

Bruna dos Santos Rosa

**DESENVOLVIMENTO DE MISTURAS CONDUTORAS DE
POLI(BUTILENO ADIPATO-CO-TEREFTALATO)(PBAT) E
MONTMORILONITA-POLIPIRROL PARA APLICAÇÃO EM
SENSORES DE COMPRESSÃO**

Tese submetida ao Programa de Pós
Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais da Universidade Federal de
Santa Catarina para a obtenção do Grau
de Doutor em Ciência e Engenharia de
Materiais

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Mariz
de Oliveira Barra

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Claudia
Merlini

Coorientador: Prof. Dr. Sébastien Livi

Florianópolis
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Rosa, Bruna dos Santos Rosa

Desenvolvimento de misturas condutoras de poli(butileno adipato-co-tereftalato)(PBAT) e montmorilonita-polipirrol para aplicação em sensores de compressão / Bruna dos Santos Rosa Rosa ; orientador, Guilherme Mariz de Oliveira Barra Barra, coorientadora, Claudia Merlini Merlini, coorientador, Sébastien Livi Livi, 2018.

149 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. misturas poliméricas. 3. montmorilonita. 4. polipirrol. 5. sensores de compressão. I. Barra, Guilherme Mariz de Oliveira Barra. II. Merlini, Claudia Merlini. III. Livi, Sébastien Livi IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. V. Título.

Bruna dos Santos Rosa

**DESENVOLVIMENTO DE MISTURAS CONDUTORAS DE
POLI(BUTILENO ADIPATO-CO-TEREFTALATO)(PBAT) E
MONTMORILONITA-POLIPIRROL PARA APLICAÇÃO EM
SENSORES DE COMPRESSÃO**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor” e
aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais

Florianópolis, 23 de novembro de 2018.

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr.
Coordenador PGMAT

Banca Examinadora:

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Claudia Merlini, Dr.^a
Coorientadora
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. Pedro H. H. Araujo, Dr.
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. Johnny de Nardi Martins, Dr.
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. Fernando H. Lafratta, Dr.
Universidade do Estado de
Santa Catarina

Este trabalho é dedicado aos meus queridos pais, Márcio e Lucimeri e a minha irmã Bianca.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu orientador, Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra pelos ensinamentos desde a minha graduação. Foi um privilégio conviver e ser orientada por esse querido orientador, que além de professor é um amigo. Ser humano exemplar de coração gigante e enorme generosidade. Sou grande admiradora e muito grata por todos esses anos de convivência. Muito obrigada pela amizade, ensinamentos, parceria e apoio sempre.

Agradeço à minha querida coorientadora Prof.^a Dr.^a Claudia Merlini, pela coorientação durante a escrita, realização da parte experimental e discussão dos resultados, mas principalmente pela amizade e pelo apoio.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Sébastien Livi que me recebeu no Institut National des Sciences Appliquées de Lyon durante o período de doutorado sanduíche, pela ajuda na realização da parte experimental desta tese e pelas contribuições relacionadas ao trabalho.

À Clarisse Zornio e ao Ricardo Ramos que me ajudaram sempre que necessário e que fizeram me sentir mais em casa durante o período em Lyon. Um agradecimento especial à minha amiga Alexandra Ferreira que fez de Lyon um lugar mais especial.

Aos meus colegas e amigos do menor e melhor laboratório da UFSC, o POLICOM: Adriana, Artur, Camila, Debora, Giseli, Isabela, José Carlos, Luiz Ecco, Mauricio, Mayara, Patricia, Philippi, Scheyla, Silvia, Vanessa e Vinicius pela amizade, ajuda e conselhos sempre que necessários.

Ao João Marcos Dudy e ao Pedro Henrique Braun que me auxiliaram nos testes eletromecânicos no Laboratório de Materiais (LABMAT).

Agradeço especialmente aos meus amados pais Márcio e Lucimeri e à minha querida irmã Bianca que sempre acreditaram em mim e sempre me apoiaram em tudo. Obrigada pelo amor, incentivo e ajuda.

Aos meus familiares, em especial aos meus avós e tios que mesmo longe estão sempre presentes me apoiando.

Às minhas amigas que sempre me apoiaram e entenderam a minha ausência, especialmente à Karen, que mesmo de longe sempre esteve ao meu lado.

Ao secretário do PGMAT, Rogério, pela ajuda sempre que necessária.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela oportunidade de ingressar no curso.

À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

A todos aqueles que de alguma forma ajudaram na minha formação e na realização deste trabalho.

“Ganhamos força, coragem e confiança a cada experiência em que verdadeiramente paramos para enfrentar o medo”.

(Eleanor Roosevelt, 1960)

Parte desta tese foi publicada nos seguintes periódicos:

1. ROSA, B.S. MERLINI, C.; LIVI, S.; BARRA, G.M.O. Development of poly(butylene adipate-co-terephthalate) filled with montmorillonite-polypyrrole for pressure sensor applications. **Materials Research**, 2018.

Parte desta tese foi publicada nos seguintes congressos científicos:

ROSA, B.S.; MERLINI, C.; LIVI, S.; BARRA, G.M.O. **Propriedades elétricas de compósitos de poli(butileno adipato-co-tereftalato (PBAT) e montmorilonita-polipirrol (MMt-PPy)**. Em 14º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2017, Águas de Lindóia. Anais do 14º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2017.

ROSA, B.S.; MERLINI, C.; LIVI, S.; BARRA, G.M.O. **Conductive composites based on poly(butylene adipate-co- terephthalate) and montmorillonite-polypyrrole**. Em XVII Brazil MRS Meeting, 2018, Natal. Anais do XVII Brazil MRS Meeting 17º Brazil MRS Meeting, 2018.

RESUMO

Nesta tese foram desenvolvidas misturas condutoras de poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) com diferentes frações mássicas de aditivo nanoestruturado de montmorilonita-polipirrol (MMt-PPy) para utilização como materiais eletroativos em sensores de compressão. O MMt-PPy foi preparado a partir da polimerização oxidativa *in situ* do pirrol (Py) na presença da montmorilonita (MMt) em uma solução aquosa contendo ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA) e o cloreto de ferro (III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). O polipirrol dopado com DBSA também foi sintetizado e incorporado a matriz de PBAT com o objetivo de realizar uma análise comparativa com as misturas de PBAT/MMt-PPy. Misturas físicas de PBAT contendo MMt-PPy.DBSA ou PPy.DBSA foram preparadas a partir do processamento de extrusão seguido de moldagem por injeção e pela mistura em solução. Foi investigado o efeito do método de preparação, fração mássica e tipo de aditivo condutor na estrutura e propriedades de ambas as misturas de PBAT e aditivos condutores. As misturas com MMt-PPy.DBSA obtidas por mistura em solução apresentaram maior condutividade elétrica e menor limiar de percolação (5% em massa), devido à melhor dispersão e distribuição do aditivo no PBAT. Esse comportamento está relacionado à elevada razão de aspecto e área de superfície do MMt-PPy.DBSA e à formação de uma morfologia intercalada e parcialmente esfoliada no PBAT, que promoveu maior interação entre o aditivo e o PBAT, em relação ao PPy.DBSA. Comparando-se os resultados do ensaio eletromecânico, foi possível observar que as misturas preparadas pelo processo de extrusão seguido de injeção apresentaram maior variação da resistividade elétrica em função da tensão de compressão quando comparadas às misturas preparadas em solução. Foi demonstrado que o compósito contendo 10% em massa de MMt-PPy.DBSA apresentou reprodutibilidade após 25 ciclos de compressão e maior variação na resistividade elétrica (de 1×10^7 a $2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$) com a aplicação de tensão de compressão máxima de 0,25 MPa quando comparado aos outros materiais testados neste trabalho. A sensibilidade a compressão, reprodutibilidade e variação da resistividade em função da pressão comprovam que a mistura de PBAT/MMt-PPy tem grande potencial para ser utilizada como materiais eletroativos em sensores de compressão.

Palavras chave: Misturas poliméricas, montmorilonita, polipirrol, sensores de compressão.

ABSTRACT

In this thesis were developed conductive composites of poly (adipate-co-butylene terephthalate) (PBAT) containing nanostructured montmorillonite-polypyrrole additive (MMt-PPy) for use as electroactive materials in pressure sensors applications. The nanostructured conductive additives were prepared from *in situ* oxidative polymerization of pyrrole in an aqueous solution containing montmorillonite (MMt), dodecyl benzene sulfonic acid (DBSA) and iron chloride (III) hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). The polypyrrole doped with dodecyl benzene sulphonic acid (DBSA) was also synthesized and incorporated in the PBAT matrix in order to do a comparative analysis with the PBAT/MMt-PPy.DBSA mixtures. The PBAT/MMt-PPy.DBSA and PBAT/PPy.DBSA mixtures were produced by two different approaches: extrusion process followed by injection and solution casting. The effect of the processing, type and weight fraction of additive on the structure and properties of PBAT/MMt-PPy.DBSA of both mixtures were investigated. The MMt-PPy.DBSA mixtures obtained by melt mixing showed higher conductivity and lower percolation threshold (5 wt%) due to the better dispersion and distribution of the additive in the PBAT. This behavior is related to the high aspect ratio and surface area of the MMt-PPy.DBSA and formation of an intercalated and partially exfoliated morphology in the PBAT, which promoted higher interaction between the additive and the PBAT. Comparing the results of the electromechanical test, it was possible to observe that the composites manufactured by the extrusion process followed by injection showed higher electrical changes in the electrical resistivity as a function of the compression stress when compared to the mixtures prepared by solution casting. The mixture containing 10 wt% of MMt-PPy.DBSA presented reproducibility after 25 cycles of compression and greater variation in electrical resistivity (from 1×10^7 to $2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$) with the application of a maximum compression tension of 0.25 MPa when compared to the other materials tested in this work. The compression sensibility, reproducibility and resistivity change as a function as compressive stress show that the PBAT/MMt-PPy.DBSA mixture has great potential to be used as electroactive materials in compression sensors.

Keywords: Conductive mixtures, Montmorillonite, Polypyrrole, Compressive sensors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática da variação da condutividade elétrica em função da fração mássica (% em massa) de aditivo condutor em misturas poliméricas condutoras.	32
Figura 2 - Esquema ilustrativo do efeito da razão de aspecto na formação dos caminhos condutores e redução do limiar de percolação.	33
Figura 3 - Estrutura química da unidade de repetição do PPy.	35
Figura 4 - Mecanismo de polimerização do pirrol através do acoplamento de cátions radicais.	36
Figura 5 - Representação da estrutura da montmorilonita (MMt).	38
Figura 6 - Esquema de diferentes tipos de morfologia obtidos na síntese do aditivo condutor nanoestruturado MMT-PPy: (a) fases separadas, (b) intercaladas e (c) esfoliada.	39
Figura 7- Esquema representativo de uma mistura constituída por partículas de aditivo condutor e uma matriz de polímero isolante antes e após a aplicação de uma tensão de compressão.	41
Figura 8 - Esquema representativo de um ciclo de compressão/descompressão com histerese.	43
Figura 9 - Resistividade elétrica de compósitos em 10 ciclos de compressão sucessivos.	47
Figura 10 - Condutividade elétrica em função da tensão de compressão aplicada para amostras de 5, 10 e 20 % em massa de negro de fumo.	48
Figura 11 - Resistência elétrica em função da tensão de compressão aplicada no primeiro e décimo ciclo de compressão/descompressão. ...	49
Figura 12 - Variação da condutividade elétrica em função da tensão de compressão aplicada durante a compressão para misturas com 30 %m de PANi em 10 ciclos.	50
Figura 13 - Variação da condutividade elétrica em função da tensão de compressão aplicada para as misturas de SEBS/PANi.DBSA preparadas por mistura em solução (a) e polimerização <i>in situ</i> (b).	51
Figura 14 - Condutividade elétrica em função da tensão de compressão aplicada para (a) mistura em solução e (b) polimerização <i>in situ</i>	51
Figura 15 - Variação da condutividade elétrica ($\Delta\sigma$) em função da tensão de compressão aplicada para misturas de SEBS/PPy.DBSA com (a) 20 %m(b) 25 %m (c) 30 %m e (d) 40 %m de PPy.DBSA.	52

Figura 16 - Resistividade elétrica em função da tensão de compressão aplicada durante ciclos carregamento/descarregamento em filmes de PVDF com (a) 9, (b) 13 e (c) 23 % em massa de PPy.....	53
Figura 17 - Condutividade elétrica em função da deformação com a aplicação da tensão de compressão no compósito de 8,5 % em volume de PPy.	54
Figura 18 - Estrutura química da unidade de repetição do PBAT.	55
Figura 19 - Fluxograma das principais etapas de metodologia. .	58
Figura 20 - Figura 30 – Procedimento da síntese dos aditivos condutores.	59
Figura 21 - Eletrômetro e célula de medida dois pontos para medir condutividade elétrica.	61
Figura 22 - Equipamento para medida a condutividade elétrica pelo método quatro pontas.	62
Figura 23 - Esquema utilizado para determinação da sensibilidade à compressão dos dispositivos.	67
Figura 24 - Imagens obtidas por MEV para a MMt e os aditivos condutores MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA com aumentos de (a) 500 vezes e (b) 5000 vezes.	70
Figura 25 - Curvas de TG da MMt e dos aditivos condutores (MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA).	71
Figura 26 - Difratrogramas de raios X da MMt pura e dos aditivos condutores (MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA).	72
Figura 27 - Espectros de Infravermelho da MMt e dos aditivos condutores (MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA).	73
Figura 28 - Efeito da incorporação dos aditivos condutores na condutividade elétrica das misturas por fusão e por solução.	77
Figura 29 - Imagens obtidas por MEV para as misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA obtidas por fusão com 5 e 20 % em massa de MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA.....	79
Figura 30 - Imagens obtidas por MEV para as misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA obtidas por solução com 5 e 20 % em massa de MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA.....	80
Figura 31 - Imagens de TEM de misturas de PBAT obtidas por fusão com 5 e 20 % em massa de MMt-PPy.DBSA e de PPy.DBSA...	81
Figura 32 - Imagens de TEM de misturas de PBAT obtidas por solução com 5 e 20 % em massa de MMt-PPy.DBSA e de PPy.DBSA.	82

Figura 33 - Imagens de TEM de misturas de PBAT obtidas por fusão com 5 e 20 % em massa de MMt-PPy.DBSA e de PPy.DBSA em maiores aumentos.....	83
Figura 34 - Imagens de TEM de misturas de PBAT obtidas por solução com 5 e 20 % em massa de MMt-PPy.DBSA e de PPy.DBSA em maiores aumentos.....	84
Figura 35 - Espectro de DRX do PBAT e das misturas com 5 e 15 % em massa de aditivo condutor (MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA) obtidos por fusão (a) e mistura em solução (b).....	85
Figura 36 - Espectros de infravermelho para o PBAT e misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA (a) e de PBAT/PPy.DBSA (b) obtidas por fusão.....	87
Figura 37 - Deconvolução das bandas de deformação do C=O para o espectro do PBAT, (a) fusão; (b) mistura em solução.....	88
Figura 38 - Deconvolução das bandas de deformação do C=O para o espectro das misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e de PBAT/PPy.DBSA com 5% em massa de aditivo obtidas por fusão.....	89
Figura 39 - Variação do módulo de armazenamento (E') e $\tan \delta$ em função da temperatura para o PBAT e as misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA com 5, 10 e 15 % em massa de aditivo condutor obtidos por fusão.....	92
Figura 40 - Variação do módulo de armazenamento (E') e $\tan \delta$ em função da temperatura para o PBAT e as misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA com 5, 10 e 15 % em massa de aditivo condutor obtidos por solução.....	93
Figura 41 - Curvas de TG para o PBAT e misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA com 5, 10 e 15 % em massa de MMt-PPy.DBSA obtidos por fusão.....	95
Figura 42 - Curvas de TG para o PBAT e misturas de PBAT/PPy.DBSA com 5, 10 e 15 % em massa de PPy.DBSA obtidos por fusão.....	95
Figura 43 - Curvas de TG para o PBAT e misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA com 5, 10 e 15 % em massa de MMt-PPy.DBSA obtidos por solução.....	96
Figura 44 - Curvas de TG e DTG para o PBAT e misturas de PBAT/PPy.DBSA com 5, 10 e 15 % em massa de MMt-PPy.DBSA obtidas por mistura em solução.....	96
Figura 45 - Curvas de DSC da segunda corrida de aquecimento para o PBAT e para as misturas com 5, 10, 15 e 20 % em massa de MMt-PPy.DBSA obtidos por fusão.....	98

Figura 46 - Curvas de DSC da segunda corrida de aquecimento para o PBAT e para as misturas com 5, 10, 15 e 20 % em massa de PPy.DBSA obtidos por fusão.....	98
Figura 47 - Curvas de DSC da segunda corrida de aquecimento para o PBAT e para as misturas com 5, 10, 15 e 20 % em massa de MMt-PPy.DBSA obtidos por solução.	100
Figura 48 - Curvas de DSC da segunda corrida para o PBAT e para as misturas com 5, 10, 15 e 20 % em massa de PPy.DBSA obtidos por solução.	100
Figura 49 - Variação da resistividade elétrica em função de 5 ciclos consecutivos de compressão/descompressão nas misturas de PBAT e (a) 5% (b) 10% (c) 15% (d) 20% em massa de MMt-PPy.DBSA e de PBAT e (e) 5% (f) 10 % (g) 15% (h) 20% em massa de PPy.DBSA obtidas por fusão.....	103
Figura 50 - Variação da resistividade elétrica em função dos 25 ciclos consecutivos de compressão e descompressão na mistura de PBAT com 10 % em massa de MMt-PPy.DBSA obtida por fusão.....	105
Figura 51 - Curvas de tensão de compressão em função da deformação durante 25 ciclos de compressão/descompressão para a mistura de PBAT/MMt-PPy.DBSA com 10 % em massa de MMt-PPy.DBSA obtida por fusão.....	106
Figura 52 - Variação da resistividade elétrica em função de 5 ciclos consecutivos de compressão/descompressão nas misturas de PBAT e (a) 5% (b) 10% (c) 15% (d) 20% em massa de MMt-PPy.DBSA e de PBAT e (e) 5% (f) 10 % (g) 15% (h) 20% em massa de PPy.DBSA obtidas por mistura em solução.	107
Figura 53 - Variação da resistividade elétrica em função dos 25 ciclos consecutivos de compressão/descompressão na mistura de PBAT e 20 % em massa de MMt-PPy.DBSA obtida por mistura em solução.	109
Figura 54 - Curvas de tensão de compressão em função da deformação durante 25 ciclos de compressão/descompressão para a mistura de PBAT/MMt-PPy.DBSA com 20 % em massa de MMt-PPy.DBSA obtida por solução.....	110
Figura 55 - Curvas de DTG da MMt e dos aditivos condutores (MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA).	131
Figura 56 - Espectro de DRX do PBAT das misturas com 5 e 15 % em massa de aditivo condutor (MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA) obtidas por fusão (a) e por solução (b).	133
Figura 57 - Espectros de infravermelho para o PBAT e misturas de PBAT/MMt- PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA obtidas por solução....	135

Figura 58 - Deconvolução das bandas de deformação do C=O para os espectros das misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA com 10, 15 e 20 % em massa, respectivamente obtidas por fusão.....	137
Figura 59 - InfravermelhoDeconvolução das bandas de deformação do C=O para os espectros das misturas de PBAT/PPy.DBSA com 10, 15 e 20 % em massa, respectivamente obtidas por fusão.	139
Figura 60 - Deconvolução das bandas de deformação do C=O para os espectros das misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA com 5, 10, 15 e 20 % em massa, respectivamente obtidas por solução.	141
Figura 61 - Deconvolução das bandas de deformação do C=O para os espectros das misturas de PBAT/PPy.DBSA com 5, 10, 15 e 20 % em massa, respectivamente obtidas por solução.	143

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Trabalhos na literatura de misturas poliméricas utilizadas como materiais eletroativos em sensores de compressão.....	45
Tabela 2 - Análise química realizada na argila seca.....	57
Tabela 3 - Valores de condutividade elétrica da MMt e dos aditivos condutores.....	74
Tabela 4 - Valores de condutividade elétrica do PBAT e das misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA.....	75
Tabela 5 - Valores de limiar de percolação (fp) e expoente crítico (t).....	77
Tabela 6 - Valores da área normalizada da banda C=O e razão (I_{1710}/I_{1730}) entre a área das bandas da carbonila ligada (HCO)(A_{1710}) e carbonila livre (C=O)(A_{1730}) das misturas obtidas por fusão e por mistura em solução.....	90
Tabela 7 - Valores de temperatura de transição vítrea para o PBAT e misturas obtidos por fusão e por solução.....	94
Tabela 8 - Dados experimentais da degradação térmica do PBAT e das misturas (preparados por fusão) obtidos das curvas de TG e DTG.....	95
Tabela 9 - Dados experimentais da degradação térmica do PBAT e das misturas obtidas das curvas de TG e DTG preparadas por solução.....	97
Tabela 10 - Valores de T_c , ΔH_c , T_f , ΔH_f e X_c para o PBAT e para as misturas obtidos por fusão.....	99
Tabela 11 - Valores de T_g , T_c , ΔH_c , T_f , ΔH_f e X_c para o PBAT e para as misturas obtidos por solução.....	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR - Reflexão total atenuada
DBSA - ácido dodecil benzeno sulfônico
DMA - análise dinâmico-mecânica
DRX - difração de raios X
DTG - Derivada de Análise Termogravimétrica
E' - módulo de armazenamento
E'' - módulo de perda
FTIR - espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier
MEV - Microscopia eletrônica de varredura
MMt - montmorilonita
MMt-PPy - aditivos condutores nanoestruturados de montmorilonita-polipirrol
MMt-PPy.DBSA - aditivos condutores nanoestruturados de montmorilonita-polipirrol dopado com DBSA
MPCEs - Misturas poliméricas condutoras de eletricidade
NFC - Negro de fumo condutor
NTC - Nanotubos de carbono
PAni - Polianilina
PBAT - poli(butiéno adipato-co-tereftalato)
PBAT/MMt-PPy.DBSA - misturas de PBAT com aditivo nanoestruturado de montmorilonita e polipirrol dopado com DBSA
PBAT/PPy.DBSA - mistura de PBAT com aditivo condutor de polipirrol dopado com DBSA
PIC - polímeros intrinsecamente condutores
PPy - Polipirrol
PPy.DBSA - polipirrol dopado com DBSA
Py - Pirrol
PVDF - Poli(fluoreto de vinilideno)
SBS - Poli(estireno-butadieno-estireno)
SEBS - Poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno)
SIBS - Poli(estireno-isobutileno-estireno)
tan δ - Tangente de perda (razão entre módulo de perda (E'') e módulo de armazenamento (E'))
T_c - Temperatura de cristalização
TEM - Microscopia Eletrônica de Transmissão
T_g - Temperatura de transição vítrea
TG - Termogravimetria
T_m - Temperatura de fusão cristalina

LISTA DE SÍMBOLOS

%m - fração mássica

%v - fração volumétrica

d - diâmetro do suporte da amostra do equipamento de medida de condutividade pelo método 2 pontas

d_{001} - espaçamento basal

g - distância entre o suporte da amostra e o anel de segurança do equipamento de medida de condutividade pelo método 2 pontas

θ - ângulo de incidência em relação ao plano (análise de DRX)

λ - comprimento de onda

σ - condutividade elétrica

σ_c - condutividade elétrica da fase condutora

f - fração mássica de aditivo condutor na mistura

f_p - fração mássica de aditivo condutor correspondente ao limiar de percolação

t - Expoente crítico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
1.1	OBJETIVOS	30
1.1.1	Objetivo geral	30
1.1.2	Objetivos específicos	30
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
2.1	MISTURAS POLIMÉRICAS CONDUTORAS DE ELETRICIDADE (MPCES)	31
2.2	ADITIVOS NANOESTRUTURADOS BASEADOS EM MONTMORILONITA- POLIPIRROL (MMT-PPY).....	34
2.3	SENSORES DE COMPRESSÃO À BASE DE MISTURAS POLIMÉRICAS CONDUTORAS DE ELETRICIDADE	40
2.4	POLI(BUTILENO ADIPATO-CO-TEREFTALATO)(PBAT) 54	
3	MATERIAIS E MÉTODOS	57
3.1	MATERIAIS	57
3.2	MÉTODOS	57
3.2.1	Síntese dos aditivos condutores.....	58
3.2.2	Obtenção das misturas de PBAT/MMt- PPy.DBSA por fusão	59
3.2.3	Obtenção das misturas de PBAT/MMt- PPy.DBSA por mistura em solução.....	60
3.3	CARACTERIZAÇÃO	60
3.3.1	Condutividade elétrica.....	60
3.3.1.1	Método padrão duas pontas- Método do eletrômetro	60
3.3.1.2	Método padrão quatro pontas.....	61
3.3.2	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	62
3.3.3	Difração de Raios X	63
3.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	63
3.3.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	64

3.3.6	Análise termogravimétrica (TG)	64
3.3.7	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	64
3.3.8	Análise dinâmico-mecânica (DMA).....	65
3.3.9	Ensaio eletromecânico	66
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS ADITIVOS CONDUTORES.....	69
4.1.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	69
4.1.2	Análise termogravimétrica (TG)	70
4.1.3	Difração de raios X (DRX)	72
4.1.4	Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	73
4.1.5	Condutividade elétrica	74
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO PBAT E DAS MISTURAS DE PBAT/MMt-PPy.DBSA E DE PBAT/PPy.DBSA OBTIDOS POR FUSÃO E POR MISTURA EM SOLUÇÃO.....	74
4.2.1	Condutividade elétrica	74
4.2.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	78
4.2.3	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	80
4.2.4	Difração de raios X (DRX)	84
4.2.5	Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	86
4.2.6	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	91
4.2.7	Análise termogravimétrica (TG)	94
4.2.8	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	97
4.2.9	Ensaio eletromecânico	101
5	CONCLUSÕES.....	111
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	112
	REFERÊNCIAS.....	113
	APÊNDICE A – Análise termogravimétrica	131
	APÊNDICE B – Difração de raios X	133
	APÊNDICE C – Infravermelho	135

APÊNDICE D – Deconvolução Infravermelho.....	137
APÊNDICE E – Deconvolução Infravermelho.....	139
APÊNDICE F – Deconvolução Infravermelho.....	141
APÊNDICE G – Deconvolução Infravermelho.....	143

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de misturas poliméricas condutoras de eletricidade (MPCE) para serem utilizadas como material eletroativo em sensores de compressão tem crescido significativamente devido à sua flexibilidade, baixo custo, fácil obtenção e habilidade de mudar a condutividade com a aplicação de uma força de compressão (LUO *et al.*, 2017a; LIN *et al.*; 2018; GONÇALVES, BRANDÃO E MENDES, 2014; NIU *et al.*, 2017; LUO, *et al.*, 2017b; TEIXEIRA *et al.*, 2018; (PAN *et al.*, 2014; MERLINI *et al.*, 2014a; MERLINI *et al.*, 2014b). Esses materiais podem ser utilizados em diferentes dispositivos, como em sensores de compressão na indústria eletroeletrônica, em dispositivos de máquinas de pesagem e célula de carga, em músculos artificiais, sensores sensíveis ao toque, vestuário humano, entre outras (PEREIRA, 2009).

Esses materiais são constituídos por uma matriz de polímero isolante e uma fase dispersa de polímero intrinsecamente condutor (PIC) como o polipirrol (PPy) ou polianilina (PAni) ou aditivos carbonáceos, como negro de fumo, nanotubos de carbono (NTC) e grafite, entre outros (FELLER, LANGEVIN e MARAIS, 2004; RADHAKRISHNAN e KAR, 2005; SOUZA JR, MICHEL e SOARES, 2005; BARRA *et al.*, 2008; PYO e HWANG, 2009; BRADY, DIAMOND e LAU, 2005; JOB *et al.*, 2003; HUSSAIN, CHOA e NIIHARA, 2002; BERUTO, CAPURRO e MARRO, 2005). Dentre os aditivos condutores, inúmeros trabalhos na literatura reportam o uso de polímeros intrinsecamente condutores, especialmente o PPy para aplicação em sensores (LUO *et al.*, 2017a; LUO *et al.*, 2017b; MERLINI *et al.*, 2014a; MERLINI *et al.*, 2014b; ZANG *et al.*, 2018; WANG, WANG e GUO, 2017; KWEON, LEE e OH, 2018; MULLER *et al.*, 2011; MERLINI *et al.*, 2014c). Merlini *et al.*, (2014c) reportaram o desenvolvimento de blendas de poli(fluoreto de vinilideno)(PVDF)/polipirrol (PPy) e a máxima sensibilidade foi atingida para a blenda com 9 % em massa de PPy, em que a resistividade elétrica diminuiu 2 ordens de grandeza, de 10^8 para $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$. Souza Jr., Michel e Soares (2005) reportaram que a resistividade elétrica de blendas de poli(estireno-butadieno-estireno)(SBS)/polianilina (PAni) com 30% em massa de PPy diminuiu uma ordem de grandeza ao ser aplicada uma tensão de compressão entre 0 e 4 MPa.

O funcionamento dos sensores de compressão formados pelas MPCEs baseia-se na teoria da percolação. Quando uma tensão de compressão é aplicada, as partículas condutoras entram em contato uma com as outras, resultando em uma rede condutora. Por outro lado, com a

retirada da tensão, a rede condutora é desfeita e a condutividade elétrica retorna ao valor inicial sem compressão (MERLINI *et al.*, 2014c).

A sensibilidade e reprodutibilidade dessas misturas dependem de vários fatores, como por exemplo, a estrutura e propriedades da fase dispersa (condutividade intrínseca, razão de aspecto e área de superfície), propriedades da matriz, fração mássica de aditivo, interação entre as fases poliméricas e a dispersão do aditivo na matriz polimérica isolante (MERLINI, 2014). Além disso, as condições de teste, como modo de aplicação da tensão de compressão, tempo, número de ciclos, entre outros também influenciam na resposta do material (SAU, CHAKI e KHASTGIR, 2000; KNITE *et al.*, 2004; SOUZA JR, MICHEL e SOARES, 2005; VILČÁKOVÁ *et al.*, 2004).

O maior desafio no desenvolvimento de misturas condutoras baseados em polímeros intrinsecamente condutores é alcançar uma sensibilidade adequada com baixa concentração de aditivo para minimizar problemas no processamento e redução das propriedades mecânicas. Em geral, quando o PPy é utilizado como fase dispersa, a condutividade é inferior a 10^{-7} S.cm⁻¹, por isso é necessário adicionar elevada concentração de aditivo (entre 10 a 30% em massa de PPy) para aumentar a condutividade elétrica da mistura (RAMOA, 2015). Uma estratégia para contornar essa limitação é o desenvolvimento de misturas condutoras constituídas por um aditivo nanoestruturado, como montmorilonita-polipirrol (MMt-PPy) ou montmorilonita-polianilina (MMt-PAni), disperso em uma matriz polimérica isolante. O aditivo nanoestruturado pode ser obtido através da polimerização *in situ* do pirrol (Py) na presença de uma suspensão de montmorilonita (MMt). A montmorilonita pode ser esfoliada pelo Py e a polimerização ocorre nas camadas da MMt, originando um aditivo condutor de estrutura lamelar com elevada razão de aspecto e área de superfície, quando comparado ao PPy puro, permitindo uma melhor interação com a matriz polimérica. De acordo com RAMOA *et al.* (2015) e BOUKERMA *et al.* (2006), a esfoliação do aditivo MMt-PPy promove caminhos condutores na matriz polimérica em menores concentrações de MMt-PPy em relação às misturas contendo PPy. A incorporação desses aditivos em matrizes poliméricas, como polímeros termoplásticos ou borrachas, pode ser realizada pela polimerização *in situ* do pirrol ou anilina (LUO *et al.*, 2017b; MERLINI *et al.*, 2012; CHATTERJEE e MAITY, 2017), mistura em solução (BARRA *et al.*, 2008; MULLER *et al.*, 2011) ou mistura em fusão (RAMOA *et al.*, 2015). Alternativamente, a técnica de eletrofiação também pode ser usada para produzir membranas com elevada sensibilidade à compressão (MERLINI *et al.*, 2014b; MERLINI

et al., 2016). Entre esses métodos, mistura por fusão oferece vantagem, pois pode ser realizada produção em larga escala e custo reduzido. No entanto, estudos na literatura tem demonstrado que MPCes preparadas por mistura em solução apresentam maior sensibilidade à compressão em comparação às misturas obtidas por fusão (BARRA *et al.*, 2008; MULLER *et al.*, 2011, MERLINI *et al.*, 2014c; MERLINI *et al.*, 2016; KALASAD *et al.*, 2008; VILČÁKOVÁ *et al.*, 2004). Esse comportamento está associado à melhor dispersão do aditivo na matriz polimérica devido à menor viscosidade da mistura.

O poli(butileno adipato-co-tereftalato)(PBAT) é uma matriz polimérica interessante para a preparação de misturas condutoras com aditivo nanoestruturado de MMt-PPy.DBSA, pois está entre os termoplásticos mais versáteis, apresenta baixa temperatura de processamento (160 °C), o que ajuda a evitar a degradação do PPy.DBSA durante o método de fusão. Apresenta flexibilidade, tenacidade e baixo módulo. Além disso, os grupos éster do PBAT podem interagir com os grupos amina do PPy, levando a uma melhor distribuição e dispersão do aditivo condutor na matriz de PBAT. Com o interesse em produzir materiais ecologicamente corretos, o PBAT é um excelente candidato para desenvolver misturas sensíveis à compressão devido à sua biodegradabilidade e origem natural (LIVI *et al.*, 2016).

Baseado neste contexto, o foco desta tese é o desenvolvimento de misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA por fusão e mistura em solução para a preparação de materiais sensíveis à compressão. Nos últimos anos, sensores de compressão baseados em misturas poliméricas têm apresentado resultados satisfatórios. Este trabalho tem caráter inovador, pois propõe o desenvolvimento de misturas condutoras a partir da matriz de PBAT e aditivo nanoestruturado de MMt-PPy.DBSA que possui elevada razão de aspecto e área superfície, com o objetivo de aumentar a resposta piezoresistiva do material, de forma a utilizá-lo em sensores de compressão. Para comparação, misturas de PBAT e polipirrol dopado com ácido dodecil benzeno sulfônico (PPy.DBSA) foram obtidas sob as mesmas condições de processamento.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Desenvolver misturas condutoras de poli(butileno adipato-co-tereftalato)(PBAT) com diferentes concentrações de montmorilonita-polipirrol (MMt-PPy.DBSA) para aplicação em sensores de compressão.

1.1.2 Objetivos específicos

- ✓ Avaliar a viabilidade de produção de misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e de PBAT/PPy.DBSA com diferentes frações mássicas a partir de duas rotas distintas: i) extrusão seguido pela moldagem por injeção, também conhecidos como processo por fusão e ii) mistura em solução;
- ✓ Realizar uma análise comparativa das propriedades elétricas, térmicas, morfologia, propriedades dinâmico-mecânicas das misturas preparadas pelos processos de fusão e solução;
- ✓ Investigar o efeito da incorporação do tipo e fração mássica dos aditivos condutores MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA na morfologia, condutividade elétrica, propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas;
- ✓ Avaliar e comparar a sensibilidade à compressão sob condições dinâmicas das misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA obtidas pelos dois métodos e comparar os resultados com os das misturas de PBAT/PPy.DBSA;
- ✓ Estudar a viabilidade da utilização dos materiais obtidos em sensores de compressão.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

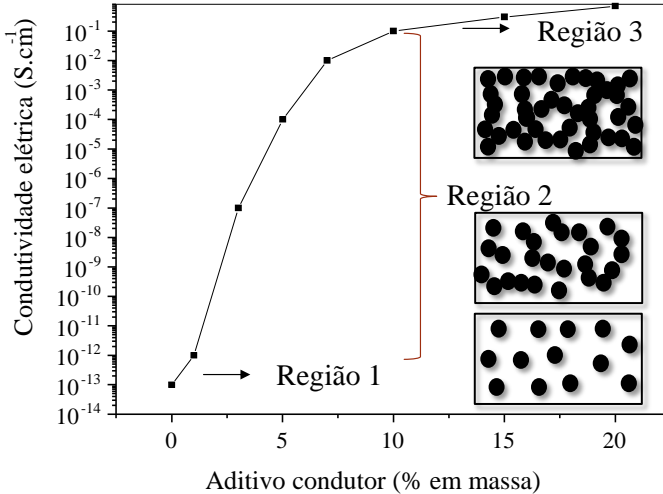
2.1 MISTURAS POLIMÉRICAS CONDUTORAS DE ELETRICIDADE (MPCES)

Misturas poliméricas condutoras de eletricidade são formadas por um aditivo condutor disperso em uma matriz de polímero isolante, que pode ser um polímero termoplástico, termofixo ou elastômero. Os aditivos condutores comumente utilizados para a obtenção de misturas poliméricas condutoras são nanotubos de carbono (NTC), negro de fumo condutor (NFC), grafeno, fibras de carbono, grafite, partículas de materiais metálicos, semicondutores inorgânicos ou polímeros intrinsecamente condutores (PICs). (FELLER, LANGEVIN e MARAIS, 2004; MERLINI, 2014; CHA *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2018; MOHAN *et al.*, 2018; BURMISTROV *et al.*, 2016; QU *et al.*, 2017; GARCÍA *et al.*, 2018; JOHN *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2018; KIM, DO, DRZAL, 2009; KHAMLICH *et al.*, 2014).

A variação da condutividade elétrica de misturas poliméricas condutoras em função da quantidade de aditivo condutor na matriz polimérica pode ser explicada pela teoria da percolação, que foi proposta em 1957, por Broadbent e Hammersley (SILVA, 2009). O limiar de percolação pode ser definido como a concentração crítica de aditivo condutor onde ocorre o aumento expressivo da condutividade elétrica da mistura. A Figura 1 ilustra de forma esquemática essa variação da condutividade elétrica em função da fração mássica de aditivo condutor incorporado em uma matriz de polímero isolante. Em baixas concentrações de aditivo condutor, a fase condutora está bem dispersa e bem distribuída no polímero isolante, não havendo contato entre as partículas e a condutividade da mistura é próxima à da matriz isolante. Essa região é denominada não percolativa (região 1). Ao atingir-se o limiar de percolação (região 2- percolativa) ocorre um aumento abrupto da condutividade elétrica da mistura, pois há o aumento do número de contatos entre as partículas e/ou aglomerados do aditivo condutor, formando-se uma rede condutora na matriz isolante. Para maiores concentrações de aditivo condutor, pode-se atingir valores de condutividade próximas ou iguais à do aditivo condutor puro (região 3) (MARTINS, 2008; BARRAU *et al.*, 2005). O limiar de percolação deve ser o menor possível, para que sejam preservadas as propriedades mecânicas e reológicas da matriz polimérica, bem como as propriedades elétricas, térmicas, óticas e magnéticas da fase condutora e também

diminuir problemas no processamento e reduzir custos (BARRA *et al.*, 2008; VARGAS *et al.*, 2018).

Figura 1 – Representação esquemática da variação da condutividade elétrica em função da fração mássica (% em massa) de aditivo condutor em misturas poliméricas condutoras.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

O limiar de percolação elétrico (f_p) e o expoente crítico (t) para as MPCs podem ser calculados através da Equação 1.

$$\sigma = \sigma_c (f - f_p)^t \text{ para } f > f_p \quad (1)$$

Onde: σ é a condutividade elétrica da mistura, f é a fração mássica de aditivo condutor na mistura, σ_c é a condutividade elétrica da fase condutora, f_p é a fração mássica de aditivo condutor no limiar de percolação e t é o expoente crítico (HE e TJONG, 2013). Conforme a teoria da percolação, o expoente crítico t representa o número médio de contatos entre as partículas de aditivo condutor no limiar de percolação e seu valor pode variar de 1,1 a 1,3 para sistemas bidimensionais e de 1,6 a 2,0 para sistemas tridimensionais. Valores de t entre 2 e 4 podem estar relacionados à percolação múltipla e t maior que 4 referente ao tunelamento de elétrons (RAMOA, 2015; WU *et al.*, 2009).

Para determinar a quantidade em massa de aditivo condutor (f_p) correspondente ao limiar de percolação e ao expoente crítico t , aplica-se o logaritmo na Equação 1, tornando-a linear, conforme mostra a Equação 2. O f_p e o t são obtidos através da curva de $\log \sigma$ versus $\log (f-f_p)$ com o melhor coeficiente linear (R^2).

$$\log \sigma = \sigma_c + t \log (f - f_p) \quad (2)$$

O limiar de percolação é influenciado por alguns fatores, como fração mássica, condutividade elétrica, morfologia e razão de aspecto do aditivo condutor, interações entre as fases presentes na mistura, propriedades reológicas, mecânicas e térmicas, intrínsecas da matriz do polímero isolante e também pelo processo de obtenção das MPCEs e das condições de processamento (LI e KIM, 2007; CESANO *et al.*, 2016; VARGAS, 2016). As interações entre as partículas do aditivo condutor e matriz do polímero isolante influenciam diretamente o limiar de percolação e o expoente crítico e devem prevalecer de maneira a formar uma rede condutora, induzindo o aumento da condutividade elétrica da mistura (HUANG, 2002; BERTOLINI, 2018; KUESTER, 2013). Outro fator relevante que influencia o limiar de percolação e o expoente crítico da mistura é a razão de aspecto do aditivo condutor. Quanto maior for a razão de aspecto do aditivo condutor, maior será a sua área de superfície e maior o número de contatos médios por partícula, conforme ilustra o esquema da Figura 2. Por isso, para se atingir o limiar de percolação, é necessário menor fração mássica de aditivo condutor na mistura.

Figura 2 - Esquema ilustrativo do efeito da razão de aspecto na formação dos caminhos condutores e redução do limiar de percolação.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Com o intuito de avaliar a influência da razão de aspecto de nanotubos de carbono (NTC), na condutividade elétrica e no limiar de percolação de compósitos com matriz termofixa de epóxi, Ayatollahi *et*

al. (2011) realizaram um estudo comparativo, utilizando quatro tipos NTC, com diferentes razões de aspecto. Foi verificado que para uma mesma concentração (0,5 % em massa), a condutividade elétrica variou entre 10^{-6} e 10^{-3} S.m⁻¹, dependendo da razão de aspecto do aditivo. A maior condutividade elétrica e o menor limiar de percolação foram obtidos para os compósitos contendo NTC com maior razão de aspecto. O mesmo foi observado por CHEN *et al.* (2007) em compósitos de borracha de silicone e nanofolhas de grafite e por YAO *et al.* (2007) em compósitos de PVDF e NTC. Em outro trabalho com matriz de epóxi, Gojny *et al.* (2006) compararam os aditivos negro de fumo e nanotubos de carbono, os quais apresentam partículas esféricas e tubulares, respectivamente. Para se atingir a condutividade elétrica de 10^{-6} S.m⁻¹, foi necessária fração mássica de 0,1 %m de NTC e 0,75 %m de negro de fumo, evidenciando que a utilização de um aditivo com maior razão de aspecto, possibilita o uso de menores frações mássicas para que o mesmo nível de condutividade elétrica seja alcançado.

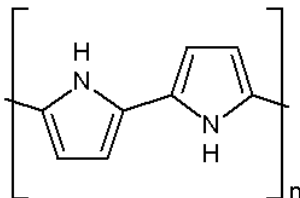
Dentro desse contexto, a escolha do aditivo condutor para ser utilizado no desenvolvimento de misturas poliméricas condutoras deve ser realizada cuidadosamente, uma vez que esse material pode influenciar significativamente as propriedades elétricas finais do compósito. Entre os aditivos condutores utilizados em matrizes de polímeros isolantes para a produção de materiais eletroativos destacam-se os polímeros intrinsecamente condutores (PIC), como a polianilina (PAni) e polipirrol (PPy). O interesse na utilização desses materiais está relacionado com a possibilidade de desenvolver uma mistura que associe as propriedades elétricas, magnéticas e óticas do polímero condutor com as propriedades físicas dos polímeros isolantes (SHOKR, e AL-GAHTANY, 2013; MOHSIN *et al.*, 2017; ASHRAF, AHMAD e RIAZ, 2004; HUKLA *et al.*, 2018).

2.2 ADITIVOS NANOESTRUTURADOS BASEADOS EM MONTMORILONITA- POLIPIRROL (MMT-PPY)

O polipirrol (PPy) (Figura 3) é um dos polímeros intrinsecamente condutores (PIC) mais utilizados como fase dispersa em matrizes polimérica para o desenvolvimento de misturas poliméricas condutoras, devido à sua facilidade de síntese, biocompatibilidade, estabilidade ambiental no estado oxidado e condutividade elétrica que pode ser controlada pela seu estado de dopagem da cadeia polimérica (MERLINI *et al.*, 2012; DUAN, *et al.*, 2016; CONTRI, 2015; RAMOA, 2015;

RAMAPRASAD, LATHA e RAO, 2017; KHAMLICH *et al.*, 2014; DEBIEMME-CHOUVY, FAKHRY e PILLIER, 2018).

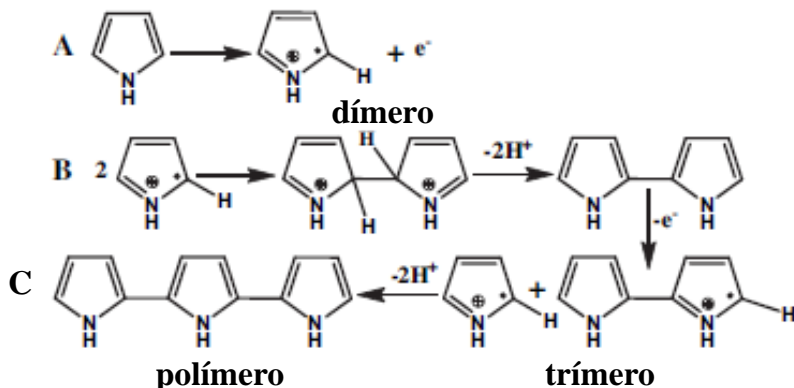
Figura 3 - Estrutura química da unidade de repetição do PPy.



Fonte: Desenvolvida pela autora.

Esse polímero pode ser sintetizado utilizando-se agentes oxidantes ou pelo método eletroquímico (ČÍKOVÁ *et al.*, 2018; WYSOCKA-ŚOŁOPA e WINKLER, 2017; POJANAVARAPHAN e MAGARAPHAN, 2010). A polimerização oxidativa química do pirrol, realizada normalmente em meio aquoso, na presença de agentes oxidantes (por exemplo, cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ou persulfato de amônio ($\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$)) é um método amplamente utilizado devido à possibilidade de produção de maiores quantidades de polímero. Nesse processo (Figura 4), inicialmente ocorre a formação de um cátion radical altamente reativo formado pela presença de um número ímpar de elétrons e por uma carga positiva (A). Em seguida, ocorre o acoplamento de dois cátions radicais através da transferência de carga, ocorrendo a eliminação de dois prótons, formando um dímero neutro que oxida mais facilmente (B). Este elemento neutro é convertido em um cátion radical sucessivas vezes até formar um oligômero, completando assim a formação do polipirrol (C).

Figura 4 - Mecanismo de polimerização do pirrol através do acoplamento de cátions radicais.



Fonte: Adaptado de (KAUSAITE-MINKSTIMIENE *et al.*, 2015).

Na reação de polimerização oxidativa química do pirrol, ocorre simultaneamente o crescimento da cadeia polimérica e dopagem, por isso, a condutividade elétrica do PPy pode aumentar drasticamente, atingindo valores de até 100 S.cm^{-1} , dependendo do tipo de agente oxidante utilizado e das condições de síntese (PALANIAPPAN e JOHN, 2008; ROCHA FILHO, 2000; VARGAS, 2016).

O polipirrol obtido a partir da polimerização oxidativa, assim como outros polímeros condutores, é extremamente frágil, insolúvel em solventes orgânicos e infusível, o que pode dificultar o processamento por fusão e solução de misturas poliméricas condutoras, quando é utilizado como aditivo. (POJANAVARAPHAN e MAGARAPHAN, 2010; RAMAPRASAD, LATHA e RAO, 2017) Além disso, apresenta baixa estabilidade térmica, o que pode inviabilizar a obtenção de misturas físicas a partir do processamento por fusão, em temperaturas superiores a $240 \text{ }^\circ\text{C}$ (RAMOA, 2015). Uma das alternativas para contornar essas limitações, é utilizar ácidos protônicos funcionalizados (APF), tais como: ácido canforsulfônico (CSA), ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA), ácido para tolueno sulfônico (PTSA), entre outros, pois esses permitem dispersão adequada do polímero condutor em solventes orgânicos (COCHRANE *et al.*, 2007). Em trabalho reportado por RAMOA (2015), verificou-se que o uso do DBSA auxiliou no aumento da estabilidade térmica do PPy, pois ocorreu um aumento de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ na temperatura inicial de degradação do PPy dopado com DBSA.

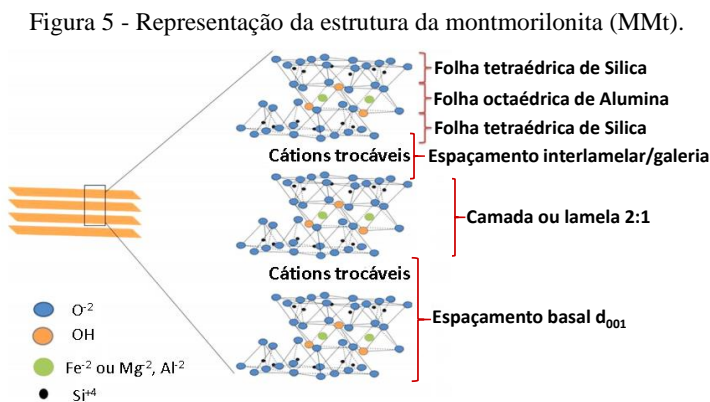
Um dos desafios na preparação de misturas poliméricas condutoras é garantir a formação de uma rede condutora na matriz de polímero isolante, de maneira que o PPy fique bem disperso e bem distribuído na matriz polimérica isolante. Geralmente, em misturas obtidas a partir da mistura mecânica por fusão, a dispersão do PPy não é adequada, pois ele apresenta baixa razão de aspecto e tendência a se aglomerar, resultando na distribuição isolada desses aglomerados na matriz, dificultando a formação dos caminhos condutores. Por isso, os valores de condutividade para as misturas contendo PPy são normalmente inferiores a $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ (MARTINS, 2012; RAMOA, 2015) e limiares de percolação entre 30% e 60% em massa de PPy (BOUKERMA *et al.*, 2006). Por isso, elevadas concentrações mássicas de PPy são necessárias para o aumento da condutividade elétrica, fragilizando a mistura e causando perda de propriedades mecânicas. Além disso, a temperatura e taxa de cisalhamento em que as misturas são processadas durante a fusão, podem contribuir para a degradação parcial do PPy, contribuindo para a baixa condutividade elétrica da mistura.

O tamanho da partícula do PPy, o contração e a razão de aspecto são fatores importantes a serem considerados na incorporação do PPy em uma matriz polimérica, pois podem influenciar significativamente as propriedades elétricas da mistura. Por isso, visando obter um aditivo condutor com maior razão de aspecto para auxiliar na formação de caminhos condutores em misturas poliméricas e atingir maiores valores de condutividade, estudos na literatura reportam a polimerização *in situ* de polímeros intrinsecamente condutores (PICs) na superfície de fibras vegetais (MERLINI *et al.*, 2015; MERLINI, RAMOA e BARRA, 2013; MERLINI *et al.*, 2014d) ou sintéticas (MERLINI *et al.*, 2012). A incorporação dessas fibras recobertas com polipirrol em matrizes poliméricas isolantes resulta em menor limiar de percolação, quando comparado à mesma mistura contendo apenas partículas do PPy (VARGAS, 2016). Em trabalho reportado por MERLINI *et al.* (2012), em misturas de poli(estireno-b-etileno-ran-butileno) -b-estireno)(SEBS) e fibras de sílica amorfa recoberta com PPy e misturas de SEBS/PPy, o limiar de percolação para as misturas com as fibras recobertas com polipirrol foi 1% em massa e com o polipirrol puro foi de 6 % em massa. Em outro estudo, Merlini *et al.* (2015) reportaram um estudo comparativo de misturas de poliuretano termofixo (PU) com fibras de pupunha recobertas com polipirrol e com polipirrol puro, sendo que o limiar reportado foi de 1,8 % e 2,5 % em massa, respectivamente. Merlini *et al.* (2014d) desenvolveu compósitos de poliuretano derivado de óleo de

mamona e fibras de coco recobertas com polianilina e polianilina pura que apresentaram os limiares de 4,2 e 14 % em massa, respectivamente.

Além das fibras, materiais inorgânicos nanoestruturados, como zeólitas e argilas, podem ser utilizados para a incorporação do PPy. Dentre estes materiais, a montmorilonita (MMt) está em evidência para a obtenção de aditivos nanoestruturados de MMt-PPy, devido à sua estrutura lamelar que apresenta elevada razão de aspecto (entre 10 e 1000), elevada área de superfície (em torno de 800 m²/g), alta capacidade de troca catiônica (CTC entre 80 e 150 meq/100g) e elevada capacidade de inchamento em contato com a água (pode chegar a 20 vezes o seu volume inicial) (MOHANTY e NAYAK, 2010a; YANG *et al.*, 2018; RAY e OKAMOTO, 2003; CONTRI, 2016; COELHO e SANTOS, 2007). A MMt é composta por uma folha octaédrica de alumina entre duas folhas tetraédricas de sílica, que estão unidas entre si por átomos de oxigênio comum a ambas, conforme ilustrado na Figura 5. Desta forma, durante a polimerização, o PPy pode distribuir-se entre as lamelas da argila, resultando em aditivo condutor com elevada razão de aspecto.

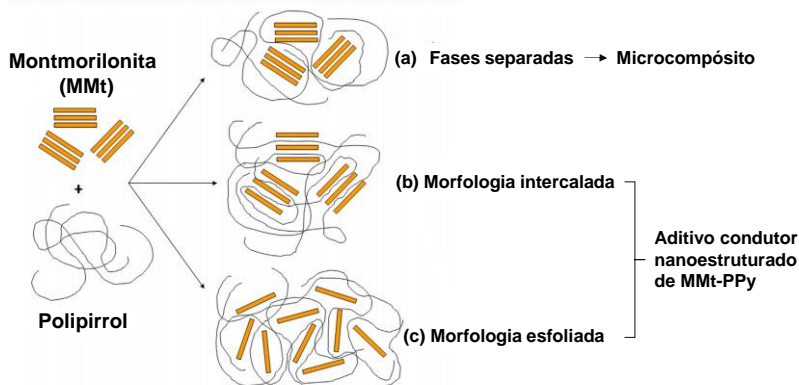
Estudos na literatura (ZAHRA *et al.*, 2014; MOUČKA *et al.*, 2011; RAMOA *et al.*, 2015a; PEIGHAMBARDoust e POURABBAS, 2007; VARGAS, 2016; RAMOA, 2015) têm demonstrado que aditivos nanoestruturados baseados em MMt-PPy quando intercalados e/ou esfoliados podem ser melhor dispersos em materizes poliméricas, além de contribuir para a redução do limiar de percolação devido à elevada área de superfície do aditivo condutor nanoestruturado (MRAVČÁKOVÁ *et al.*, 2006; BOUKERMA *et al.*, 2006).



Fonte: Adaptado de (MITTAL *et al.*, 2015)

Na síntese do polipirrol na presença de argila podem ser obtidos aditivos condutores nanoestruturados com diferentes estruturas, como é mostrado na Figura 6. Caso o PPy, não se difunda entre as galerias da MMt, o aditivo formado apresenta duas fases distintas e características semelhantes a dos materiais com dimensões micrométrica (Figura 6a). Quando o polímero localiza-se de forma regular entre as camadas da MMt, aumentando a distância entre as camadas, mas mantendo uma estrutura organizada, a estrutura formada é a intercalada (Figura 6b). Por outro lado, um aditivo condutor nanoestruturado esfoliado pode ser obtido quando o polímero condutor estiver aleatoriamente e totalmente disperso nas lamelas da MMt que estão delaminadas individualmente (Figura 6c). Esse tipo de estrutura é a mais desejada, pois é possível obter aditivos condutores com propriedades físico-químicas superiores aos aditivos intercalados, já que promove uma maior interação entre o PPy e a MMt (VARGAS, 2016; CAMARGO, SATYANARAYANA, e WYPYCH, 2009; SETSHEDI *et al.*, 2013; CARASTAN *et al.*, 2009).

Figura 6 - Esquema de diferentes tipos de morfologia obtidos na síntese do aditivo condutor nanoestruturado MMT-PPy: (a) fases separadas, (b) intercaladas e (c) esfoliada.



Fonte: Adaptado de (PEPONI *et al.*, 2014).

Uma das maneiras mais utilizadas para se obter aditivos condutores nanoestruturados esfoliados é a polimerização *in situ* do pirrol na presença da argila, contendo surfactantes, o qual atua como agente compatibilizante e melhora a dispersão entre a MMt e o Py (SETSHEDI *et al.*, 2013; KARIM e YEUM, 2008; KASSIM, MAHMUD e ADZMI, 2007; BOUKERMA *et al.*, 2006). Ramoa (2015) reportou a obtenção de

nanocompósitos de poliuretano termoplástico (TPU) e MMt-PPy com estrutura parcialmente esfoliada, cujo limiar de percolação foi 10 % em massa de MMt-PPy. Por outro lado, quando o PPy foi incorporado na matriz de TPU, as misturas apresentaram um limiar de percolação de 30 % em massa. Em outro trabalho, Vargas (2016) observou que compósitos de poliuretano termofixo (PU) e MMt-PPy (PU/MMt-PPy) apresentam menor limiar de percolação (1 % em massa de MMt-PPy) quando comparado à blenda de PU/PPy (5 % em massa). Para ambos os trabalhos, menores valores de limiar de percolação nos compósitos com MMt-PPy estão relacionados à maior razão de aspecto do aditivo condutor. Para os compósitos de PU, o limiar de percolação foi menor, devido à melhor interação e distribuição do MMt-PPy na matriz de PU.

2.3 SENSORES DE COMPRESSÃO À BASE DE MISTURAS POLIMÉRICAS CONDUTORAS DE ELETRICIDADE

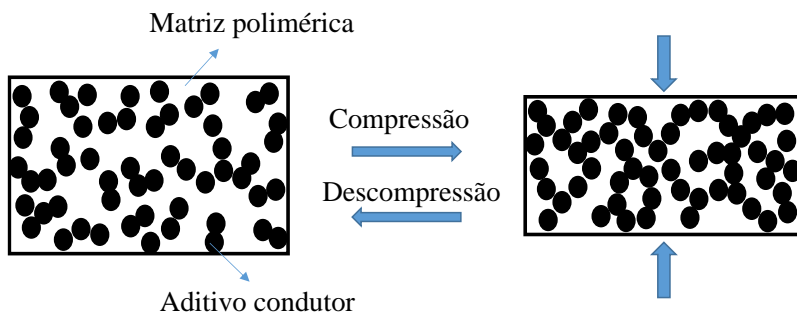
As MPCEs podem ser utilizadas em diversas aplicações, como atenuadores de radiação eletromagnética em componentes eletrônicos, baterias, sensores químicos e biosensores, eletrodos flexíveis, liberação de fármacos, dissipadores de carga estática, adesivos condutores, tintas anticorrosivas, sensores de temperatura e umidade, materiais para membranas, células de combustível, dispositivos eletrocromáticos, eletrodos em supercapacitores, engenharia de tecidos, entre outras. Além disso, as MPCEs podem ser utilizadas para obtenção de dispositivos eletromecânicos, como sensores e atuadores (AL-SALEH e SUNDARARA, 2009; SILVA, 2009; THONGRUANG, SPOTANK e BALIK, 2002; DAS *et al.*, 2002; ZHANG, BLACKBURN e DEGHANI-SANIJ, 2007; AL-OQLA *et al.*, 2015; VARGAS *et al.*, 2018; CONTRI, *et al.*, 2018; QU *et al.*, 2017; YAVUZ *et al.*, 2005; ZHANG *et al.*, 2018; COCHRANE *et al.*, 2007; BOBER *et al.*, 2015; MERLINI *et al.*, 2014a; MERLINI *et al.*, 2014b).

Um sensor é definido como um dispositivo capaz de fornecer uma resposta mensurável ao ser aplicado um estímulo externo variável (SOUZA JR, MICHEL e SOARES, 2005; LUO *et al.*, 2017b). Em sensores de compressão, o estímulo é feito com a aplicação de uma tensão de compressão ou deformação externa perpendicular à superfície do dispositivo, e como resposta ocorre a variação da resistividade elétrica (MERLINI, 2014). Esses dispositivos são formados por materiais eletroativos, tais como materiais cerâmicos, como o titanato de zirconato de chumbo (PZT), quartzo e turmalina, poliméricos como o poli (fluoreto

de vinilideno) (PVDF) ou misturas poliméricas condutoras de eletricidade.

A variação da condutividade elétrica em materiais eletroativos constituídos por misturas poliméricas condutoras de eletricidade, é explicada pela teoria da percolação (MULLER *et al.*, 2011; BARRA *et al.*, 2008). Segundo esta teoria, em um estado não deformado, as partículas de aditivo condutor estão dispersas na matriz de um polímero isolante, e sua condutividade elétrica é próxima à do meio isolante. Com a aplicação de uma tensão de compressão, ocorre a deformação elástica da matriz, e a distância entre as partículas do aditivo condutor diminui, até que as mesmas entrem em contato, conforme é mostrado na Figura 7 (MERLINI, 2014), resultando na formação de caminhos condutores e no aumento da condutividade elétrica. Após a retirada da tensão de compressão a mistura retorna à sua dimensão inicial e com a mesma condutividade elétrica do estado não deformado.

Figura 7- Esquema representativo de uma mistura constituída por partículas de aditivo condutor e uma matriz de polímero isolante antes e após a aplicação de uma tensão de compressão.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

A eficiência de um material eletroativo está relacionada com o tempo de resposta em relação ao estímulo externo aplicado, confiabilidade, reprodutibilidade e sensibilidade à tensão de compressão aplicada (LUO *et al.*, 2017a). O grande desafio no desenvolvimento desses materiais para serem empregados em sensores de compressão está relacionado com a obtenção de misturas poliméricas com as propriedades elétricas da fase condutora e propriedades mecânicas da matriz isolante, tais como resiliência, baixa histerese e flexibilidade, aliadas com a

facilidade de processamento (BARRA *et al.*, 2008; COCHRANE *et al.*, 2007)

Geralmente, a análise dessas propriedades de materiais sensíveis à compressão pode ser realizada a partir de ensaios estáticos ou dinâmicos, avaliando-se a variação simultânea da condutividade elétrica em função da tensão de compressão ou deformação sob vários ciclos de compressão/descompressão (SOUZA JR., MICHEL, SOARES, 2005). Em condições estáticas, o material é submetido a determinadas pressões fixas, sendo que para cada valor de pressão é feita a medida de condutividade elétrica correspondente. Em condições dinâmicas, geralmente utiliza-se uma máquina universal de ensaios acoplada a um eletrômetro, que mede continuamente a condutividade elétrica em função da tensão de compressão aplicada no material (VILČÁKOVÁ *et al.*, 2004; PYO e HWANG, 2009; MERLINI *et al.*, 2014c).

A sensibilidade à compressão de um material a ser utilizado em sensores é diretamente influenciada pelo tipo de aditivo condutor e matriz polimérica, método de preparação dos materiais e modo de aplicação de compressão na superfície do material eletroativo (SAU, CHAKI E KHASTGIR, 2000). Essa propriedade pode ser denominada como a porcentagem de variação de condutividade em função da variação da tensão de compressão aplicada perpendicularmente à superfície do material, e é definida pela Equação 3, para cada ciclo de compressão/descompressão.

$$S_{comp}\% = \frac{\Delta\sigma}{\Delta P} \quad (3)$$

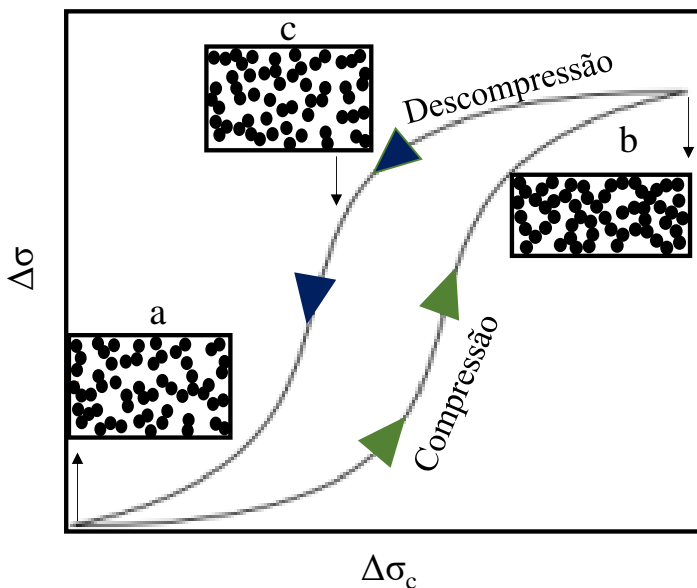
Onde: $\Delta\sigma$ é a variação da condutividade elétrica
 ΔP é a variação da tensão de compressão

Em um sensor ideal, durante um ciclo de compressão/descompressão, ao aplicar-se e ao retirar-se uma tensão de compressão, a resposta deverá ser a mesma. Porém, normalmente materiais sensíveis à compressão baseados em misturas poliméricas condutoras, apresentam histerese após subsequentes ciclos de compressão/descompressão (MERLINI *et al.*, 2014c).

A Figura 8 mostra um esquema representativo da variação da condutividade elétrica em função da variação da tensão de compressão aplicada em um material eletroativo durante um ciclo de compressão/descompressão. A histerese apresentada na curva pode ser calculada pela área entre a compressão e descompressão e está

relacionada com a formação de novos caminhos condutores. Quando um polímero é submetido a uma tensão de compressão, ocorre a aproximação das partículas de aditivo condutor, originando novos caminhos condutores (Figura 8a) e, conseqüentemente, a condutividade elétrica aumenta com a aplicação da tensão de compressão (Figura 8b). Com a retirada da tensão, ocorrerá a reorganização das cadeias poliméricas e dos caminhos condutores, fazendo com que a condutividade elétrica do material, não retorne imediatamente ao valor inicial (Figura 8c). Isso acontece provavelmente devido à destruição de caminhos condutores e/ou deformação plástica da matriz.

Figura 8 - Esquema representativo de um ciclo de compressão/descompressão com histerese.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

A curva de histerese do material depende do tipo de aditivo condutor e matriz polimérica, assim como a concentração, dispersão e distribuição do aditivo condutor, interação entre os componentes e propriedades físicas da matriz. Além desses fatores, a resposta do material à tensão de compressão é diretamente influenciada pelo método de obtenção desses materiais, conforme sumarizado na Tabela 1. Nos

trabalhos reportados na literatura, de uma maneira geral, as misturas poliméricas condutoras constituídas por matrizes elastoméricas, como borracha natural, silicone e poli-isopreno são obtidas a partir do processamento em solução e o aditivo comumente utilizado para este fim é o negro de fumo. Para estes sistemas, a mudança na condutividade elétrica pode variar até 10000 vezes com a aplicação de tensões de compressão de 0 a 0,30 MPa (KNITE *et al.*, 2004). Por outro lado, trabalhos demonstraram aumentos significativos na sensibilidade à compressão de sistemas constituídos por polianilina e polipirrol em matrizes de elastômeros e polímeros termoplásticos, com o aumento de até 100000 vezes na condutividade elétrica, para concentrações de 8,5 %v de PPy (VILČÁKOVÁ *et al.*, 2004). No entanto, são utilizadas elevadas frações mássicas de aditivo condutor e a faixa de tensão de compressão aplicada é alta, conforme mostra a Tabela 1. Nos últimos anos, alguns grupos de pesquisa publicaram resultados promissores a respeito da obtenção de compósitos condutores contendo nanotubos de carbono e grafite em diversas matrizes poliméricas a partir do processo por fusão e em solução (AL-HARTOMY *et al.*, 2011; GAU, KO e CHEN, 2009; VIDHATE *et al.*, 2009). Além disso, os autores têm utilizado as técnicas de eletrofiação e polimerização *in situ* para a preparação de materiais porosos, que apresentam elevada área de superfície, a fim de melhorar a resposta à tensão de compressão (MERLINI *et al.*, 2014b; (MUTHUKUMAR, THILAGAVATHI, e KANNAIAN, 2015 e LUO *et al.*, 2017b).

O desenvolvimento de sensores baseados em polímeros condutores, como o PPy é vantajoso, pois ao ser incorporado em matrizes poliméricas, podem ser combinadas a condutividade elétrica do PPy, com a flexibilidade, leveza e facilidade de processamento da matriz associados ao baixo custo e simplicidade na fabricação de dispositivos (MERLINI, *et al.*, 2014c). Além disso, verificou-se que com esses materiais, ocorre a variação de condutividade elétrica sob tensão de compressão, temperatura, radiação UV, umidade, entre outros (COCHRANE *et al.*, 2007).

Tabela 1 - Trabalhos na literatura de misturas poliméricas utilizadas como materiais eletroativos em sensores de compressão.

Amostra	Tensão de compressão	%m ou %v	Resposta	Método	Autores
Silicone/partículas de carbono	0-1,2 MPa	35 %m	1000 vezes (2×10^{-4} para 2×10^{-1} S.cm ⁻¹)	Solução	(HUSSAIN, CHOA e NIIHARA, 2001)
Borracha silicone/NTC	de 0-2 MPa	14 %m	4 vezes (resistência de 200 para 800 kΩ)	Solução	(WANG, WANG e LI, 2012)
Borracha natural/Negro fumo	de 0-2,4 MPa	10 %m	2,8 vezes ($2,5 \times 10^{-8}$ para 7×10^{-8} S.cm ⁻¹)	Solução	(JOB <i>et al.</i> , 2003)
Borracha natural/Negro fumo	de 0-2,4 MPa	20 %m	4 vezes (1 para 4 S.cm ⁻¹)	Solução	(OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2007)
Borracha silicone/PPy	de ε até 15 %	8,5 %v	100000 vezes (10^{-10} para 10^{-5} S.cm ⁻¹)	Solução	(VILČÁKOVÁ <i>et al.</i> , 2004)
Poliisopreno/Negro de fumo	0- 0,30 MPa	10 %m	Mais de 10000 vezes*	*	(KNITE <i>et al.</i> , 2004)
SBS/PAni	0-4 MPa	30 %m	10 vezes (10^{-7} para 10^{-6} S.cm ⁻¹)	Fusão	(SOUZA JR, MICHEL e SOARES, 2005)
SEBS/PANi	0-300 MPa	30 %m	Solução- 15 vezes ($0,8 \times 10^{-5}$ para $1,2 \times 10^{-4}$ S cm ⁻¹)/In situ – 12 vezes ($0,75 \times 10^{-4}$ para 9×10^{-4} S cm ⁻¹)	Solução In situ	(BARRA <i>et al.</i> , 2008)
SEBS/PPy	0-10 MPa	25 %m	36 vezes (10^{-4} para $3,6 \times 10^{-3}$ S cm ⁻¹)	Solução	(MÜLLER <i>et al.</i> , 2011)
PVDF/PPy	0-5 MPa	9 %m	100 vezes (10^{-8} para 10^{-6} S.cm ⁻¹)	Solução	(MERLINI <i>et al.</i> , 2014c)
PVDF/PPy	0-6 MPa	50 %m	40 vezes (5×10^{-1} para 20 S cm ⁻¹)	In situ	(MERLINI <i>et al.</i> , 2014a)

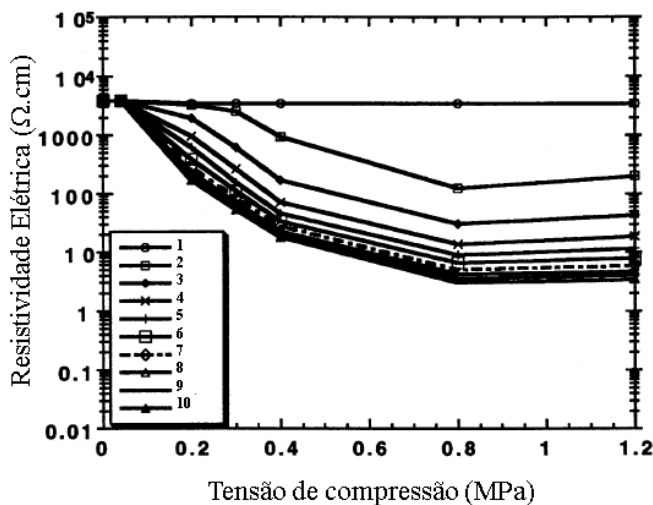
Amostra	Tensão de compressão	%m ou %v	Resposta	Método	Autores
PVDF/NTC	0-48 MPa	10 %m	Resistência diminui com os ciclos subsequentes	Fusão	(VIDHATE et al., 2009)
Poliimida/NTC	0-400 kPa	0,637 %v	*	In situ	(GAU, KO e CHEN, 2009)
PVC/Grafite/ Nanopartículas de níquel	0-50 MPa	20 %m	5 vezes (2×10^{-6} para 10^{-5} S cm ⁻¹)	Fusão	(AL-HARTOMY et al., 2011)
SBS/Negro de fumo	ε até 45 %	27,6 %v	30 vezes*	Fusão	(COCHRANE et al., 2007)
SIBS/Negro de fumo	0-316 kPa	15 %m	2522 vezes*	Solução	MORALES, KASKAR e GRACE, 2018)
Celulose/PPy	0-20 kPa	*	Sensibilidade em baixa pressão (5 kPa)	Eletrofiação	(LUO et al., 2017b)
Poliuretano/PAni	0-800 Pa	*	10 vezes (Resistencia de 67 para 6,65 kΩ)	In situ	(MUTHUKUMAR, THILAGAVATHI, e KANNAIAN, 2015)
PVDF/PPy	0-5 MPa	13 %	10000000000 vezes (de 10^{-17} para 10^{-7} S.cm ⁻¹)	Eletrofiação	MERLINI et al. 2014b)

*os autores não forneceram a informação.

Um dos primeiros trabalhos reportados na literatura a respeito de sensores de compressão foi realizado por VOLF, HOLÝ E VLČEK (1997) que desenvolveram um tapete tátil de borracha condutora (cuja composição não foi especificada). Em estudos posteriores, começaram a ser estudadas misturas de matrizes elastoméricas e aditivos carbonáceos.

HUSSAIN, CHOA e NIIHARA (2001) prepararam compósitos sensíveis à compressão constituídos por borracha de silicone e partículas de carbono, que foram testadas em 10 ciclos de compressão sucessivos até tensão de compressão de 1,2 MPa. Os autores reportaram que somente a partir do segundo ciclo ocorreu a queda da resistividade elétrica, conforme pode-se observar na Figura 9, a qual tornou-se maior nos ciclos posteriores, resultando em uma diferença expressiva entre a primeira e última medida.

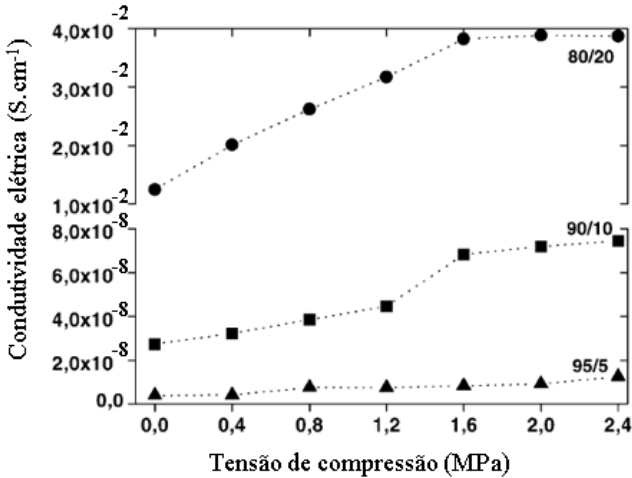
Figura 9 - Resistividade elétrica de compósitos em 10 ciclos de compressão sucessivos.



Fonte: Adaptado de (HUSSAIN, CHOA e NIIHARA, 2001)

Em outro estudo com elastômeros e aditivos carbonáceos, JOB *et al.* (2003) obtiveram misturas de borracha natural e negro de fumo condutor (NFC). Ao aplicar tensão de compressão até 2,4 MPa, a mistura com 10% em massa de NFC apresentou uma maior variação na condutividade elétrica (Figura 10).

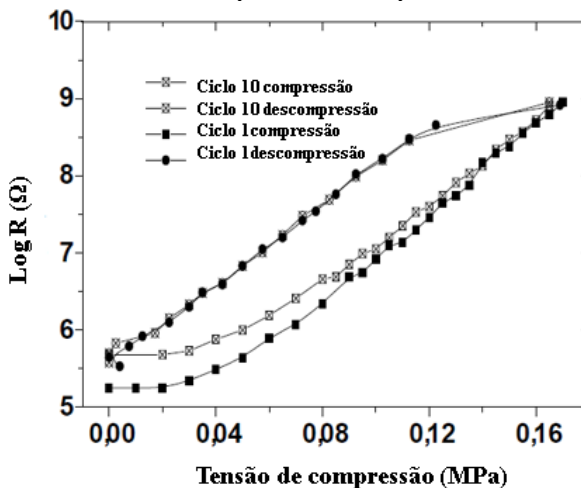
Figura 10 - Condutividade elétrica em função da tensão de compressão aplicada para amostras de 5, 10 e 20 % em massa de negro de fumo.



Fonte: Adaptado de (JOB *et al.*, 2003).

KNITE *et al.* (2004) também reportaram resultados promissores ao avaliar a sensibilidade à compressão de misturas de poli-isopreno e negro de fumo (NFC) condutor em 10 ciclos de compressão/descompressão. As misturas com 10 % em massa de NFC, apresentaram aumento da resistência elétrica de 4 ordens de grandeza com a aplicação de uma tensão de compressão, como ilustrado na Figura 11. O aumento da resistência elétrica em sistemas com NFC está relacionado à destruição da rede condutora de NFC na matriz polimérica, durante o ciclo de compressão/descompressão. Esse fenômeno é reversível, pois ao retirar a tensão de compressão, a resistência retorna ao valor inicial com a reorganização da fase condutora na matriz polimérica.

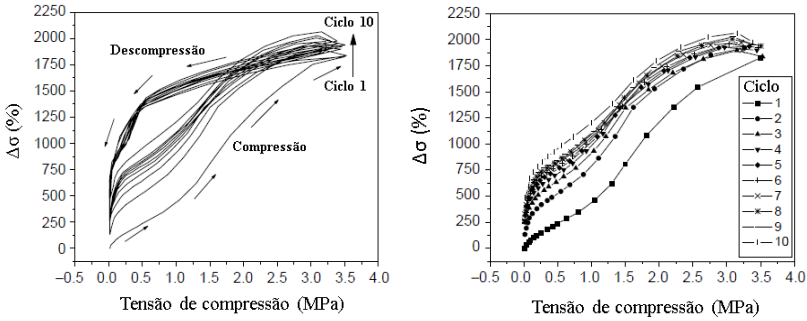
Figura 11 - Resistência elétrica em função da tensão de compressão aplicada no primeiro e décimo ciclo de compressão/descompressão.



Fonte: Adaptado de (KNITE *et al.*, 2004).

SOUZA JR, MICHEL e SOARES (2005) avaliaram a sensibilidade à compressão de misturas de poli(estireno-b-butadieno-b-estireno) (SBS) contendo 30 % em massa de polianilina (PAni) em 10 ciclos de compressão/descompressão, conforme mostrado Figura 12. Com a variação da tensão de compressão de 0 a 4 MPa, a condutividade elétrica variou uma ordem de grandeza e a resposta foi basicamente igual em todos os ciclos. Nesse estudo, foi observado que a histerese diminuiu à medida que foram realizados os ciclos de compressão/descompressão. Apesar dos resultados mostrarem-se promissores para a mistura contendo 30 %m de PAni, segundo os autores, a mistura com 45 %m de PAni, é a mais adequada para ser utilizada em sensores devido à sua sensibilidade à compressão.

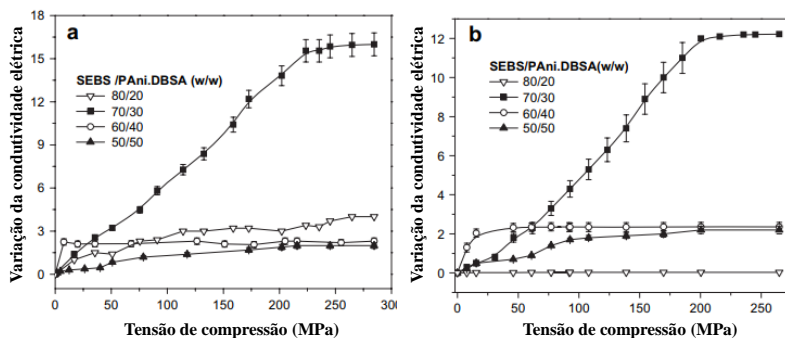
Figura 12 - Variação da condutividade elétrica em função da tensão de compressão aplicada durante a compressão para misturas com 30 % m de PANi em 10 ciclos.



Fonte: (SOUZA JR, MICHEL e SOARES, 2005).

Com o uso de outra matriz termoplástica, BARRA *et al.* (2008) estudaram a sensibilidade à compressão de misturas poliméricas de poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno) (SEBS) e polianilina obtidas pelo método de polimerização *in situ* da anilina na presença do SEBS e mistura em solução. Com a aplicação de tensão de compressão até 200 MPa, para as misturas com 30 % em massa de PANi, obtidas por mistura em solução e polimerização *in situ*, a condutividade elétrica variou 15 e 12 vezes, respectivamente em relação à condutividade inicial, conforme ilustrado na Figura 13. Em frações mássicas maiores de aditivo condutor, não ocorreu o aumento expressivo da condutividade elétrica, possivelmente devido à grande quantidade de aglomerados de aditivo condutor que formam uma rede percolada na matriz polimérica e não são influenciadas pela tensão de compressão.

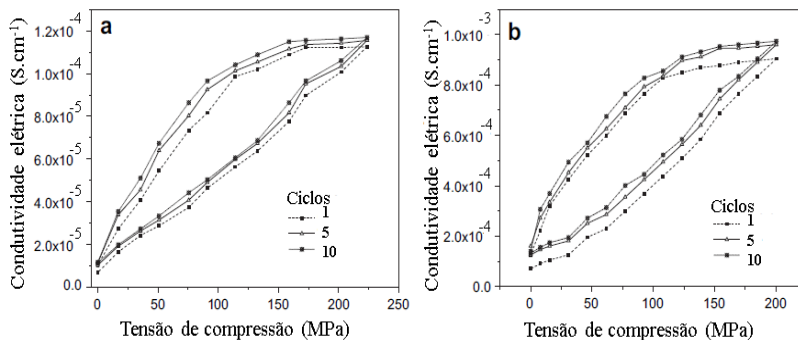
Figura 13 - Variação da condutividade elétrica em função da tensão de compressão aplicada para as misturas de SEBS/PAni.DBSA preparadas por mistura em solução (a) e polimerização *in situ* (b).



Fonte: Adaptado de (BARRA *et al.*, 2008).

No mesmo trabalho, BARRA *et al.* (2008) evidenciaram a presença de histerese para as misturas de 30 % em massa de PANi obtidas pelos dois métodos (Figura 14).

Figura 14 - Condutividade elétrica em função da tensão de compressão aplicada para (a) mistura em solução e (b) polimerização *in situ*.

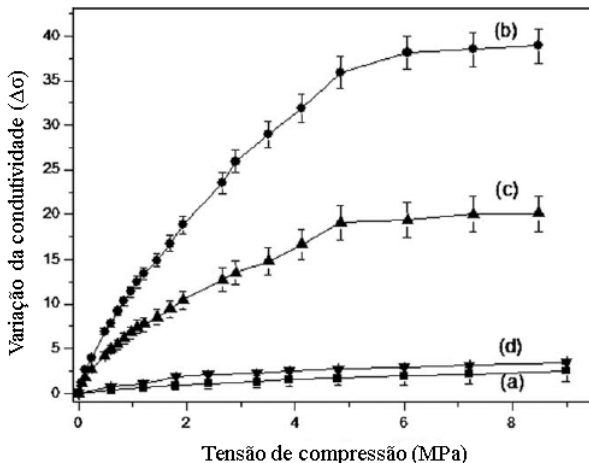


Fonte: Adaptado de (BARRA *et al.*, 2008).

Em outro estudo com a matriz de SEBS, MÜLLER *et al.* (2011) utilizaram o polipirrol (PPy) como aditivo condutor. Dentre as misturas preparadas, a com 25 % em massa de PPy foi a que apresentou melhor resultado. Para esse sistema, observou-se um aumento de 36 vezes na condutividade elétrica com aplicação de tensão de compressão de 6 MPa, conforme a Figura 15. Para maiores concentrações mássicas de PPy

(40%*m*), não houve variação significativa na condutividade elétrica. Esse comportamento pode ser atribuído à grande quantidade aditivo na matriz de SEBS, que não induz a formação de novos caminhos condutores, pois as partículas de PPy já estão bastante próximas uma das outras.

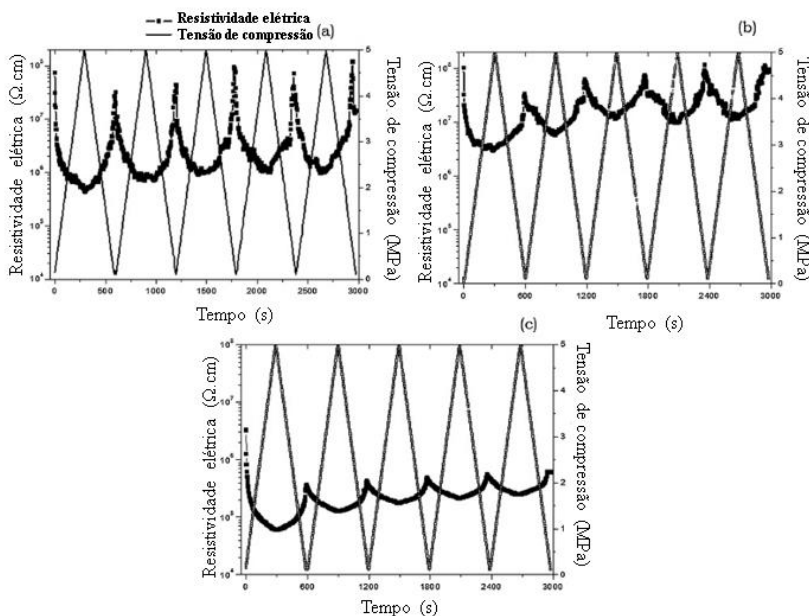
Figura 15 - Variação da condutividade elétrica ($\Delta\sigma$) em função da tensão de compressão aplicada para misturas de SEBS/PPy.DBSA com (a) 20 %*m*(b) 25 %*m* (c) 30 %*m* e (d) 40 %*m* de PPy.DBSA.



Fonte: Adaptado de (MÜLLER *et al.*, 2011).

MERLINI *et al.* (2014c) produziram misturas de poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) com polipirrol. Para a mistura com 9 % (Figura 16a) em massa de PPy, a aplicação de uma tensão de compressão induziu a redução da resistividade elétrica em até duas ordens de grandeza (de 10^8 para $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$), provavelmente devido à reorganização dos caminhos condutores na matriz de PVDF. Quando a tensão foi retirada, a resistividade praticamente retornou ao mesmo valor do estado inicial. Em concentrações mássicas de 13 % e 23 % de PPy (Figura 16b e 16c), a resistividade elétrica variou de forma menos evidente, possivelmente porque as partículas de PPy estão muito próximas umas das outras para serem influenciadas pela tensão de compressão aplicada.

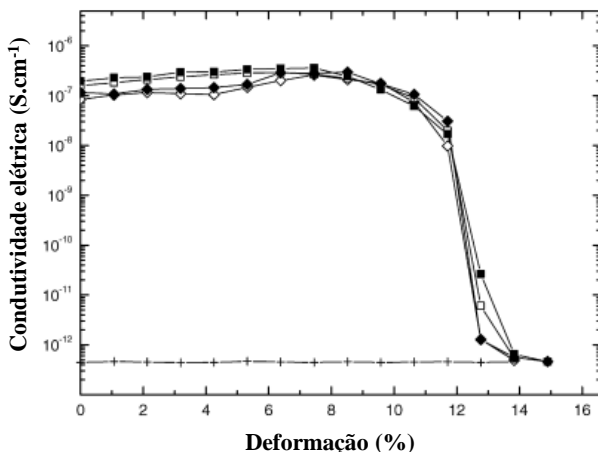
Figura 16 - Resistividade elétrica em função da tensão de compressão aplicada durante ciclos carregamento/descarregamento em filmes de PVDF com (a) 9, (b) 13 e (c) 23 % em massa de PPy.



Fonte: Adaptado de (MERLINI *et al.*, 2014c).

Ao misturar borracha de silicone e polipirrol, VILČÁKOVÁ *et al.* (2004) estudaram a sensibilidade à compressão em dois ciclos de compressão/descompressão. Para a mistura com 8,5 % em volume de PPy, conforme a Figura 17, nos dois ciclos, os resultados foram semelhantes. Com a aplicação da tensão de compressão, atingiu-se o valor máximo de condutividade elétrica para deformações de 7-8 %. Acima deste valor de deformação, a condutividade elétrica caiu abruptamente, mais de 5 ordens de grandeza, atingindo valores próximos à da borracha isolante para deformações a partir de 12 %.

Figura 17 - Condutividade elétrica em função da deformação com a aplicação da tensão de compressão no compósito de 8,5 % em volume de PPy.

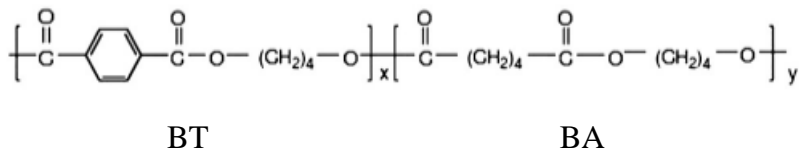


Fonte: Adaptado de (VILČÁKOVÁ *et al.*, 2004).

2.4 POLI(BUTILENO ADIPATO-CO-TEREFTALATO)(PBAT)

O poli (butileno adipato-co-tereftalato)(PBAT) é uma matriz polimérica que pode ser utilizada em misturas poliméricas condutoras para a obtenção de materiais piezoresistivos em sensores de compressão. O PBAT é um copoliéster aromático e alifático sintético totalmente biodegradável, obtido a partir de derivados do petróleo através da associação do ácido adípico, ácido tereftálico e butanodiol (MOHANTY e NAYAK, 2010a). O monômero aromático contribui para a boa estabilidade térmica e propriedades mecânicas e o monômero alifático para a flexibilidade e boa degradabilidade (GUO *et al.*, 2015). Em relação a outros copoliésteres, o PBAT apresenta maior hidrofobicidade e melhor processabilidade (YEH *et al.*, 2010). Apresenta propriedades mecânicas e térmicas semelhantes às de alguns polietilenos, porém maior permeabilidade ao vapor de água, podendo ser processado em equipamentos convencionais de processamento de polímeros (misturadores, extrusoras, injetoras, entre outras)(BRANDELERO, GROSSMANN e YAMASHITA, 2013; LIVI *et al.*, 2015a). A estrutura química do PBAT é ilustrado na Figura 18, BT corresponde ao segmento rígido composto por 1,4-butanodiol e ácido tereftálico e BA está relacionado ao segmento flexível, constituído por 1,4-butanodiol e ácido adípico (SILVA, 2016).

Figura 18 - Estrutura química da unidade de repetição do PBAT.



Fonte: Adaptado de (FUKUSHIMA *et al.*, 2012).

Como o PBAT apresenta baixa resistência térmica e mecânica, o uso de cargas em escala nanométrica como as argilas ajuda a melhorar as propriedades físicas, térmicas, mecânicas e reológicas e propriedades de barreira (ao oxigênio, ao vapor d'água e à radiação UV) dessa matriz polimérica (SAR, 2013). Ao incorporar o aditivo nanoestruturado MMt-PPy.DBSA, que apresenta estrutura lamelar de elevada razão de aspecto, uma área de superfície efetiva é criada para que ocorra uma boa interação entre o aditivo condutor e a matriz polimérica de PBAT (MOHANTY e NAYAK, 2010b)

No processamento de misturas poliméricas constituídas por PPy, como carga dispersa, a escolha da matriz polimérica é importante, pois a temperatura e a taxa de cisalhamento utilizadas durante o processamento por fusão, podem contribuir para a degradação parcial do PPy, resultando em baixa condutividade elétrica da mistura. Diante disso, o PBAT é um polímero adequado para ser utilizada como matriz em materiais eletroativos para sensores de compressão, pois apresenta baixa temperatura de processamento (160 °C) o que pode ajudar a evitar a decomposição do aditivo condutor. Além disso, possui baixo módulo de elasticidade, alta flexibilidade e tenacidade que são fatores importantes durante a escolha da matriz para ser empregada em sensores de compressão

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os reagentes utilizados para a síntese química do polipirrol (PPy.DBSA) e dos aditivos nanoestruturados (MMt-PPy.DBSA) foram: monômero de pirrol, Py, (Aldrich; 98 %) com massa molar 67,09 g/mol, que foi destilado sob vácuo e armazenado sob refrigeração a 4 °C, antes do uso; o surfactante ácido dodecil benzeno sulfônico, DBSA, (Aldrich) com massa molar 326,54 g/mol e o agente oxidante cloreto de ferro (III) hexahidratado (Vetec, P.A). Para a síntese dos aditivos nanoestruturados, além dos reagentes acima, foi utilizada a bentonita sódica natural, (MMt-Na+), cuja análise química está apresentada na Tabela 2, produzida pela Aliança Latina Indústrias e Comércio Ltda. (Vulgel CN 45), com pH 5,5 e condutividade elétrica de 10^{-6} S.cm⁻¹, cedida gentilmente pela Ioto Internacional. O polímero utilizado como matriz para a incorporação dos aditivos condutores foi o poli(butileno adipato-co-tereftalato)(PBAT), produzido pela Natureplast-França (PBE 006) termoplástico 100 % biodegradável e compostável, formulado para extrusão e densidade 1,26 g/cm³. Para a preparação dos filmes em solução foi utilizado o solvente clorofórmio P.A. (99,8 %) da Qhemis.

Tabela 2 - Análise química realizada na argila seca.

Análise Química	% em massa
Óxido de Silício (SiO₂)	64,75
Óxido de Ferro (Fe₂O₃)	3,55
Óxido de Cálcio (CaO)	0,60
Óxido de Alumínio (Al₂O₃)	17,90
Óxido de Magnésio (MgO)	3,00
Óxido de Potássio (K₂O)	0,15
Óxido de Sódio (Na₂O)	2,35
Óxido de Titânio (TiO₂)	0,40

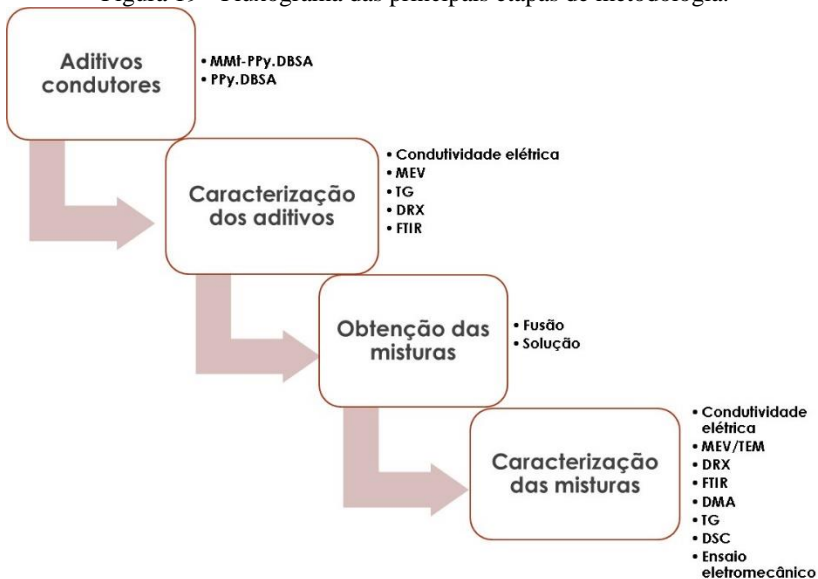
Fonte: Aliança Latina Indústrias e Comércio Ltda.

3.2 MÉTODOS

As etapas realizadas durante o desenvolvimento da tese estão apresentadas no fluxograma da Figura 19. Primeiramente, os aditivos MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA foram obtidos por polimerização química oxidativa e caracterizados. Posteriormente foram incorporados na matriz de PBAT através da extrusão seguida pela moldagem por injeção e por

mistura em solução. Por fim, foi avaliada a influência do tipo e fração mássica de aditivo condutor na morfologia, propriedades elétricas, térmicas, dinâmico-mecânicas e eletromecânicas.

Figura 19 - Fluxograma das principais etapas de metodologia.

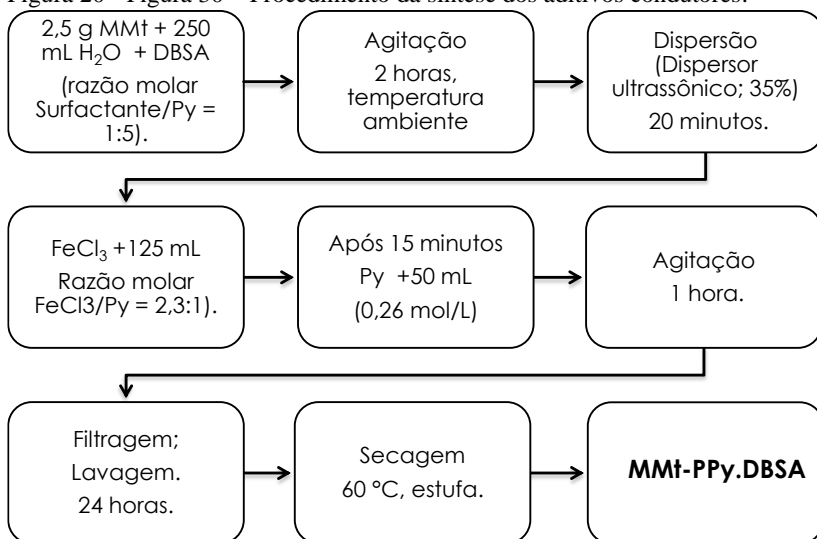


3.2.1 Síntese dos aditivos condutores

Os aditivos condutores nanoestruturados de MMt-PPy.DBSA foram obtidos a partir da polimerização oxidativa *in situ* do pirrol em solução aquosa contendo o surfactante, o ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA), na presença da montmorilonita (MMt). O procedimento adotado está apresentado na Figura 20 e foi baseado no trabalho de (RAMOA, 2015). Inicialmente, 2,5 g de MMt foram misturados em 250 mL de água destilada contendo o DBSA e a dispersão foi mantida sob agitação magnética, em temperatura ambiente por 2 horas. A razão molar de surfactante/Py utilizada foi 1:5. Depois, a mistura foi sonificada durante 20 minutos em um processador de ultrassom Sonics modelo VCX 750, com potência de 35 % (263 W). Posteriormente, 125 mL de cloreto de ferro (III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dissolvido em água foi adicionado à dispersão de MMt, sob agitação magnética, em temperatura ambiente. Após 15 minutos, foram adicionados lentamente 50 mL de solução aquosa contendo pirrol. A reação foi mantida por 1 hora sob agitação

mecânica constante, em temperatura ambiente. Após 24 horas de repouso, os aditivos condutores nanoestruturados de MMt-PPy.DBSA foram filtrados e lavados com água destilada para eliminação de resíduos e secos em estufa até massa constante, a 60 °C. Para a obtenção do polipirrol puro (PPy.DBSA), foi adotada a mesma metodologia.

Figura 20 - Figura 30 – Procedimento da síntese dos aditivos condutores.



3.2.2 Obtenção das misturas de PBAT/MMt- PPy.DBSA por fusão

As misturas com diferentes frações mássicas de MMt-PPy.DBSA (5, 10, 15 e 20 % em massa) obtidas pelo processo de extrusão foram preparados utilizando uma microextrusora DSM de 15 gramas de capacidade (Midi 2000 Heerlan, Holanda) com parafusos corrotativos, do localizada no Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Lyon (França). As misturas foram preparados a partir da mistura do PBAT e aditivos em atmosfera de nitrogênio por aproximadamente 3 minutos com velocidade de 100 rpm a 160 °C. Após a extrusão, a mistura foi transferida através de um cilindro pré-aquecido para a injetora. As misturas foram injetados em um molde a 40 °C, com pressão de injeção de 8 bar e pressão de recalque de 5 bar para obter amostras em formato de disco de 40 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. Para comparação também foram preparadas misturas de PBAT/PPy.DBSA nas mesmas condições de processamento.

3.2.3 Obtenção das misturas de PBAT/MMt- PPy.DBSA por mistura em solução

Para a preparação das misturas em solução foi utilizado 2 g de PBAT e diferentes frações mássicas de MMt-PPy.DBSA (5, 10, 15 e 20 %m). Inicialmente, o PBAT foi dissolvido em 20 mL de clorofórmio (CHCl_3) sob agitação magnética por 1 hora em temperatura ambiente. Em seguida, os aditivos foram dispersos separadamente em CHCl_3 utilizando-se o dispersor ultrassônico da marca Sonics VCX 750 durante 2 minutos. Após isso, a solução de PBAT e a dispersão dos aditivos foram misturados no dispersor ultrassônico da marca Sonics VCX 750 durante 5 minutos. As misturas obtidas foram vertidas em placas de vidro Petri para a evaporação do solvente e armazenados na capela durante 24 horas em temperatura ambiente para a formação do filme da mistura. Para a obtenção das misturas de PBAT/PPy.DBSA, foi utilizada a mesma metodologia.

3.3 CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 Condutividade elétrica

A condutividade elétrica das misturas foi avaliada em função das diferentes concentrações em massa dos aditivos condutores (MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA) dispersas na matriz de PBAT. Foram utilizados dois métodos: padrão duas pontas (método do eletrômetro) e padrão quatro pontas. As medidas de condutividade elétrica foram realizadas no Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Compósitos (POLICOM) do Departamento de Engenharia Mecânica, na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). O método do eletrômetro foi utilizado para o PBAT e para as misturas com condutividade elétrica até $10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ e o método padrão quatro pontas, para as misturas com valores de condutividade acima de 10^{-7} Scm^{-1} . Para cada amostra foram realizadas cinco medidas de condutividade elétrica e os valores foram expressos através da média e do desvio padrão.

3.3.1.1 Método padrão duas pontas- Método do eletrômetro

Para medir a condutividade elétrica pelo método padrão duas pontas foi utilizado o eletrômetro da Keithley modelo 6517A e uma célula de medida dois pontos Keithley modelo 8009, conforme ilustra a Figura

21. As amostras em forma de filme foram cortadas com diâmetro de 10 cm para a realização das medidas.

Figura 21 - Eletrômetro e célula de medida dois pontos para medir condutividade elétrica.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Por esse método, a resistividade foi calculada de acordo com a 4:

$$\rho = \frac{(d + g)^2}{4} \frac{V}{w I} \quad (4)$$

Onde: ρ = Resistividade elétrica, em $\Omega \cdot \text{cm}$; w = Espessura da amostra, em cm; V = Tensão, em V; I = Corrente elétrica, em A; d é o diâmetro do suporte da amostra, em cm e g é a distância entre o suporte da amostra e o anel de segurança, em cm.

A condutividade elétrica é expressa como o inverso da resistividade elétrica do matéria, ρ , conforme a Equação 5:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (5)$$

Onde: σ = Condutividade elétrica do material, em $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ e ρ = Resistividade elétrica do material, em $\Omega \cdot \text{cm}$.

3.3.1.2 Método padrão quatro pontas

Neste método, a corrente é aplicada entre os terminais externos com o auxílio de uma fonte de tensão DC Keithley, modelo 6220, e a

diferença de potencial é medida entre os terminais internos, por um eletrômetro, Keithley modelo 6517A, conforme está ilustrado na Figura 22. Os aditivos condutores MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA em pó foram prensados para se obter corpos de prova com 2,5 cm de diâmetro. As amostras em filme de PBAT puro e das misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA obtidas pelos dois métodos de preparação foram cortadas nas mesmas dimensões para as medidas.

Figura 22 - Equipamento para medida a condutividade elétrica pelo método quatro pontas.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Por este método, a condutividade elétrica foi calculada a partir da equação 6.

$$\sigma = \frac{I}{V} \times \frac{1}{d} \times \frac{\ln 2}{\pi} \quad (6)$$

Onde: σ = Condutividade elétrica, em $S \cdot cm^{-1}$; I = Corrente elétrica, em A; d = Espessura da amostra, em cm; V = Tensão, em V e $\ln 2/\pi$ = fator de correção.

3.3.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As análises de infravermelho foram realizadas no espectrofotômetro Bruker modelo Tensor 27, no modo refletância total atenuada (ATR), localizado no Laboratório de Materiais na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Os espectros das amostras foram obtidos através de pastilhas da MMt e dos aditivos condutores (MMt-

PPy.DBSA e PPy.DBSA) e de filmes do PBAT puro e das misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA obtidas por fusão e mistura em solução. As análises foram realizadas com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} , na faixa de 2000 a 600 cm^{-1} para a MMt e os aditivos, e 4000 a 600 cm^{-1} para o PBAT e misturas. Essa análise foi utilizada para identificar as bandas de absorção características dos grupos funcionais presentes na MMt, aditivos e misturas e possíveis interações entre os componentes das misturas.

3.3.3 Difração de Raios X

As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um equipamento PHILIPS modelo X'PERT, localizado no Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM), na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). As análises foram realizadas utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA . A MMt e os aditivos foram analisados no intervalo 2θ entre 2° e 10° e o PBAT puro e as misturas no intervalo de 2θ entre 2° e 50° , com passo de $0,05^\circ$ e tempo de passo de 1 s . A MMt e os aditivos foram analisadas na forma de pó e o PBAT e as misturas (PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA) com 5 e 15% em massa de aditivo, na forma de filmes. A técnica de DRX foi utilizada para avaliar o grau de intercalação e esfoliação da MMt nos aditivos nanoestruturados e também no PBAT e nas misturas PBAT/MMt-PPy.DBSA. A partir do pico de difração (001) da MMt, foi possível verificar o grau de intercalação e/ou esfoliação da MMt nos aditivos e nas misturas e também calcular o espaçamento basal (d_{001}) através da equação de Bragg (Equação 7) (IBRAHUIIM, CHIENG e WAN YUNUS, 2010)

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (7)$$

Onde: n é um inteiro; λ é o comprimento de onda da radiação incidente; d é o espaçamento basal; θ é o ângulo de incidência em relação ao plano.

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para análise da microestrutura da MMt, dos aditivos condutores (MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA) e das misturas (PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA) foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (SEM) JEOL modelo JSM-6390LV, localizado no Laboratório

Central de Microscopia Eletrônica (LCME) na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Foi utilizada uma tensão de aceleração de 10 kV. A MMt e os aditivos foram analisados na forma de pó e o PBAT e as misturas na forma de filmes. Os filmes foram fraturados criogenicamente em nitrogênio líquido e colocados em um porta amostras com auxílio de fita carbono dupla face. Os pós foram pulverizados no porta amostra com o auxílio de fita carbono dupla face e posteriormente, todas as amostras foram recobertas com ouro para análise.

3.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Para avaliar o grau de intercalação e esfoliação da MMt nos aditivos (MMT-PPy.DBSA) e no PBAT, assim como a dispersão dos aditivos no PBAT, foi utilizada a microscopia eletrônica de transmissão (TEM). As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão Phillips CM 120, localizado no Centro Tecnológico de Microestruturas, na Universidade de Lyon (França) operando a uma tensão de 120 kV. Os filmes das misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA foram cortados em lâminas finas, com aproximadamente 60 nm de espessura por ultramicrotomia criogênica em um ultramicrotomo Leica Ultracut UCT, equipado com faca de diamante, e coletados em uma grade de cobre de 200 mesh.

3.3.6 Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica (TG) foi empregada para estudar a estabilidade térmica da MMt, dos aditivos condutores (MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA), e do PBAT e das misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA com 5, 10 e 15% em massa de aditivo obtidos pelos dois métodos (fusão e mistura em solução). As análises foram realizadas em um equipamento, STA 449 F1 Jupiter® (Netzch), localizado no Laboratório de Materiais, na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de ar, com fluxo de 50 mL/min. A faixa de temperatura empregada variou de 35 a 950 °C para os aditivos e de 35 a 700 °C, para o PBAT e misturas. A massa das amostras foi de aproximadamente 10 mg.

3.3.7 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) do PBAT e das misturas obtidos pelos dois métodos foi utilizada para

determinar a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_f), entalpia de fusão (ΔH_f) temperatura de cristalização (T_c), entalpia de cristalização (ΔH_c) e grau de cristalinidade (X_c) do PBAT e das misturas e avaliar a influência da incorporação dos aditivos na T_g , T_f e T_c . A massa das amostras foi de aproximadamente 3 mg. As análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Materiais Poliméricos no Instituto Nacional de Ciências Aplicadas (INSA) de Lyon (França), em um DSC Q20, da TA Instruments, em um cadinho de alumínio fechado em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min em duas varreduras. Primeiro, as amostras foram resfriadas a uma taxa de resfriamento de -10 °C/min até -70 °C e mantidas nesta temperatura por 1 minuto, em seguida as amostras foram aquecidas (1° aquecimento) a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 180 °C, e então resfriadas a uma taxa de resfriamento de -10 °C/min e aquecidas até 180 °C (2° aquecimento). O grau de cristalinidade (X_c) foi calculado de acordo com a Equação 8:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^* \phi} \times 100 \quad (8)$$

Onde: ΔH_f é a entalpia de fusão da amostra, em J.g⁻¹; ΔH_f^* é a entalpia de fusão para o PBAT perfeitamente cristalino (114 J.g⁻¹ (MOHANTY e NAYAK, 2010b; LIVI *et al.*, 2015) e ϕ é a fração em massa do PBAT na mistura.

3.3.8 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

As análises dinâmico-mecânicas do PBAT puro e das misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA com 5, 10 e 15% em massa de aditivo foram realizadas em um analisador dinâmico-mecânico DMA 242 E Artemis no modo tração, localizado no Laboratório de Materiais, na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Os ensaios foram realizados em uma taxa de aquecimento de 3 °C/min, frequência de 1 Hz, em uma faixa de temperatura de -80 a 70 °C, e amplitude de deformação de 50 μ m. Essa técnica foi utilizada para avaliar o efeito da incorporação dos aditivos condutores nas propriedades viscoelásticas dos materiais obtidos.

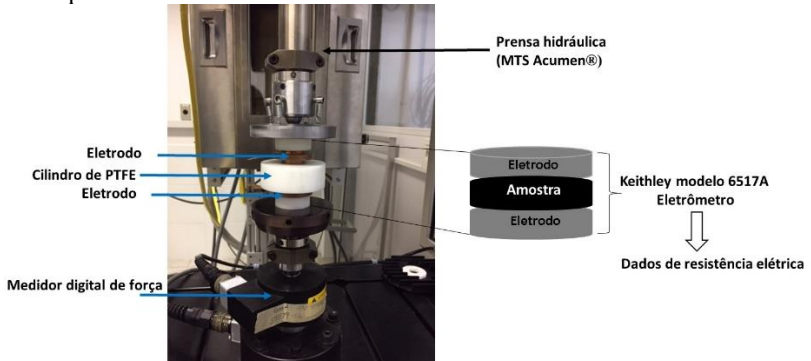
3.3.9 Ensaio eletromecânico

Os ensaios eletromecânicos foram realizados de acordo com a metodologia empregada por (MERLINI, 2014), para avaliar a resposta da variação da resistividade elétrica em função da aplicação de uma tensão de compressão das misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA obtidas pelos dois métodos de preparação. O equipamento consiste em uma máquina universal de ensaios MTS Acumen, com uma célula de carga de 0,5 kN, responsável por aplicar a tensão de compressão e um eletrômetro (Keithley 6517A) utilizado para adquirir os dados de resistividade, através de um software desenvolvido exclusivamente para este fim. A amostra com diâmetro de 22 mm foi colocada entre dois eletrodos e confinada em um cilindro de poli(tetrafluoretileno)(PTFE) para o isolamento elétrico das amostras. Esse dispositivo foi então colocado entre as placas de teste da MTS. Os eletrodos foram conectados ao eletrômetro para aquisição das medidas de resistividade volumétrica, durante os ciclos de compressão e descompressão (Figura 23). As amostras foram carregadas até 0,25 MPa, com taxa de 0,0083 MPa/s, sendo que a tensão de compressão foi liberada na mesma taxa. As amostras com diferentes frações mássicas de aditivos condutores (MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA) foram submetidas a 5 e 25 ciclos de compressão e descompressão. A resistividade elétrica foi calculada através da Equação 8.

$$\rho = \frac{\pi R d^2}{4w} \quad (8)$$

Onde: ρ = resistividade elétrica, em $\Omega \cdot \text{cm}$, R = resistência elétrica, em Ω ; d = diâmetro da amostra, em cm e w = espessura da amostra, em cm.

Figura 23 - Esquema utilizado para determinação da sensibilidade à compressão dos dispositivos.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

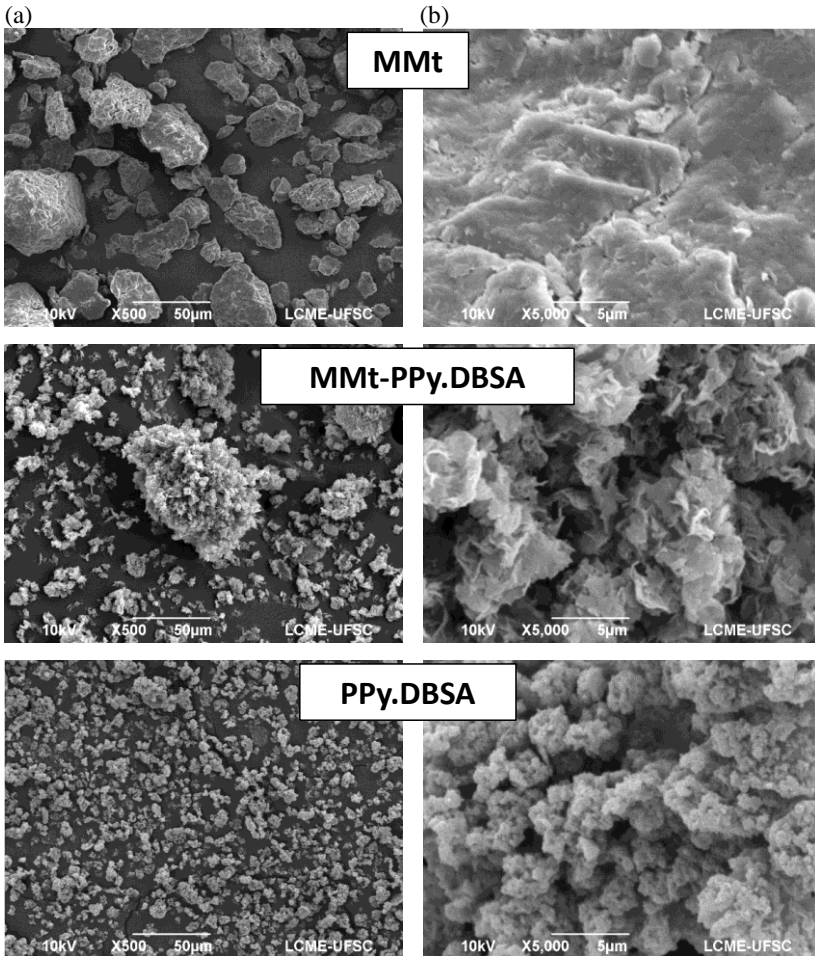
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADITIVOS CONDUTORES

Nesta seção serão estudadas a estrutura e propriedades da MMt e dos aditivos condutores (MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA) através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TG), difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e condutividade elétrica.

4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de MEV da MMt, e dos aditivos condutores (MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA) estão apresentadas nas micrografias da Figura 24. A micrografia da MMt mostra partículas que se associam formando aglomerados de tamanho maior. O aditivo condutor nanoestruturado MMt-PPy.DBSA, produzido a partir da polimerização oxidativa *in situ*, apresenta uma estrutura predominantemente intercalada de MMt e o PPy.DBSA. Por apresentar uma estrutura lamelar, o aditivo MMt-PPy.DBSA possui maior razão de aspecto (L/D) que o PPy.DBSA que é formado por aglomerados constituídos por partículas esféricas de diferentes tamanhos. Como resultado da maior razão de aspecto, o aditivo MMt-PPy.DBSA apresenta maior área de superfície ($3,52 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) em comparação ao PPy.DBSA ($2,06 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) (VARGAS *et al.*, 2018).

Figura 24 - Imagens obtidas por MEV para a MMt e os aditivos condutores MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA com aumentos de (a) 500 vezes e (b) 5000 vezes.



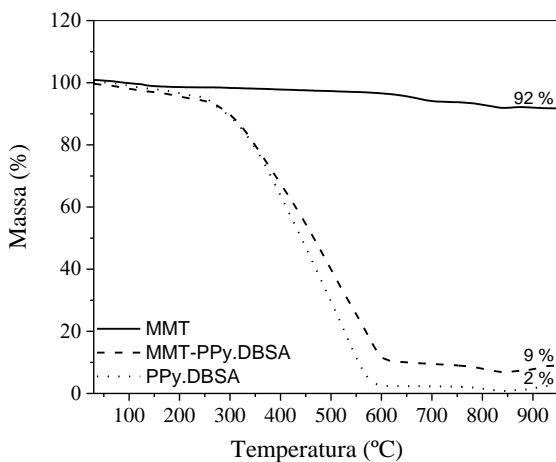
4.1.2 Análise termogravimétrica (TG)

A estabilidade térmica da MMt e dos aditivos condutores (MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA) estão apresentados nas curvas de TG (Figura 25) e DTG (Apêndice A). Na MMt são observadas duas etapas de variação de massa. A primeira inicia-se abaixo de 100 °C e está relacionada à eliminação de água e a segunda ocorre acima de 600 °C e é

atribuída à desidroxilação do aluminossilicato, apresentando um resíduo final em 950 °C de 92 % em massa. (RAMOA, 2015; MENG *et al.*, 2018).

As curvas de TG dos aditivos condutores MMT-PPy.DBSA e PPy.DBSA apresentam dois estágios de variação de massa. Uma abaixo de 100 °C relacionada à eliminação de água e moléculas adsorvidas e a segunda perda de massa ocorre a partir de 322 e 318 °C, para o aditivo nanoestruturado MMT-PPy.DBSA e para o PPy.DBSA, respectivamente, que corresponde à degradação das cadeias poliméricas de polipirrol. A partir dos termogramas de TG não foi possível perceber variação da estabilidade térmica do PPy.DBSA com a adição da MMT, no aditivo nanoestruturado MMT-PPy.DBSA. Comparando os resultados de TG com trabalhos anteriores do grupo que utilizaram os mesmos aditivos, a temperatura de início da degradação do MMT-PPy.DBSA e do PPy.DBSA, foram 329 ± 8 °C e 325 ± 18 °C, respectivamente (CONTRI, 2015; VARGAS, 2016). Como a diferença observada de 4 °C entre os aditivos estudados está dentro do desvio padrão apresentado pelas amostras, não se pode garantir que houve o aumento da estabilidade térmica no aditivo MMT-PPy.DBSA.

Figura 25 - Curvas de TG da MMT e dos aditivos condutores (MMT-PPy.DBSA e PPy.DBSA).



Fonte: Desenvolvido pela autora.

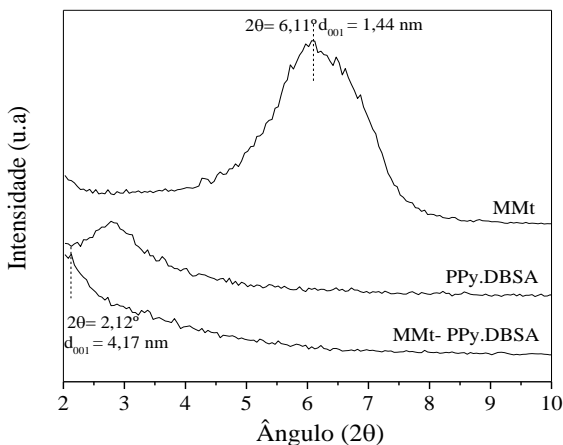
O resíduo final foi de 9 e 2 % em massa para os aditivos MMT-PPy.DBSA e PPy.DBSA, respectivamente. Com base nos resíduos

gerados na análise termogravimétrica, estimou-se a concentração de PPy.DBSA (92 % em massa) e de MMt (8 % em massa) no aditivo nanoestruturado MMt-PPy.DBSA. Esses valores estão bastante próximos aos calculados em trabalhos do grupo (RAMOA, 2015; CONTRI, 2015; VARGAS, 2016).

4.1.3 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de DRX da MMt e dos aditivos condutores MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA estão apresentados na Figura 26. O pico característico da MMt em $2\theta = 6,11^\circ$ corresponde ao plano cristalográfico (001), cujo espaçamento basal corresponde a 1,44 nm, de acordo com a equação de Bragg ($n\lambda = 2d\text{sen}\theta$). Para o aditivo condutor MMt-PPy.DBSA, o pico de difração característico (001) é deslocado para ângulo 2θ menores ($2,12^\circ$), resultando em um aumento do espaçamento basal (4,17 nm), indicando a formação de uma estrutura intercalada entre as cadeias de PPy.DBSA e as lamelas da MMt (RAMOA *et al.*, 2015a; KIM *et al.*, 2001; RIZVI e SHAKOOR, 2009). Além disso, a fraca intensidade no pico de difração (001) apresentada nos difratogramas do aditivo condutor MMt-PPy.DBSA, sugere que as lamelas da MMt também estão parcialmente esfoliadas (KIM *et al.*, 2003; SOTO-OVIEDO *et al.*, 2006).

Figura 26 - Difratogramas de raios X da MMt pura e dos aditivos condutores (MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA).

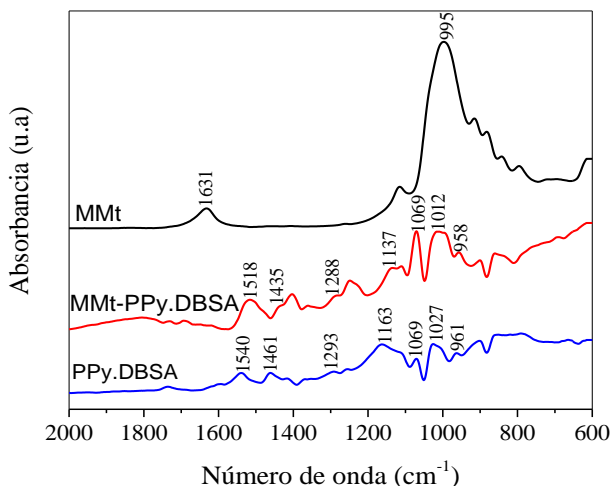


Fonte: Desenvolvido pela autora.

4.1.4 Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR da MMt e dos aditivos condutores MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA estão apresentados na Figura 27. A MMt apresenta uma banda em 1631 cm^{-1} que corresponde à deformação dos grupos OH e está relacionada com a presença de água adsorvida na superfície da argila e uma banda em 995 cm^{-1} atribuída ao estiramento dos grupos Si-O-Si (RAMOA, 2015). As bandas de absorção do PPy.DBSA estão localizadas em 1540 cm^{-1} (estiramento C=C e C-C); em 1461 cm^{-1} (estiramento C-N); 1293 cm^{-1} (deformação no plano das ligações C-H ou C-N) e 1163 cm^{-1} (deformação no plano das ligações C-H) estão relacionadas à vibração do anel de pirrol. Em 1069 cm^{-1} e 1027 cm^{-1} , as bandas de absorção correspondem à deformação no plano dos grupos N-H e C-H, respectivamente. A banda de absorção em 961 cm^{-1} é atribuída à deformação do anel de pirrol fora do plano (C-C).

Figura 27 - Espectros de Infravermelho da MMt e dos aditivos condutores (MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA).



Fonte: Desenvolvido pela autora.

O espectro do aditivo nanoestruturado MMt-PPy.DBSA exibe bandas de absorção sobrepostas relacionadas à MMt e ao PPy.DBSA. A razão de área das bandas referentes aos modos de deformação dos grupos OH e de estiramento dos grupos Si-O-Si da MMt diminuem, indicando a

presença do PPy.DBSA no aditivo (KARIM e YEUM, 2008). No aditivo nanoestruturado MMt-PPy.DBSA, a banda de absorção em 1540 cm^{-1} atribuída ao estiramento das ligações dos grupos C=C e C-C do anel de pirrol foi deslocada para 1518 cm^{-1} , sugerindo que ocorre a interação entre os grupos amina do PPy.DBSA e Si-O-Si da MMt (CONTRI, 2015).

4.1.5 Condutividade elétrica

Os valores de condutividade elétrica da MMt, MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA estão apresentados na Tabela 3. Pode-se verificar que os aditivos condutores apresentaram condutividade elétrica bastante similar, sendo que essa propriedade não terá uma influência direta na condutividade final das misturas, mas sim a razão de aspecto e área de superfície dos aditivos.

Tabela 3 - Valores de condutividade elétrica da MMt e dos aditivos condutores.

Aditivo condutor	Condutividade elétrica (S.cm^{-1})
MMt	10^{-6*}
MMt-PPy.DBSA	$7,2 \pm 4,4$
PPy.DBSA	$6,2 \pm 5,0$

Fonte: Desenvolvido pela autora. *(RAMOA, 2015)

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO PBAT E DAS MISTURAS DE PBAT/MMt-PPy.DBSA E DE PBAT/PPy.DBSA OBTIDOS POR FUSÃO E POR MISTURA EM SOLUÇÃO

Nesta seção a influência da incorporação dos aditivos condutores (MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA) na matriz de PBAT será avaliada pelas técnicas de condutividade elétrica, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, difração de raios X, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, análise dinâmico-mecânica, análise termogravimétrica e ensaio eletromecânico.

4.2.1 Condutividade elétrica

Os valores de condutividade elétrica do PBAT e misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA obtidos pelos processos de fusão e mistura em solução estão apresentados na Tabela 4. A incorporação de MMt-PPy.DBSA na matriz de PBAT resultou em um aumento no valor de condutividade elétrica de até 7 e 11 ordens de grandeza em relação do PBAT puro para as misturas obtidas pelo

processamento por fusão e solução, respectivamente. Para as misturas com PPy.DBSA obtidas por fusão e mistura em solução, o aumento da condutividade elétrica foi de 6 e 12 ordens de grandeza, respectivamente. Quando se faz uma comparação do mesmo método de obtenção das misturas, na concentração de 20% em massa de aditivo, os valores de condutividade elétrica das misturas com MMt-PPy.DBSA são uma ordem de grandeza maiores quando comparadas às misturas com PPy.DBSA. Por outro lado, a análise comparativa do método de preparação das misturas indica que a partir da concentração de 10 % em massa de aditivo, a condutividade elétrica das misturas preparadas por solução é maior do que as obtidas por fusão. Esse fato pode ser atribuído à melhor dispersão e distribuição dos aditivos condutores na matriz de PBAT, que contribui para a formação de uma rede de caminhos condutores de MMt-PPy.DBSA ou de PPy.DBSA na matriz polimérica de PBAT.

Tabela 4 - Valores de condutividade elétrica do PBAT e das misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA.

Sistema	Amostra	Condutividade elétrica (S.cm ⁻¹)
Fusão	PBAT puro	$(3,40 \pm 0,47) \times 10^{-13}$
	5 % MMt-PPy.DBSA	$(1,33 \pm 0,04) \times 10^{-11}$
	10 % MMt-PPy.DBSA	$(7,26 \pm 1,95) \times 10^{-7}$
	15 % MMt-PPy.DBSA	$(1,38 \pm 0,50) \times 10^{-6}$
	20 % MMt-PPy.DBSA	$(2,25 \pm 0,72) \times 10^{-6}$
	5 % PPy.DBSA	$(4,33 \pm 0,74) \times 10^{-12}$
	10 % PPy.DBSA	$(7,72 \pm 1,15) \times 10^{-12}$
	15 % PPy.DBSA	$(2,27 \pm 2,02) \times 10^{-8}$
	20 % PPy.DBSA	$(4,23 \pm 0,73) \times 10^{-7}$
Solução	PBAT puro	$(1,95 \pm 1,01) \times 10^{-13}$
	5 % MMt-PPy.DBSA	$(1,88 \pm 1,47) \times 10^{-11}$
	10 % MMt-PPy.DBSA	$(4,25 \pm 3,46) \times 10^{-3}$
	15 % MMt-PPy.DBSA	$(2,75 \pm 1,02) \times 10^{-2}$
	20 % MMt-PPy.DBSA	$(4,76 \pm 1,56) \times 10^{-2}$
	5 % PPy.DBSA	$(7,40 \pm 4,87) \times 10^{-12}$
	10 % PPy.DBSA	$(1,50 \pm 0,98) \times 10^{-9}$
	15 % PPy.DBSA	$(8,19 \pm 1,87) \times 10^{-2}$
	20 % PPy.DBSA	$(1,80 \pm 1,77) \times 10^{-1}$

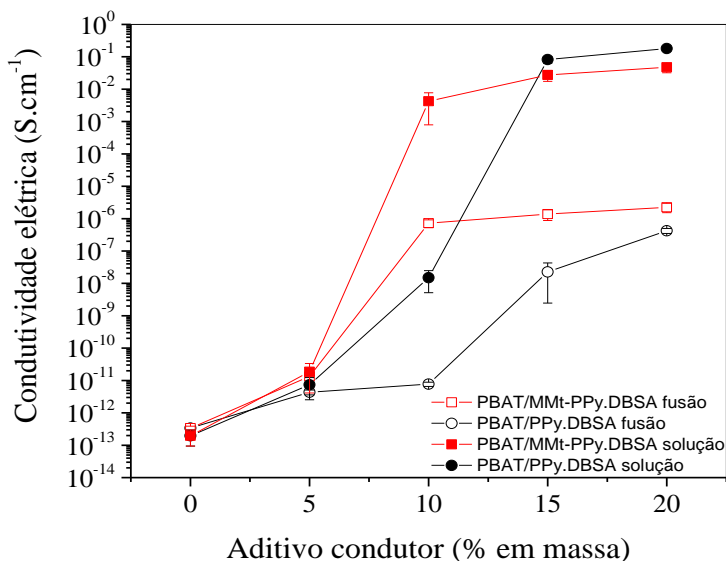
Fonte: Desenvolvido pela autora.

Outro fator que pode ter contribuído para a redução de condutividade elétrica das misturas obtidas por fusão é uma possível degradação do aditivo condutor durante o processamento devido à maior taxa de cisalhamento do processamento por fusão. Kim, Do e Drzal

(2009) estudaram compósitos de polietileno e grafite obtidos por fusão e mistura em solução e observaram que a condutividade elétrica dos compósitos obtidos por solução foi maior devido à melhor dispersão do grafite na matriz de polietileno. O mesmo comportamento foi observado por COCHRANE *et al.* (2007) para compósitos de poli(estireno-butadieno-estireno)(SBS) e negro de fumo.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4 foram construídas as curvas da variação de condutividade elétrica em função do tipo e concentração de aditivo condutor incorporado na matriz de PBAT (Figura 28) para as misturas obtidos por fusão e por solução. Nota-se que a condutividade elétrica para todas as misturas com concentrações de 5 % em massa de aditivo é praticamente a mesma daquela apresentada pela matriz de PBAT. Este fato indica que nessa concentração de aditivo condutor, independentemente do método de preparação e tipo de aditivo, ainda não foi atingido o limiar de percolação elétrico. Por outro lado, uma diferença de comportamento pode ser observada para a concentração de 10 % em massa de aditivo. Nessa concentração, as misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA obtidos pelos dois métodos, apresentam valores de condutividade elétrica superior aos encontrados para as misturas de PPy.DBSA devido à maior razão aspecto e área de superfície do aditivo MMt-PPy.DBSA. Entretanto, nota-se que as misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA obtidas por fusão atingiram um valor máximo de condutividade elétrica na ordem de 10^{-6} para concentração de 10 % em massa. Esse comportamento pode ser atribuído a uma possível degradação do PPy devido à elevada taxa de cisalhamento e uso de temperatura ou à dificuldade de mistura dos componentes ocasionada pela elevada concentração do aditivo durante o processamento por fusão. Esse comportamento foi observado por Kim, Do e Drzal (2009), que desenvolveram nanocompósitos de polietileno e grafite por fusão e observaram que acima de 15 % em massa de grafite, a condutividade aumenta pouco, pois a rede condutora na matriz já está formada e ao acrescentar maiores quantidade de aditivo, não há uma influência expressivamente na condutividade elétrica do compósito. A presença do DBSA no MMt-PPy.DBSA e no PPy.DBSA pode também ter ajudado a promover a degradação da matriz polimérica, quando os aditivos foram incorporados no PBAT durante a fusão das misturas, devido ao caráter ácido do surfactante que em contato com o copoliéster favorece a hidrólise do mesmo.

Figura 28 - Efeito da incorporação dos aditivos condutores na condutividade elétrica das misturas por fusão e por solução.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

A Tabela 5 apresenta os valores dos limiares de percolação elétricos (f_p) e do expoente crítico (t) calculados de acordo com Equação 1 das misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA obtidas por fusão e por solução.

Tabela 5 - Valores de limiar de percolação (f_p) e expoente crítico (t).

Aditivo	Obtenção	f_p (%m)	t
MMt-PPy.DBSA	Fusão	6,5	2,7
PPy.DBSA		11	3,6
MMt-PPy.DBSA	Mistura em	5	3,0
PPy.DBSA	Solução	9,9	3,7

Fonte: Desenvolvido pela autora.

O baixo limiar de percolação e a maior condutividade elétrica das misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA podem ser explicados pela elevada razão de aspecto e área de superfície do aditivo condutor MMt-PPy.DBSA, que apresenta uma estrutura formada por lamelas, conforme observado nas micrografias de MEV, facilitando a formação de caminhos condutores na matriz de PBAT, comparativamente ao PPy.DBSA, que

possui partículas esféricas irregulares (RAMOA, 2015; RAMOA *et al.*, 2014). Em trabalhos do grupo, resultados similares foram reportados por Ramoa *et al.* (2015b) para misturas de poliuretano termoplástico e MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA e Contri *et al.* (2018) para resina epóxi e mesmos aditivos condutores.

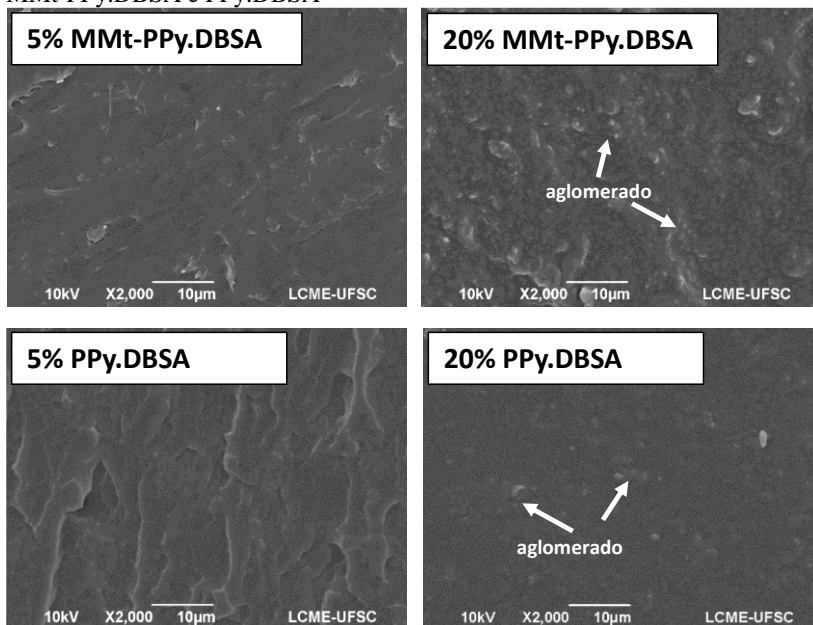
Além disso, o método de preparação das misturas tem influência no limiar de percolação. Para as misturas preparadas por solução, menores valores de limiar foram encontrados, sugerindo que os aditivos podem estar melhor dispersos e distribuídos na matriz de PBAT. Diante disso, comparando os sistemas poliméricos, as misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA obtidas por solução apresentaram menor limiar de percolação devido à razão de aspecto e área de superfície do aditivo.

As misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA obtidas pelos dois métodos apresentam valor de t , de acordo com a literatura, que para sistemas tridimensionais varia entre 1,6 e 2. (RAMÔA, 2011; DAI *et al.*, 2007) e para sistemas mais complexos, o valor de t pode variar entre 2 e 4 e estão relacionados à percolação múltipla.

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura das misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA preparadas por fusão com 5 e 20 % em massa de aditivo condutor estão apresentados na Figura 29. Observa-se que os aglomerados de aditivos estão bem distribuídos na matriz de PBAT.

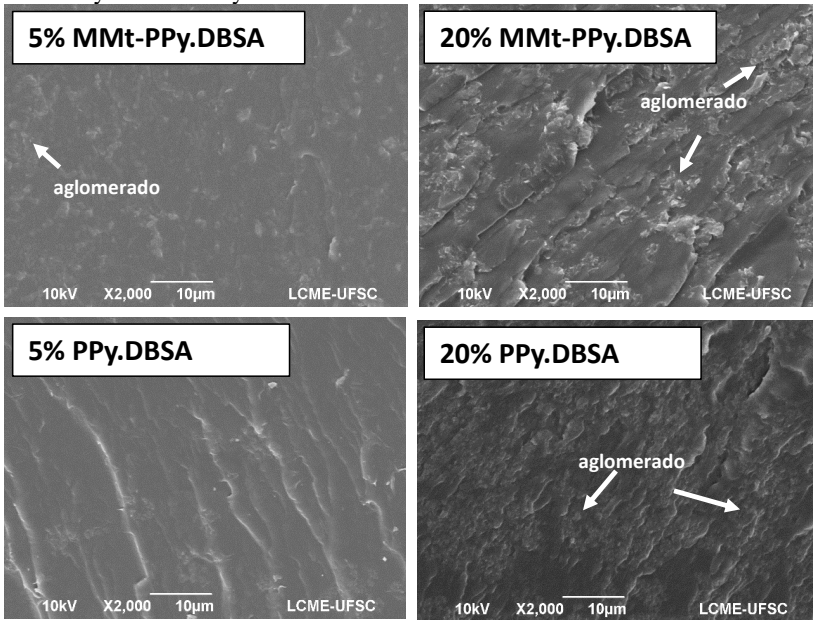
Figura 29 - Imagens obtidas por MEV para as misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA obtidas por fusão com 5 e 20 % em massa de MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA



Fonte: Desenvolvido pela autora.

As micrografias de MEV para as misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA com 5 e 20 % em massa de aditivo condutor obtidas por solução estão apresentadas na Figura 30. As imagens das misturas mostram morfologias diferentes das amostras obtidas por fusão, isto é, existem regiões em que são observadas maior concentração de aglomerados distribuídos na matriz de polímero isolante com uma separação de fase mais evidente.

Figura 30 - Imagens obtidas por MEV para as misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA obtidas por solução com 5 e 20 % em massa de MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA



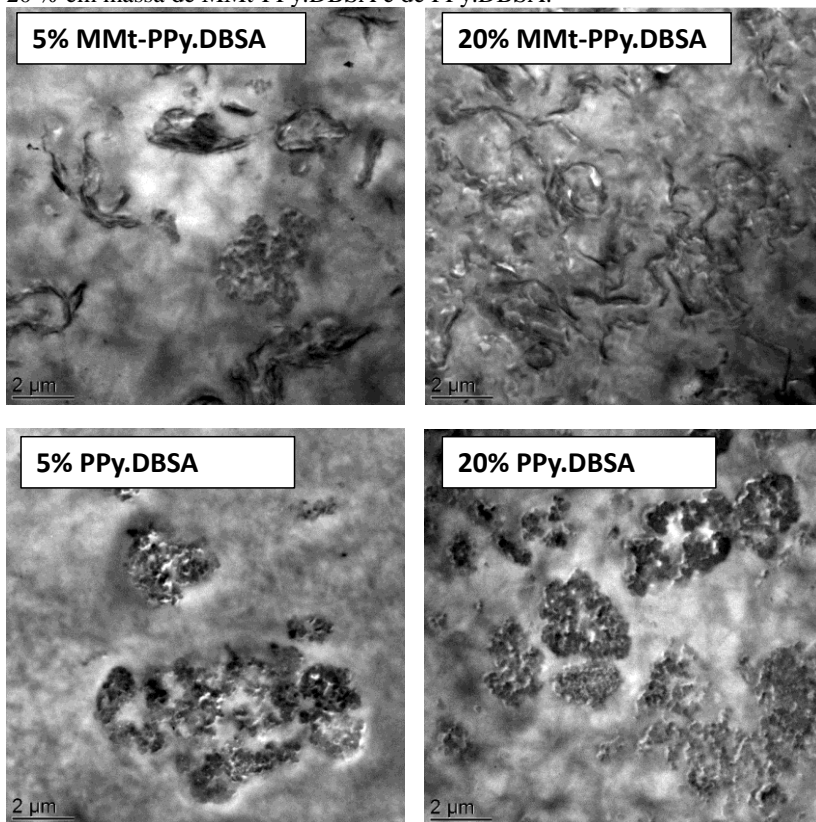
Fonte: Desenvolvido pela autora.

4.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As imagens de TEM das misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA com 5 % e 20 % em massa de aditivo condutor preparadas por fusão e mistura em solução estão respectivamente apresentadas nas Figura 31 e 32. Nas misturas de PBAT/PPy.DBSA, para ambos os métodos de preparação ocorre uma separação de fase com aglomerados de PPy.DBSA no PBAT. Enquanto que para as misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA o aditivo MMt-PPy.DBSA está melhor disperso na matriz de PBAT.

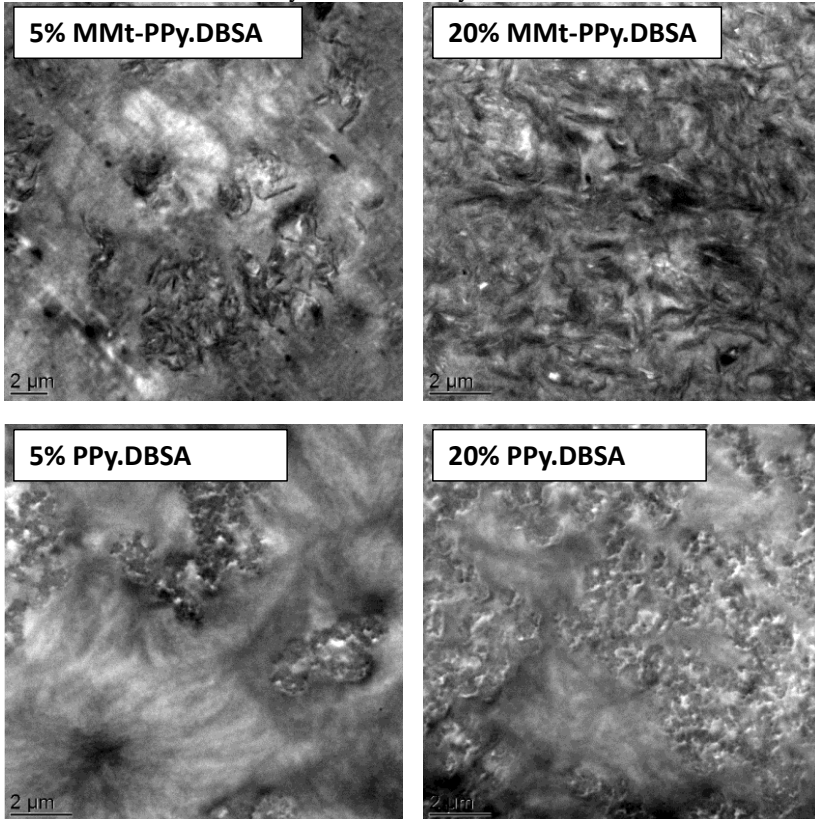
Comparando-se os métodos de preparação das misturas, nota-se que nas misturas obtidas por solução, os aditivos condutores estão melhor dispersos e distribuídos, contribuindo para a formação de caminhos condutores na matriz de PBAT, quando comparado com as misturas preparadas pelo processo de fusão, corroborando com os resultados de condutividade elétrica apresentados anteriormente.

Figura 31 - Imagens de TEM de misturas de PBAT obtidas por fusão com 5 e 20 % em massa de MMt-PPy.DBSA e de PPy.DBSA.



Fonte: Desenvolvida pela autora.

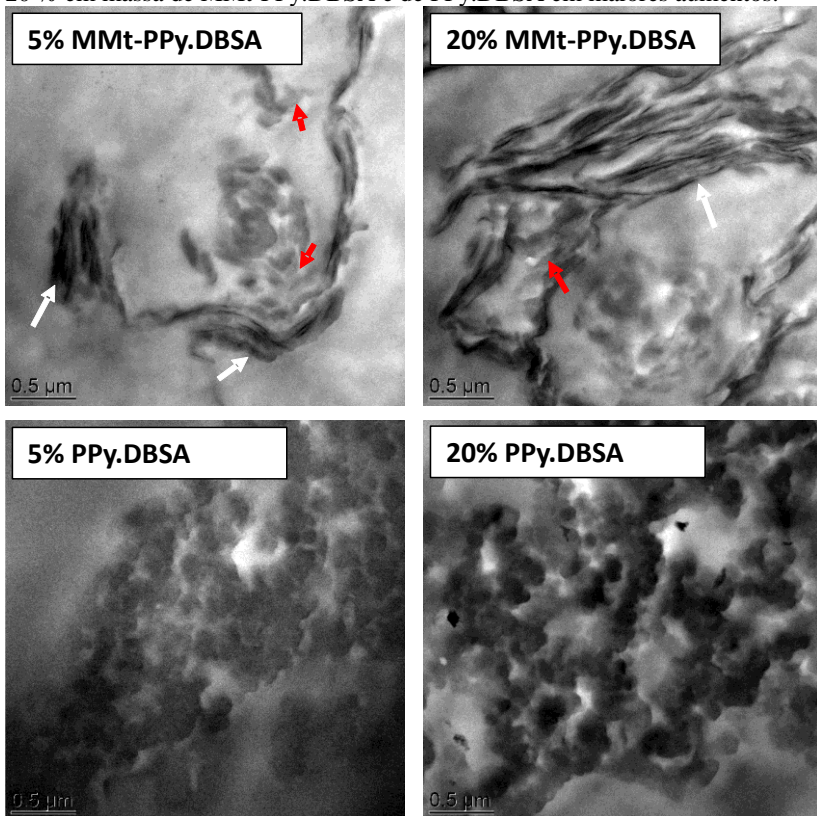
Figura 32 - Imagens de TEM de misturas de PBAT obtidas por solução com 5 e 20 % em massa de MMt-PPy.DBSA e de PPy.DBSA.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

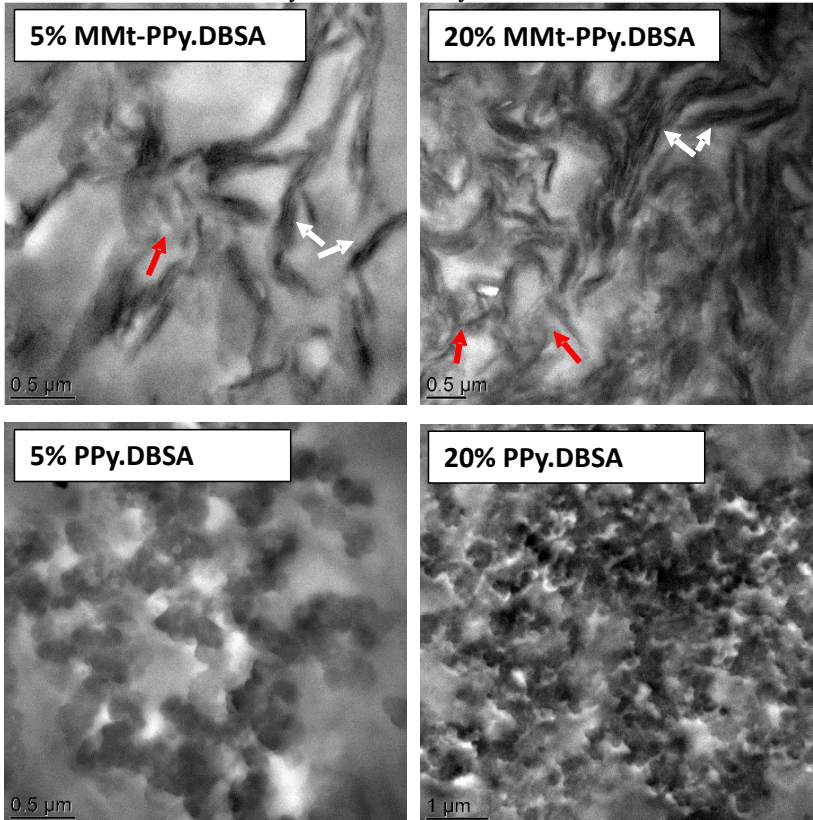
Nas Figuras 33 e 34 observa-se que para as misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA obtidas pelos dois métodos de preparação, a MMt encontra-se intercalada (seta branca) e também parcialmente esfoliada (seta vermelha) na matriz de PBAT. A morfologia esfoliada é a mais desejada, pois contribui para a melhoria das propriedades do aditivo nanoestruturado, pois promove uma maior interação entre a matriz de PBAT e o aditivo condutor MMt-PPy.DBSA (VARGAS, 2016).

Figura 33 - Imagens de TEM de misturas de PBAT obtidas por fusão com 5 e 20 % em massa de MMt-PPy.DBSA e de PPy.DBSA em maiores aumentos.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Figura 34 - Imagens de TEM de misturas de PBAT obtidas por solução com 5 e 20 % em massa de MMt-PPy.DBSA e de PPy.DBSA em maiores aumentos.

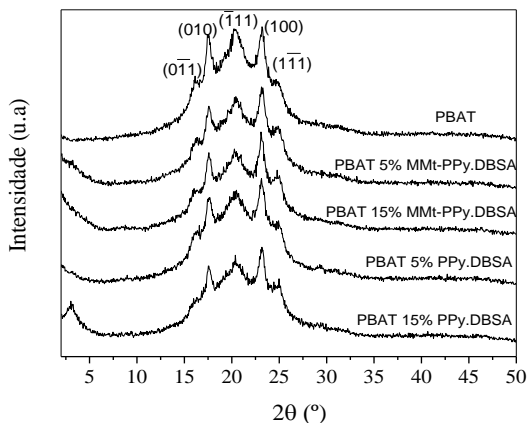


Fonte: Desenvolvida pela autora.

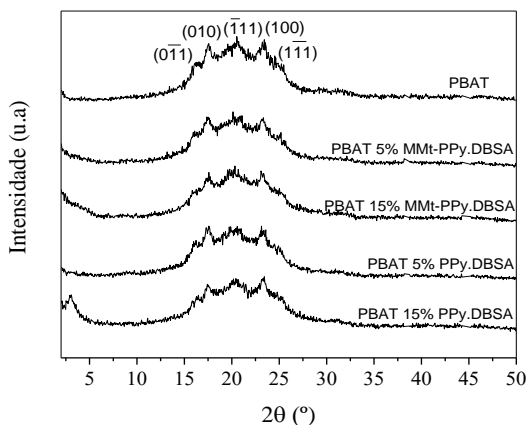
4.2.4 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas do PBAT e das misturas com 5 e 15% em massa de MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA obtidos por fusão e mistura em solução estão apresentados na Figura 35.

Figura 35 - Espectro de DRX do PBAT e das misturas com 5 e 15 % em massa de aditivo condutor (MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA) obtidos por fusão (a) e mistura em solução (b).



(a)



(b)

Fonte: Desenvolvido pela autora.

O PBAT puro obtido por fusão exibe cinco picos de difração característicos em $2\theta = 16,11^\circ$, $17,45^\circ$, $20,21^\circ$, $23,1^\circ$ e $24,64^\circ$ referentes aos planos cristalográficos $(0\bar{1}1)$, (010) , $(\bar{1}\bar{1}1)$, (100) e $(1\bar{1}\bar{1})$, respectivamente. Para o PBAT puro obtido por mistura em solução, os

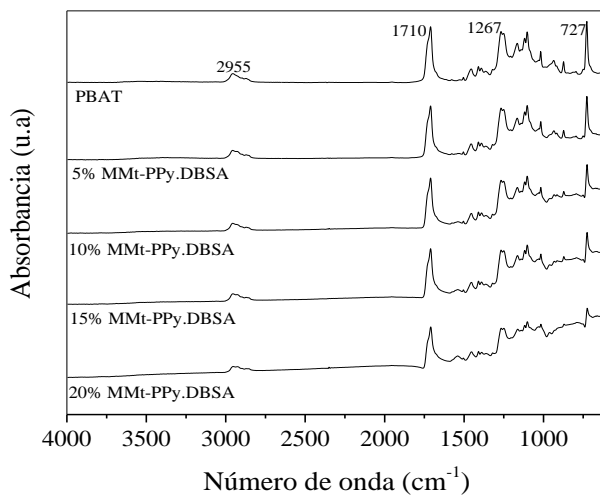
picos de difração em 2θ foram $15,83^\circ$; $17,58^\circ$; $20,54^\circ$; $23,40^\circ$ e $24,55^\circ$, referentes aos mesmos planos cristalográficos (FUKUSHIMA *et al.*, 2012). Para todas as misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA obtidas pelos dois métodos, houve o decréscimo na intensidade de todos os picos de difração em comparação ao observado para o PBAT puro, indicando uma queda na cristalinidade do PBAT (CHIVRAC *et al.*, 2006). Para as misturas com MMt-PPy.DBSA, observa-se que a argila promoveu a formação de uma estrutura parcialmente esfoliada na matriz de PBAT, pois o pico de difração em $2\theta = 6,11^\circ$ referente ao plano cristalográfico (001) da MMt, conforme discutido anteriormente na seção 4.1.3 (Figura 26), desaparece nas misturas com 5 e 15 % em massa de MMt-PPy.DBSA (GOPAKUMAR *et al.*, 2002; ZHENG *et al.*, 2004; XIONG *et al.*, 2007).

A variação da intensidade dos picos referentes ao PBAT com a incorporação dos aditivos condutores nas misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA pode ser mais detalhadamente observada no Apêndice B.

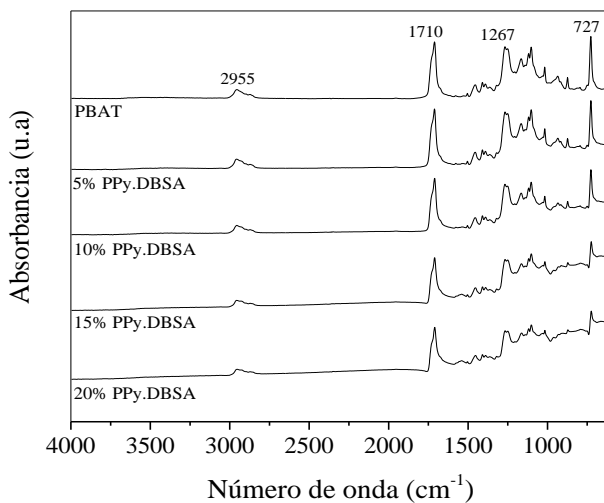
4.2.5 Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR do PBAT puro e das misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA obtidos por fusão, na região de 4000 a 600 cm^{-1} estão apresentados nas Figura 36. O PBAT puro exibe as principais bandas de absorção em 2955 cm^{-1} , que é atribuída à deformação axial da ligação C-H do carbono alifático, a banda em 1710 cm^{-1} é característica do estiramento da carbonila do grupo éster, enquanto que a banda em 1267 cm^{-1} corresponde à ligação C-O do grupo éster e em 727 cm^{-1} representa quatro ou mais grupos metileno ($-\text{CH}_2-$) adjacentes (KIJCHAVENGKUL, AURAS e RUBINO, 2008; AL-ITRY, LAMNAWAR e MAAZOUZ, 2012; SHANKAR e RHIM, 2016).

Figura 36 - Espectros de infravermelho para o PBAT e misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA (a) e de PBAT/PPy.DBSA (b) obtidas por fusão.



(a)



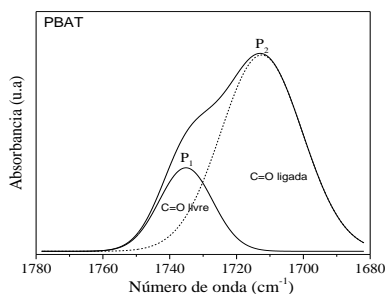
(b)

Fonte: Desenvolvido pela autora.

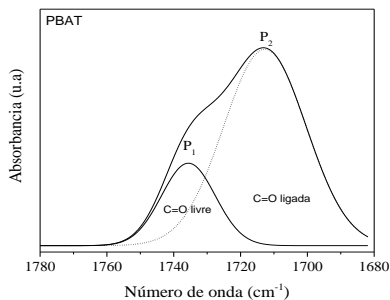
Os espectros de FTIR para o PBAT puro e misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA obtidos por solução, na região de 4000 a 600 cm^{-1} , são similares aos espectros obtidos das misturas preparadas por fusão e estão no APENDICE C.

Para avaliar a interação entre a matriz de PBAT e os aditivos condutores das misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA obtidas pelos dois métodos, a região entre 1780 e 1680 cm^{-1} foi estudada mais detalhadamente. Utilizou-se a função Gaussiana com auxílio do software *Origin* para fazer a deconvolução da região da banda de absorção da carbonila. Na Figura 37, são apresentados os resultados da deconvolução da banda de absorção para o PBAT puro obtido por fusão (a) e por solução (b), onde são observadas duas gaussianas com absorção máxima centradas em 1710 (H-C=O) e 1730 (C=O livre).

Figura 37 - Deconvolução das bandas de deformação do C=O para o espectro do PBAT, (a) fusão; (b) mistura em solução.



(a)

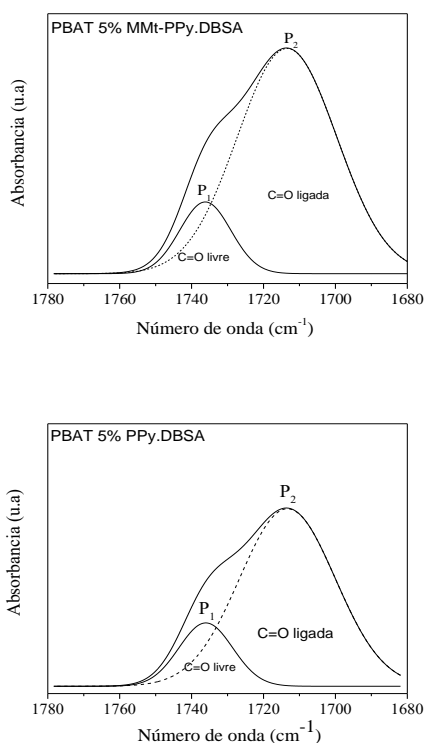


(b)

Fonte: Desenvolvido pela autora.

A deconvolução foi realizada para todas as misturas. Na Figura 38, estão apresentados os resultados da deconvolução para as misturas com 5% em massa de MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA obtidas por fusão. Os gráficos para as misturas com 5% em massa de aditivo (solução) e 10, 15 e 20% em massa de aditivo (dois métodos de preparação) estão nos Apêndices D, E, F e G.

Figura 38 - Deconvolução das bandas de deformação do C=O para o espectro das misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e de PBAT/PPy.DBSA com 5% em massa de aditivo obtidas por fusão.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

A área normalizada referente a cada pico de absorção e a razão entre a área das bandas da carbonila ligada (1710 cm⁻¹) e carbonila livre (1730 cm⁻¹) do PBAT e das misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e de

PBAT/PPy.DBSA obtidos pelos dois métodos estão sumarizadas na Tabela 6. À medida que são incorporadas maiores frações mássicas de aditivo condutor (MMt-PPy.DBSA ou PPy.DBSA), a razão entre a área dos picos da banda de absorção ($I_{1710/1730}$) aumenta, sugerindo que ocorre interação entre os grupos funcionais -NH do PPy.DBSA e C=O do PBAT. (RAMOA *et al.*, 2015b)

Para a mistura com 20% de aditivo condutor, a razão $I_{1710/1730}$ é maior para as de PBAT/MMt-PPy.DBSA do que para as mistura de PBAT/PPy.DBSA, indicando melhor dispersão do aditivo MMt-PPy.DBSA na matriz de PBAT, e conseqüentemente, maior a interação entre os componentes da mistura. Esses resultados corroboram com as medidas de condutividade elétrica e também com a morfologia observada nas imagens de MEV e TEM.

Tabela 6 - Valores da área normalizada da banda C=O e razão (I_{1710}/I_{1730}) entre a área das bandas da carbonila ligada (HCO)(A_{1710}) e carbonila livre (C=O)(A_{1730}) das misturas obtidas por fusão e por mistura em solução.

	Amostra	A₁(1710)	A₂(1730)	I_{1710/1730}
Fusão	PBAT	78,90	21,10	3,74
	5 % MMt-PPy.DBSA	84,64	15,36	5,51
	10 % MMt-PPy.DBSA	90,75	9,25	9,81
	15 % MMt-PPy.DBSA	93,84	6,16	15,24
	20 % MMt-PPy.DBSA	95,35	4,65	20,51
	5 % PPy.DBSA	82,93	17,07	4,86
	10 % PPy.DBSA	86,89	13,11	6,63
	15 % PPy.DBSA	94,46	5,54	17,05
	20 % PPy.DBSA	95,11	4,89	19,45
	Solução	PBAT	78,32	21,68
5 % MMt-PPy.DBSA		86,22	13,78	6,26
10 % MMt-PPy.DBSA		90,48	9,52	9,50
15 % MMt-PPy.DBSA		92,42	7,58	12,18
20 % MMt-PPy.DBSA		95,72	4,28	22,36
5 % PPy.DBSA		85,57	14,43	5,93
10 % PPy.DBSA		85,73	14,27	6,01
15 % PPy.DBSA		95,51	4,49	21,26
20 % PPy.DBSA		95,85	4,15	23,09

Fonte: Desenvolvido pela autora.

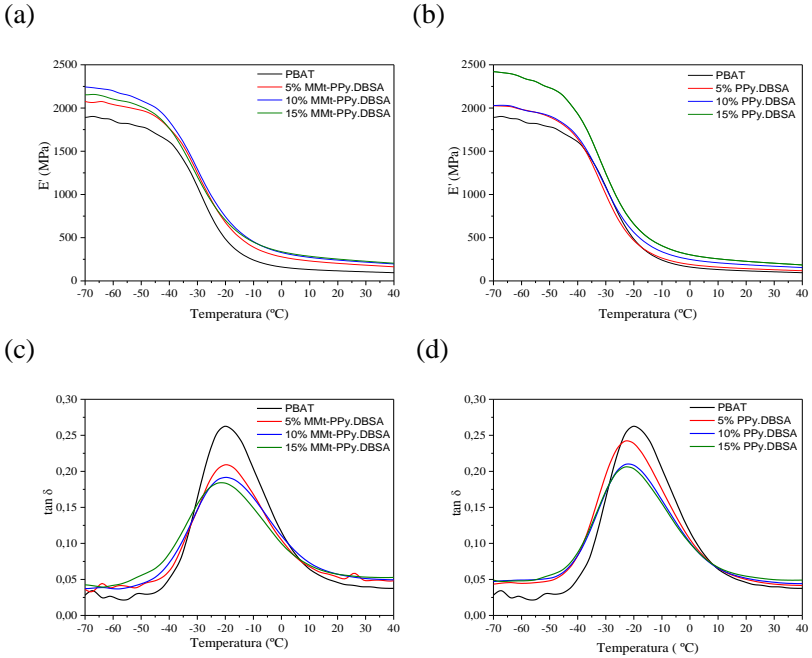
O mesmo comportamento foi observado para as misturas obtidas por solução, pois houve o aumento da razão $I_{1710/1730}$ para as todas as misturas em relação ao PBAT puro. Esse comportamento indica que ocorreu interação entre os grupos funcionais dos componentes das

misturas. No entanto, para a mistura de PBAT/PPy.DBSA com 20% em massa de PPy, a razão $I_{1710/1730}$ foi maior, indicando que a interação entre o PPy.DBSA e o PBAT é melhor, corroborando com os resultados de condutividade elétrica.

4.2.6 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

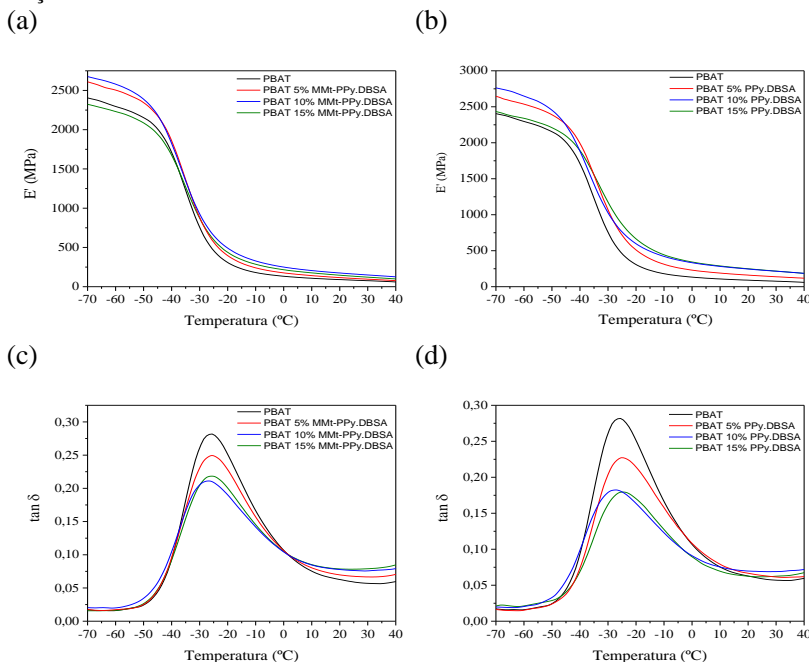
As propriedades viscoelásticas do PBAT e das misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA obtidas pelos dois métodos de preparação estão apresentadas nas Figuras 39 e 40. A variação do módulo de armazenamento e a tangente de perda ($\tan \delta$) foi avaliada entre -70 e 40 °C. Ao longo de toda a faixa de temperatura, os valores de E' (Figuras 39 e 40 [a e b]) para ambos os sistemas PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA preparados pelos dois métodos de obtenção, são superiores em comparação ao PBAT puro, indicando um aumento da rigidez com a incorporação dos aditivos condutores. Esse fato pode ser explicado, pelas restrições impostas pelos aditivos à movimentação das cadeias do PBAT. Uma queda abrupta no E' é observada para o PBAT puro em -20 °C, que corresponde ao valor da temperatura de transição vítrea (T_g) da matriz. Essa transição também é relacionada ao pico da curva da tangente de perda ($\tan \delta$) (Figuras 39 e 40 [c,d]). A intensidade do pico de $\tan \delta$ é reduzida com a incorporação dos aditivos condutores, devido à redução da flexibilidade do PBAT. (IBRAHUIM, CHIENG e WAN YUNUS, 2010) Essa queda é maior para as misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA porque a incorporação de MMt aumenta a rigidez desses materiais. Em relação aos dois métodos de preparação das misturas, a queda na intensidade do pico da tangente de perda é maior para as misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA obtidas por fusão e para as misturas de PBAT/PPy.DBSA preparados por mistura em solução, indicando maior rigidez dessas misturas. Esse comportamento corrobora com os resultados obtidos nos espectros da análise de FTIR, em que o aumento da área entre os picos das bandas de absorção foi maior para esses materiais, sugerindo uma melhor interação entre o PBAT e os aditivos condutores.

Figura 39 - Variação do módulo de armazenamento (E') e $\tan \delta$ em função da temperatura para o PBAT e as misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA com 5, 10 e 15 % em massa de aditivo condutor obtidos por fusão.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Figura 40 - Variação do módulo de armazenamento (E') e $\tan \delta$ em função da temperatura para o PBAT e as misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA com 5, 10 e 15 % em massa de aditivo condutor obtidos por solução.



Fonte: Desenvolvido pela autora

Os valores da temperatura de transição vítrea (T_g) do PBAT e das misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA obtidos pelos dois métodos de preparação estão apresentados na Tabela 7. Não houve variação expressiva na T_g , com a incorporação de diferentes frações mássicas de aditivos condutores na matriz de PBAT, dentro do mesmo método. No entanto, ao comparar os dois métodos de obtenção das misturas, a T_g foi menor para as misturas obtidas por solução. Esse comportamento indica que o solvente está atuando como plastificante, facilitando a mobilidade das cadeias poliméricas.

Tabela 7 - Valores de temperatura de transição vítrea para o PBAT e misturas obtidos por fusão e por solução.

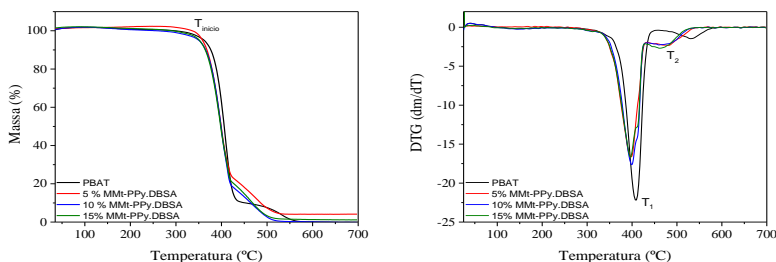
Amostra	Tg (°C) Fusão	Tg (°C) Solução
PBAT	-20	-26
5 % MMt-PPy.DBSA	-20	-26
10 % MMt-PPy.DBSA	-20	-27
15 % MMt-PPy.DBSA	-22	-26
5 % PPy.DBSA	-23	-25
10 % PPy.DBSA	-22	-27
15 % PPy.DBSA	-23	-25

Fonte: Desenvolvido pela autora.

4.2.7 Análise termogravimétrica (TG)

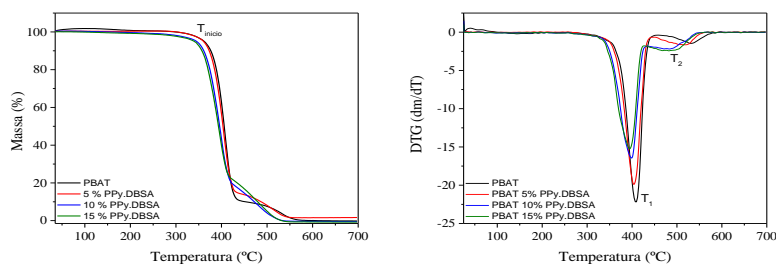
As curvas de análise termogravimétrica (TG) e da derivada primeira da variação de massa (DTG) do PBAT e das misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA obtidos por fusão estão apresentados nas Figuras 41 e 42, respectivamente. Através dos dados da DTG, apresentados na Tabela 8, observou-se que a variação de massa do PBAT ocorre em dois estágios, em 405 °C e 527 °C (temperaturas onde a variação de massa é máxima) e correspondem à degradação da cadeia polimérica e oxidação do resíduo em atmosfera de ar, respectivamente. A degradação térmica das misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA ocorre também em duas etapas: a primeira com a degradação térmica dos componentes da mistura e a segunda com a oxidação do resíduo em atmosfera oxidativa. A decomposição das misturas inicia em temperaturas menores em comparação ao PBAT puro, conforme valores apresentados na Tabela 8. Esse comportamento está relacionado com a presença do PPy nas misturas, o qual apresenta menor estabilidade térmica (JAKAB, MÉSAZÁROS e OMASTOVÁ, 2007). Além disso, como a matriz polimérica de PBAT é um copoliéster, com a presença do surfactante DBSA, que é um ácido, pode promover a hidrólise das cadeias do PBAT, contribuindo para a degradação da matriz polimérica (MARRAS, ZUBURTIKUDIS e PANAYIOTOU, 2010). A Tabela 8 apresenta os dados experimentais da degradação térmica do PBAT e das misturas. T_1 e T_2 correspondem às temperaturas nas quais a taxa de degradação é máxima (picos de DTG) e Pm_1 e Pm_2 são as perdas de massa correspondentes.

Figura 41 - Curvas de TG para o PBAT e misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA com 5, 10 e 15 % em massa de MMt-PPy.DBSA obtidos por fusão.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Figura 42 - Curvas de TG para o PBAT e misturas de PBAT/PPy.DBSA com 5, 10 e 15 % em massa de PPy.DBSA obtidos por fusão.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Tabela 8 - Dados experimentais da degradação térmica do PBAT e das misturas (preparados por fusão) obtidos das curvas de TG e DTG.

Amostra	T _{início} (°C)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	Pm ₁ (%)	Pm ₂ (%)
PBAT	382	405	527	89,10	10,26
5 % MMt-PPy.DBSA	366	399	482	80,07	17,49
10 % MMt-PPy.DBSA	369	398	455	82,94	15,23
15 % MMt-PPy.DBSA	368	397	460	80,72	18,76
5 % PPy.DBSA	378	404	519	86,60	12,07
10 % PPy.DBSA	361	389	454	73,40	24,84
15 % PPy.DBSA	361	394	469	77,48	22,03

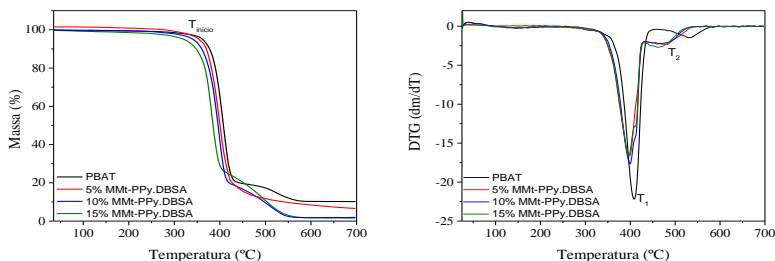
Fonte: Desenvolvido pela autora.

Nas curvas de análise termogravimétrica (Figuras 43 e 44) do PBAT e das misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA obtidos por solução, o comportamento é semelhante. As misturas obtidas

por solução apresentaram uma estabilidade térmica (temperatura de início da degradação) um pouco maior que as misturas obtidas por fusão.

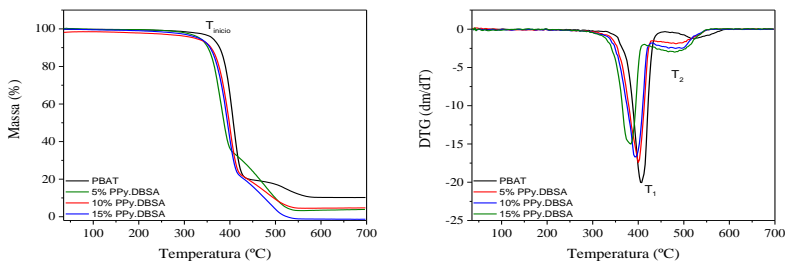
Através dos dados da Tabela 9, observa-se que o PBAT puro é estável até 384 °C acima desta temperatura inicia-se a degradação da cadeia polimérica da matriz que ocorre em duas etapas, em 406 e 517 °C. As misturas apresentam os mesmos estágios de degradação, que iniciam em menores temperaturas em comparação ao PBAT puro. A presença do PPy.DBSA nas misturas contribui para a menor estabilidade térmica das misturas em relação do PBAT puro.

Figura 43 - Curvas de TG para o PBAT e misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA com 5, 10 e 15 % em massa de MMt-PPy.DBSA obtidos por solução.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Figura 44 - Curvas de TG e DTG para o PBAT e misturas de PBAT/PPy.DBSA com 5, 10 e 15 % em massa de MMt-PPy.DBSA obtidas por mistura em solução.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Na literatura, a argila é utilizada para melhorar a estabilidade térmica das matrizes poliméricas devido ao efeito barreira, protegendo-as da degradação. Para que isso ocorra, vai depender da estrutura formada entre a argila e matriz polimérica (intercalação e/ou esfoliação), da natureza química da matriz polimérica, do tipo de argila utilizada e seu

tratamento de superfície. O efeito barreira da MMt não foi evidenciado para as misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA obtidas pelos dois métodos de preparação. O mesmo comportamento foi reportado por Livi *et al.*(2014). Esse fato é atribuído a uma quantidade insuficiente de MMt para que a mesma atue como efeito barreira. De maneira geral, os métodos de obtenção não apresentam diferença expressiva na estabilidade térmica do PBAT e das misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA.

Tabela 9 - Dados experimentais da degradação térmica do PBAT e das misturas obtidas das curvas de TG e DTG preparadas por solução.

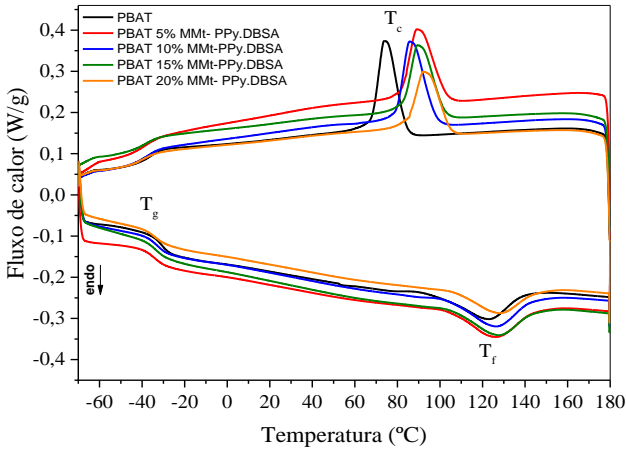
Amostra	T_{início} (°C)	T₁ (°C)	T₂ (°C)	P_{m1} (%)	P_{m2} (%)
PBAT	384	406	517	79,95	9,53
5 % MMt-PPy.DBSA	372	399	500	84,93	12,95
10 % MMt-PPy.DBSA	371	398	506	80,55	16,98
15 % MMt-PPy.DBSA	362	381	493	74,27	23,09
5 % PPy.DBSA	371	401	483	77,22	16,35
10 % PPy.DBSA	361	389	454	73,40	24,84
15 % PPy.DBSA	354	383	480	66,87	28,86

Fonte: Desenvolvido pela autora.

4.2.8 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

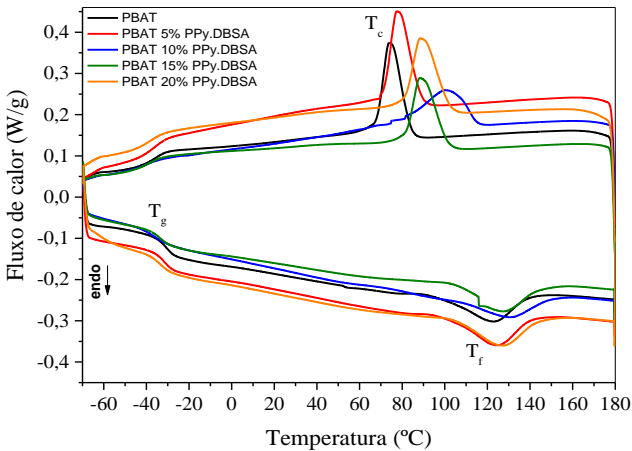
Os termogramas de DSC da segunda corrida de aquecimento para o PBAT e misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA obtidas por fusão estão apresentados nas Figuras 45 e 46, respectivamente. Durante o aquecimento, ocorrem duas transições: a - 31 °C e a 123 °C, referentes à transição vítrea (T_g) da fase amorfa e fusão da fase cristalina do PBAT. No resfriamento, ocorre a cristalização da fase cristalina do PBAT a 74 °C.

Figura 45 - Curvas de DSC da segunda corrida de aquecimento para o PBAT e para as misturas com 5, 10, 15 e 20 % em massa de MMt-PPy.DBSA obtidos por fusão.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Figura 46 - Curvas de DSC da segunda corrida de aquecimento para o PBAT e para as misturas com 5, 10, 15 e 20 % em massa de PPy.DBSA obtidos por fusão.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Os valores experimentais da temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_f), entalpia de fusão (ΔH_f), temperatura de cristalização (T_c), entalpia de cristalização (ΔH_c) e cristalinidade (X_c) estão apresentados na Tabela 10. A presença dos aditivos condutores nas misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA não influenciaram significativamente a T_g , T_f , ΔH_f , ΔH_c e cristalinidade, com exceção da T_c . As misturas obtidas por fusão apresentam um aumento de até 18 °C e 14 °C da T_c para as misturas com 20 % em massa de MMt-PPy.DBSA e 20% em massa de PPy.DBSA, respectivamente. Esse aumento pode ter ocorrido devido ao efeito de nucleação heterogênea, que na presença do aditivo condutor são formados sítios de nucleação na matriz de PBAT, proporcionando uma cristalização mais rápida do polímero a partir do estado fundido. O mesmo efeito foi observado por Livi *et al.* (2015) e Mohanty e Navak (2010a). Segundo os autores, a boa dispersão da MMt na matriz de PBAT induz a formação de sítios de nucleação, aumentando a cristalização dos nanocompósitos (LIVI *et al.*, 2014; MOHANTY e NAVAK, 2010a; NAVAK, 2010; LIVI *et al.*, 2015).

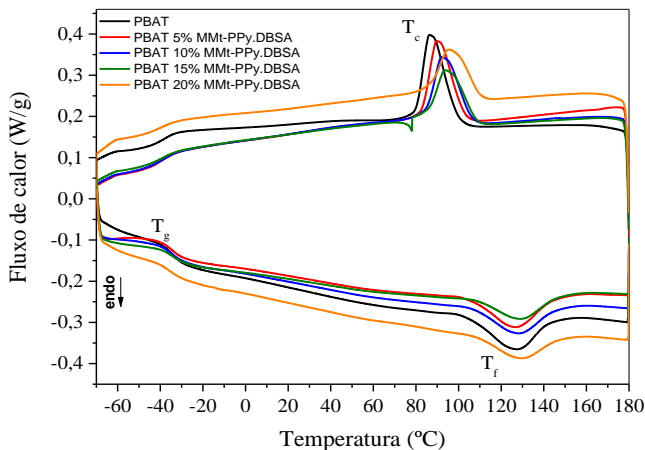
Tabela 10 - Valores de T_c , ΔH_c , T_f , ΔH_f e X_c para o PBAT e para as misturas obtidos por fusão.

Amostra	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J.g-1)	T_f (°C)	ΔH_f (J.g-1)	X_c (%)
PBAT	-31	74	14,4	123	10,5	9
5% MMt-PPy.DBSA	-34	89	15,2	126	11,4	11
10% MMt-PPy.DBSA	-33	86	15,4	126	11,5	11
15% MMt-PPy.DBSA	-34	90	14,6	127	10,6	11
20% MMt-PPy.DBSA	-34	92	13,6	128	9,2	10
5% PPy.DBSA	-32	77	15,9	124	11,3	10
10% PPy.DBSA	-37	84	15,0	130	11,1	11
15% PPy.DBSA	-34	88	13,8	127	10,0	10
20% PPy.DBSA	-34	88	15,5	127	11,1	12

Fonte: Desenvolvido pela autora.

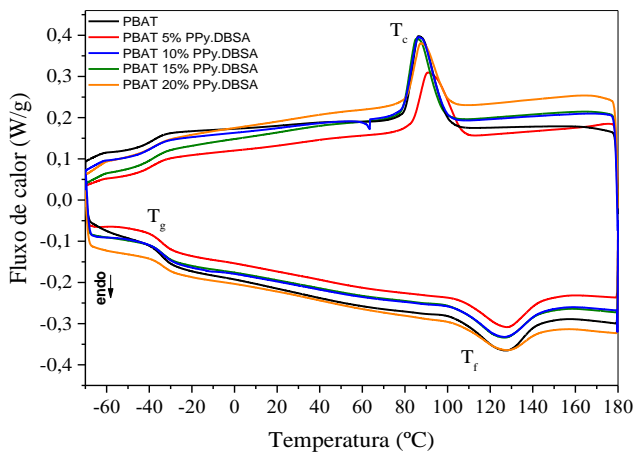
As curvas de DSC da segunda corrida de aquecimento para o PBAT e das misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA obtidos por solução estão apresentados nas Figuras 47 e 48. Os valores experimentais de T_g , T_c , ΔH_c , T_f , ΔH_f e X_c estão apresentados na Tabela 11. As temperaturas de transição vítrea, fusão e cristalização do PBAT puro foram -31 °C, 86 °C e 127 °C, respectivamente.

Figura 47 - Curvas de DSC da segunda corrida de aquecimento para o PBAT e para as misturas com 5, 10, 15 e 20 % em massa de MMt-PPy.DBSA obtidos por solução.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Figura 48 - Curvas de DSC da segunda corrida para o PBAT e para as misturas com 5, 10, 15 e 20 % em massa de PPy.DBSA obtidos por solução.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Através dos resultados verifica-se que com a incorporação dos aditivos, a T_g , a T_f , a ΔH_c , ΔH_f e a cristalinidade, mantem-se aproximadamente iguais ao PBAT puro. No entanto, na mistura com 20 % em massa de MMt-PPy.DBSA, a T_c aumentou 9 °C, indicando que o aditivo também pode ter atuado como agente nucleante na matriz de PBAT.

Tabela 11 - Valores de T_g , T_c , ΔH_c , T_f , ΔH_f e X_c para o PBAT e para as misturas obtidos por solução.

Amostra	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J.g-1)	T_f (°C)	ΔH_f (J.g-1)	X_c (%)
PBAT	-34	86	17,1	127	12,4	11
5% MMt-PPy.DBSA	-34	90	15,8	127	11,4	11
10% MMt-PPy.DBSA	-35	92	14,8	128	10,0	10
15% MMt-PPy.DBSA	-34	94	13,6	129	10,0	10
20% MMt-PPy.DBSA	-36	95	14,0	129	10,4	11
5% PPy.DBSA	-34	91	15,4	128	12,2	11
10% PPy.DBSA	-34	86	15,8	126	12,1	12
15% PPy.DBSA	-34	85	15,0	126	11,4	12
20% PPy.DBSA	-34	87	12,5	127	9,7	11

Fonte: Desenvolvido pela autora.

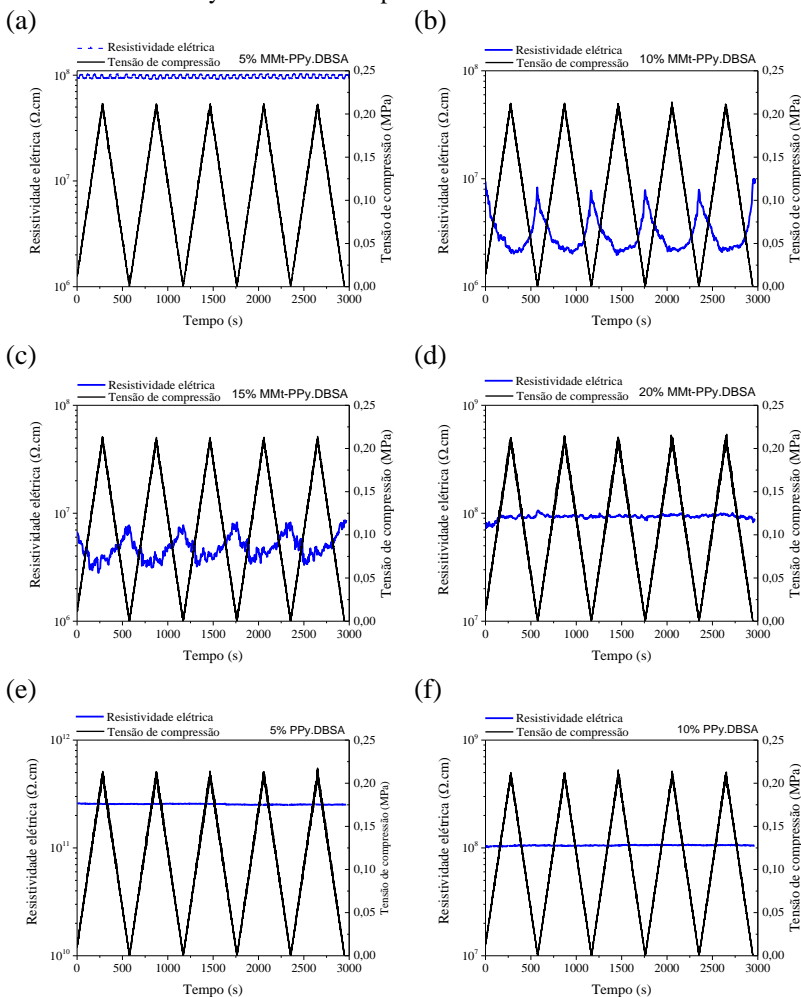
4.2.9 Ensaio eletromecânico

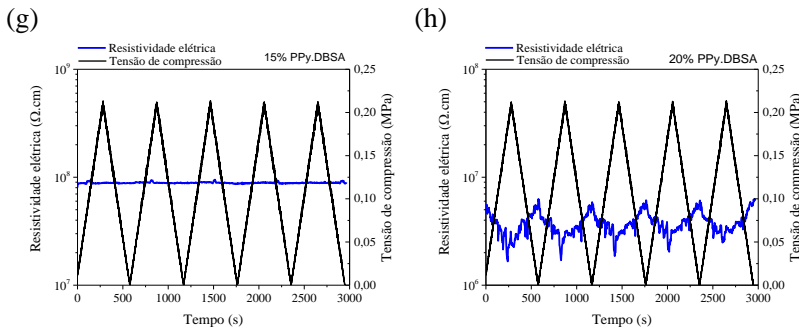
A Figura 49a-h ilustra a variação da resistividade elétrica de misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA obtidas por fusão submetidas a 5 ciclos consecutivos de compressão e descompressão, até tensão de compressão de 0,25 MPa. A resistividade elétrica das misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA é diretamente influenciada pela tensão de compressão aplicada devido à presença de aglomerados de aditivo condutor (MMt-PPy.DBSA) dispersos na matriz de PBAT. Quando o sistema polimérico é submetido à uma tensão de compressão, o contato entre as partículas de MMt-PPy.DBSA aumenta e ocorre a formação de novos caminhos condutores, resultando na variação da resistividade elétrica da mistura (MERLINI *et al.*, 2014a). Quando a mistura com 5 % em massa de MMt-PPy.DBSA é submetida à tensão de compressão, o contato entre os aglomerados do aditivo condutor não é suficiente para a formação de novos caminhos condutores, por isso não há variação na resistividade elétrica da amostra. Por outro lado, a resistividade elétrica da misturas com 10% em massa de MMt-PPy.DBSA diminui aproximadamente uma ordem de grandeza de (10^7 para $10^6 \Omega.cm$) à medida que a tensão de compressão aumenta. Quando a

tensão é removida, a resistividade dessa mistura volta praticamente ao valor inicial (antes da aplicação de tensão). Esse comportamento indica que novos caminhos condutores são criados com a aplicação da tensão de compressão e há uma reorganização reversível dos aglomerados de MMT-PPy.DBSA na matriz de PBAT. Para a mistura com 15 % em massa de MMT-PPy.DBSA, a mudança na resistividade elétrica é menos pronunciada, pois quando a tensão de compressão é aplicada, a resistividade elétrica varia de 8×10^6 para $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$. No entanto, quando a fração mássica aumenta para 20 % em massa de MMT-PPy.DBSA, a resposta é bem diferente da resposta das outras amostras. É possível notar que a mistura não apresenta uma mudança expressiva na resistividade elétrica quando a tensão de compressão é aplicada. Isso pode ser atribuído à elevada quantidade de aditivo condutor na matriz de PBAT, como foi observado nas imagens de MEV e TEM em que os aglomerados de MMT-PPy.DBSA estão bastante próximas uma das outras para que sejam influenciadas pela aplicação da tensão de compressão. (MERLINI *et al.*, 2014a)

Para as misturas de PBAT/PPy.DBSA com 5, 10 e 15 % em massa de PPy.DBSA, há uma pequena variação na resistividade elétrica sob tensão de compressão e a resposta não é linear e reversível. Para a mistura com 20 % em massa de PPy.DBSA, a resistividade elétrica é pouco influenciada pela tensão de compressão e não apresenta uma resposta linear. A resposta eletromecânica das misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA é maior que a das misturas de PBAT/PPy.DBSA devido à maior razão de aspecto do aditivo condutor MMT-PPy.DBSA, que facilita o contato entre as partículas durante o ciclo de compressão e descompressão.

Figura 49 - Variação da resistividade elétrica em função de 5 ciclos consecutivos de compressão/descompressão nas misturas de PBAT e (a) 5% (b) 10% (c) 15% (d) 20% em massa de MMt-PPy.DBSA e de PBAT e (e) 5% (f) 10% (g) 15% (h) 20% em massa de PPy.DBSA obtidas por fusão.



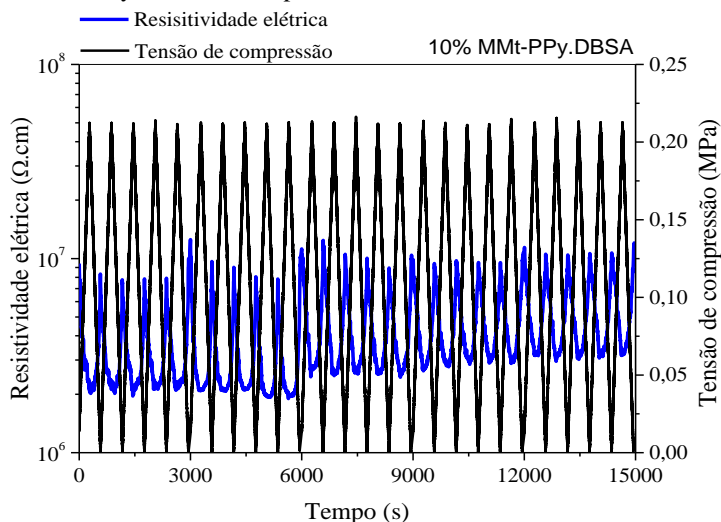


Fonte: Desenvolvido pela autora.

Entre as composições estudadas, a mistura com 10% em massa de MMt-PPy.DBSA apresentou a melhor performance no ensaio eletromecânico e por isso foi realizado ensaios com 25 ciclos consecutivos de compressão e descompressão (Figura 50). Ao longo dos 25 ciclos de compressão e descompressão, a mistura apresentou variação na resistividade elétrica de 1×10^7 para $2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ e resposta reprodutível. Quando a tensão de compressão é gradativamente retirada, a amostra retorna às suas posições iniciais e a resistividade elétrica da mistura tende a retornar a valores próximos ao inicial sem a aplicação da tensão de compressão, devido à reorganização reversível do MMt-PPy.DBSA na mistura.

A sensibilidade à compressão desse material foi calculada de acordo com a Equação 3 e foi de $2,5 \text{ MPa}^{-1}$. Esse valor é bastante semelhante aos valores encontrados para sistemas poliméricos com 30 % em massa de aditivo condutor estudados por Müller *et al.* (2011), Souza Jr., Michel e Soares (2005) e Barra *et al.* (2008). É importante destacar que a faixa de tensão de compressão aplicada neste trabalho (0,25 MPa) é significativamente menor do que a utilizada na literatura, geralmente entre 0 e 10 MPa, conforme mostrado anteriormente na Tabela 3. (MERLINI *et al.*, 2014a; JOB *et al.*, 2003; HUSSAIN, CHIA e NIIHARA, 2002; MÜLLER *et al.*, 2011; MERLINI *et al.*, 2014c). Esse comportamento indica que esses materiais (PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA) apresentam certa sensibilidade mesmo em baixa tensão de compressão.

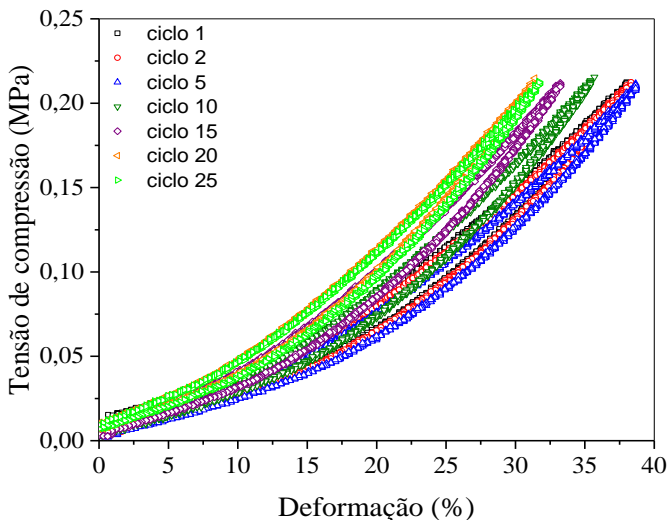
Figura 50 - Variação da resistividade elétrica em função dos 25 ciclos consecutivos de compressão e descompressão na mistura de PBAT com 10 % em massa de MMt-PPy.DBSA obtida por fusão.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

A Figura 51 apresenta as curvas de tensão de compressão em função da deformação da mistura de PBAT/MMt-PPy.DBSA com 10 % em massa de MMt-PPy.DBSA submetido a 25 ciclos de compressão/descompressão. Entre o primeiro e o quinto ciclo de compressão, nenhuma variação nas curvas de histerese é observada. No entanto, a partir do 10 ° ciclo, o material apresenta uma deformação irreversível. A presença de histerese e essa irreversibilidade são explicadas pela destruição dos caminhos condutores e/ou deformação plástica da matriz.

Figura 51 - Curvas de tensão de compressão em função da deformação durante 25 ciclos de compressão/descompressão para a mistura de PBAT/MMt-PPy.DBSA com 10 % em massa de MMt-PPy.DBSA obtida por fusão.

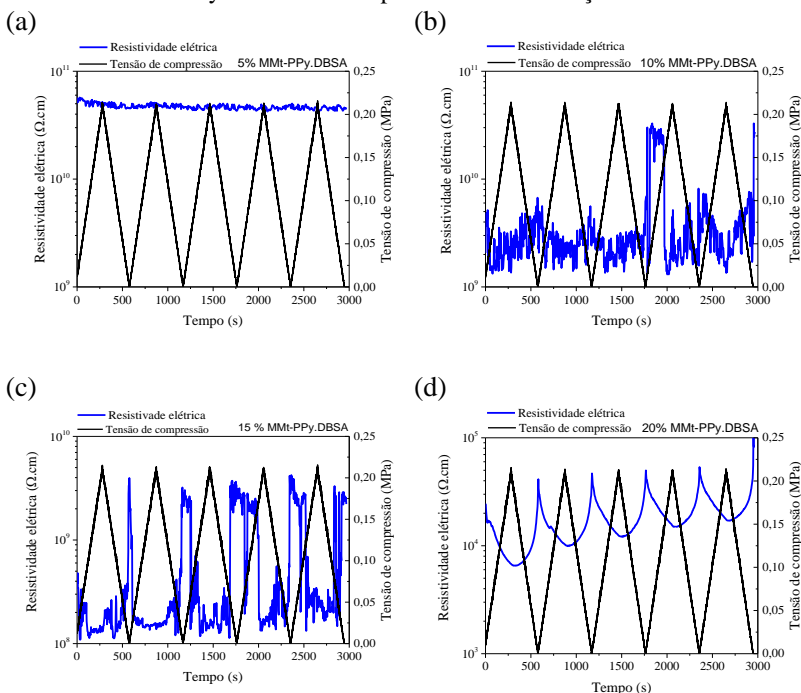


Fonte: Desenvolvido pela autora.

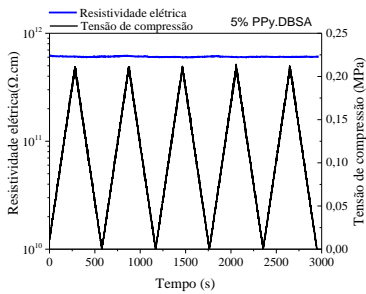
O ensaio eletromecânico foi realizado também nas misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA obtidas por solução nas frações mássicas 5, 10, 15 e 20 % em massa de aditivo (Figura 52a-h). A mistura com 5% em massa de MMt-PPy.DBSA e com 5 % e 10 % em massa de PPy.DBSA não apresentaram variação na resistividade elétrica. Isso indica que a tensão de compressão aplicada não induz a formação de uma rede condutora na matriz de PBAT, pois não há contato entre as partículas de MMt-PPy.DBSA e de PPy.DBSA. A resistividade elétrica das misturas com 10 e 15 % em massa de MMt-PPy.DBSA são influenciados pela aplicação da tensão de compressão, porém a resposta elétrica não é linear. A mistura com 20 % em massa de MMt-PPy.DBSA apresentou o melhor resultado, pois ocorre a mudança na resistividade elétrica, quando a tensão de compressão é aplicada, porém, ao remover a tensão de compressão, a resistividade não é totalmente recuperada. A sensibilidade à compressão da mistura com 20% em massa de MMt obtida em solução foi de $0,24 \text{ MPa}^{-1}$. Porém, essa mistura não apresentou resposta reprodutível durante os 25 ciclos (Figura 53). Esse comportamento é associado à deformação plástica do filme. Nas misturas

com 15 e 20 % em massa de PPy.DBSA, a resistividade elétrica é pouco influenciada pela aplicação da tensão de compressão. Para a mistura com 20 % em massa de PPy.DBSA, esse comportamento pode ser atribuído à elevada quantidade de PPy na matriz de PBAT, conforme foi verificado nas imagens de MEV e TEM, que não possibilita a formação de novos caminhos condutores durante a compressão, pois as partículas de aditivo já estão em contato uma com as outras, sem a formação de novos caminhos condutores na matriz de PBAT. Apesar da condutividade elétrica dessas misturas ser maior e os aditivos condutores estarem melhor dispersos e distribuídos na matriz de PBAT, o resultado do ensaio eletromecânico não foi satisfatório, pois houve diferença na resposta nos ciclos.

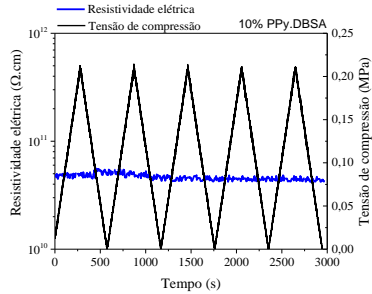
Figura 52 - Variação da resistividade elétrica em função de 5 ciclos consecutivos de compressão/descompressão nas misturas de PBAT e (a) 5% (b) 10% (c) 15% (d) 20% em massa de MMt-PPy.DBSA e de PBAT e (e) 5% (f) 10% (g) 15% (h) 20% em massa de PPy.DBSA obtidas por mistura em solução.



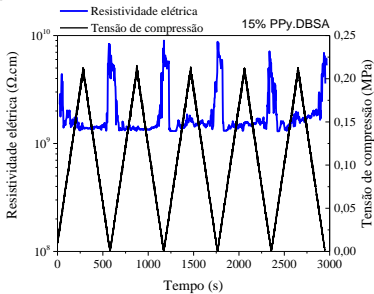
(e)



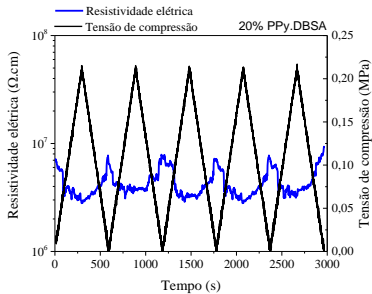
(f)



(g)

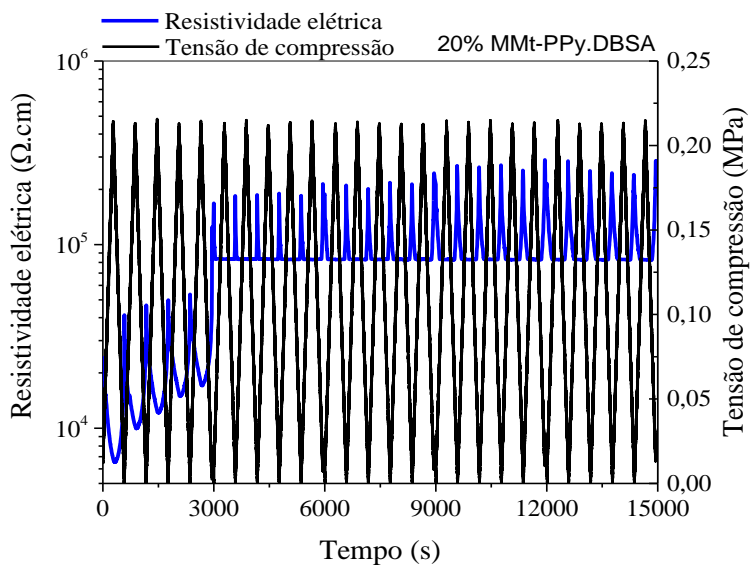


(h)



Fonte: Desenvolvido pela autora.

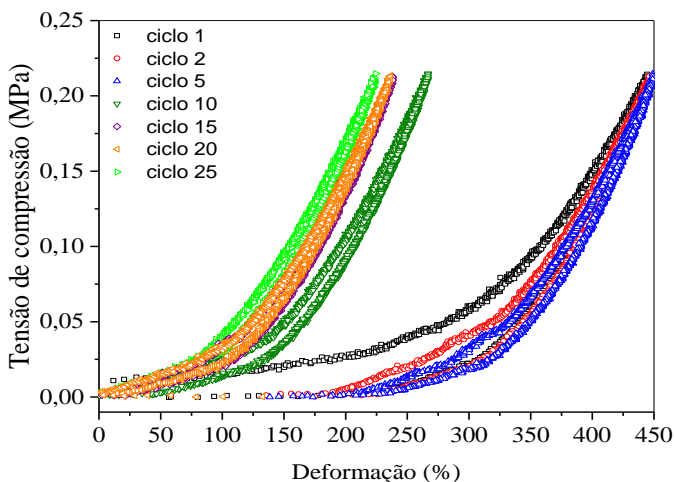
Figura 53 - Variação da resistividade elétrica em função dos 25 ciclos consecutivos de compressão/descompressão na mistura de PBAT e 20 % em massa de MMT-PPy.DBSA obtida por mistura em solução.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

A Figura 54 mostra as curvas de tensão de compressão em função da deformação para a mistura obtida por solução com 20 % em massa de MMt-PPy.DBSA durante 25 ciclos de compressão e descompressão. A resposta do segundo e quinto ciclo é bastante semelhante, no entanto a partir do 10 ° ciclo, ao aplicar a tensão de compressão, a deformação do material é menor que nos ciclos anteriores. Esse fato é explicado pela deformação plástica da mistura.

Figura 54 - Curvas de tensão de compressão em função da deformação durante 25 ciclos de compressão/descompressão para a mistura de PBAT/MMt-PPy.DBSA com 20 % em massa de MMt-PPy.DBSA obtida por solução.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

5 CONCLUSÕES

Um novo material (PBAT/MMt-PPy.DBSA ou PBAT/PPy.DBSA) preparado pelo processamento por fusão (extrusão seguido de moldagem por compressão) e pelo método de solução foi obtido com sucesso para aplicação em sensores de compressão.

A análise comparativa dos resultados indicou que o tipo e a fração mássica de aditivo incorporado na matriz de PBAT, bem como o método de preparação influenciaram na microestrutura e propriedades das misturas.

As misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA obtidas em solução exibiram maior condutividade elétrica, com o aumento de 11 ordens de grandeza em relação ao PBAT puro e menor limiar de percolação (5% em massa) do que as misturas de PBAT/PPy.DBSA e as obtidas por fusão. A elevada condutividade e o baixo limiar da PBAT/MMt-PPy.DBSA foram atribuídos à morfologia do MMt-PPy.DBSA que possui elevada razão de aspecto e área de superfície. A condutividade das misturas obtidas por fusão (10^{-6} S.cm⁻¹) foi atribuída a uma possível degradação do aditivo condutor.

As análises de DRX e as imagens de TEM evidenciaram que a MMt está intercalada e parcialmente esfoliada na matriz de PBAT para ambas misturas obtidas por solução e fusão. A incorporação dos aditivos condutores no PBAT aumentou sua rigidez devido à restrição da movimentação das cadeias. A menor intensidade de tan δ para as misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA (fusão) e PBAT/PPy.DBSA (solução) corroborou com a análise de FTIR, indicando que ocorreu maior interação entre esses componentes da mistura. A temperatura de transição vítrea foi menor para as misturas obtidas por solução, sugerindo que o solvente pode ter atuado como plastificante. Foi também observado que os aditivos atuaram como agentes nucleantes.

A partir dos ensaios eletromecânicos, foi possível concluir que a mistura obtida em solução contendo 20 % em massa de MMt-PPy.DBSA apresentou sensibilidade maior do que as contendo PPy.DBSA e as com menores frações mássicas de MMt-PPy.DBSA. Por outro lado, a mistura com 10% em massa de MMt-PPy.DBSA obtida por fusão apresentou maior potencial para ser utilizada como material eletroativo em sensores de compressão. Esta mistura apresentou maior reprodutibilidade, baixa histerese, sensibilidade de 2,5 MPa⁻¹ e maior variação da resistividade com a aplicação da tensão de compressão até 0,25 MPa.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos conhecimentos adquiridos nesse trabalho e para a continuação da linha de pesquisa desta tese, são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Investigar as propriedades eletromecânicas aplicando-se menores tensões de compressão (na ordem de Pa a kPa) e maiores tensões de compressão (na ordem de 5 a 10 MPa);
- Utilizar outras matrizes poliméricas termoplásticas para obter misturas com MMt-PPy.DBSA e avaliar a resposta eletromecânica;
- Investigar as propriedades mecânicas das misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA obtidas por fusão e por solução.

REFERÊNCIAS

AL-HARTOMY, A.O.; AL-SOLAMY, F.; AL- GHAMBI, A.A.; IBRAHIM, M.A.; DISHOVSKY, N.; EL-TANTAWY, F. Pressure Sensors Based on Polyvinyl Chloride/Graphite/Nickel Nanocomposites. **Journal of Elastomers and Plastics**, v.43, n. 2, p.137-153, 2011.

Aliança Latina Indústrias e Comércio Ltda – Folha de dados Vulgel CN 45.

AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. **Polymer Degradation Stability**, v. 97, p. 1898-1914, 2012.

AL-OQLA, F.M.; SAPUAN, S.M.; ANWER, T.; JAWAID, M.; HOQUE, M.E. Natural fiber reinforced conductive polymer composites as functional materials: A review. **Synthetic Metals**, v. 206, p. 42-54, 2015.

AL-SALEH, M.H.; SUNDARARAJ, U. A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites. **Carbon**, v. 47, p. 2-22, 2009.

ASHRAF, S.M.; AHMAD, S.; RIAZ, U. Pseudothermoset blends of poly (methyl methacrylate) and polypyrrole morphological, thermal, and conductivity studies. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, n. 1, p. 82–91, 2004

AYATOLLAHI, M.R.; SHADLOU, S.; SHOKRIEH, M.M.; CHITSAZZADEH, M. Effect of multi-walled carbon nanotube aspect ratio on mechanical and electrical properties of epoxy-based nanocomposites. **Polymer Testing**, v. 30, p. 548-556, 2011.

BARRA, G.M.O.; MARTINS, R.R.; KAFER, K.A.; PANIAGO, R.; VASQUES, C. T.; PIRES, A. T. N. Thermoplastic elastomer/polyaniline blends: Evaluation of mechanical and electromechanical properties. **Polymer Testing**, v. 27, p. 886-892, 2008.

BARRAU, S.; DEMONT, P.; MARAVAL, C.; BERNES, A.; LACABANNE, C. Glass Transition Temperature Depression at the

Percolation Threshold in Carbon Nanotube-Epoxy Resin and Polypyrrole-Epoxy Resin Composites. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 26, n.5, p. 390–394, 2005.

BERTOLINI, M. **Avaliação da eficiência de blindagem eletromagnética em compósitos de poliuretano termoplástico e aditivos à base de negro de fumo, polipirrol e nanotubos de carbono**. 2018. 86 p. Dissertação (Mestrado). Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2018.

BERUTO, D.T.; CAPURRO, M.; MARRO, G. Piezoresistance behavior of silicone–graphite composites in the proximity of the electric percolation threshold. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 117, n. 2, p. 301-308, 2005.

BOBER, P.; STEJSKAL, J.; ŠEDĚNKOVÁ, I.; TRCHOVÁ, M.; MARTINKOVÁ, L.; MAREK, J. The deposition of globular polypyrrole and polypyrrole nanotubes on cotton textile. **Applied Surface Science**, v. 356, p. 737–741, 2015.

BOUKERMA, K.; PIQUEMAL, J.Y.; CHEHIMI, M.M.; MRAVČÁKOVÁ, M.; OMASTOVÁ, M.; BEAUNIER, P. Synthesis and interfacial properties of montmorillonite/polypyrrole nanocomposites. **Polymer**, v. 47, p. 569–576, 2006.

BRADY, S.; DIAMOND, D.; LAU, K.T. Inherently conducting polymer modified polyurethane smart foam for pressure sensing. **Sensors and Actuators A**, v. 119, p. 398-404, 2005.

BRANDELERO, R.P.H.; GROSSMANN, M.V.; YAMASHITA, F. Hydrophilicity of Starch and Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate) (Pbat) Films Containing Tween 80 and Soybean Oil. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, n.2, p. 27-275, 2013.

BURMISTROV, I.; GORSHKOV, N.; ILINYKH, I.; MURATOV, D.; KOLESNIKO, E.; ANSHIN, S.; MAZOV, I.; ISSI, J.-P.; KUSNEZOV, D. Improvement of carbon black based polymer composite electrical conductivity with additions of MWCNT. **Composites Science And Technology**, v. 129, p.79-85, 2016.

CAMARGO, P.H.C.; SATYANARAYANA, K.G.; WYPYCH, F. Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities. **Materials Research**, v. 12, n. 1, p. 1-39, 2009.

CARASTAN, D.J.; VERMOGEN, A.; MASENELLI-VARLOT, K.; DEMARQUETTE, N.R. Quantification of clay dispersion in nanocomposites of styrenic polymers. **Polymer Engineering & Science**, v. 50, n. 2, p.257-267, 2009.

CESANO, F.; ZACCONE, M.; ARMENTANO, I.; CRAVANZOLA, S.; MUSCUSO, L.; TORRE, L.; KENNY, J.M.; MONTI, M.; SCARANO, D. Relationship between morphology and electrical properties in PP/ MWCNT composites: Processing-induced anisotropic percolation threshold. **Materials Chemistry and Physics**, v. 180, p.284-290, 2016.

CHA, J.K.; JOO-SHIN, G.; KANG, M.-J.; LEE, H.I.; RHEE, K.Y.; PARK, S.-J. A study on the effect of electron acceptor-donor interactions on the mechanical and interfacial properties of carbon black/natural rubber composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 136, p.143-148, 2018.

CHATTERJEE, A.; MAITY, S. A comparative study of reaction kinetics of in-situ chemical polymerization of polypyrrole onto various textile fibres. **Surface and Coatings Technology**, v. 324, p. 569–576, 2017.

CHEN, L.; LU, L.; WU, D.; CHEN, G. Silicone rubber/graphite nanosheet electrically conducting nanocomposite with a low percolation threshold. **Polymer Composites**, v. 28, n. 4, p. 493–498, 2007.

CHIVRAC, F.; KADLECOVÁ, Z.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Aromatic Copolyester-based Nano-biocomposites: Elaboration, Structural Characterization and Properties. **Journal of Polymer Environment**, v. 14, p. 393-401, 2006.

ČÍKOVÁ, E.; MIČUŠÍK, M.; ŠIŠKOVÁ, A.; PROCHÁZKA, M.; FEDORKO, P.; OMASTOVÁ, M. Conducting electrospun polycaprolactone/polypyrrole fibers. **Synthetic Metals**, v. 235, p.80-88, 2018.

COCHRANE, C.; KONCAR, V.; LEWANDOWSKI, M.; DUFOUR, C. Design and Development of a Flexible Strain Sensor for Textile Structures Based on a Conductive Polymer Composite. **Sensors**, v. 7, n. 4, p.473-492, 2007.

COELHO, A.C.V.; SANTOS, P.S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas- uma revisão. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1282-1294, 2007.

CONTRI, G. **Obtenção de nanocompósitos de resina epóxi/montmorilonita-polipirrol: avaliação das propriedades físico-químicas**. 2015. 115 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

CONTRI, G.; BARRA, G.M.O.; RAMOA, S.D.A.S, MERLINI, C.; ECCO, L.G.; SOUZA, F.S.; SPINELLI, A. Epoxy coating based on montmorillonite-polypyrrole: Electrical properties and prospective application on corrosion protection of steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 114, p. 201–207, 2018.

DAI, K.; XU, X.; LI, Z. Electrical conductive carbon black (CB) filled in situ microfibrillar poly(ethylene terephthalate) (PET)/polyethylene (PE) composite with a selective CB distribution. **Polymer**, v. 48, p. 849-859, 2007.

DAS, N.C.; CHAKI, T.K., KHASTGIR, D. Effect of processing parameters, applied pressure and temperature on the electrical resistivity of rubber-based conductive composites. **Carbon**. v. 40, p. 807-816, 2002.

DEBIEMME-CHOUVY, C.; FAKHRY, A.; PILLIER, F. Electrosynthesis of polypyrrole nano/micro structures using an electrogenerated oriented polypyrrole nanowire array as framework. **Electrochimica Acta**, v. 268, p.66-72, 2018.

DUAN, X.; DENG, J.; WANG, GUO, J.; LIU, P.; Preparation of polypyrrole nanocomposites for supercapacitor using spent battery powder as raw materials. **Electrochimica Acta**, v. 210, n. 20, p. 646-654, 2016.

FELLER, J.F.; LANGEVIN, D.; MARAIS, S. Influence of processing conditions on sensitivity of conductive polymer composites to organic solvent vapours. **Synthetic Metals**, v. 144, p. 81-88, 2004.

FUKUSHIMA, K.; WU, M.-H.; BOCCHINI, S.; RASYIDA, A.; YANG, M.-C. PBAT based nanocomposites for medical and industrial applications. **Materials Science Engineering C**, v. 32, p. 1331-1351, 2012.

GARCÍA, P.G.; RAMÍREZ-AGUILAR, R.; TORRES, M.; FRANCO-URQUIZA, E.A.; MAY-CRESPO, J. Mechanical and thermal behavior dependence on graphite and oxidized graphite content in polyester composites. **Polymer**, v. 153, p.9-16, 2018.

GAU, C.; KO, H. S.; CHEN, H.T. Piezoresistive characteristics of MWNT nanocomposites and fabrication as a polymer pressure sensor. **Nanotechnology**, v. 20, n.18, p. 185503, 2009.

GOJNY, F.H.; WICHMANN, M.H.G.; FIEDLER, B.; KINLOCH, I. A.; BAUHOFFER, W.; WINDLE, A.H.; SCHULTE, K. Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites. **Polymer**, v. 47, p. 2036-2045, 2006.

GONÇALVES, V.; BRANDÃO, L.; MENDES, A. Development of porous polymer pressure sensors incorporating graphene platelets. **Polymer Testing**, v. 37, p. 127-137, 2014.

GOPAKUMAR, T.G.; LEE, J.A.; KONTOPOULOU, M. PARENT, J.S. Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites, **Polymer**, v. 43, p. 5483–5491, 2002.

GUO, G.; ZHANG, C.; DU, Z.; ZOU, W.; TIAN, H.; XIANG, A.; LI, H. Structure and property of biodegradable soy protein isolate/PBAT blends. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 731–736, 2015.

HE, L.; TJONG, S.C. Low percolation threshold of graphene/polymer composites prepared by solvothermal reduction of graphene oxide in the polymer solution. **Nanoscale Research Letters**, v. 8, p. 132- 138, 2013.

- HUANG, J. Carbon Black filled conducting polymers and polymer blends. **Advances in Polymer Technology**, v. 21, p. 299-313, 2002.
- HUKLA, S.K.; KUSHWAHA, C.S.; SHUKLA, A.; DUBEY, G.C. Integrated approach for efficient humidity sensing over zinc oxide and polypyrrole composite. **Materials Science And Engineering: C**, v. 90, p.325-332, 2018.
- HUSSAIN, M.; CHOA, Y.H.; NIIHARA, K. Fabrication process and electrical behavior of novel pressure-sensing composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 21, n. 12, p. 1689-1696, 2001.
- IBRAHUIM, N.A.; CHIENG, B.W.; WAN YUNUS, W.M.Z. Morphology, Thermal and Mechanical Properties of Biodegradable Poly(butylene succinate)/Poly(butylene adipate-co-terephthalate)/Clay Nanocomposites, **Polymer-Plastic Tecnology and Engineering**, v. 49, p. 1571–1580, 2010.
- JAKAB, E.; MÉSAZÁROS, E.; OMASTOVÁ, M. Thermal Decomposition of polypyrroles. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 88: 515-521, 2007.
- JOB, A.E.; OLIVEIRA, F.A.; ALVES, N.; GIACOMETTI, J.A.; MATTOSO, L. H. C. Conductive composites of natural rubber and carbon black. **Synthetic Metals**, v. 135-136, p. 99-100, 2003.
- JOHN, H.; THOMAS, R.M.; JACOB, J.; MATHEW, K.T.; JOSEPH, R. Conducting polyaniline composites as microwave absorbers. **Polymer Composites**, v. 28, n. 5, p.588-592, 2007.
- KALASAD, M.N.; GADYAL, M.A.; HIREMATH, R.K.; MOHAMED IKRAM, I.; MILIMANI, B.G.; KHAZI, I.M.; ANANTHA KRISHNAN, S.K.; RABINAL, M.K. Synthesis and characterization of polyaniline rubber composites. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 1787–1793, 2008.
- KARIM, M.R.; YEUM, J.H. In Situ Intercalative Polymerization of Conducting Polypyrrole/Montmorillonite Nanocomposites. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 46, p. 2279–2285, 2008.

KASSIM, A.; MAHMUD, H.N.M.E.; ADZMI, F. Polypyrrole-montmorillonite clay composites: Na organic semiconductor. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 10, p. 246-251, 2007.

KAUSAITE-MINKSTIMIENE, A.; MAZEIKO, V.; RAMANAVICIENE, A.; RAMANAVICIUS, A. Evaluation of chemical synthesis of polypyrrole particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 483, p. 224–231, 2015.

KHAMLICH, S.; BARZEGAR, F.; NURU, Z.Y.; DANGBEGNON, J. K.; BELLO, A.; NGOM, B.D.; MANYALA, N.; MAAZA, M. Polypyrrole/graphene nanocomposite: High conductivity and low percolation threshold. **Synthetic Metals**, v. 198, p. 101–106, 2014.

KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R.; RUBINO M. MEASURING gel content of aromatic polyesters using FTIR spectrophotometry and DSC. **Polymer Testing**, v.27, p. 55–60, 2008.

KIM, B.H.; JUNG, J.H.; KIM, J.W.; CHOI, J.; JOO, J. Physical characterization of emulsion intercalated polyaniline–clay nanocomposite. **Current Applied Physics**, v. 1, p. 112–115, 2001.

KIM, J.W.; LIU, F.; CHOI, H.J.; HONG, S.H.; JOO, J. Intercalated polypyrrole/Na⁺-montmorillonite nanocomposite via an inverted emulsion pathway method. **Polymer**, v. 44, p. 289–293, 2003.

KIM, S.; DO, I.; DRZAL, L. T. Multifunctional xGnP/LLDPE Nanocomposites Prepared by Solution Compounding Using Various Screw Rotating Systems. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 294, n. 3, p. 196–205, 2009.

KNITE, M.; TETERIS, V.; KIPLOKA, A.; KAUPUZS, J. Polyisoprene-carbon black nanocomposites as tensile strain and pressure sensor materials. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 110, n. 1-3, p. 142-149, 2004.

KUESTER, S. **Preparação e Caracterização de compósitos de poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno) com grafite expandido: estudo comparativo com compósitos contendo negro de fumo condutor**. 2013. 95 p. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós-

Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

KWEON, O.Y.; LEE, S.J.; OH, J.H. Wearable high-performance pressure sensors based on three-dimensional electrospun conductive nanofibers. **NPG Asia Materials**, v. 10, p. 540-551, 2018.

LI, J., KIM, J.-K. Percolation threshold of conducting polymer composites containing 3D randomly distributed graphite nanoplatelets. **Composites Science and Technology**, v. 67 n.10, p. 2114–2120, 2007.

LIN, M.F.; XIONG, J.; WANG, J.; PARIDA, K.; LEE, O.S. Core-Shell nanofiber mats for tactile pressure sensor and nanogenerator applications. **Nano Energy**, v. 44, p. 248-255, 2018.

LIVI, S.; SAR, G.; BUGATTI, V.; ESPUCHE, E.; DUCHET-RUMEAU, J. Synthesis and physical properties of new layered silicates based on ionic liquids: improvement of thermal stability, mechanical behaviour and water permeability of PBAT nanocomposites. **RSC Advances**, v. 4, n. 50, p. 26452–26461, 2014.

LIVI, S.; BUGATTI, V.; MARECHAL, M.; SOARES, B.G.; BARRA, G.M.O.; DUCHET-RUMEAU, J.; GERARD, J.-F. Ionic liquids–lignin combination: an innovative way to improve mechanical behaviour and water vapour permeability of eco-designed biodegradable polymer blends. **RSC Advances**, v. 5, p. 1989–1998, 2015.

LIVI, S.; LINS, L. C.; SAR, G.; GERARD, J.-F.; DUCHET-RUMEAU, J. Supercritical CO₂–Ionic Liquids: A Successful Wedding To Prepare Biopolymer Foams. **Acs Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 2, p.461-470, 2015a.

LUO C.; LIU, N.; ZHANG, H.; LIU, W.; YUE, Y.; WANG, S.; RAO, J.; YANG, C.; SU, J.; JIANG, X.; GAO, Y. A new approach for ultrahigh-performance piezoresistive sensor based on wrinkled PPy film with electrospun PVA nanowires as spacer. **Nano Energy**, v. 41, p. 527-534, 2017a.

LUO, M.; LI, M.; CHANG, K.; LIU, K.; LIU, Q.; WANG, Y.; LU, Z.; LIU, X.; WANG, D. In-situ polymerization of PPy/cellulose composite

sponge with high elasticity and conductivity for the application of pressure sensor. **Composites Communications**, v.6, 68-72, 2017b.

LUO, C.; LIU, N.; ZHANG, H.; LIU, W.; YUE, Y.; WANG, S.; GAO, Y. A new approach for ultrahigh-performance piezoresistive sensor based on wrinkled PPy film with electrospun PVA nanowires as spacer. **Nano Energy**, v.41, p. 527–534, 2017c.

MARRAS, S.I.; ZUBURTIKUDIS, I.; PANAYIOTOU, C. Solution casting versus melt compounding: effect of fabrication route on the structure and thermal behavior of poly(L-lactic acid) clay nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 45, p. 6474-6480, 2010.

MARTINS, R. R. **Blendas de Elastômeros Termoplásticos SEBS e Polianilina: Preparação e Avaliação das Propriedades Eletromecânicas**. 2008. 61 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

MARTINS, N.; **Misturas físicas de polipropileno com aditivos condutores: Obtenção, caracterização e aplicação para blindagem eletromagnética**. Dissertação de Mestrado. Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, 2012.

MENG, N.; CHU, X.; GE, M.Q.; ZHANG, M.; SUN, B.; SU, Y.-T.; ZHOU, N.-L. Preparation and characterization of Lecithin–heparin intercalated in montmorillonite nanocomposite. **Applied Clay Science**, v. 162, p. 454-460, 2018.

MERLINI, C.; ROSA, B.S.; MÜLLER, D.; ECCO, L.G.; RAMÔA, S. D.A.S.; BARRA, G.M.O. Polypyrrole Nanoparticles Coated Amorphous Short Silica Fibers: Synthesis and Characterization. **Polymer Testing**, v. 31, p. 971-977, 2012.

MERLINI, C.; RAMÔA, S.D.A.S.; BARRA, G.M.O. Conducting polypyrrole-coated banana fiber composites: Preparation and characterization. **Polymer Composites**, v. 34, n.4, p. 537–543, 2013.

MERLINI, C.; **Desenvolvimento de membranas eletroficadas de poli(flúoreto de vinilideno) com polipirrol para aplicação em sensor de compressão**. 171 p. Tese de Doutorado. Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, 2014.

MERLINI, C.; ALMEIDA, R.S.; D'AVILA, M.A.; SCHREINER, W.H.; BARRA, G.M.O. Development of a novel pressure sensing material based on polypyrrole-coated electrospun poly(vinylidene fluoride) fibers. **Materials Science and Engineering: B**, v. 179, p.52–59, 2014a.

MERLINI, C.; BARRA, G. M. O.; ARAUJO, T. M.; PEGORETTI, A. Electrically pressure sensitive poly(vinylidene fluoride)/polypyrrole electrospun mats. **RSC Advances**, v. 4, p. 15749 -15758, 2014b.

MERLINI, C.; BARRA, G.M.O.; ARAUJO, T.M.; PEGORETTI, A. The effect of compressive stress on the electrical resistivity of poly(vinylidene fluoride)/polypyrrole blends. **Synthetic Metals**, v. 196, p. 186–192, 2014c.

MERLINI, C.; BARRA, G.M.O.; SCHMITZ, D.P.; RAMOA, S.D.A. S.; SILVEIRA, A.; ARAUJO, T.M.; PEGORETTI, A. Polyaniline-coated coconut fibers: Structure, properties and their use as conductive additives in matrix of polyurethane derived from castor oil. **Polymer Testing**, v. 38, p. 18-25, 2014d.

MERLINI, C.; BARRA, G.M.O.; CUNHA, M.D.P.P.; RAMOA, S.D.A.S.; SOARES, B.G.; PEGORETTI, A. Electrically Conductive Composites of Polyurethane Derived From Castor Oil With Polypyrrole-Coated Peach Palm Fibers. **Polymer Composites**, v. 38, n. 10, p. 2146-2155, 2015.

MERLINI, C.; PEGORETTI, A.; ARAÚJO, T.A.; RAMOA, S.D.A.S.; SCHREINER, W.H.; BARRA, G.M.O. Electrospinning of doped and undoped-polyaniline/poly(vinylidene fluoride) blends, **Synthetic Metals**, v. 213, p. 34–41, 2016.

MITTAL, G.; DHAND, V.; RHEE, K.Y.; PARK, S.J.; KIM, H.-J.; JUNG, D.H. Investigation of seawater effects on the mechanical

properties of untreated and treated MMT-based glass fiber/vinylester composites. **Ocean Engineering**, v. 108, p.393-401, 2015.

MOHAN, V.B.; LAU, K.; HUI, D.; BHATTACHARYYA, D. Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations. **Composites Part B: Engineering**, v. 142, p.200-220, 2018.

MOHANTY, S.; NAYAK, S.K. Aromatic-Aliphatic Poly(butylene adipate-coterephthalate) Bionanocomposite: Influence of Organic Modification on Structure and Properties. **Polymer composites**, v. 31, p. 1194-1204, 2010a.

MOHANTY, S.; NAYAK, S.K. Biodegradable nanocomposites of poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) with organically modified nanoclays, **International Journal of Plastic Technology**, v. 14, p. 192-212, 2010b.

MOHSIN, M.E.A.; ELIAS, M.; ARSAD, A.; YONG, K.C.; ALOTHMAN, O.; ZAKARIA, Z.Y. Electrical conductivity, thermal, rheological and morphological characteristics of grafted blend of polypyrrole and polypropylene. **Chemical Engineering Transactions**, v. 56, p. 1375- 1380, 2017.

MORALES, B.; KASKAR, O.; GRACE, L.R. Design and Processing of an Elastomeric Nanocomposite for Biomedical Pressure Sensing Applications. **Materials Today Communications**, 2018.

MOUČKA, R.; ÁKOVÁ, M.; VILČÁKOVÁ, J.; OMASTOVÁ, M.; SÁHA, P. Electromagnetic absorption efficiency of polypropylene/montmorillonite/polypyrrole nanocomposites. **Materials and Design**, v. 32, p. 2006–2011, 2011.

MRAVČKOVÁ, M.; OMASTOVÁ, M.; PÖTSCHKE, P.; POZSGAY, A.; PUKÁNSZKY, B.; PIONTECK, J. Poly(propylene)/montmorillonite/polypyrrole composites: structure and conductivity. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 17, p. 715-726, 2006.

MÜLLER, D.; GARCIA, M.; SALMORIA, G.V.; PIRES, A.T.N.; PANIAGO, R.; BARRA, G.M.O. SEBS/PPy.DBSA Blends: Preparation

and Evaluation of Electromechanical and Dynamic Mechanical Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 120, n .1, p. 351-359, 2011.

MUTHUKUMAR, N.; THILAGAVATHI, G.; KANNAIAN, T. Polyaniline-coated polyurethane foam for pressure sensor applications. **High Performance Polymers**, v. 28, n.3, 368–375, 2015.

NAYAK, S. K. Biodegradable PBAT/Starch Nanocomposites. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v.49, n. 14, p. 1406-1418, 2010.

NIU, D.; JIANG, W.; YE, G.; WANG, K.; YIN, L.; SHI, Y.; CHEN, B.; LUO, F. Graphene- elastomer nanocomposites based flexible piezoresistive sensors for strain and pressure detection. **Materials Research Bulletin**, 102, p. 92-99, 2018.

OLIVEIRA, F.A.; ALVES, N.; GIACOMETTI, J. A.; CONSTANTINO, C.J.L.; MATTOSO, L.H.C.; BALAN, A.M.O. A.; JOB, A.E. Study of the Thermomechanical and Electrical Properties of Conducting Composites Containing Natural Rubber and Carbon Black. **Journal of Applied Polymer Science**, v.106, p. 1001–1006, 2007.

PALANIAPPAN, S., JOHN, A. Polyaniline materials by emulsion polymerization pathway. **Progress in Polymer Science**, v. 33, p. 732-758, 2008.

PAN, L.; CHORTOS, A.; YU, G.; WANG, Y.; ISAACSON, S.; ALLEN R.; SHI, Y.; DAUSKARDT, R.; BAO, Z. An ultra-sensitive resistive pressure sensor based on hollow-sphere microstructure induced elasticity in conducting polymer film. **Nature Communications**, v. 5, p. 3002-3009, 2014.

PEIGHAMBARDOUST, S.J.; POURABBAS, B. Preparation and Characterization of Nylon-6/PPy/MMT Composite of Nanocomposite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, p. 697–705, 2007.

PEPONI, L.; PUGLIA, D.; TORRE, L.; VALENTINI, L.; KENNY, J.M. Processing of nanostructured polymers and advanced polymeric based nanocomposites. **Materials Science and Engineering R**, v. 85, p.1–46, 2014.

PEREIRA, João Pedro Nunes. **Efeito piezoresistivo em polímeros condutores em substrato flexível**. 2009. 131 f. Dissertação (Mestrado)-Curso de Física, Universidade do Minho, Braga, 2009.wang

POJANAVARAPHAN, T.; MAGARAPHAN, R. Fabrication and characterization of new semiconducting nanomaterials composed of natural layered silicates (Na⁺-MMT), natural rubber (NR), and polypyrrole (PPy). **Polymer**, v. 51, n. 5, p.1111-1123, 2010.

PYO, M.; HWANG, J. H. Conductivity changes of dodecylbenzensulfonic acid-doped polyaniline during pressure loading/unloading. **Synthetic Metals**, v. 159, n. 7-8, p. 700-704, 2009.

QU, M.; NILSSON, F.; QIN, Y.; YANG, G.; PA, Y.; LIU, X.; RODRIGUEZ, G. H.; CHEN, J.; ZHANG, C.; SCHUBERT, D. W. Electrical conductivity and mechanical properties of melt-spun ternary composites comprising PMMA, carbon fibers and carbon black. **Composites Science And Technology**, v. 150, p.24-31, 2017.

RADHAKRISHNAN, S.; KAR, S.B. Role of non-linear processes in conducting polymer blends for piezo-sensors: Part 2: Studies on polyaniline/SBS blends. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 120, n. 2, p. 474-481, 2005.

RAMAPRASAD, A.T.; LATHA, D.; RAO, V. Synthesis and characterization of polypyrrole grafted chitin. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 104, p.169-174, 2017.

RAMOA, S.D.A.S. **Preparação e caracterização de compósitos de poliuretano termoplástico com negro de fumo condutor e nanotubos de Carbono**. 2011. 140 p. Dissertação (Mestrado)- Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2011.

RAMOA, S.D.A.S.; MERLINI, C.; SOARES, B.G.; BARRA, G.M.O. Obtenção de nanocompósitos condutores de montmorilonita/polipirrol: Efeito da incorporação do surfactante na estrutura e propriedades, **Polimeros**, v. 24, p. 57-62, 2014.

RAMOA, S.D.A.S. **Nanocompósitos de montmorilonita/polipirrol: síntese, caracterização e avaliação da utilização como aditivo**

condutor em matriz de poliuretano termoplástico para aplicação em blindagem eletromagnética. 2015. 185 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

RAMOA, S.D.A.S.; BARRA, G.M.O.; MERLINI, C.; SCHREINER, W.H.; LIVI, S.; SOARES, B.G. Production of montmorillonite/polypyrrole nanocomposites through in situ oxidative polymerization of pyrrole: Effect of anionic and cationic surfactants on structure and properties. **Applied. Clay Science**, v. 104, p. 160-167, 2015a.

RAMOA, S.D.A.S.; BARRA, G.M.O.; MERLINI, C.; LIVI, S.; SOARES, B.G.; PEGORETTI, A. Novel electrically conductive polyurethane/montmorillonite-polypyrrole nanocomposites, **Express Polymer. Letters**, v. 9, n. 10, p. 945-958, 2015b.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, vol. 28, p. 1539–1641, 2003.

RIZVI, T.Z.; SHAKOOR, A. Electrical conductivity and dielectric properties of polypyrrole/Na⁺ -montmorillonite (PPy/Na –MMT) clay nanocomposites. **Journal of Physics D: Applied. Physics**, v. 42, n.9, p. 095415, 2009.

ROCHA FILHO, R. C. Nobel 2000 Polímeros Condutores: Descoberta e Aplicações. **Química Nova na Escola**, n. 12, p. 11–14, 2000.

SAR, G. **Use of supercritical CO₂ as a foaming agent for Poly(butylene adipate-co-terephthalate) nanocomposites.** 43 p. Dissertação de Mestrado. Pós Graduação em Polímeros y Biopolímeros. Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, 2013.

SAU, K.P.; CHAKI, T.K.; KHASTGIR, D. The effect of compressive strain and stress on electrical conductivity rubber composites. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 73, n.2, p. 310-324, 2000.

SETSHEDI, K.Z.; BHAUMIK, M.; SONG, S.; ONYANGO, M.S.; MAITY, A. Exfoliated polypyrrole-organically modified

montmorillonite clay nanocomposite as a potential adsorbent for Cr(VI) removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 222, p. 186–197, 2013.

SHANKAR, S.; RHIM, J.W. Tocopherol-mediated synthesis of silver nanoparticles and preparation of antimicrobial PBAT/silver nanoparticles composite films. **LWT - Food Science and Technology**, v. 72, p.149-156, 2016.

SHOKR, F.; AL-GAHTANY, S. Dielectric properties of conductive polypyrrole/ethylene vinyl acetate copolymer blends. **Journal of Elastomers & Plastics**, v. 46, n.5, p. 470–480, 2013.

SILVA, M. J. **Preparação e caracterização elétrica do compósito de poliuretano/negro de fumo**. 2009. 101 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista. Ilha Solteira, 2009.

SOTO-OVIEDO, M.A.; ARAUJO, O.A.; FAEZ, R.; REZENDE, M.C.; DE PAOLI, M.-A. Antistatic coating and electromagnetic shielding properties of a hybrid material based on oylaniline/organoclay nanocomposite and EPDM rubber. **Synthetic Metals**, v. 156, p. 1249-1255, 2006.

SOUZA JR, F.G.; MICHEL, R.C.; SOARES, B.G. A methodology for studying the dependence of electrical resistivity with pressure in conducting composites. **Polymer Testing**, v. 24, p. 998–1004, 2005.

TEIXEIRA, J.; HORTA-ROMARÍS, L.; ABAD, M.J.; COSTA, P. Piezoresistive response of extruded polyaniline/(styrene-butadiene-styrene) polymer blends for force and deformation sensors. **Materials and Design**, v. 141, p. 1-8, 2018.

THONGRUANG, W.; SPOTANK, R.J.; BALIK, C.M. Correlated electrical conductivity and mechanical property analysis of high-density polyethylene filled with graphite and carbon fiber. **Polymer**. v. 43, p. 2279-2286, 2002.

VARGAS, P. C. **Desenvolvimento de compósitos de poliuretano derivado do óleo de mamona com aditivos condutores nanoestruturados de montmorilonita/polipirrol para utilização em blindagem eletromagnética**. 2016. 131 p. Dissertação (Mestrado). Pós-

Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2016.

VARGAS, P.C.; MERLINI, C.; RAMOA, S.D.A.S.; AHRENHART, R.; BARRA, G.M.O.; SOARES, B.G. Conductive Composites Based on Polyurethane and Nanostructured Conductive Filler of Montmorillonite/Polypyrrole for Electromagnetic Shielding Applications. **Materials Research**, v. 21, n. 5, p. 1-10, 2018.

VIDHATE, S.; CHUNG, J.; VAIDYANATHAN, V.; D'SOUZA, N. Time dependent piezoresistive behavior of polyvinylidene fluoride/carbon nanotube conductive composite. **Materials Letters**, v. 63, p.1771-1773, 2009.

VILČÁKOVÁ, J.; PALIGOVÁ, M.; OMASTOVÁ, M.; SÁHA, P. QUADRAT, O. "Switching effect" in pressure deformation of silicone rubber/polypyrrole composites. **Synthetic Metals**, v. 146, p. 121-126, 2004.

VOLF, J.; HOLÝ, S.; VLČEK, J. Using of tactile transducer of pressure-distribution measurement on the sole of the foot. **Sensors and Actuators A**, v. 62, p. 556-561, 1997.

WANG, L.; WANG, X.; LI, Y. Relation between repeated uniaxial compressive pressure and electrical resistance of carbon nanotube filled silicone rubber composite. **Composites: Part A**, v. 43, p. 268–274, 2012.

WANG, L.; ZHU, Y.; LV, D.; WANG, F. Effects of multi experimental cycles on pressure/gap-impedance characteristic of coil made of carbon black filled silicone rubber composite. **Sensors And Actuators A: Physical**, v. 272, p.281-287, 2018.

WANG, Y.; WANG, Y.; GUO, C. F. Recent progresses on flexible tactile sensors. **Materials Today Physics**, v. 1, p. 61-73, 2017.

WU, X.; QI, S.; HE, J.; DUAN, G. High conductivity and low percolation threshold in polyaniline/graphite nanosheets composites. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 2, p. 483–489, 2009.

WYSOCKA-ŚOŁOPA, M.; WINKLER, K. Electrochemical synthesis and properties of conical polypyrrole structures. **Electrochimica Acta**, v. 258, p.1421-1434, 2017.

XIONG, J.; ZHENG, Z.; JIANG, H.; YE, S.; WANG, X. Reinforcement of polyurethane composites with an organically modified montmorillonite. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n.1, p.132–137, 2007.

YANG, S.; LI, X.; LI, H.; YAO, P. Electrochemical performance and stability of a PPy/MMT-PVDF/PMMA composite film at high temperature. **Synthetic Metals**, v. 242, p. 83–91, 2018.

YAO, S.-H.; DANG, Z.-M.; JIANG, M.-J.; XU, H.-P.; BAI, J. Influence of aspect ratio of carbon nanotube on percolation threshold in ferroelectric polymer nanocomposite. **Applied Physics Letters**, v. 91, n.21, p. 212901, 2007.

YAVUZ, Ö.; RAM, M.K.; ALDISSI, M.; PODDAR, P.; SRIKANTH, H. Polypyrrole composites for shielding applications. **Synthetic Metals**, v. 151, n. 3, p. 211-217, 2005.

YEH, J.T.; TSOU C.H.; HUANG C. Y.; CHEN K. N.; WU C.S.; CHAI W. L. Compatible and Crystallization Properties of Poly(lactic acid)/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 116, p. 680–687, 2010.

ZAHRA, M.; ZULFIQAR, S.; YAVUZ, C.T.; HEE-SEOK KWEON, H.-S.; SARWAR, M. I. Conductive nanocomposite materials derived from SEBS-g-PPy and surface modified clay. **Composites Science and Technology**, v.100, p. 44–52, 2014.

ZANG, X.; JIANG, Y.; WANG, X.; WANG, X.; JI, J.; XUE, M. Highly sensitive pressure sensors based on conducting polymer-coated paper. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 273, p. 1195-1201, 2018.

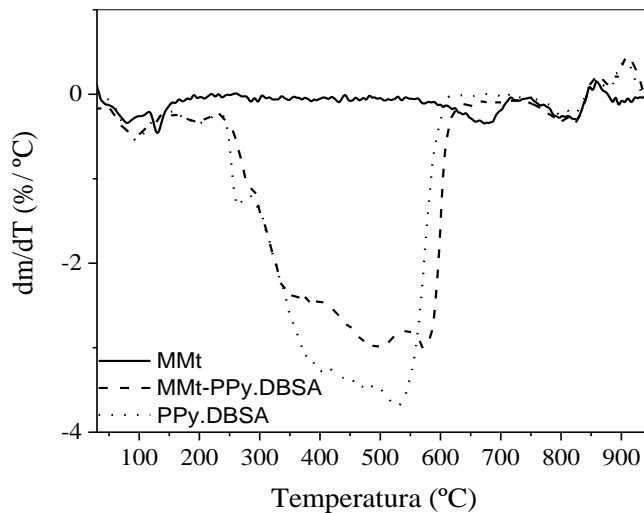
ZHANG, W.; BLACKBURN. R. S.; DEGHANI-SANIJ, A. A. Effect of carbon black concentration on electrical conductivity of epoxy resin–carbon black–silica nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 42, p. 7861–7865, 2007.

ZHANG, P.; LEI, S.; FU, W.; NIU, J.; LIU, G.; QIAN, J.; SUN, J. The effects of agglomerate on the piezoresistivity of conductive carbon nanotube/polyvinylidene fluoride composites. **Sensors and Actuator A: Physical**, v. 281, p. 176-184, 2018.

ZHENG, H.; ZHANG, Y.; PENG, Z.; ZHANG, Y. Influence of the clay modification and compatibilizer on the structure and mechanical properties of ethylene-propylene-diene rubber/montmorillonite composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, n. 1, p. 638–64, 2004.

APÊNDICE A – Análise termogravimétrica

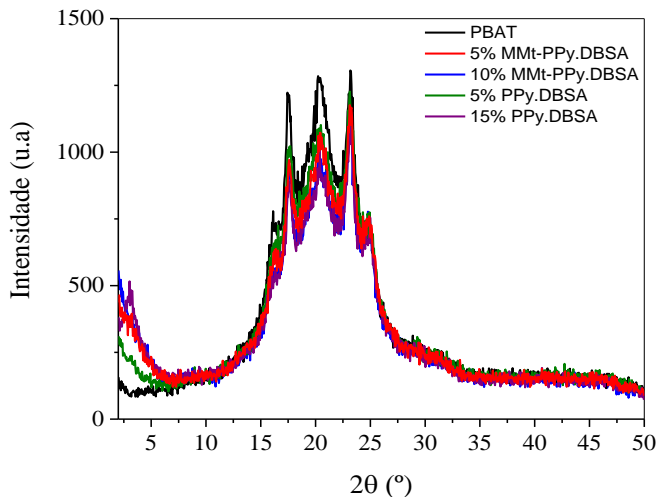
Figura 55 - Curvas de DTG da MMt e dos aditivos condutores (MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA).



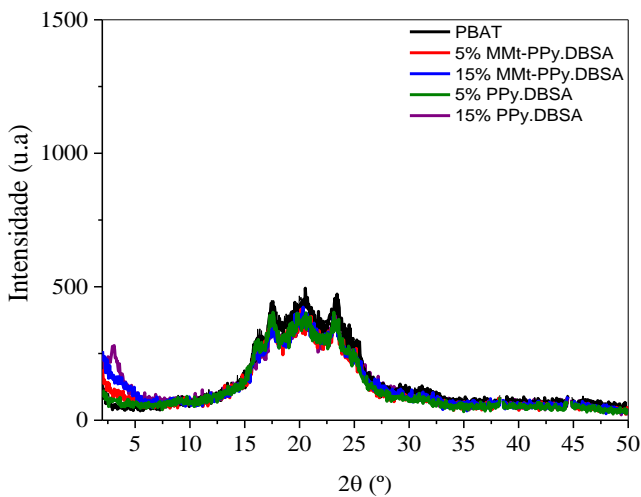
Fonte: Desenvolvido pela autora

APÊNDICE B – Difração de raios X

Figura 56 - Espectro de DRX do PBAT das misturas com 5 e 15 % em massa de aditivo condutor (MMt-PPy.DBSA e PPy.DBSA) obtidas por fusão (a) e por solução (b).



(a)

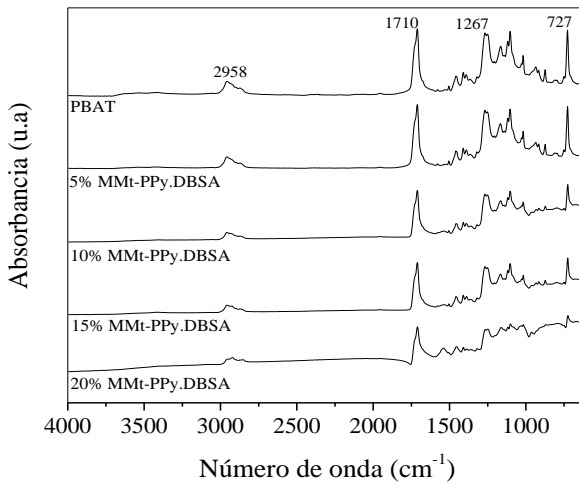


(b)

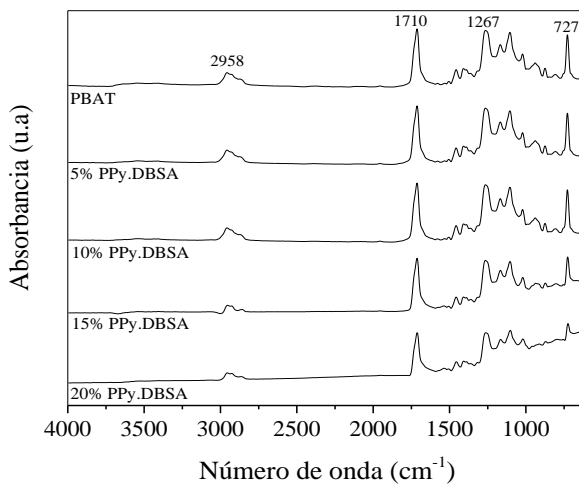
Fonte: Desenvolvido pela autora.

APÊNDICE C – Infravermelho

Figura 57 - Espectros de infravermelho para o PBAT e misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA e PBAT/PPy.DBSA obtidas por solução.



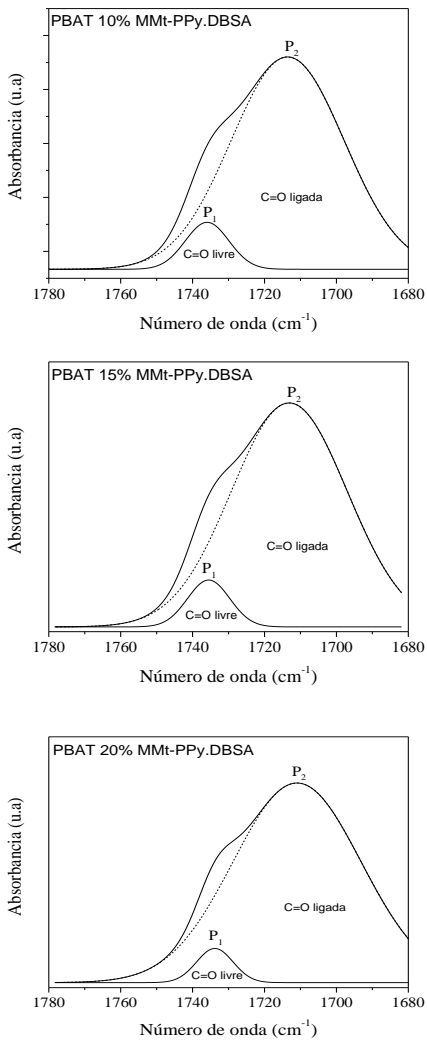
Fonte: Desenvolvido pela autora.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

APÊNDICE D – Deconvolução Infravermelho

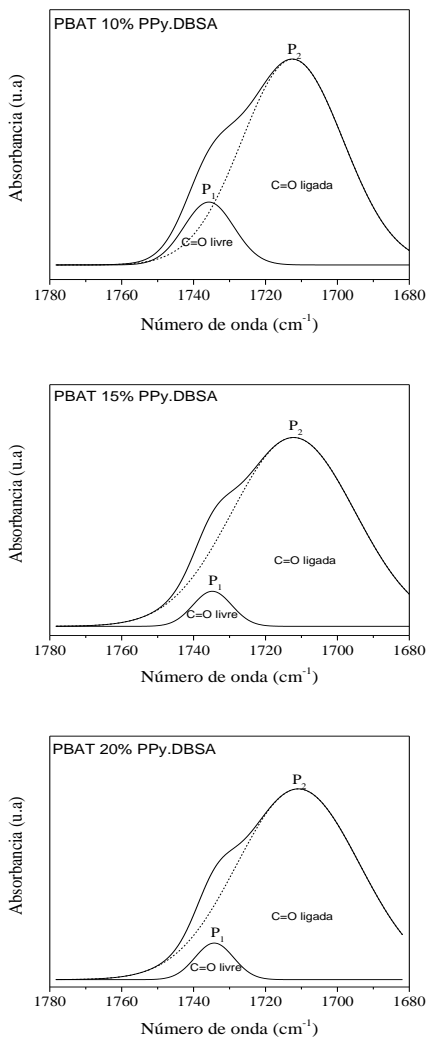
Figura 58 - Deconvolução das bandas de deformação do C=O para os espectros das misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA com 10, 15 e 20 % em massa, respectivamente obtidas por fusão



Fonte: Desenvolvido pela autora.

APÊNDICE E – Deconvolução Infravermelho

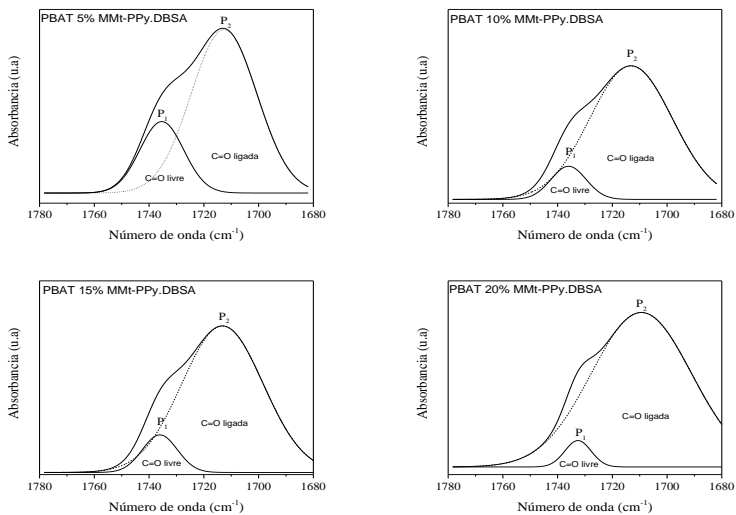
Figura 59 - Infravermelho Deconvolução das bandas de deformação do C=O para os espectros das misturas de PBAT/PPy.DBSA com 10, 15 e 20 % em massa, respectivamente obtidas por fusão.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

APÊNDICE F – Deconvolução Infravermelho

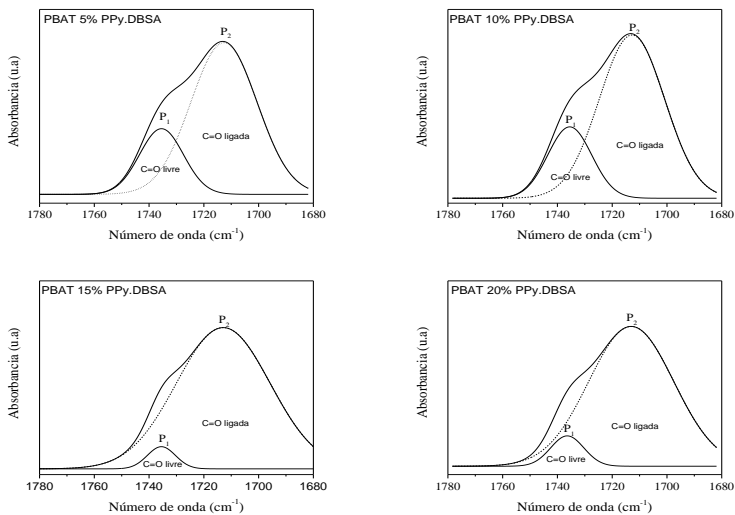
Figura 60 - Deconvolução das bandas de deformação do C=O para os espectros das misturas de PBAT/MMt-PPy.DBSA com 5, 10, 15 e 20 % em massa, respectivamente obtidas por solução.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

APÊNDICE G – Deconvolução Infravermelho

Figura 61 - Deconvolução das bandas de deformação do C=O para os espectros das misturas de PBAT/PPy.DBSA com 5, 10, 15 e 20 % em massa, respectivamente obtidas por solução.



Fonte: Desenvolvido pela autora.