azul são amostras que não receberam adição de álcool e as amostras que receberam o álcool são as representadas pela cor verde.

Figura 42 - Condutividade AC (S/m) na frequência de 79,7 Hz

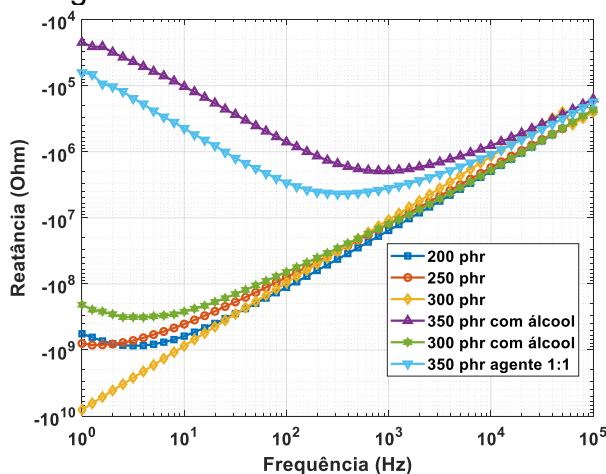


Fonte: Próprio autor.

Ao comparar as amostras C (sem álcool) e F (com álcool), ambas de mesma proporção de condutor em sua composição (300 phr), verifica-se que a amostra do material C apresenta menor condutividade em relação à amostra F. Desta forma observa-se a influência do álcool na fase de mistura durante preparação das amostras.

A Figura 43 mostra a variação da reatância dos materiais na faixa de frequência de 1 a 100 kHz. Os valores da reatância são valores negativos, devido ao caráter capacitivo do material, o que é esperado uma vez que há um material não condutor entre placas condutoras, semelhante à estrutura tradicional de capacitores.

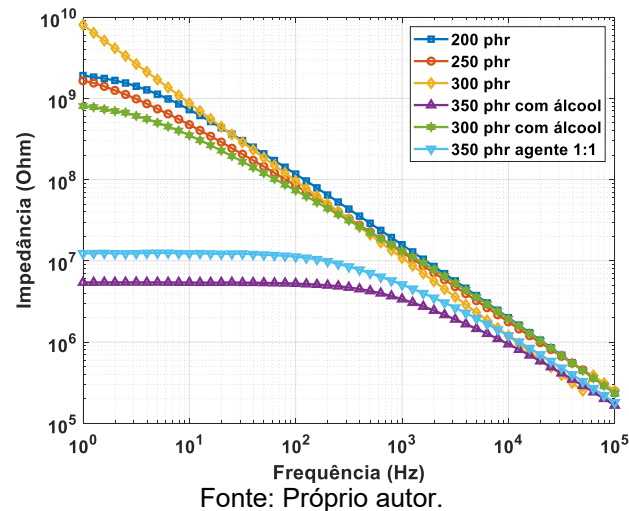
Figura 43 – Reatância das amostras.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 44 exibe os valores do módulo de impedância calculados a partir da Equação (6) em função da frequência do ensaio. Como o módulo é composto por parcelas da componente real e imaginária das impedâncias, temos que o efeito capacitivo é reduzido em frequências maiores que 500 Hz, dando ao circuito um caráter de filtro passa-alta.

Figura 44 - Módulo da impedância das amostras.



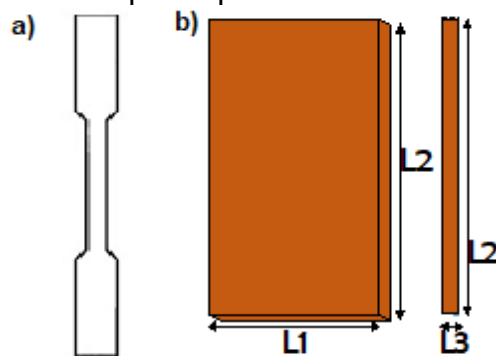
3.2.2 Ensaio de Tensão - Deformação

Para o ensaio de tração utilizou-se o equipamento Instron 3369 configurado para a norma ASTM D882.

Os corpos de prova foram moldados com dimensões diferentes das pré-estabelecidas pela norma citada, definida pela forma disposta na Figura 45 a). As dimensões utilizadas seguem o padrão da Figura 45 b) e dispostas na Tabela 4.

A fim de utilizar as amostras originais em todos os testes elaborados, o número de ruptura das amostras foi reduzido para 2 testes por composição.

Figura 45 – a) Corpo de prova em formato padrão ASTM D882 (sem escala); b) Formato para corpo de prova utilizado.



Fonte: Adaptado de Mills (2007); Próprio autor.

Tabela 4 - Dimensões das amostras para ensaio Tensão-Deformação.

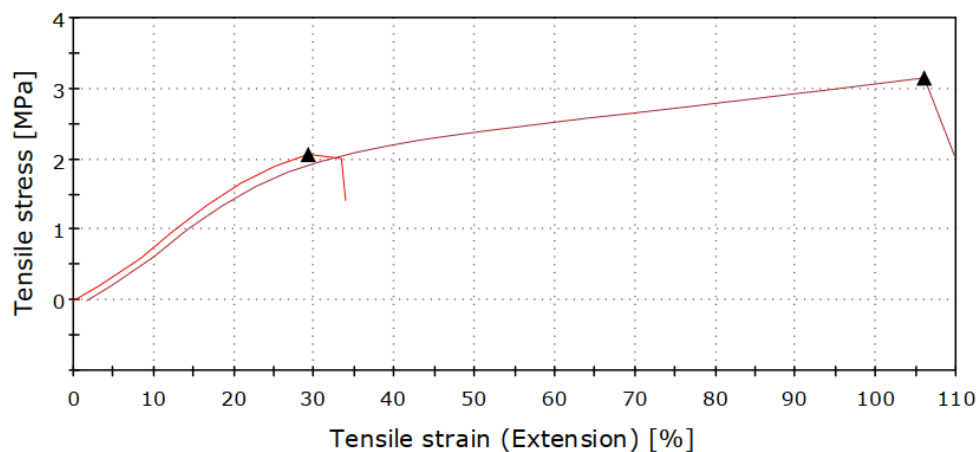
Amostra	L1 (mm)	L2 (mm)	L3 (mm)
A01	12	50	1.00
A02	12	50	1.00
B01	11	50	1.00
B02	12	50	1.00
C01	12	50	1.00
C02	12	50	0.97
E01	13	50	1.00
E02	12	50	1.05
F01	12	50	1.00
F02	12	50	1.00
G01	12	50	0.90
G02	12	50	0.90

Fonte: Próprio autor.

Durante o ensaio de Tensão- Deformação, representado nas Figura 46 a Figura 51, os materiais apresentaram comportamento típico de um Elastômero.

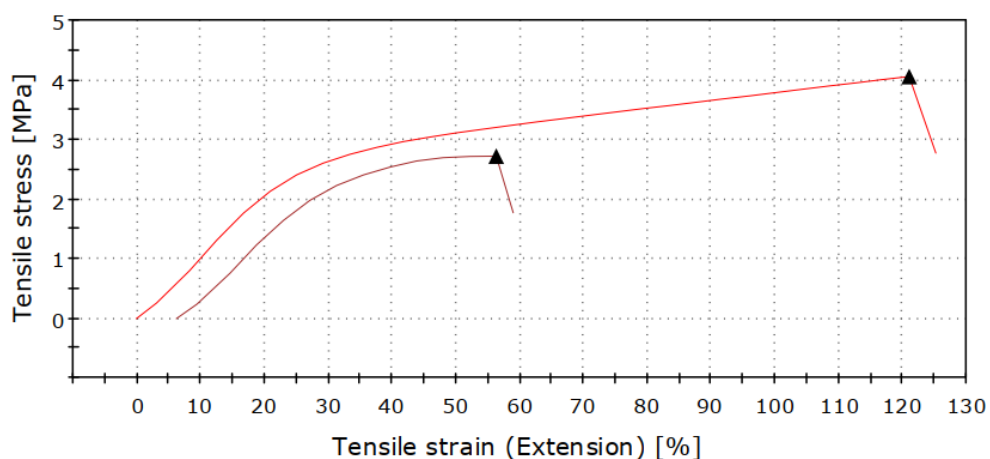
Para o teste algumas considerações foram realizadas, como o descarte das amostras que apresentaram tensão de ruptura inferior à 70% da maior tensão do mesmo material, uma vez que há a possibilidade de erro humano durante o processo manual de corte das amostras, o que pode levar à sua ruptura prematura durante o teste.

Figura 46 - Ensaio tensão-deformação Amostra A (250 phr - sem álcool).



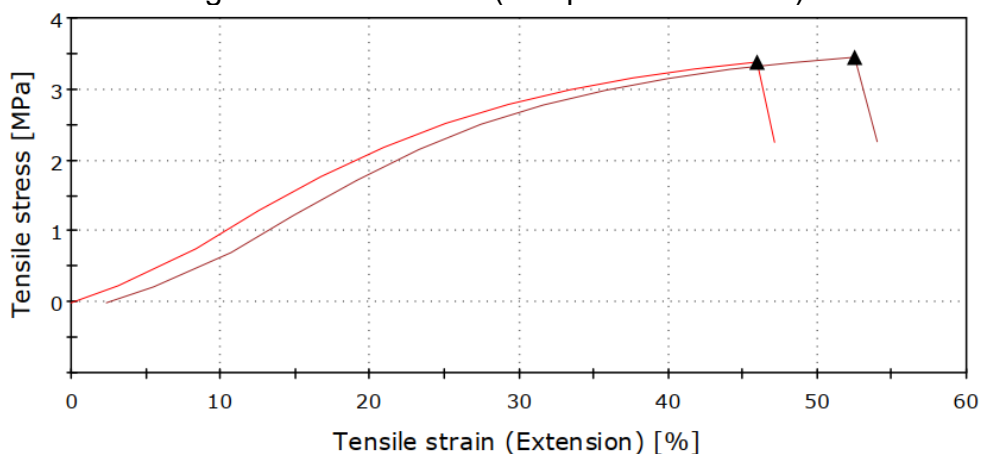
Fonte: Próprio autor.

Figura 47 - Ensaio tensão-deformação Amostra B (275 phr - sem álcool).



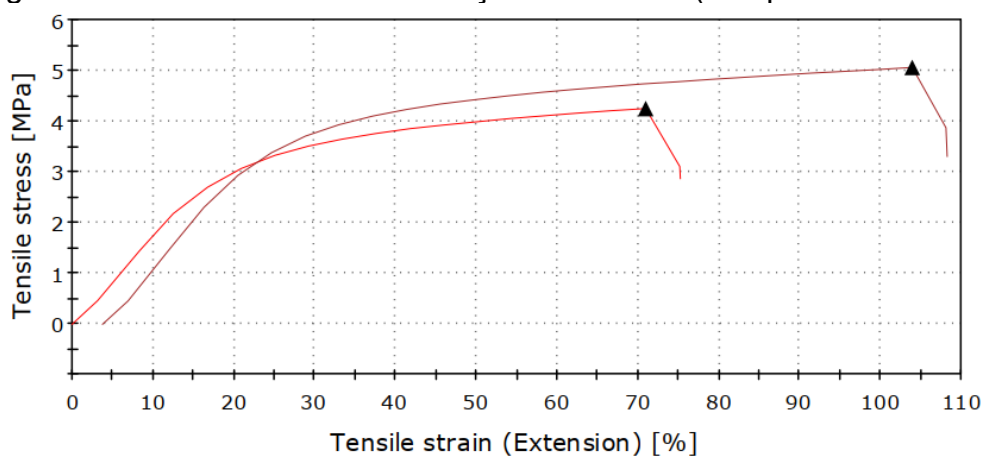
Fonte: Próprio autor.

Figura 48 -Amostra C (300 phr - sem álcool).



Fonte: Próprio autor.

Figura 49 - Ensaio tensão-deformação Amostra E (350 phr -com álcool).



Fonte: Próprio autor.

Figura 50 - Ensaio tensão-deformação Amostra F (300 phr - c/ álcool).

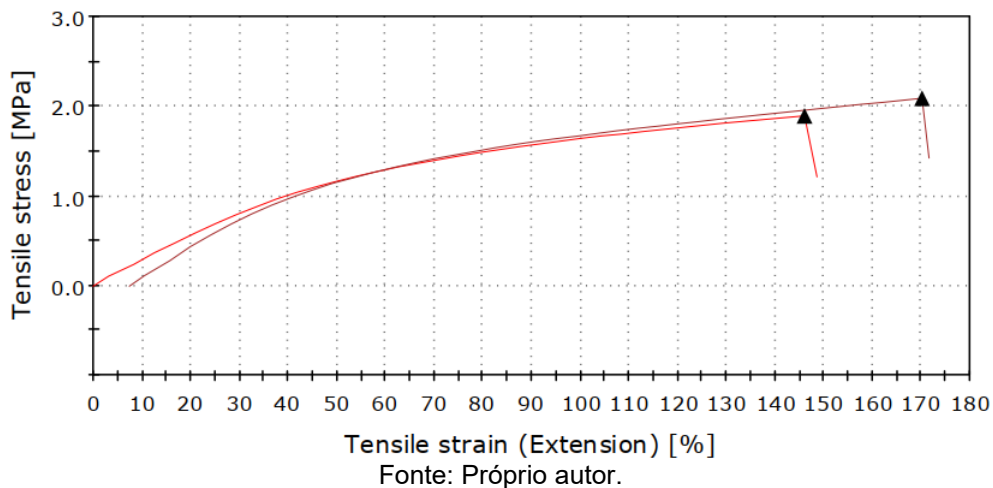
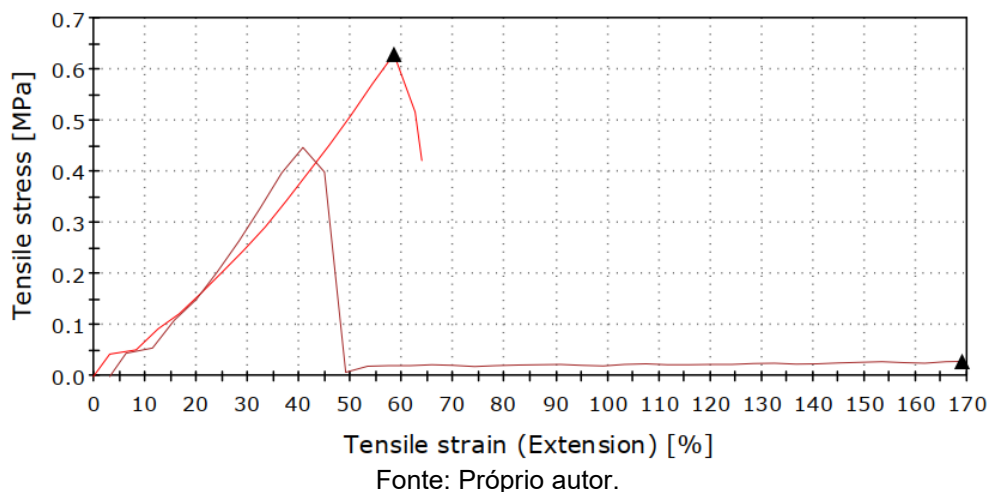


Figura 51 - Ensaio tensão-deformação Amostra G (350 phr – sem álcool- excesso de agente de cura).



Em todas as amostras há pequenos trechos não lineares nos intervalos dos primeiros 20% de deformação, o que indica a presença do metal no compósito (ASKELAND, D. R., PHULÉ, P. P.; 2008).

Ao analisar a tensão de ruptura no ensaio, o aumento de cobre na amostra fez com que as tensões de ruptura aumentassem o que demonstra que a presença do metal torna as amostras mais rígidas.

A adição de álcool na amostra F (300 phr) a tornou mais dúctil quando comparada a amostra C (300 phr). A amostra F também apresentou parâmetros como módulo de elasticidade e tensão de ruptura inferiores, porém a sua ruptura ocorreu apresentando maior deformação quando comparado aos demais. Assim, através da análise dos dados, pode-se verificar indícios de que o uso do álcool inferiu diretamente na ductibilidade do material.

A resposta da amostra G (350 phr com agente de cura na proporção 1:1) apresentada na Figura 51, demonstrou que o uso excessivo de agente de cura torna o material pouco resistente à tração, uma vez que há excesso de partículas de pequeno tamanho molecular.

3.2.3 Termogravimetria

Neste ensaio realizou-se a análise termogravimétrica (TGA) das amostras A, B, C, E, F e G. Seus principais pontos de interesse estão dispostos na Tabela 5 e ilustrados na imagem resultante do estudo das amostras A (200 phr), B (250 phr), C (300 phr) e filme de PDMS, exibida na Figura 52.

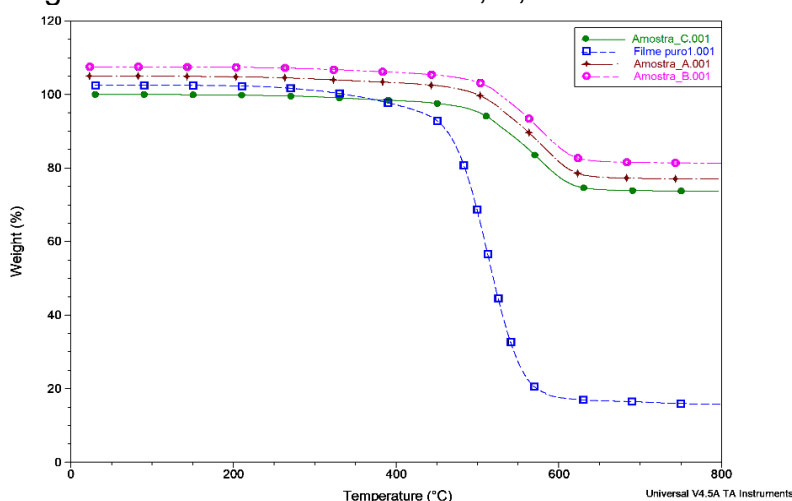
Durante a caracterização termogravimétrica é possível acompanhar a massa e sua variação em relação à temperatura. Encontra-se na Tabela 5 dados obtidos através do ensaio.

Tabela 5 – Pontos importantes para análise de TGA.

Amostra	Massa (mg)	Presença de água	Onset point (°C)	Endset point (°C)	Pico de transição (°C)
A	11,5910	Não	495,28	619,26	585,70
B	22,956	Não	499,35	618,65	577,99
C	10,2430	Não	492,64	615,72	575,82
E	12,6540	Não	509,00	578,85	611,15
F	9,2270	Não	488,56	574,31	614,46
G	15,0810	Não	454,67	593,19	519,11
Filme puro (H)	14,5610	Não	464,07	555,70	514,65

Fonte: Próprio Autor.

Figura 52 - TGA das amostras A, B, C e filme PDMS.



Fonte: Próprio autor.

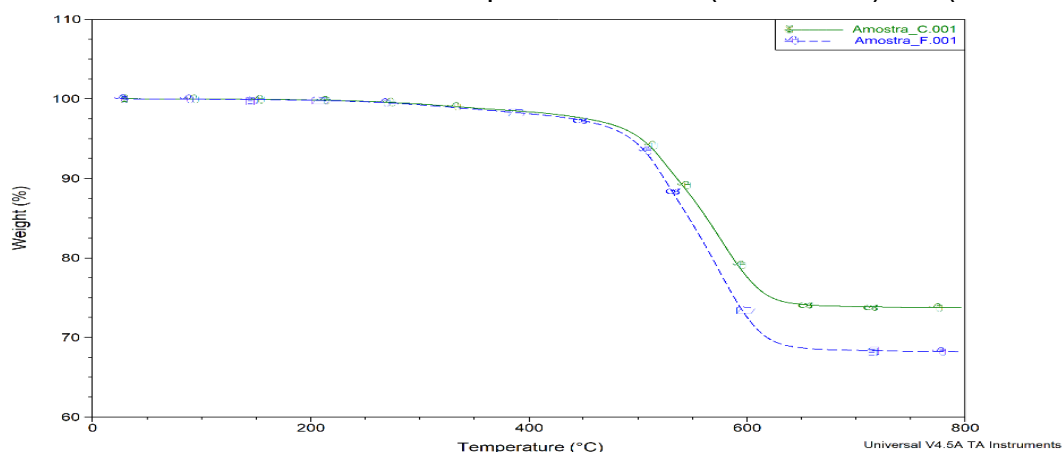
Com o auxílio do programa Universal Analysis 2000 fornecido pela TA Instruments foi criada a Figura 53 para avaliação do comportamento térmico dos materiais com variados teores de cobre.

Nas amostras que utilizaram álcool em seu processo de preparação, o ensaio revela que a massa de resíduo é maior à medida que seu teor de cobre aumenta.

As análises de DTG (Derivada termogravimétrica) permitem verificar que não houve variação de massa em temperaturas inferiores a 200°C, o que indica não haver a presença de umidade no material em análise.

Através dos resultados dispostos nas Figura 53 e Figura 54, pode-se verificar a não influência do uso do álcool etílico nas propriedades térmicas do material, uma vez que os materiais com e sem a presença do adicional apresentam comportamentos semelhantes até a temperatura de 400°C.

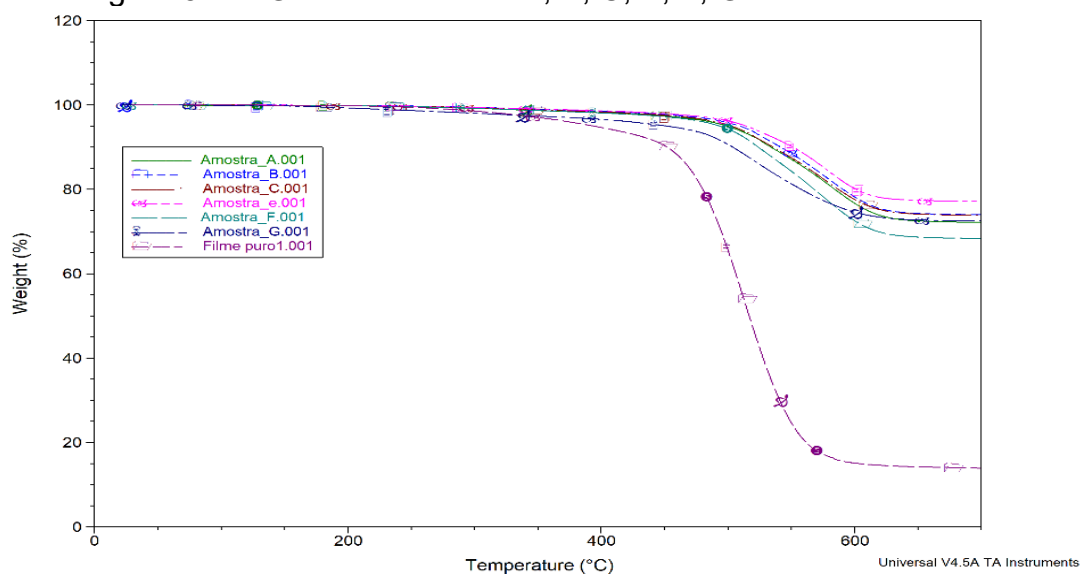
Figura 53 - TGA das amostras de 300 phr de cobre C (sem álcool) e F (com álcool).



Fonte: Próprio autor.

O gráfico da Figura 54 mostra que material polimérico em desenvolvimento não apresenta interações ou alterações significativas até a temperatura de 200°C, o que torna válido o método de fabricação utilizado e seu uso em temperatura ambiente.

Figura 54 - TGA das amostras A, B, C, E, F, G e filme de PDMS.



Fonte: Próprio autor.

3.2.4 Microespectroscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

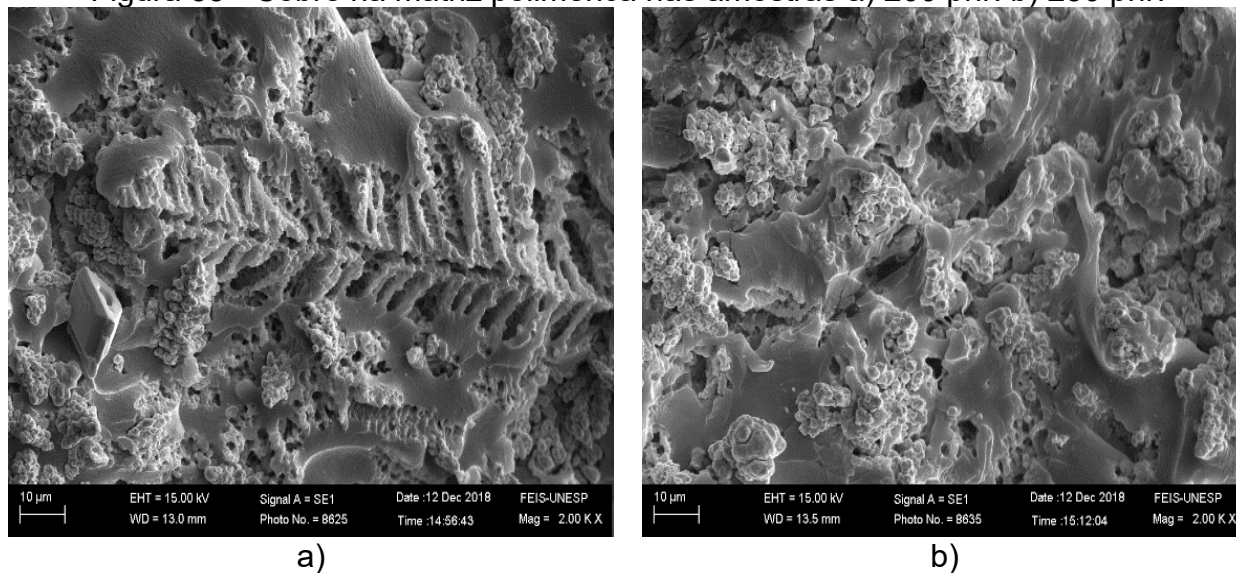
Com a finalidade de analisar a dispersão do cobre em meio à matriz polimérica de PDMS as Figura 55 e Figura 56 contém o MEV referente às amostras A, B e C.

É possível notar que à medida que o teor de cobre das amostras aumenta, menor é a lacuna entre as partículas imersas no material. Para efeito comparativo a Figura 56-b apresenta a matriz polimérica pura.

Para analisar a influência da adição de álcool na dispersão do sólido, a Figura 57 exibe as partículas de cobre imersas na matriz polimérica PDMS das amostras C (300 phr sem adição de álcool), E (350 phr com adição de álcool), F (300 phr com adição de álcool) e G (350 phr com agente de cura na proporção 1:1).

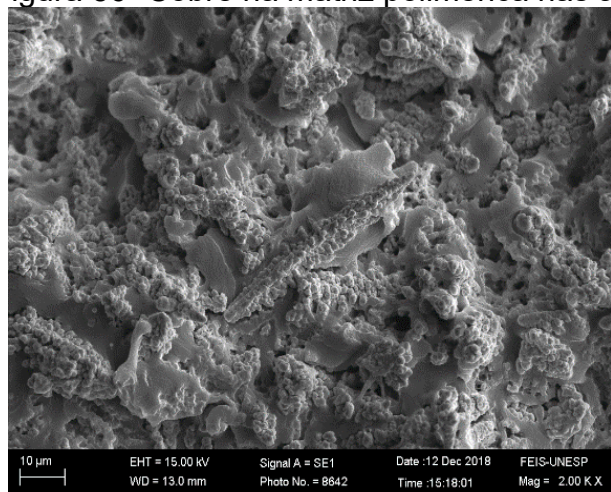
Verifica-se que nas amostras com adição de cobre e concentração de 350 phr e 300 phr, as partículas de cobre estão mais revestidas pelo polímero em relação às demais. Desta forma pode-se concluir que a adição de álcool durante o processo de fabricação apresenta indícios de agente plastificante, o que garante maior penetração da matriz polimérica nas lacunas das partículas do cobre, melhorando assim o revestimento das mesmas. Na Figura 57-d, observa-se que o excesso de agente de cura proporciona um aspecto rugoso na matriz polimérica do material.

Figura 55 - Cobre na matriz polimérica nas amostras a) 200 phr. b) 250 phr.

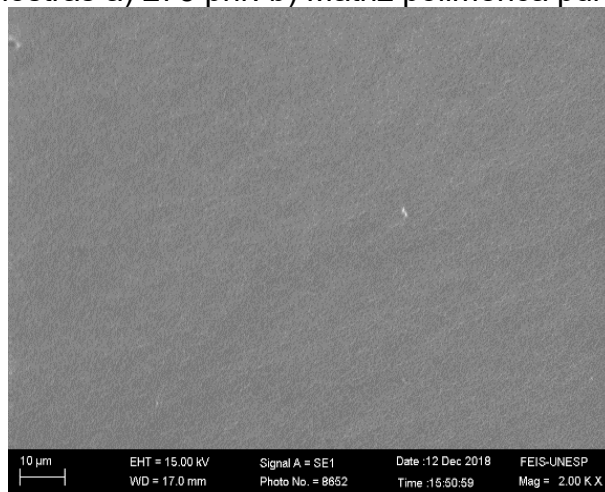


Fonte: Próprio autor.

Figura 56 -Cobre na matriz polimérica nas amostras a) 275 phr. b) Matriz polimérica pura.



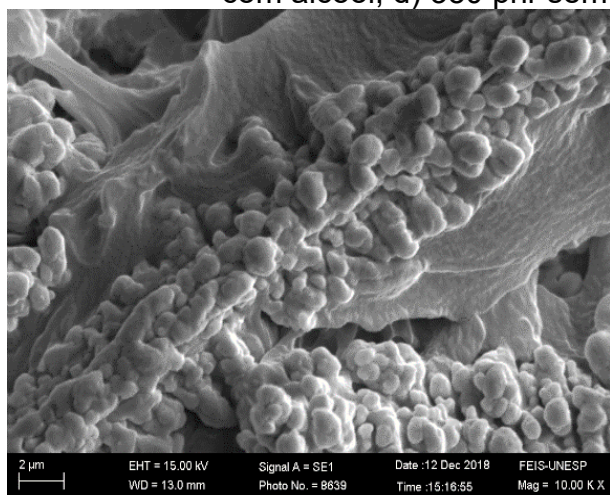
c)



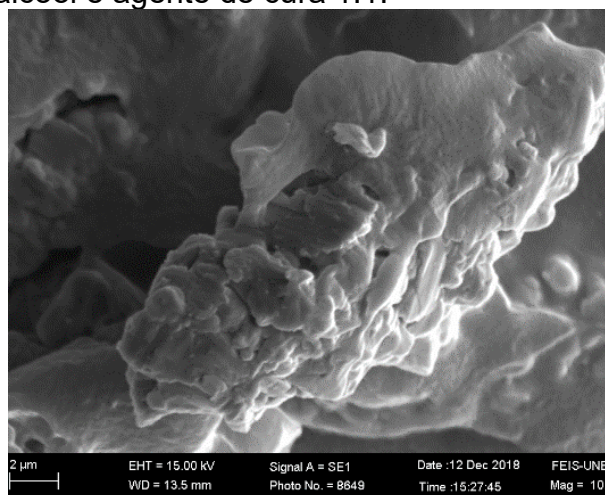
d)

Fonte: Próprio autor.

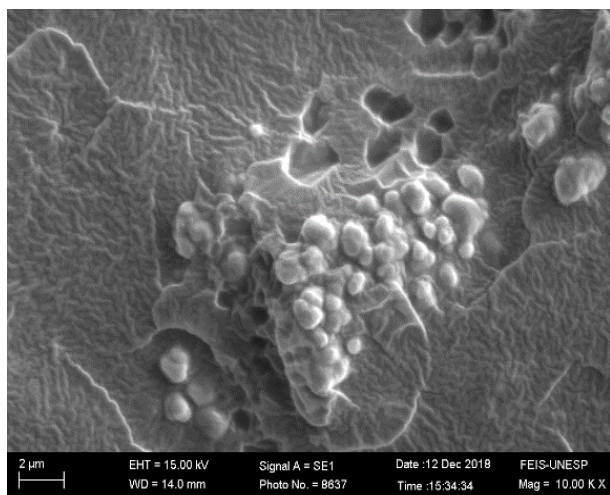
Figura 57 - Partícula de cobre. Amostras a) 300 phr s/ álcool, b) 350 phr com álcool, c) 300 phr com álcool, d) 350 phr sem álcool e agente de cura 1:1.



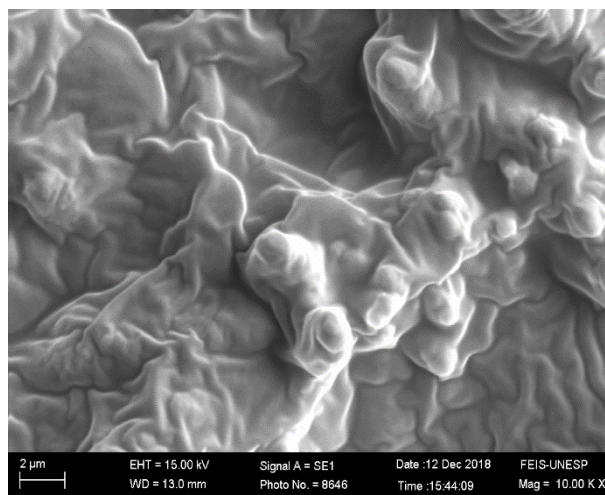
a)



b)



c)

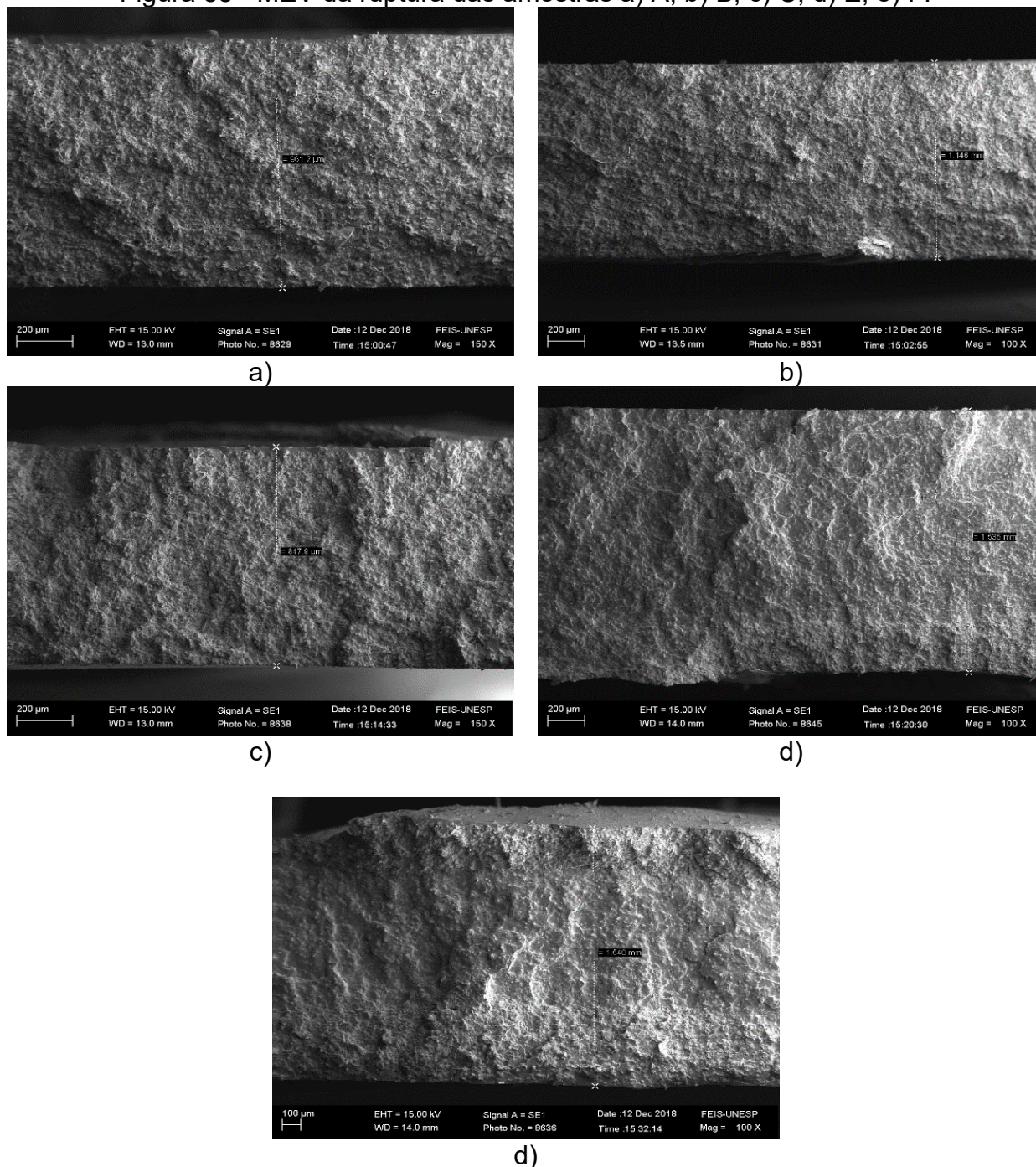


d)

Fonte: Próprio autor.

A Figura 58 exibe os perfis laterais das amostras em análise. Ao analisá-las verifica-se que as técnicas utilizadas para fabricação dos sensores resultam em pequena ou nula decantação do cobre, formando pouca ou nenhuma camada isolante no material.

Figura 58 - MEV da ruptura das amostras a) A, b) B, c) C, d) E, e) F.



d)
Fonte: Próprio autor.

3.2.5 Condutividade Elétrica em relação à pressão – Tensão pulsada

3.2.5.1 Fonte de tensão pulsada – eletrodos superficiais 4x4 cm²

Amostras com concentrações de 200, 225, 250, 275 e 300 phr e 1mm de espessura, foram submetidas à caracterização de resistência em relação à pressão. Durante o ensaio o circuito de aquisição foi configurado no modo de leitura para 64 sensels.

Os resultados do ensaio estão dispostos na Figura 59. Estes mostram que as curvas de pressão ascendente, quando sob pressão inicial nula, tem resistência elétrica da ordem de Mega ohm e decrescente de acordo com o aumento da concentração de cobre no material.

A amostra com concentração de 200 phr apresenta resistência elétrica superior às demais amostras quando sob as mesmas condições.

As curvas de pressões descendentes indicam que todas as amostras apresentam histerese devido ao acúmulo de energia no material.

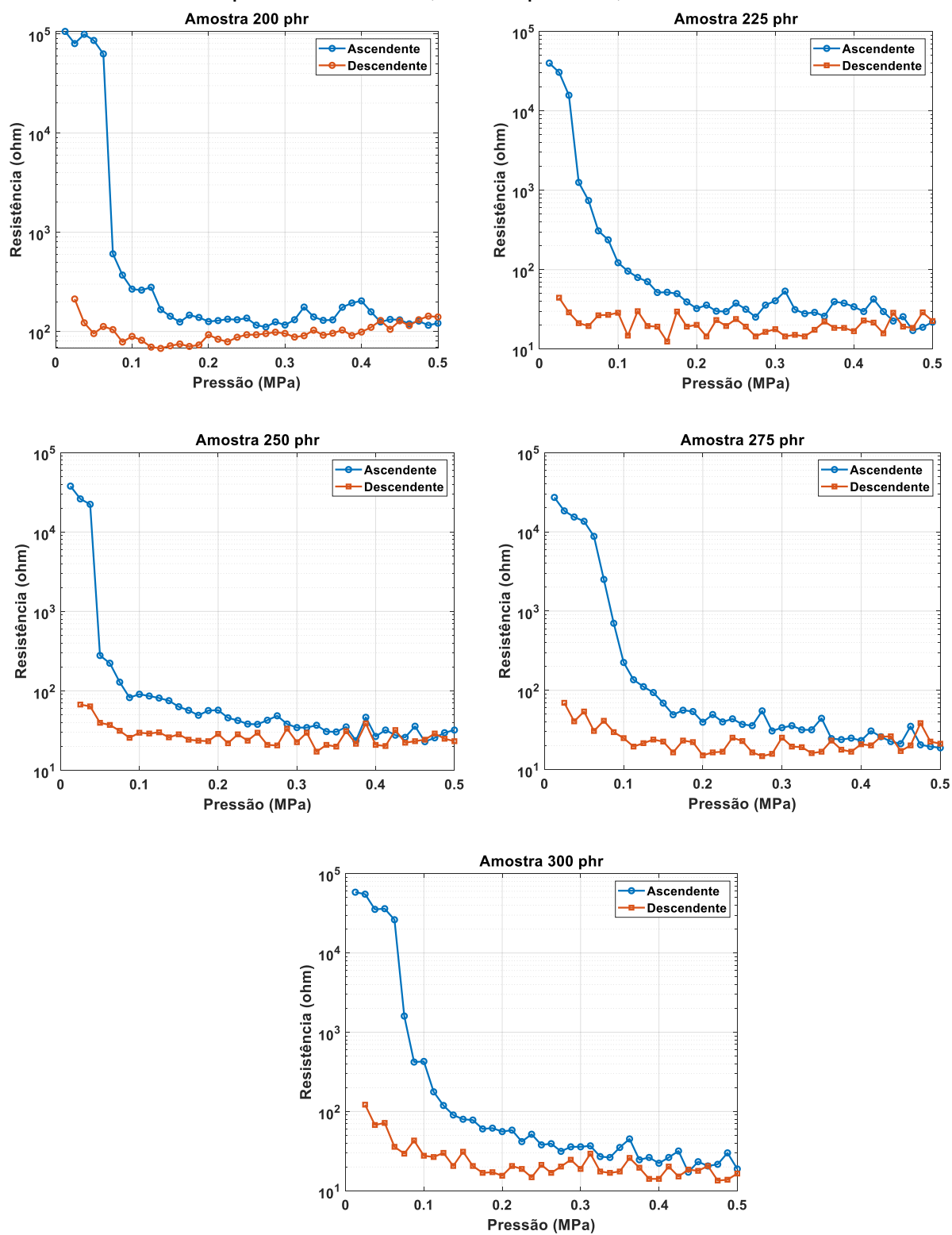
A Figura 60 reúne todas as curvas de pressão ascendente obtidas no ensaio, sua análise pode ser realizada pelo meio da divisão do teste em intervalos de pressão.

No intervalo de 0,05 a 0,2 MPa, à medida que é aumentada a presença de cobre na amostra, mais suave é a transição da região de percolação, ou seja, há interferência na sensibilidade do material.

Entre 0,2 a 0,3 MPa a relação de cobre e resistência da amostra é proporcional, pois quanto maior a concentração de cobre, com exceção 200 phr, maior a resistência elétrica apresentada pelo compósito. Tal fenômeno demonstra que a condutividade elétrica no material não ocorre somente através do contato entre as partículas.

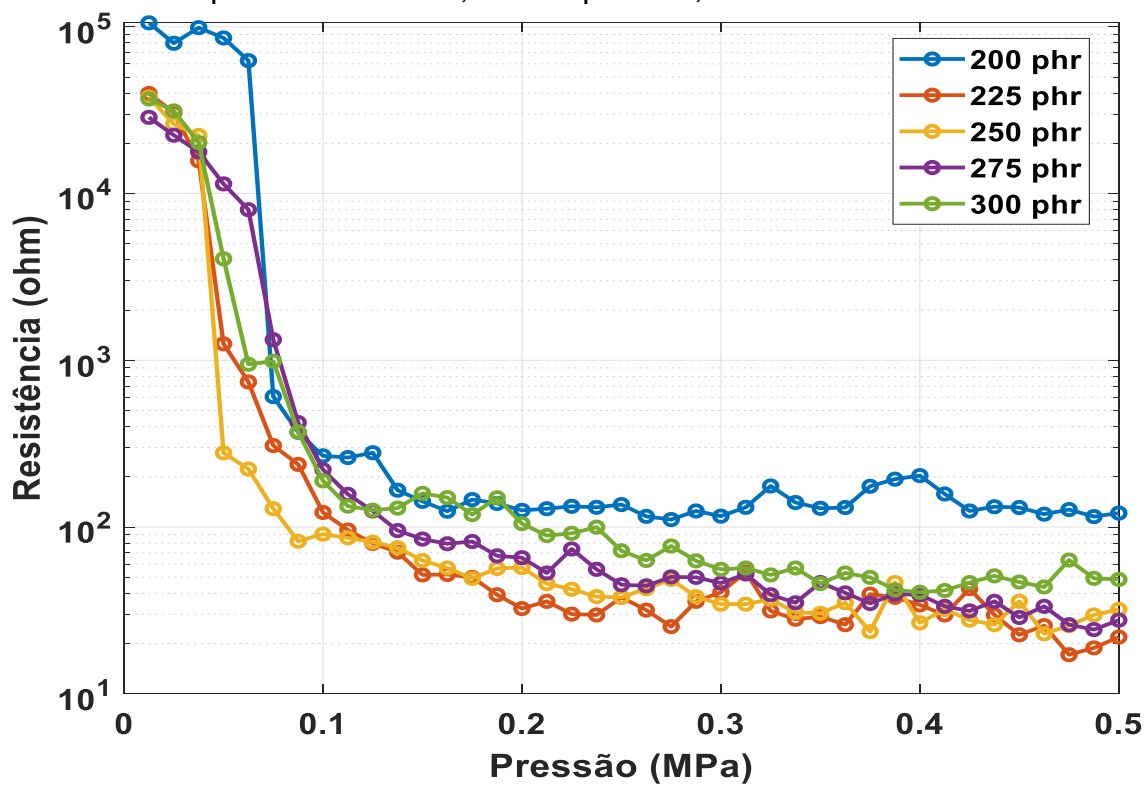
A partir de 0,3 MPa à medida que é aumentada a pressão, todas as amostras, com exceção 200 phr, apresentam redução na resistência elétrica.

Figura 59 – Resistência em função da pressão das amostras de diferentes concentrações – eletrodos superficiais 4x4 cm², tensão pulsada, modo leitura de 64 sensels.



Fonte: Próprio autor.

Figura 60 - Gráfico da resistência média dos materiais em relação à pressão ascendente – eletrodos superficiais 4x4 cm², tensão pulsada, modo leitura de 64 sensels.



3.2.5.2 Fonte de tensão pulsada – eletrodos superficiais 1x1 cm²

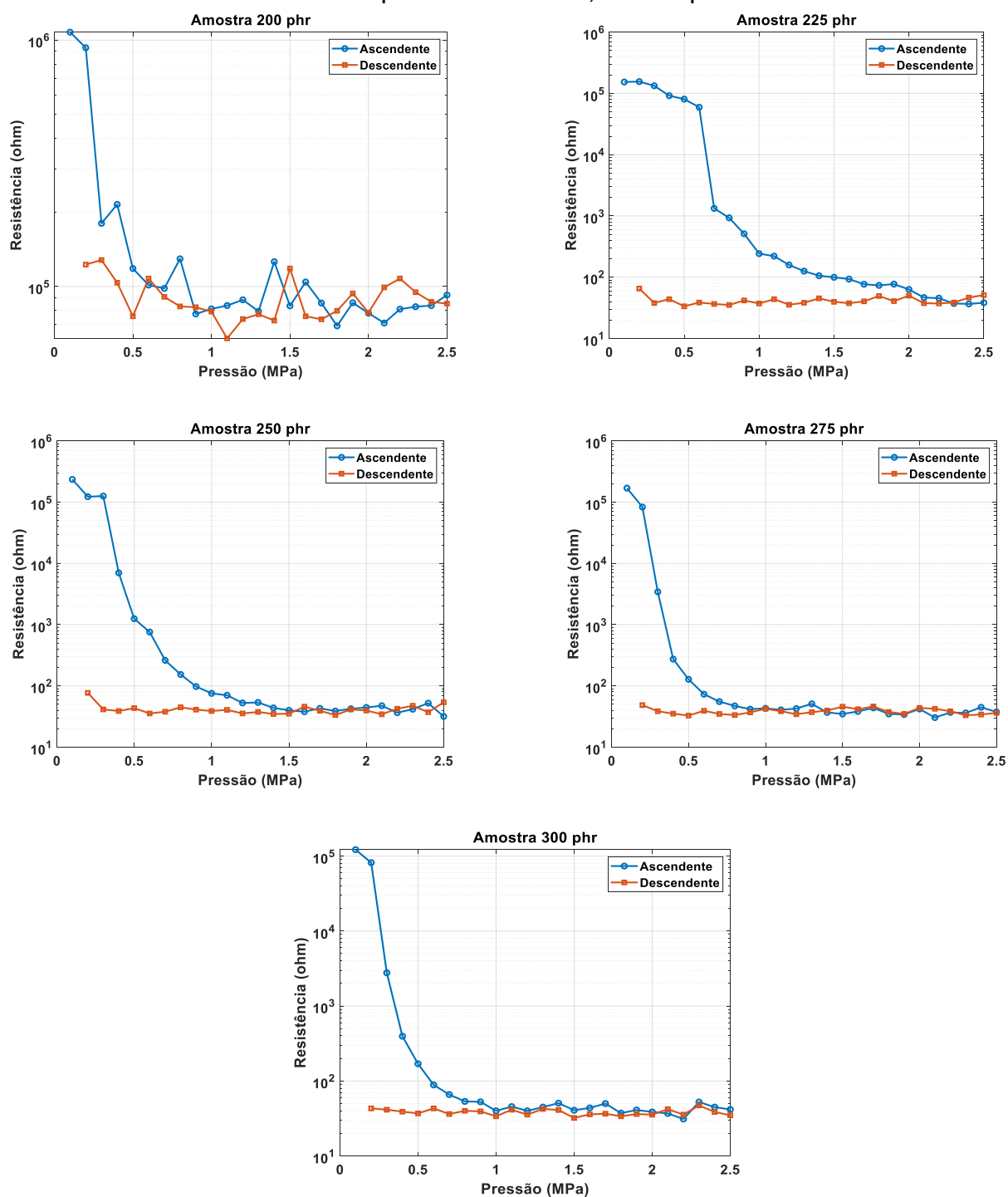
Com a finalidade de reduzir interferências causadas por superfícies irregulares e má distribuição de cobre na amostra, foi produzido um novo teste utilizando as mesmas amostras do procedimento anterior, porém, com eletrodos de 1x1 cm. O modo de leitura mantém-se ajustado para 64 sensels.

Os resultados do teste são representados pelas Figura 61 e Figura 62, indicam que as amostras apresentam resistência elétrica entre as ordens de grandeza de Mega a dezenas de ohms para o intervalo de pressão entre 0 e 2,5 MPa.

Através da análise, nota-se que a sensibilidade do material pode ser ajustada de acordo com a concentração do condutor disperso nas amostras, isto fica explícito no intervalo de 0,5 a 1,5 MPa.

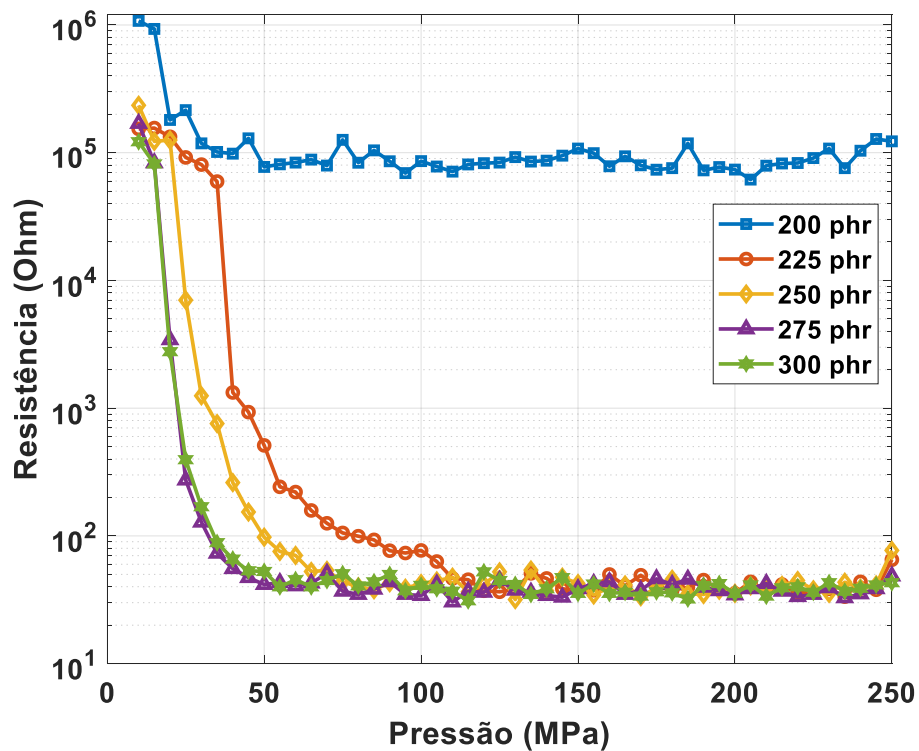
É notável a relação de inversa proporcionalidade entre o cobre presente na amostra e sua resistência elétrica. Tal relação é também mencionada no trabalho de Stassi et al. (2013).

Figura 61 - Resistência em função da pressão das amostras de diferentes concentrações – eletrodos superficiais 1x1 cm², tensão pulsada.



Fonte: Próprio autor.

Figura 62 - Gráfico da resistência média dos materiais em relação à pressão ascendente – eletrodos superficiais 1x1 cm², tensão pulsada, modo leitura de 64 sensels.

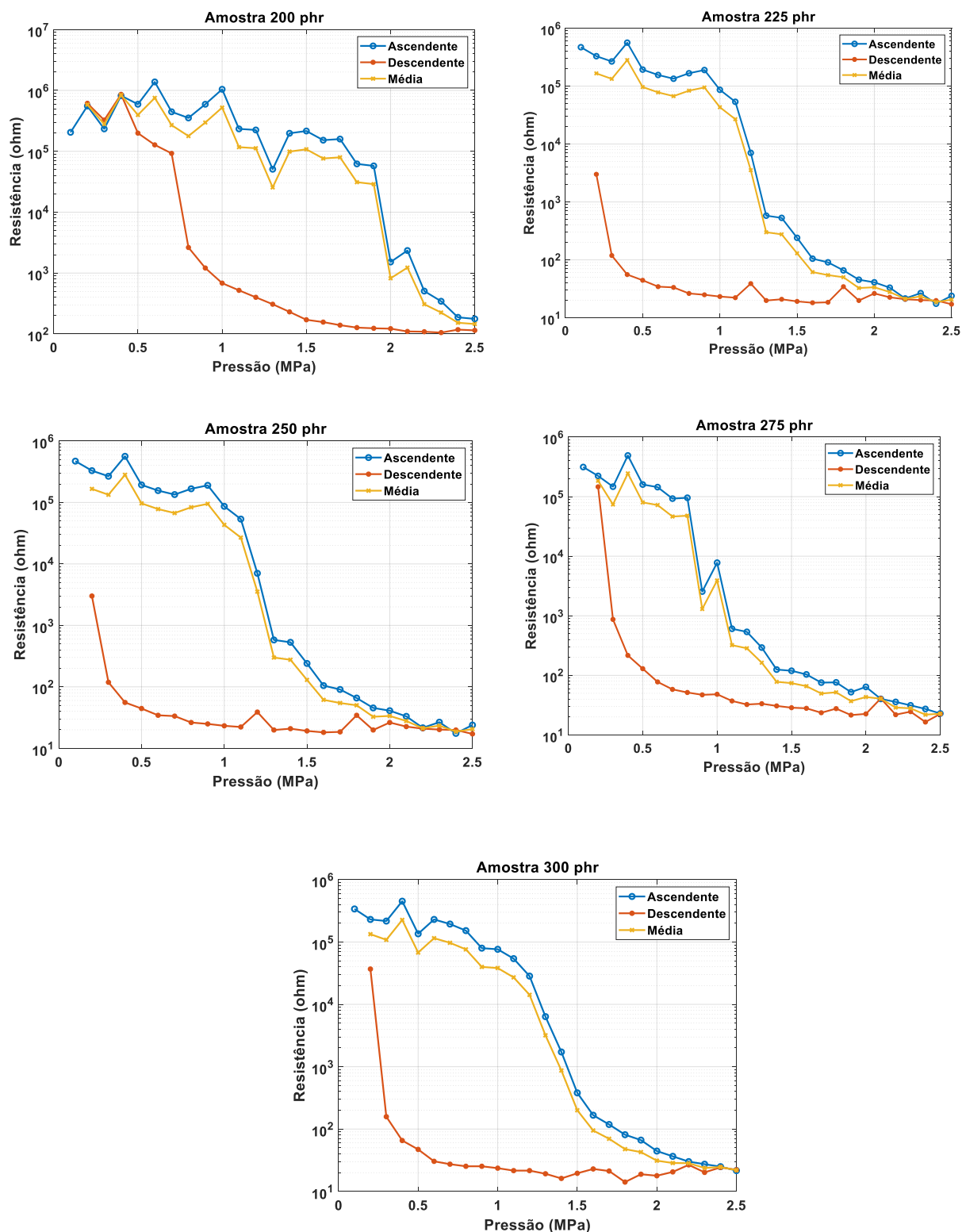


Fonte: Próprio autor.

3.2.5.3 Fonte de tensão pulsada – eletrodos em estrutura interdigital

Diferentemente das estruturas de eletrodos superficiais utilizadas no trabalho de Stassi et. al. (2012), as Figura 63 e Figura 64 mostram que o uso de estruturas interdigitais para o contato entre a amostra e o circuito, resultam em diferentes valores de resistência, uma vez que a corrente percorre um caminho diferente do compósito, como descrito na Figura 22 e um maior controle da sensibilidade do material.

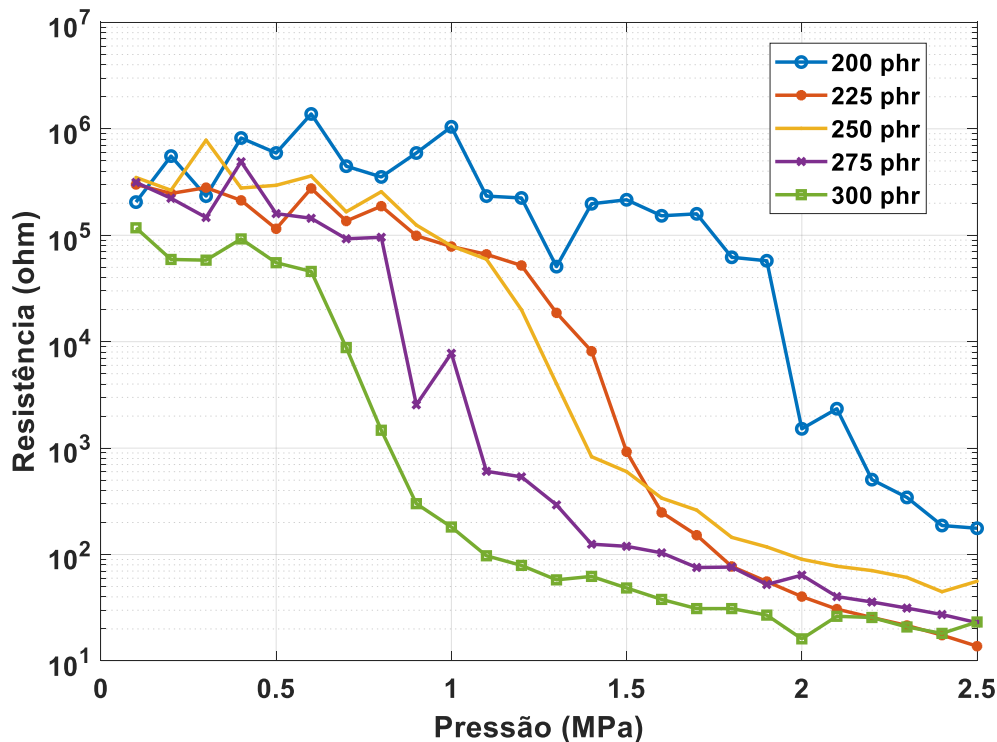
Figura 63 - Gráfico da resistência das amostras – estrutura interdigital, 1x1 cm², modo leitura de 64 sensels.



Fonte: Próprio autor.

Todas as amostras apresentaram histerese, porém, com uso do eletrodo interdigital, o intervalo de 2 segundos entre os passos e a leitura da resistência, foi suficiente para que as amostras correspondentes a 200, 225 e 275 phr retornem à resistência inicial do ensaio.

Figura 64 - Gráfico da resistência dos materiais em relação à pressão ascendente – estrutura interdigital, 1x1 cm², modo leitura de 64 sensels.



Na Figura 64 pode-se verificar que no intervalo entre 0,5 MPa e 2 MPa os materiais com 225, 250, 275 e 300 phr apresentam reposta satisfatória para implementação como sensor de pressão. A amostra com concentração de 200 phr apresentou, dados insatisfatórios para sua aplicação como sensor devido às descontinuidades presentes em sua resposta.

3.2.6 Influência da espessura do material na condutividade

Com a finalidade de correlacionar a influência da espessura do material na resistência elétrica, quando sob pressão.

Foram analisadas amostras com concentração de 300 phr, sem adição de álcool, proporção de 1:10 de agente de cura e diferentes espessuras.

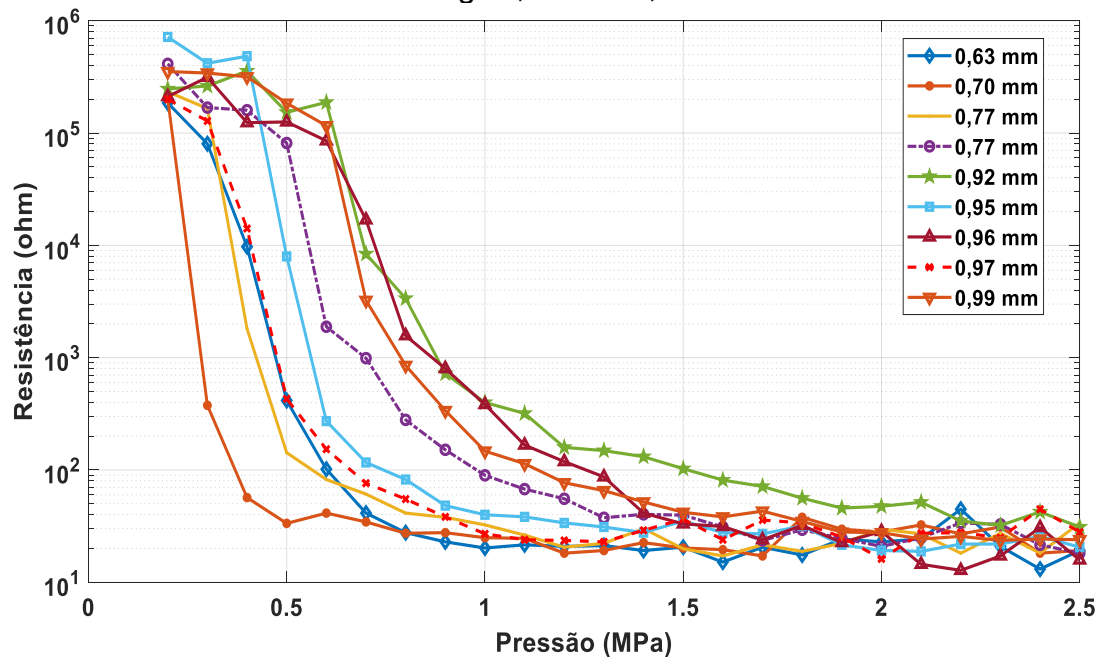
Para este ensaio utilizou-se eletrodos superficiais de 1x1 cm² e o circuito de leitura configurado para 64 sensels.

Embora, na Figura 65, as curvas referentes aos materiais com 0,63 e 0,97 mm tenham valores próximos, os resultados mostram que a variação de espessura influi diretamente na

resistência elétrica do compósito quando sob pressão pois quanto maior é a espessura da amostra menor será a sensibilidade do material.

Nota-se também que todas as amostras variam a magnitude de sua resistência das ordens de Mega a dezenas de ohms no intervalo de pressão analisado.

Figura 65 - Variação da resistência em amostras de diferentes espessuras, curvas de pressão ascendente- estrutura interdigital, 1x1 cm², modo leitura de 64 sensels.



No caso das amostras de 0,77 mm ambas possuem respostas de pressão não coincidentes devido ao modo aleatório da organização estrutural adquirido durante o processo de fabricação. Através desta é evidente que materiais com mesma espessura podem apresentar respostas distintas.

3.2.7 Testes de repetibilidade

3.2.7.1 Respostas nos primeiros ciclos de compressão

Para verificar o comportamento da amostra em seus primeiros ciclos de compressão, foi desenvolvida uma série de amostras denominada por C5. As amostras que compõe este grupo possuem concentração de 300 phr de cobre, proporção de 1:10 de agente de cura, sem adição de álcool. As espessuras das amostras analisadas estão descritas na Tabela 6.

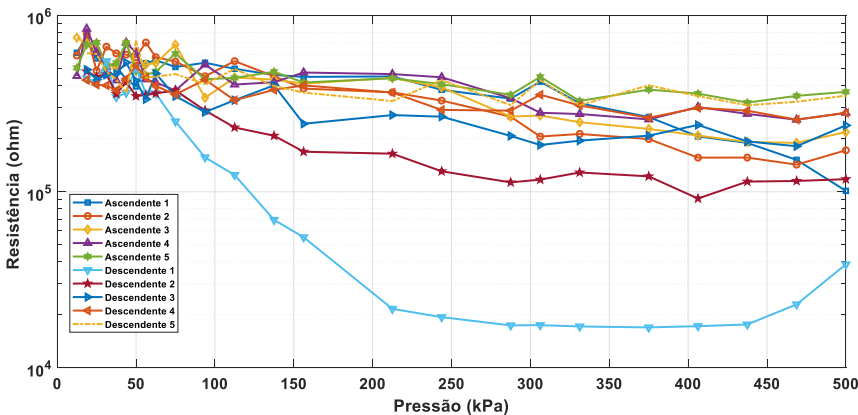
Tabela 6 -Espessura das amostras C5, 300 phr.

Amostra	Espessura (mm)
C51	1,08
C52	1,12
C53	1,24

Fonte: Próprio autor.

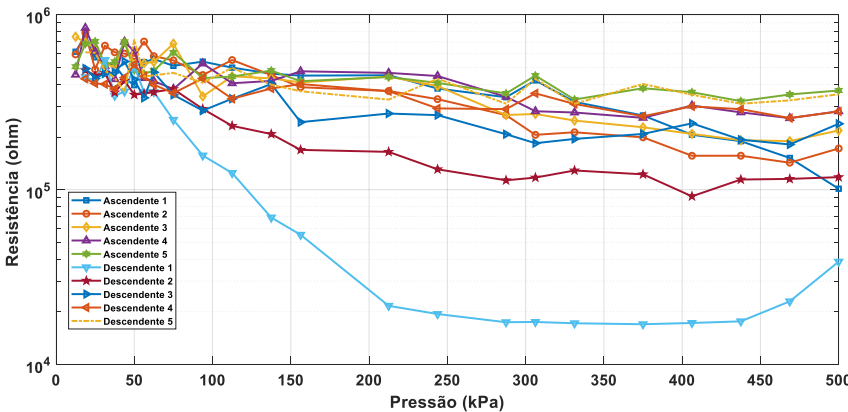
Os resultados apresentados nas Figura 66, Figura 67 e Figura 68, mostram que durante os 5 primeiros ciclos de pressão ascendente em que cada uma das amostras foi submetida, os valores de resistência elétrica apresentados são diferentes quando relacionados aos demais ciclos. Este fenômeno é também constatado em material similar à base de Nanotubos de Carbono e Poliuretano no trabalho de Zhai *et al.* (2015).

Figura 66 - Gráfico da resistência amostra C51 nos 5 primeiros ciclos, ascendente – eletrodo superficial, 1x1 cm², modo leitura de 64 sensels.



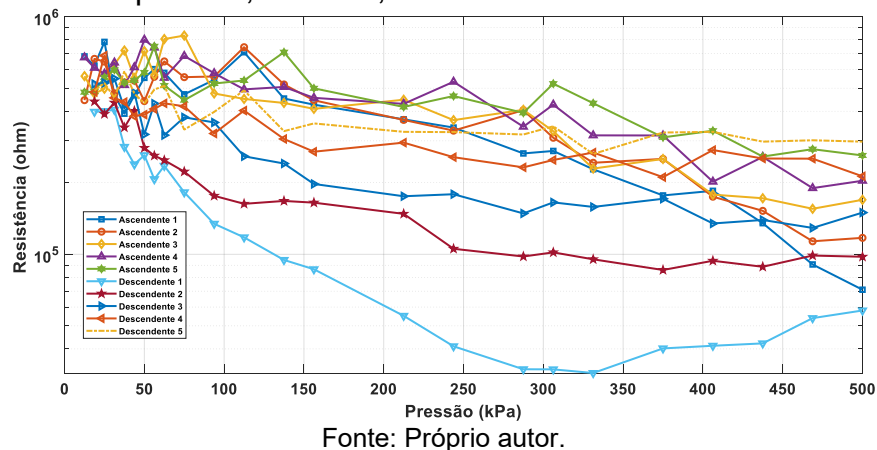
Fonte: Próprio autor.

Figura 67 - Gráfico da resistência amostra C52 nos 5 primeiros ciclos, ascendente – eletrodo superficial, 1x1 cm², modo leitura de 64 sensels.



Fonte: Próprio autor.

Figura 68 - Gráfico da resistência amostra C53 nos 5 primeiros ciclos, ascendente – eletrodo superficial, 1x1 cm², modo leitura de 64 sensels.



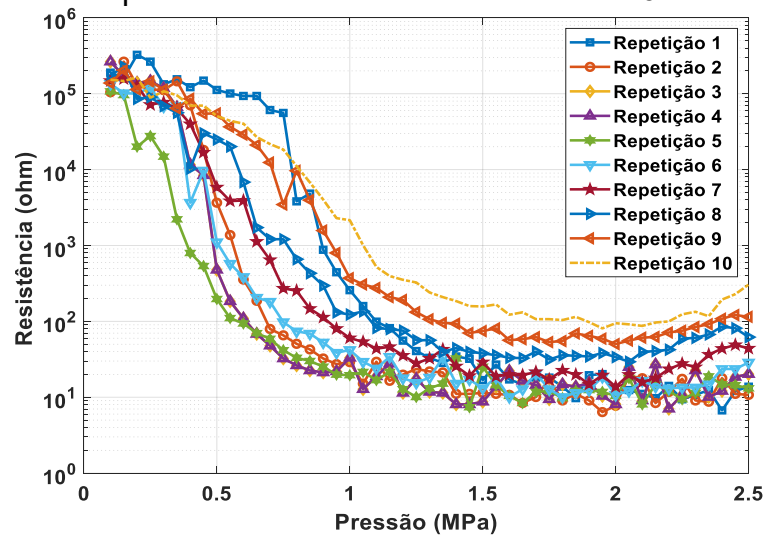
3.2.7.2 Repetibilidade

Com a finalidade de evitar os efeitos causados pelos primeiros ciclos de compressão, uma amostra com concentração de 300 phr, agente de cura em proporção 1:10, sem adição de álcool e 1 mm de espessura foi submetida a uma série inicial de 50 ciclos de compressões e descompressões com pressão máxima de 5 MPa.

As caracterizações desta etapa foram realizadas para duas configurações do circuito de aquisição, nesta etapa utilizou-se o eletrodo do tipo superficial de 1x1 cm².

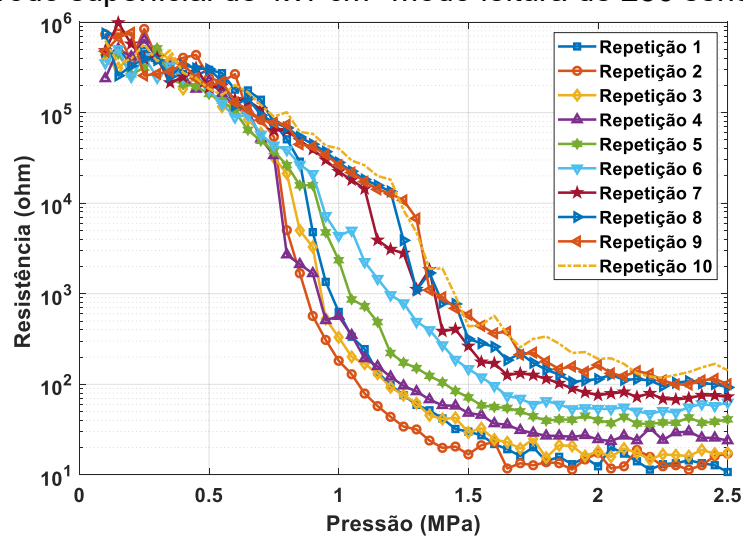
Na primeira configuração a leitura é adequada para matriz composta por 64 sensels (matriz 8x8) e na segunda, para matriz composta por 256 sensels (matriz 16x16). As curvas de resistência em relação à pressão ascendente em que a amostra foi submetida a uma série de 10 repetições representadas pela Figura 69, modo de leitura para 64 sensels e Figura 70, modo de leitura para 256 sensels.

Figura 69 – Repetição de ensaio em amostra sob pressão ascendente com 300 phr de cobre, eletrodo superficial de 1x1 cm²-modo leitura de 64 sensels.



Fonte: Próprio autor.

Figura 70 Repetição de ensaio em amostra sob pressão ascendente com 300 phr de cobre, eletrodo superficial de 1x1 cm²-modo leitura de 256 sensels.



Fonte: Próprio autor.

Através do programa Minitab® foram gerados gráficos do tipo Boxplot com base nos dados obtidos durante os ensaios. Os gráficos das Figura 71 e Figura 72 correspondem respectivamente a análise estatística para o circuito configurado para leitura em 64 e 256 sensels.

Figura 71 - Gráfico boxplot para análise estatística da repetibilidade - 64 sensels.

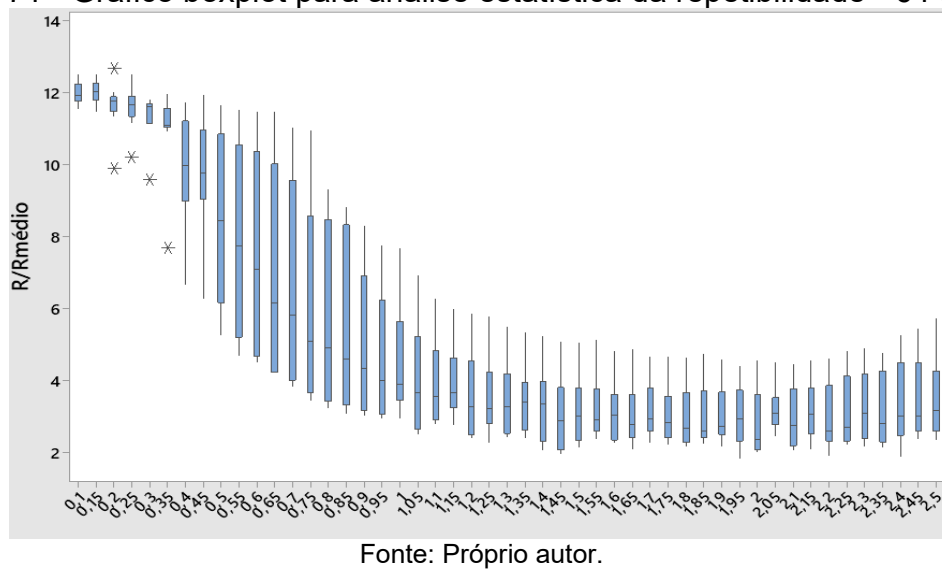
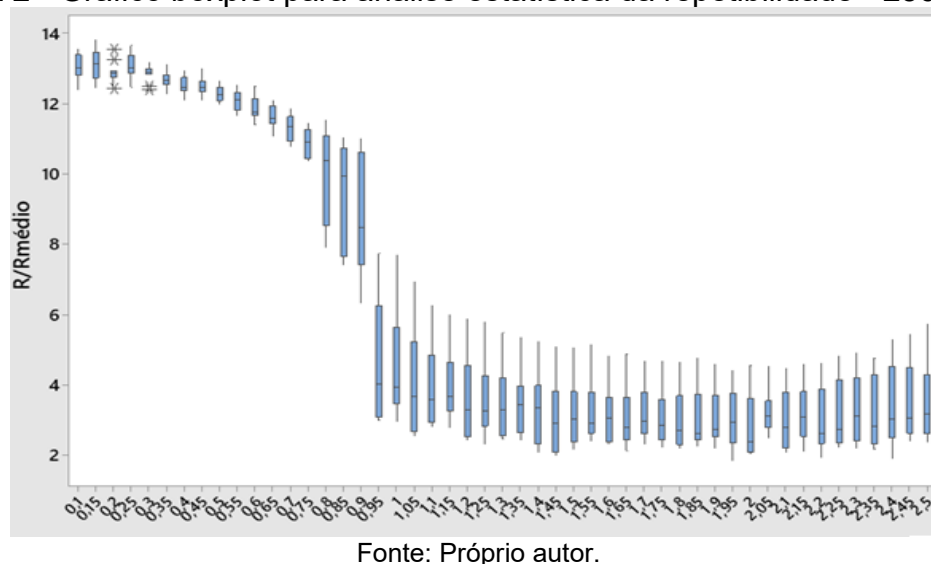


Figura 72 - Gráfico boxplot para análise estatística da repetibilidade - 256 sensels.



Ao realizar-se os ensaios com diferentes configurações para o modo de leitura, a frequência em que cada sensel é ativado também é alterada. Tal fenômeno apresentou influência direta na repetibilidade da resposta do material quando sob pressão ascendente.

De forma geral, para o circuito de leitura na configuração de 256 sensels, obteve-se maior repetibilidade nas respostas resistivas das amostras.

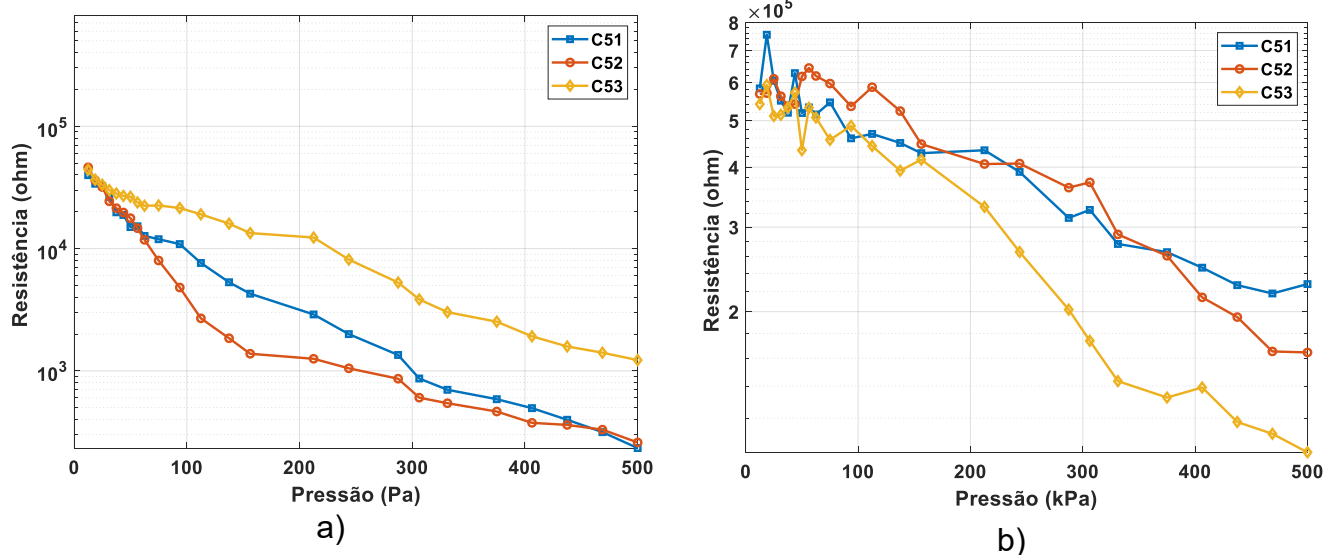
Outro fator associado é o intervalo de pressão em que ocorre a leitura. A confiabilidade da repetição diminui a partir da pressão de 0,8 MPa para o caso de 256 sensels, enquanto para o circuito para 64 sensels não apresenta resultados satisfatórios uma vez que o gráfico referente à esta, exibe grande variância entre os resultados e também pontos de dispersão.

3.2.7.3 Influência do tempo na repetibilidade

- Ensaios com intervalo de 45 dias

Ensaios foram realizados com três amostras do material em estudo com 300 phr de cobre, proporção de agente de cura de 1:10 e espessura de 1 mm, com a finalidade de verificar a repetibilidade das respostas do compósito em um intervalo de 45 dias. Os resultados obtidos são representados nas Figura 73 e Figura 74 e, ambos realizados utilizando-se eletrodos de 1x1cm e modo de leitura de 256 sensels.

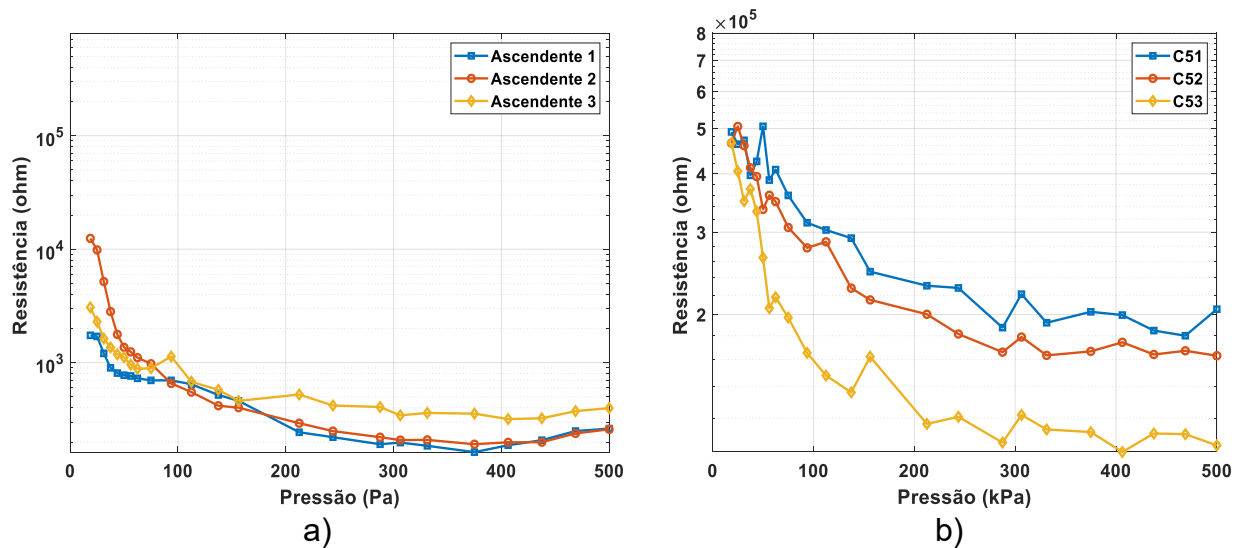
Figura 73 – Resistência x pressão, curva de pressão ascendente, eletrodo superficial de 1x1 cm²
a) dia 01; b) dia 45.



Fonte: Próprio autor.

Ao analisar os resultados obtidos através do ensaio, nota-se diferença significativa entre os resultados, tal fato pode ser dado pelo armazenamento indevido da amostra. Constata-se que a armazenagem em local rico em oxigênio, pode levar à oxidação das amostras, prejudicando assim a resistência das mesmas. Tal fenômeno é indesejado para aplicação do material como sensor de pressão, portanto para seu uso é indicado o armazenamento adequado do mesmo.

Figura 74 – Resistência x pressão, curva de pressão descendente, eletrodo superficial de 1x1 cm²
a) dia 01; b) dia 45.

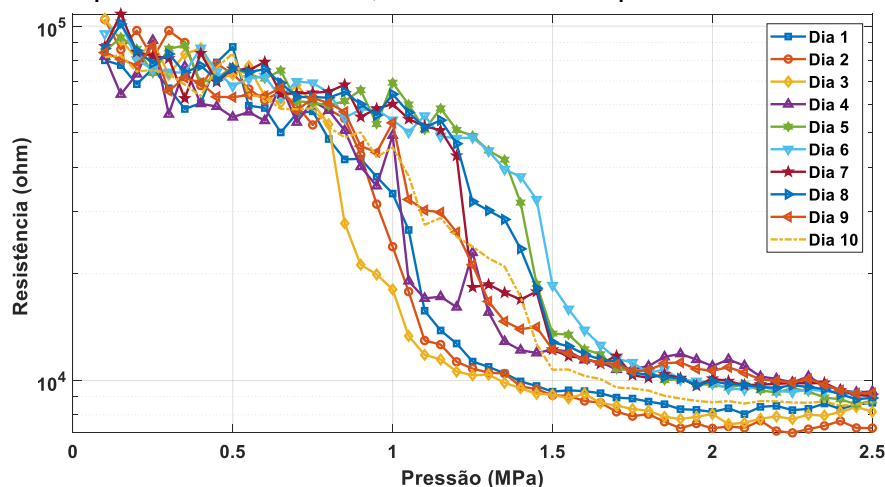


Fonte: Próprio autor.

- Repetições consecutivas

Nesta etapa é selecionada a uma amostra de 300 phr, agente de cura em 1:10 e 1 mm de espessura. A amostra, armazenada em local adequado, é analisada diariamente pelo período de 10 dias consecutivos. Os ensaios foram realizados com intervalo mínimo de 24 horas e em ambiente de temperatura controlada a 26 °C. As curvas características obtidas durante este ensaio são exibidas na Figura 75.

Figura 75 - Resistência x pressão, curva de pressão ascendente em ensaios diários, eletrodo superficial de 1x1 cm², modo de leitura para 64 sensels



Fonte: Próprio autor.

Há variação nos valores de resistência obtidos a cada pressão exercida. Este resultado deve ser considerado no emprego do material para uso em determinadas faixas de pressão.

- Precisão do sistema

Este teste foi realizado com a finalidade de verificar a variação do valor de resistência medido enquanto a amostra está sob mesma pressão.

Os valores de pressão exercidos em cada série são representados na Tabela 7.

Tabela 7 - Pressão exercida em cada série de repetição.

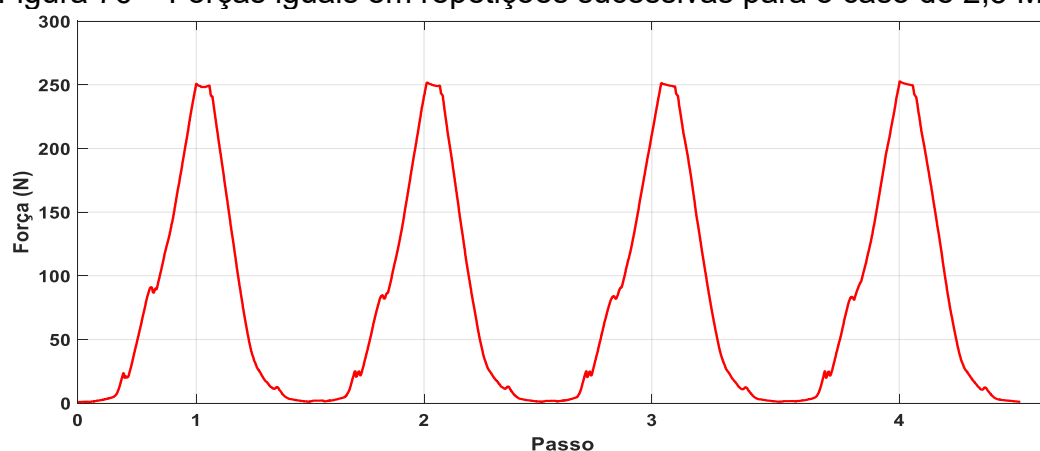
Série	Pressão (MPa)
1	0,5
2	1,0
3	1,5
4	2,5

Fonte: Próprio autor.

O equipamento UTM exercerá 4 séries de compressão e descompressão. No instante em que a pressão desejada é atingida, nos picos representados no esquema da Figura 76, é realizada leitura da resistência. Os valores medidos são exibidos no gráfico da Figura 77.

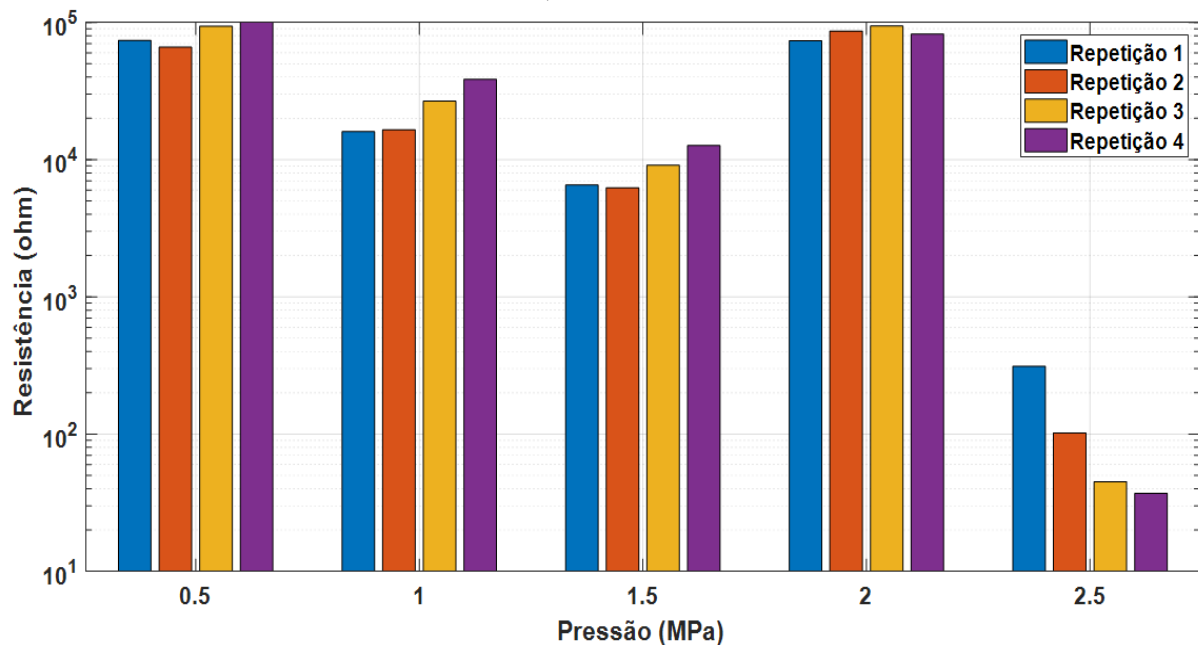
A amostra utilizada possui 1mm de espessura, 300 phr, e agente de cura na proporção 1:10.

Figura 76 – Forças iguais em repetições sucessivas para o caso de 2,5 MPa



Fonte: Próprio autor.

Figura 77 – Valores de resistência obtidos durante 4 séries com diferentes valores de pressão, eletrodo de 1x1 cm², modo de leitura 64 sensels.



Fonte: Próprio autor.

Os resultados na Figura 77, mostram que para uma mesma pressão aplicada há diferentes valores de resistência associados.

Nas séries que possuem pressão máxima de 0.5, 1, 1.5 e 2.50 MPa apresentam a tendência de redução da resistência do material de que à medida aumenta a pressão sobre a mesma.

Já durante o ensaio em que a força atinge o patamar de 2 MPa, além de haver aumento nos valores da resistência elétrica do material, os resultados são semelhantes aos obtidos sob a força de 0.5 MPa. Tal comportamento pode limitar a faixa de pressão para aplicação do sensor.

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível verificar a influência direta do teor de cobre na resistência elétrica do material para todas as formas de estímulo ou pontas de prova utilizadas. Foi verificado que a sensibilidade e faixa de pressão em que este material pode ser utilizado, podem ser modificadas conforme a concentração de cobre presente no mesmo.

Observou-se também a redução da resistência elétrica das amostras em que houve a adição de álcool quando comparadas às de mesmo teor de cobre sem adição do produto. Além disto tal adição influenciou na diminuição da tensão de ruptura do material e proporcionou maior deformação das amostras analisadas, apresentando assim indícios de que o álcool atuou como agente plastificante.

As figuras obtidas através do MEV mostram que a presença de álcool durante a etapa fabril permitiu um melhor encapsulamento das partículas de cobre presentes nas amostras.

Ao analisar-se as figuras obtidas pelo MEV, pode-se validar o processo de fabricação utilizado, uma vez que não houve grandes aglomerações e também pouca decantação de material condutor em meio à matriz polimérica.

Ainda sobre as amostras que tiveram o álcool como agente facilitador da mistura, as caracterizações termogravimétricas não apresentaram alterações significativas, indicando assim que após a etapa fabril não há mais a presença do agente no material.

As caracterizações de resistência em relação à pressão, as amostras apresentaram histerese. Para as amostras em que houve o uso de álcool em sua fabricação, a histerese apresentada foi maior, o que apesar de seus benefícios, torna o uso da técnica inviável, uma vez que a histerese é um fenômeno indesejado para sensores de uso dinâmico.

Durante o manuseio do material Cu-PDMS notou-se que o mesmo deve ser armazenado corretamente para que não haja oxidação, uma vez que tal fenômeno influi diretamente sobre a resposta do material, recomendando assim o uso do material encapsulado.

O uso de diferentes circuitos para aquisição dos dados de resistência elétrica e a análise da resistência elétrica variando-se a frequência do sinal, demonstram que o material pode apresentar diferentes respostas quando sob diferentes estímulos. Portanto para a finalidade de uso deste material como sensor de pressão, deve-se considerar o número de sensels e as frequências de leitura dos mesmos.

Considerando-se a facilidade no processo de fabricação, a faixa de pressão que pode ser empregada e a sensibilidade do material, escolheu-se para uma caracterização mais aprofundada amostras com o teor de cobre de 300 phr, agente de cura na proporção de 1:10 e 1 mm de espessura.

Ao realizar os testes de repetibilidade, pode-se constatar que durante os primeiros ciclos de compressão, o material apresenta grandes variações em sua resistência elétrica, desta forma, estabelece-se a necessidade do emprego de ciclos de compressão prévios.

Os valores obtidos em caracterizações de pressão indicam que para uma mesma pressão o material apresenta diferentes valores de resistência elétrica, o que influi diretamente na repetibilidade das respostas do sensor em questão.

Para diferentes valores de pressão o material estudado apresentou iguais valores de resistência elétrica, fazendo com que sua aplicação deva ser previamente estudada, o que limita sua utilização em grandes faixas de pressão.

Quanto ao uso como sensor on/off o material é recomendado para tal aplicação apresentando apenas restrições provenientes de sua histerese mecânica.

Como futuros trabalhos existe a possibilidade da adição de polianilina à matriz polimérica, também como o uso de nanotubos de carbono ou grafeno para confecção de novos sensores de pressão à base de PDMS.

REFERÊNCIAS

- LI, Z. J. *et al.* Semiconducting single-walled carbon nanotubes synthesized by S-doping. **Nano-Micro Letters**, v. 1, n. 1, p. 9-13, 2009. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF03353598>. Acesso em: 10 mar. 2019.
- ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciência e engenharia dos materiais**. São Paulo: Cengage Learning, 2008.
- BALBINOT, A.; BRUSAMARELLO, V. J. **Instrumentação e fundamentos de medidas**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011. V. 2.
- BAO, R. *et al.* Flexible and controllable piezo-phototronic pressure mapping sensor matrix by ZnO NW/p-polymer LED array. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v. 25, n. 19, p. 2884-2891, 2015. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adfm.201500801?casa_token=KQORfhN5xmMAAAAA%3AKSr3iDJOd8wvEHexMY57KdB53ls9fyZpN0jU9xbZ4KFr5WduhmnBy3g2X3uMk3C0yIJZYGWIsUPmus17. Acesso em: 06 out. 2019.
- BRUNO, L. *et al.* Imobilização de proteínas do veneno do escorpião *tytius serrulatus* em Blenda condutora de Polianilina-Poli (Metacrilato de Hidroxietila). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 14, n. 3, p. 156-161, 2004. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/%0D/po/v14n3/21557.pdf>. Acesso em: 12 jun. 2018.
- CALLISTER, W. D. *et al.* **Fundamentals of materials science and engineering**. London, UK: Wiley, 2000.
- CAMPBELL, M. G. *et al.* Chemiresistive sensor arrays from conductive 2D metal–organic frameworks. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 137, n. 43, p. 13780-13783, 2015. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jacs.5b09600>. Acesso em: 26 jun. 2019.
- CARDOSO, L. S. **Modelo estatístico de rede de resistores para o estudo de processos de condução em nanocompósitos poliméricos**. 2012. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2012. Disponível em: https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/91964/cardoso_ls_me_ilha.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: 07 abr. 2020.
- CASTRO, F. *et al.* Crosstalk error analysis in IIDFC readout circuit for use in piezoresistive composite. **IEEE Sensors Journal**, Piscataway, v. 18, n. 1, p. 382-389, 2017. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/8101460>. Acesso em: 08 ago. 2018.
- CAUDA, V.; CANAVESE, G.; STASSI, S. Nanostructured piezoelectric polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 132, n. 13, 2015. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.41667>. Acesso em: 15 mar. 2019.
- COELHO, L. G. N. **Modelo de percolação e condutividade elétrica de compósitos de poliuretana-negro de fumo**. 2004. 53 f. Dissertação (Mestre em Física) – Universidade Federal de Minas Gerais, 2004. Disponível em:

https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/ESCZ-692G2Z/1/disserta_let_cia_gon_alves_nunes_coelho.pdf. Acesso em: 07 abr. 2020.

COELHO, P. H. S. L.; MORALES, A. R. Modelos de percolação elétrica aplicados para compósitos poliméricos condutores. **Polímeros**, São Carlos, v. 27, p. 1-13, 2017.

Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282017000700001&script=sci_arttext&lng=pt. Acesso em: 18 jan. 2020.

DAI, L.; MAU, A. W. H. Controlled synthesis and modification of carbon nanotubes and C60: carbon nanostructures for advanced polymeric composite materials. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 13, n. 12-13, p. 899-913, 2001.

DEL PRETE, Z.; MONTELEONE, L.; STEINDLER, R. A novel pressure array sensor based on contact resistance variation: Metrological properties. **Review of Scientific Instruments**, v. 72, n. 2, p. 1548-1553, 2001. Disponível em:

<https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1340561>. Acesso em: 20 maio 2018.

FALLETTA, E. *et al.* Development of high sensitive polyaniline based piezoresistive films by conventional and green chemistry approaches. **Sensors and Actuators A: Physical**, Washington, v. 220, p. 13-21, 2014. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924424714003999>. Acesso em: 15 de jul. 2019.

FRADEN, J. **Handbook of modern sensors**: physics, designs, and applications. New York: Springer Science & Business Media, 2004.

FRANCESCHI, A.; ANTONELLO, M. G. **Tecnologia mecânica II**. 2017. Colégio Técnico Industrial – Universidade Federal de Santa Maria, RS, 2017. Disponível em:

https://www.ufsm.br/unidades-universitarias/ctism/cte/wp-content/uploads/sites/413/2018/12/05_tecnologia_mecanica_ii.pdf. Acesso em: 06 jun. 2019.

FUNG, C. K. M. *et al.* Fabrication of CNT-based MEMS piezoresistive pressure sensors using DEP nanoassembly. In: IEEE CONFERENCE ON NANOTECHNOLOGY, 5, 2005. **Proceedings** [of the...]. Nagoya: IEEE, 2005. p. 199-202. Disponível em:

<https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/1500728/>. Acesso em: 12 mar. 2018.

HERBST, M. H.; MACÊDO, M. L. F.; ROCCO, A. M. Technology of carbon nanotubes: trends and perspectives of a multidisciplinary area. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 6, p. 986-992, 2004. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422004000600025&script=sci_arttext&lng=es. Acesso em: 22 ago. 2018.

HUA, Q. *et al.* Skin-inspired highly stretchable and conformable matrix networks for multifunctional sensing. **Nature Communications**, v. 9, n. 1, p. 244, 2018. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41467-017-02685-9> . Acesso em: 25 jan. 2019.

IONASHIRO, Massao; CAIRES, Flávio J.; GOMES, D. J. C. *Giolito: fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial*. São Paulo: Giz, v. 1, p. 80, 2005.

JAMONE, L. *et al.* James: a humanoid robot acting over an unstructured world. 2006. In: IEEE-RAS INTERNATIONAL CONFERENCE ON HUMANOID ROBOTS, 6, 2006, Genova. **Proceedings** [of the...]. Genova: IEEE, 2006. p. 143-150. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/xpl/mostRecentIssue.jsp?punumber=4115555>. Acesso em: 28 abr. 2018.

JEONG, D. Y. *et al.* Piezoresistive TiB₂/silicone rubber composites for circuit breakers. **Sensors and Actuators A: Physical**, Washington, v. 149, n. 2, p. 246-250, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924424708005748>. Acesso em: 02 fev. 2019.

JUNQUEIRA, V. **Percolação e caracterização elétrica em tintas condutoras**. 2012. 83 f. Dissertação (Mestrado em Materiais para Engenharia) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2012. Disponível em: <https://saturno.unifei.edu.br/bim/0039632.pdf>. Acesso em: 07 abr. 2020.

KIM, K. *et al.* Polymer-based flexible tactile sensor up to 32× 32 arrays integrated with interconnection terminals. **Sensors and Actuators A: Physical**, Washington, v. 156, n. 2, p. 284-291, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092442470900377X>. Acesso em: 16 jun 2018.

KNITE, M. *et al.* Polyisoprene-carbon black nanocomposites as tensile strain and pressure sensor materials. **Sensors and Actuators A: Physical**, Washington, v. 110, n. 1-3, p. 142-149, 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924424703004205>. Acesso em: 05 jan. 2019.

KYOWA ELECTRONIC INSTRUMENTS CO., LTD. Disponível em: https://www.kyowa-ei.com/eng/product/category/strain_gages/kfv/index.html. Acesso em: 19 jun. 2019.

LEE, J. H. *et al.* Micropatterned P (VDF-TrFE) film-based piezoelectric nanogenerators for highly sensitive self-powered pressure sensors. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v. 25, n. 21, p. 3203-3209, 2015. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.201500856?casa_token=Yc3RzVCxLQUAAAAA:u3Reyq43_5GqgR4FeqQX2Qld4NMYK7pn-fhuPz13fSmgik2QA8DvWmL8wyWXBpJYBPaswtqWT22Mavud. Acesso em: 8 ago. 2019.

LI, S. **Electrical properties of carbon nanotube networks**: characterization, modeling and sensor applications. 2012. Tese (Doutorado) Florida State University, Tallahassee, 2012. Disponível em: <https://diginole.lib.fsu.edu/islandora/object/fsu:183573/datastream/PDF/download/citation.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2019.

LOU, Z. *et al.* Ultrasensitive and ultraflexible e-skins with dual functionalities for wearable electronics. **Nano Energy**, London, v. 38, p. 28-35, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211285517302975>. Acesso em: 14 jun. 2019.

LUQUE, A. *et al.* Capacitive pressure sensor fabricated using printed circuit board techniques. *In: PROCEEDINGS OF THE SPANISH CONFERENCE ON ELECTRON DEVICES, CDE'2011*, 8, Palma de Mallorca. **Proceedings** [of the...]. Palma de Mallorca: IEEE, 2011. p. 1-4. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/5744235/>. Acesso em: 19 abr. 2018.

MILLS, N. **Polymer foams handbook**: engineering and biomechanics applications and design guide. New York: Elsevier, 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/stress-intensity-factor>. Acesso em: 26 jun. 2019.

NELSON, T. *et al.* Shear-sensitive magnetoresistive robotic tactile sensor. **IEEE Transactions on Magnetics**, Piscataway, v. 22, n. 5, p. 394-396, 1986. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/xpl/RecentIssue.jsp?punumber=20>. Acesso em: 06 jun. 2018.

NEW ATLAS. Disponível em: <https://newatlas.com/time-electron-quantum-tunneling/50784/>. Acesso em: 10 jun. 2019.

PIEKARZ, I. *et al.* A microwave matrix sensor for multipoint label-free Escherichia coli detection. **Biosensors and Bioelectronics**, Essex, v. 147, p. 111784, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956566319308632>. Acesso em: 14 dez. 2019.

ROSÁRIO, J. M. **Princípios de mecatrônica**. São Paulo: Pearson Educación, 2005.

SATO, N. *et al.* Novel surface structure and its fabrication process for MEMS fingerprint sensor. **IEEE Transactions on Electron Devices**, Piscataway, v. 52, n. 5, p. 1026-1032, 2005. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/1424395/authors#authors>. Acesso em: 12 abr. 2018.

SCAFFARO, R. *et al.* Advanced piezoresistive sensor achieved by amphiphilic nanointerfaces of graphene oxide and biodegradable polymer blends. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 156, p. 166-176, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353817317992>. Acesso em: 07 fev. 2019.

SIGMA-ALDRICH CORPORATION. 2019. Disponível em https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/761036?lang=pt®ion=BR&gclid=Cj0KCQiA0NfvBRCVARIsAO4930kVljLwgWgL4KTA2Xgkl8zJX07Hcr6agRPjNqgUETRI48-FFi6fvZkaAhgWEALw_wcB. Acesso em: 15 dez. 2019.

SILVA, M. J. **Preparação e caracterização elétrica do compósito de poliuretano/negro de fumo**. 2009. 103 f. (Dissertação de mestrado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2009. Disponível em: https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/99870/silva_mj_me_ilha.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: 07 abr. 2020.

SIROHI, J.; CHOPRA, I. Fundamental understanding of piezoelectric strain sensors. **Journal of Intelligent Material Systems and Structures**, Lancaster, v. 11, n. 4, p. 246-257, 2000. Disponível em: https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1106/8BFB-GC8P-XQ47-YCQ0?casa_token=SFjoiWleuYcAAAAA:67GMKjykPjW7ZgfslrzrJGVY0r2sZlYalF3JXMdNbfvaj-NbQdkbk_ge3_wbejHyEqUVm9iHf1mFFw. Acesso em: 19 abr. 2018.

STASSI, S. *et al.* A tactile sensor device exploiting the tunable sensitivity of copper-PDMS piezoresistive composite. **Procedia Engineering**, Amsterdam, v. 47, p. 659-663, 2012.

STASSI, S. **Tactile sensor devices exploiting the tunnelling conduction in piezoresistive composites**. 2013. 145 f. (Tese de Doutorado) - Politecnico di Torino, Torino, Itália, 2013.

STRU MPLER, R.; GLATZ-REICHENBACH, J. Feature article conducting polymer composites. **Journal of Electroceramics**, London, v. 3, n. 4, p. 329-346, 1999. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1023%2FA%3A1009909812823>. Acesso em: 07 jan. 2020.

TAO, L. Q. *et al.* Graphene-paper pressure sensor for detecting human motions. **ACS nano**, v. 11, n. 9, p. 8790-8795, 2017. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsnano.7b02826>. Acesso em: 15 mar. 2019.

THOMAZINI, D. **Sensores industriais: fundamentos e aplicações**. São Paulo: Saraiva, 2018.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO – UFRPE. 2019. Disponível em: <http://flexquest.ufrpe.br/projeto/6928/caso/6929/minicaso/6933>. Acesso em: 13 dez. 2019.

YUE, Y. *et al.* 3D hybrid porous Mxene-sponge network and its application in piezoresistive sensor. **Nano Energy**, Amsterdam, v. 50, p. 79-87, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2211285518303355#bbib4>. Acesso em: 12 set. 2019.

ZHAI, T. *et al.* Piezoresistive and compression resistance relaxation behavior of water blown carbon nanotube/polyurethane composite foam. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Kidlington, v. 72, p. 108-114, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X15000457>. Acesso em: 15 dez. 2019.

5 ANEXO

	CERTIFICADO DE ANÁLISE PÓ DE COBRE ELETROLÍTICO DENDRÍTICO		FOR.12	
			Rev.02	
			Pág. 1 de 1	
CLIENTE:	FABIAN CASTRO			
MATERIAL:	PÓ DE COBRE ELETROLÍTICO DENDRÍTICO			
LOTE:	NOV/29 FAB			
DATA:	29/11/2016			

Pó de cobre eletrolítico dendrítico			
TIPO DE ENSAIO	ESPECIFICADO	VERIFICADO	MÉTODO
1. Densidade	0.90 – 1.10 g/cm ³	1,07 g/cm ³	Cone Hall
2. Malha (Tyler)			Peneiramento
+100		00%	
-100			
-100+150			
-100+200			
+150			
-150			
-150+200			
+200		05%	
-200			
-200-250			
-200+325		31%	
+250			
-250			
-250+325			
+325			
-325		60%	
3. Teor de Cobre (lotes amostrados)	99.5% mín.	Ver gráfico abaixo	Espectrofotometria ou substituto

Resultados de Análise do Teor do Cobre						
Lotes amostrados conforme IT.10 Amostragem						
Análises realizadas em: Green Lab Análises química e toxicológica						
Lotes Amostrados	MAI/02 CAR MAI/10 UN12 MAI/25 ECS-A MAI/31 USI	JUN/02 MIX1 JUN/10 KAR JUN/17 ECS-B JUN/23 ALL JUN/30 BLE	JUL/04 ILI JUL/11 DAE1 JUL/18 ROS JUL/21 CAR JUL/29 BLE	AGO/01 ALL AGO/11 CAL3 AGO/22 CUSA AGO/31 KAR	SET/01 BLE SET/09 UN12 SET/23 DAE2 SET/30 ECS-A	OUT/04 UN1 OUT/10 DAE1 OUT/20 TRE OUT/28 LUC
Relatório de análises Green Lab	9301/2016-1.0 9302/2016-1.0 9303/2016-1.0 9304/2016-1.0	11104/2016-1.0 11105/2016-1.0 11106/2016-1.0 11107/2016-1.0 11108/2016-1.0	13099/2016-1.0 13100/2016-1.0 13101/2016-1.0 13102/2016-1.0 13103/2016-1.0	14619/2016-1.0 14620/2016-1.0 14621/2016-1.0 14622/2016-1.0	16686/2016-1.0 16687/2016-1.0 16688/2016-1.0 16689/2016-1.0	18570/2016-1.0 18571/2016-1.0 18572/2016-1.0 18573/2016-1.0
Mês/Ano	MAI/16	JUN/16	JUL/16	AGO/16	SET/16	OUT/16
Media dos resultados	99,51%	99,51	99,79%	99,76%	99,62%	99,86%

Resultados atualizados em 29/11/16 às 15h59min.

Data de fabricação: 29/11/2016	Prazo Validade: 12 meses
---------------------------------------	---------------------------------

Técnico Químico Responsável: Bruna Becker da Silva – CRQV 05408283 Certificado emitido eletronicamente, válido sem assinatura.
