

RESSALVA

Atendendo solicitação do autor, o
texto completo desta tese será
disponibilizado somente a partir de
27/08/2023.



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

DANILO DE FREITAS OLIVEIRA

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

Ilha Solteira - SP

2021



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

DANILO DE FREITAS OLIVEIRA

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

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

Área de conhecimento: Física da Matéria
Condensada.

Prof. Dr. José Antônio Malmonge

Orientador

Ilha Solteira – SP
2021

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

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

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

Orientador: José Antônio Malmonge
Inclui bibliografia

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



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



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

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

AUTOR: DANILO DE FREITAS OLIVEIRA

ORIENTADOR: JOSE ANTONIO MALMONGE

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

Prof. Dr. JOSE ANTONIO MALMONGE (Participação Virtual)

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

Prof. Dr. ALEX OTÁVIO SANCHES (Participação Virtual)

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

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

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

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

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

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

Campus Experimental de Rosana - UNESP

Ilha Solteira, 27 de agosto de 2021

À minha avó,

que sempre viu o melhor em mim.

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

Sempre vou te amar.

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

RESUMO

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

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

ABSTRACT

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

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

LISTA DE FIGURAS

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

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

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

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

LISTA DE TABELAS

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

SUMÁRIO

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

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

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

1. INTRODUÇÃO

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

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

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

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

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

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

2. OBJETIVO GERAL

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

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

6. CONCLUSÃO

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

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

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

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

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

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

7. IMPACTO / RELEVÂNCIA CIENTÍFICO-SOCIAL

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

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

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

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

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

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

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

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

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