



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS DE FLORIANÓPOLIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

BRUNA CALDAS DE SOUSA

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES PIEZORESISTIVAS DE MEMBRANAS
ELETROFIADAS DE POLIURETANO TERMOPLÁSTICO/ NANOTUBOS DE
CARBONO PARA APLICAÇÃO EM SENSORES DE COMPRESSÃO**

Florianópolis

2020

BRUNA CALDAS DE SOUSA

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES PIEZORESISTIVAS DE MEMBRANAS
ELETROFIADAS DE POLIURETANO TERMOPLÁSTICO/ NANOTUBOS DE
CARBONO PARA APLICAÇÃO EM SENSORES DE COMPRESSÃO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
da Universidade Federal de Santa Catarina para a
obtenção do título de mestre em Ciência e
Engenharia de Materiais
Orientador: Prof.^a Claudia Merlini, Dra.

Florianópolis

2020

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

Sousa, Bruna

Avaliação das propriedades piezoresistivas de membranas eletrofiadas de poliuretano termoplástico/ nanotubos de carbono para aplicação em sensores de compressão / Bruna Sousa ; orientadora, Claudia Merlini, 2020.

98 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Sensor de compressão. 3. Eletrofição. 4. Poliuretano termoplástico. 5. Nanotubos de carbono. I. Merlini, Claudia. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

BRUNA CALDAS DE SOUSA

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES PIEZORESISTIVAS DE MEMBRANAS
ELETROFIADAS DE POLIURETANO TERMOPLÁSTICO/ NANOTUBOS DE
CARBONO PARA APLICAÇÃO EM SENSORES DE COMPRESSÃO**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Sérgio Henrique Pezzin, Dr.
Universidade do Estado de Santa Catarina

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

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Prof. Guilherme Barra, Dr.
Coordenador do Programa

Prof.^a Claudia Merlini, Dra.
Orientadora

Florianópolis, 2020.

Aos meus pais Sylvia e Beto, à minha irmã Bianca, minha sobrinha Lívia e ao meu amor Kaio.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente à professora Claudia, por toda a paciência, ajuda, pelas discussões, pelos incentivos, por ter me acolhido no laboratório. Muito obrigada por tudo o que a professora fez por mim. Você é uma pessoa maravilhosa e eu a admiro muito.

Ao professor Guilherme Barra pelo acolhimento no laboratório POLICOM.

Ao Maurício, ao Mateus e à Fabiana pela ajuda nos ensaios eletromecânicos no LABMAT.

À Débora pela análise de DMA e à Carolina pela análise de TGA.

Aos meus colegas de laboratório, Vanessa, Danay, Vinicius, Maurício, Artur e a todos que passaram por lá nesses dois anos por toda ajuda sempre que necessário.

Aos meus pais Sylvia e Beto e à minha irmã Bianca por todo apoio, incentivo, amor e por sempre acreditarem em mim.

Aos meus familiares e amigos que sempre me ajudaram e me apoiaram mesmo de longe.

Ao Kaio por todo amor, paciência, compreensão, por todas as conversas, ajuda, companheirismo e por sempre me apoiar.

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGMAT) por toda ajuda e pela oportunidade do mestrado.

À CAPES pelo apoio financeiro.

E por todos aqueles que de alguma forma ajudaram para a realização desse trabalho.

Coragem é ir atrás dos seus sonhos mesmo quando todos dizem que ele é impossível.

Cora Coralina

RESUMO

Sensores eletromecânicos são dispositivos que ao serem submetidos à esforços mecânicos de compressão ou tração apresentam variação na resposta elétrica (mudança de resistividade e condutividade). Os sensores eletromecânicos obtidos por membranas eletrofiadas possuem uma elevada área de superfície, com maior área de contato para a formação de caminhos condutores, possibilitando uma maior sensibilidade de resposta. Nesse trabalho foram produzidas membranas eletrofiadas de compósitos poliméricos condutores com matriz de poliuretano termoplástico (TPU) e cargas condutoras de nanotubos de carbono (NTCs) pelo processo de eletrofiação. Para fins comparativos, também foram produzidos filmes densos por solução (casting) com as mesmas composições. Foram estudados os parâmetros de processo mais adequados para a fabricação de membranas eletrofiadas de TPU/NTC. As estruturas e as propriedades das membranas eletrofiadas produzidas foram analisadas através de Microscopia eletrônica de varredura (MEV), condutividade elétrica, espectroscopia no infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), análise termodinâmica-mecânica (DMA) e ensaio eletromecânico. Observou-se uma mudança da morfologia das membranas com a variação dos parâmetros de eletrofiação, um aumento de condutividade com o aumento da concentração dos NTCs nas membranas, uma mudança da estabilidade térmica do TPU com a adição dos NTCs. As membranas eletrofiadas com diferentes concentrações de TPU apresentaram resposta piezoresistiva, com variação da resistividade elétrica sob tensão de compressão, devido à reorganização estrutural das fibras. A resposta foi estável com a aplicação de tensão de compressão de 0,25 MPa e 5 ciclos de compressão e descompressão com variação de aproximadamente uma ordem de grandeza da resistividade elétrica para todas as concentrações de NTC. Com o aumento da tensão de compressão para 0,5 MPa, a variação da resistividade elétrica das membranas foi similar a resposta quando aplicada tensão de compressão de 0,25 Mpa. Quando comparada às membranas densas a resposta das membranas eletrofiadas foi um pouco superior.

Palavras chaves: Sensores eletromecânicos, eletrofiação, poliuretano termoplástico, nanotubos de carbono, materiais piezoresistivos

ABSTRACT

Electromechanical sensors are devices that, when subjected to mechanical efforts of compression or traction, vary in electrical response (change in resistivity and conductivity). The electromechanical sensors obtained by electrospun membranes have a high surface area, with a greater contact area for the formation of conductive paths, enabling greater response sensitivity. In this work, electrospun membranes were produced from conductive polymeric composites with a thermoplastic polyurethane (TPU) matrix and conductive charges of carbon nanotubes (CNTs) by the electrospinning process. For comparative purposes, dense films were also produced by solution (casting) with the same compositions. The most suitable process parameters for the fabrication of electrically spun TPU / NTC membranes were studied. The structures and properties of the electrospun membranes produced were analyzed using scanning electron microscopy (SEM), electrical conductivity, infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), thermodynamic-mechanical analysis (DMA) and electromechanical testing. There was a change in the morphology of the membranes with the variation of electrospinning parameters, an increase in conductivity with the increase in the concentration of the NTCs in the membranes, a change in the thermal stability of the TPU with the addition of the NTCs. Electrospun membranes with different concentrations of TPU showed a piezoresistive response, with variation in electrical resistivity under compression stress, due to the structural reorganization of the fibers. The response was stable with the application of a compression stress of 0.25 MPa and 5 cycles of compression and decompression with variation of approximately an order of magnitude of the electrical resistivity for all concentrations of NTC. With the increase of the compression stress to 0.5 MPa, the variation of the electrical resistivity of the membranes was similar to the response when applied a compression stress of 0.25 Mpa. When compared to dense membranes, the response of electrospun membranes was slightly higher.

Keywords: Electromechanical sensors, electrospinning, thermoplastic polyurethane, carbon nanotubes, piezoresistive materials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Respostas dos sensores ao ser aplicada uma tensão de compressão: a) piezoresistivos, b) capacitivos e c) piezoelétricos	25
Figura 2 - Variação da condutividade elétrica em função da fração volumétrica da carga condutora em um estado não deformado.....	26
Figura 3 - Formação de caminhos condutores em compósitos de matriz isolante contendo partículas condutoras, devido à aplicação de uma força descompressão.	27
Figura 4 - Efeito da razão de aspecto das cargas condutoras no limiar de percolação	28
Figura 5 - Gráfico da resistência elétrica em função da tensão de compressão	29
Figura 6 - Gráfico da resistência em função do tempo.....	29
Figura 7 - Resposta piezoresistiva dos compósitos PVDF, TPU e SEBS com 5 %m de NTC.....	30
Figura 8 - Resistência elétrica em função da pressão para os compósitos de PDMS/PNB.....	31
Figura 9 - Microestrutura simulada e resposta de contato na rede de fibra sob pressão: a) Os gráficos do número de pares de contato - curvas de resposta à tensão de compressão para a rede de fibra com ou sem pré-compressão sob diferentes proporções de fratura de fibra, respectivamente. O tratamento é uma forte compressão a 95% de tensão para gerar estrutura fraturada. b) – e) Os modelos de microestrutura correspondentes com um determinado ponto de carregamento	32
Figura 10 - (a) R_t/R_0 como uma função da deformação até 70%, (b) R_t/R_0 da espuma sob aplicação gradual de deformação variando de 0 para 50% com conteúdo de NTCs de 0,15 vol% a taxa de deformação é de 5 mm/min	33
Figura 11 - Modelo de um aparato experimental do processo de eletrofição e membrana eletrofiada	34
Figura 12 - Efeito da tensão de compressão nas membranas eletrofiadas de compósitos polimérico condutores	37

Figura 13 - Mudanças na resistência versus tempo do compósito co-ligado com nanofibras PAN eletrofiadas e carbonizadas (fibras de carbono).....	38
Figura 14 - Gráfico da resistência relativa em função da tensão de compressão com 5 ciclos consecutivos de compressão e descompressão para o sensor de TPU/NTCPM com NTCPM puro.....	39
Figura 15 - Gráfico da resistência relativa em função da tensão de compressão com 5 ciclos consecutivos de compressão e descompressão para o sensor de TPU/NTCPM com NTCPM oxidado	39
Figura 16 - Estrutura dos nanotubos de carbono de parede única (a) e de paredes múltiplas (b).....	41
Figura 17 - Ângulo quiral (A), rotação da folha de grafeno (B), configurações do tipo poltrona, zig-zag e quiral, respectivamente (C).....	41
Figura 18 - Ensaio eletromecânico com 500 ciclos consecutivos de compressão e descompressão para o compósito com 0,3 %m de NTC com deformação de 4 % ..	43
Figura 19 - Estrutura da unidade de repetição do Poliuretano Termoplástico (TPU) de base poliéter	44
Figura 20 - Esquema da preparação da solução polimérica com o NTC para o processo de eletrofição	48
Figura 21 - Equipamento utilizado para a realização do processo de eletrofição....	49
Figura 22 - Esquema do ensaio eletromecânico para a medição da variação da resistência elétrica com a aplicação de uma tensão de compressão	54
Figura 23 - Micrografias de MEV para membranas eletrofiadas com 0,25 %m de NTC, variando-se a tensão elétrica aplicada e distância entre a agulha e o coletor	56
Figura 24 - Histograma com a distribuição do diâmetro das fibras para membranas com 0,25 %m de NTC	57
Figura 25 - Micrografias pelo MEV para membranas eletrofiadas com 0,5 %m de NTC	59
Figura 26 - Histograma com a distribuição dos diâmetros das fibras para membranas com 0,5% de NTC	60

Figura 27 - Micrografias pelo MEV para membranas eletrofiadas com 0,75 %m e 1,0 %m de NTC.....	61
Figura 28 - Histograma com a distribuição dos diâmetros das fibras para membranas com 0,75 %m e 1,0 %m de NTC.....	62
Figura 29 - Micrografias do MEV com os melhores parâmetros de eletrofiação: a) TPU puro - 25 cm e 17 kV, b) 0,25 %m de NTC - 25cm e 21 kV, c) 0,5 %m de NTC - 25cm e 21 kV, d) 0,75% m de NTC - 25 cm e 24 kV, e) 1,0 %m de NTC - 25 cm e 24 kV ..	63
Figura 30 - Micrografias do FEG para as membranas eletrofiadas com diferentes frações de NTC: a) 0,25 %m de NTC, b) 0,5 %m de NTC, c) 0,75 %m de NTC, d) 1,0 %m de NTC.....	64
Figura 31 - Condutividade elétrica em função da porcentagem em massa dos NTCs para as membranas eletrofiadas e para os filmes densos	66
Figura 32 - Gráfico de $\log \sigma$ em função de $\log (f-f_p)$ para os filmes densos de TPU/NTC	67
Figura 33 - Espectro de FTIR das membranas eletrofiadas de TPU puro e TPU/NTC com diferentes concentrações de NTC	68
Figura 34 - Deconvolução das bandas de deformação do C=O para o espectro de FTIR das membranas de TPU puro e TPU/NTC com 0,25, 0,5, 0,75 e 1,0 %m de NTC	70
Figura 35 - Gráficos da análise de DMA para as membranas eletrofiadas de TPU puro e de TPU/NTC com 0,25 e 1,0 %m de NTC - a) Módulo de Armazenamento em função da Temperatura - b) Tan Delta em função da Temperatura	72
Figura 36 - Curvas de TG para membranas eletrofiadas de TPU puro e TPU/NTC com 0,25, 0,5, 0,75 e 1,0 %m de NTC.....	74
Figura 37 - Curvas de DTG para as membranas eletrofiadas de TPU puro TPU/NTC com 0,25, 0,5, 0,75 e 1,0 %m de NTC	75
Figura 38 - Gráficos dos ensaios eletromecânicos com 5 ciclos realizados com tensão de compressão máxima de 0,25 MPa para as membranas eletrofiadas de TPU/NTC com 0,25, 0,5, 0,75 e 1,0 %m de NTC	78

Figura 39 - Resposta piezoresistiva da membrana eletrofiada com 0,75 %m com 25 ciclos consecutivos de compressão e descompressão com tensão de compressão de 0,25 MPa.....	80
Figura 40 - Gráficos dos ensaios eletromecânicos com 5 ciclos realizados com tensão de compressão máxima de 0,25 MPa para os filmes densos de TPU/NTC com 0,5 e 1,0 %m de NTC.....	81
Figura 41 - Gráficos dos ensaios eletromecânicos com 5 ciclos realizados com tensão de compressão máxima de 0,5 MPa para as membranas eletrofiadas de TPU/NTC com 0,25, 0,5, 0,75 e 1,0 %m de NTC	82
Figura 42 - Resposta piezoresistiva da membrana eletrofiada com 0,25 %m com 25 ciclos consecutivos de compressão e descompressão com tensão de compressão de 0,5 MPa.....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do TPU.....	46
Tabela 2 - Propriedades dos NTCs	47
Tabela 3 - Propriedades dos solventes	47
Tabela 4 - Valores de condutividade elétrica para as membranas eletrofiadas e filmes densos de TPU/NTC com diferentes concentrações de NTCs	65
Tabela 5 - Valores do limiar de percolação (f_p), do expoente crítico (t) e do coeficiente de correlação linear (R^2) para os filmes densos de TPU/NTC	67
Tabela 6 - Bandas de absorção do espectro de FTIR para o TPU, correspondente ao grupo funcional e ao segmento	69
Tabela 7 - Resultados das deconvoluções das bandas de C=O para os espectros de FTIR das membranas eletrofiadas de TPU puro e de TPU/NTC.....	71
Tabela 8 - Valores da Temperatura de transição vítrea e da Tan Delta para as membranas eletrofiadas de TPU puro, TPU/NTC com 0,25 e 1,0 %m de NTC	73
Tabela 9 - Dados da degradação térmica das membranas de TPU puro e TPU/NTC com diferentes concentrações de NTC obtidos a partir das curvas de TG e DTG	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TPU - Poliuretano Termoplástico

NTCs - Nanotubos de Carbono

NTCPMs - Nanotubos de Carbono de paredes múltiplas

NTCPUs - Nanotubos de Carbono de parede única

TPU/NTCs - Compósitos de Poliuretano Termoplástico com Nanotubos de Carbono

EP - Epóxi

CCF - Algodão carbonizado

SEBS - Estireno-Butadieno-Estireno

PVDF - Fluoreto de polivinilideno

PDMS - Polidimetilsiloxano

PPy - Polipirrol

PVDF/PPy - Mistura de Fluoreto de polivinilideno com polipirrol

PAN - Poliacrilonitrila

KMnO₄ - Permanganato de Potássio

THF - Tetrahidrofurano

DMF - Dimetilformamida

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

FEG - Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de campo

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier

DMA - Análise Termodinâmica-Mecânica

TGA - Análise Termogravimétrica

DTG - Derivada da TG

PTFE - Poli(tetrafluoretileno)

TPU/0,25%_mNTC - Membranas de Poliuretano Termoplástico contendo 0,25 %_m de nanotubos de carbono

TPU/0,5%_mNTC - Membranas de Poliuretano Termoplástico contendo 0,5 %_m de nanotubos de carbono

TPU/0,75%_mNTC - Membranas de Poliuretano Termoplástico contendo 0,75 %_m de nanotubos de carbono

TPU/1%*m*NTC - Membranas de Poliuretano Termoplástico contendo 1 %*m* de nanotubos de carbono

LISTA DE SÍMBOLOS

$\%m$ - Porcentagem em massa

R_t/R_0 - Resistência elétrica relativa

ρ - Resistividade elétrica ($\Omega \cdot \text{cm}$)

w - Espessura da amostra (cm)

V - Tensão elétrica (V)

I - Corrente elétrica (A)

σ - Condutividade elétrica

σ_c - Condutividade elétrica da fase condutora

f - Fração mássica da carga condutora

f_p - Fração mássica da carga condutora no limiar de percolação

t - Expoente crítico

$\text{Tan } \delta$ - Tangente de perda

E' - Módulo de armazenamento

T_g - Temperatura de transição vítrea

ρ_s - Resistividade elétrica sob tensão de compressão

ρ_0 - Resistividade elétrica da amostra no estado inicial

P_1 - Banda em que ocorre o estiramento do C=O livre

P_2 - Banda em que ocorre o estiramento do C=O ligado

$I_{A2/A1}$ - Relação entre as áreas de P_1 e P_2

T_{pico} - Temperatura onde a taxa de degradação é máxima

P_m - Perda de massa em cada estágio de degradação térmica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	OBJETIVOS	23
1.1.1	Objetivos Gerais	23
1.1.2	Objetivos Específicos	23
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1	SENSORES ELETROMECAÑICOS BASEADOS EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS CONDUTORES	24
2.2	PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO	34
2.2.1	Membranas eletrofiadas para aplicação em sensores eletromecânicos de compressão	36
2.3	NANOTUBOS DE CARBONO (NTC)	40
2.4	POLIURETANO TERMOPLÁSTICO (TPU).....	43
3	MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1	MATERIAIS	46
3.1.1	Poliuretano Termoplástico (TPU)	46
3.1.2	Nanotubos de Carbono (NTC)	46
3.1.3	Solventes Tetrahidrofurano (THF) e Dimetilformamida (DMF)	47
3.2	MÉTODOS	47
3.2.1	Fabricação de membranas de TPU com NTC por Eletrofição	47
3.2.2	Fabricação de membranas de TPU com NTC por solução (casting)	49
4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	51
4.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	51
4.2	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA PELO MÉTODO DE DUAS PONTAS.....	51
4.3	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	52

4.4	ANÁLISE TERMODINÂMICA-MECÂNICA (DMA)	52
4.5	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	53
4.6	ENSAIO ELETROMECAÂNICO	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1	ESTUDO DOS PARÂMETROS DE ELETROFIAÇÃO PARA AS MEMBRANAS DE TPU/NTC.....	55
5.2	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	64
5.3	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	67
5.4	ANÁLISE TERMODINÂMICA-MECÂNICA.....	71
5.5	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	74
5.6	ENSAIO ELETROMECAÂNICO	76
	CONCLUSÃO	87
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	90
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89
	APÊNDICE A - Gráfico da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as soluções de TPU/NTC com 0,25, 0,5, 0,75 e 1,0 %m	91
	APÊNDICE B - Micrografia do FEG para os NTCs com aumento de 40.000x	98

1 INTRODUÇÃO

Sensores eletromecânicos são dispositivos que ao serem submetidos a um esforço mecânico de compressão ou tração apresentam variação na resposta elétrica (mudança de resistividade e condutividade). Dentre as características que um sensor deve apresentar, pode-se destacar boa sensibilidade, linearidade (grau em que o desempenho real de um sensor em uma escala operacional se aproxima de uma linha reta), rápido tempo de resposta, reprodutibilidade (capacidade de retornar à forma inicial) e baixa histerese. Esses sensores eletromecânicos podem ser desenvolvidos a partir de compósitos poliméricos condutores, preparados pela adição de aditivos condutores, tais como o negro de fumo, grafite, nanotubos de carbono, polímeros condutores, etc, em uma matriz polimérica isolante, como polímeros termoplásticos, combinando flexibilidade e boa processabilidade com boa condutividade elétrica proveniente das cargas condutoras. Dessa forma, esses sensores apresentam características interessantes, como baixo custo para a produção, fácil processabilidade, podem ser flexíveis sendo facilmente integrados aos dispositivos e possibilitam a personalização de suas propriedades para aplicações específicas (MERLINI, 2014; YAO et al. 2013; DIOS et. al. 2019).

Uma boa alternativa como aditivo condutor em sensores eletromecânicos é o nanotubo de carbono, que apresenta elevada razão de aspecto (o que aumenta a superfície de contato com a matriz polimérica, necessitando de uma menor quantidade de carga para a formação de uma rede condutora), boas propriedades elétricas e mecânicas, possibilitando uma boa sensibilidade e reprodutibilidade de resposta para o sensor (HIEROLD et. al. 2007). Como matriz polimérica em compósitos para sensores eletromecânicos uma boa alternativa seria o poliuretano termoplástico (TPU), por ser um copolímero em bloco, o qual apresenta comportamento elástico, possuindo uma boa memória de forma com pequena histerese mecânica (SILVEIRA, 2014).

Os compósitos poliméricos condutores em que o aditivo condutor está distribuído na matriz, formando uma estrutura densa (sem porosidades), são os materiais mais utilizados atualmente para a fabricação de sensores eletromecânicos. Porém, devido à baixa área de superfície e a distribuição das partículas das cargas condutoras nesses materiais, a sensibilidade de resposta desses sensores é limitada.

Além disso, a maioria desses materiais tem apresentado algum grau de histerese após subsequentes ciclos de compressão e descompressão. Dessa forma, estão sendo desenvolvidos novos materiais eletroativos porosos que apresentam uma maior área de superfície, como sensores baseados em espumas e em membranas eletrofiadas, sendo que nesses compósitos, existe uma maior movimentação das cadeias poliméricas, devido a uma maior porosidade, o que aumenta as mudanças na resistividade elétrica do sensor ao ser aplicada uma força de compressão, apresentando assim, uma maior sensibilidade de resposta (KWEON; LEE; HAK, 2018).

As membranas eletrofiadas são produzidas por eletrofiação, uma técnica simples e versátil com baixo custo e facilmente adaptável. Essas membranas consistem em fibras aleatoriamente distribuídas, formando uma rede tridimensional. Nesse processo, primeiramente é preparada uma solução polimérica com o solvente adequado e depois essa solução é introduzida em uma seringa e bombeada através de uma bomba de infusão até a ponta de uma agulha. Um eletrodo de alta tensão é conectado diretamente à agulha e quando a fonte é ligada, forma-se um campo elétrico entre a agulha que contém a solução e o coletor metálico aterrado (SILL; RECUM, 2008). Na gota, existirá um efeito repulsivo devido a cargas de mesmo sinal e ao mesmo tempo existirá um efeito atrativo com as cargas de sinais opostos localizadas no coletor, ocorrendo um alongamento no formato de um cone. Quando essas forças eletrostáticas de atração/repulsão forem maiores que as forças viscoelásticas da gota, um jato carregado do fluido é ejetado em direção ao coletor, o solvente é evaporado no caminho até o coletor e fibras sólidas são depositadas formando uma membrana constituída de fibras aleatoriamente distribuídas. As membranas eletrofiadas apresentam elevada área de superfície (podendo chegar a $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ em nanofibras de 10 nm) (SILVEIRA, 2016) e alta porosidade, com maior área de contato do que membranas densas. Ao ser aplicada uma tensão de compressão em sensores eletromecânicos constituídos de membranas eletrofiadas, estas apresentam uma maior sensibilidade de resposta, com uma maior variação de condutividade elétrica. Vários autores estudaram o uso de membranas eletrofiadas para aplicação em sensores (MERLINI, 2014; MERLINI et. al. 2013; MERLINI et. al. 2014; KWEON, 2018; ALARIFI et. al. 2015; WANG et. al. 2018; SLOBODIAN et. al. 2018).

Com o objetivo de produzir sensores eletromecânicos com maior sensibilidade de resposta, nesse trabalho foram desenvolvidas membranas eletrofiadas de TPU (poliuretano termoplástico) com NTC (nanotubos de carbono). Visa-se combinar a estrutura tridimensional das membranas eletrofiadas, com elevada área de superfície e condutividade elétrica dos nanotubos de carbono e o comportamento elástico do poliuretano termoplástico.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivos gerais

Desenvolver materiais eletroativos baseados em membranas eletrofiadas de poliuretano termoplástico (TPU) e nanotubos de carbono (NTCs) para a aplicação em sensores eletromecânicos.

1.1.2 Objetivos específicos

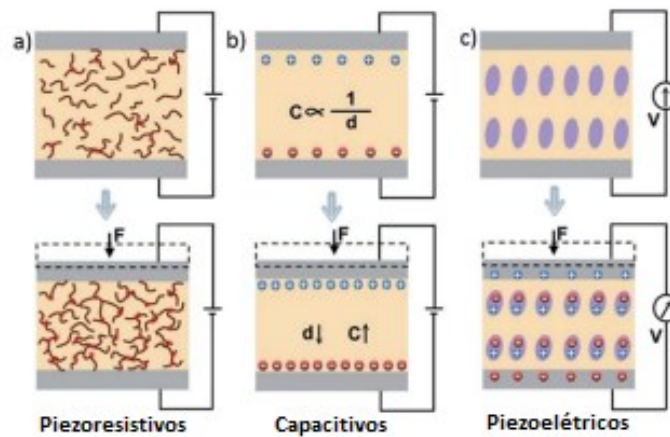
- Estudar os parâmetros mais adequados para obtenção de membranas eletrofiadas de TPU com diferentes frações de NTC.
- Avaliar o efeito de diferentes frações mássicas de NTC na morfologia e nas propriedades elétricas e termomecânicas das membranas produzidas.
- Comparar o desempenho das membranas eletrofiadas com membranas densas (produzidas via *casting*) em relação à mudança de resistividade quando é aplicada uma tensão de compressão.
- Avaliar a variação da resistividade elétrica das membranas sob diferentes tensões de compressão.
- Avaliar a viabilidade de utilização das membranas eletrofiadas de TPU/NTCs como material eletroativo para sensores eletromecânicos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SENSORES ELETROMECAÑICOS BASEADOS EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS CONDUTORES

Os sensores eletromecânicos são dispositivos que apresentam variação na resposta elétrica quando submetidos a um esforço mecânico (tensão de compressão ou de tração). Existem três tipos de sensores eletromecânicos: os sensores piezoresistivos, capacitivos e piezoelétricos. Os sensores piezoresistivos são baseados na mudança de resistência elétrica de um dispositivo ao ser aplicada uma tensão de tração ou compressão. Estes sensores são investigados intensamente por serem dispositivos simples de fácil mecanismo de leitura. Os sensores capacitivos são constituídos de duas placas paralelas que armazenam cargas elétricas (capacitância elétrica). Quando é aplicada uma pressão nesses sensores, ocorre uma mudança na capacitância elétrica. Por causa da mudança relativamente pequena na capacitância das placas paralelas, esses sensores tendem a exibir baixa sensibilidade. A piezoelectricidade é outro método de transdução usado para sensores eletromecânicos. Piezoelectricidade refere-se a cargas elétricas geradas em tipos de materiais sólidos (como cristais e certas cerâmicas) em resposta às tensões mecânicas aplicadas. A ocorrência de momentos de dipolo elétrico em sólidos contribuem para o efeito piezoelétrico. Por causa de sua alta sensibilidade e rapidez tempo de resposta, sensores piezoelétricos são amplamente utilizados na detecção de pressões dinâmicas, como vibrações de som e deslizamento (ZANG et. al. 2014). A Figura 1 mostra as diferentes respostas dos três sensores ao ser aplicada uma tensão de compressão.

Figura 1 - Respostas dos sensores ao ser aplicada uma tensão de compressão: a) piezoresistivos, b) capacitivos e c) piezoelétricos.



Fonte: ZANG et. al. (2014).

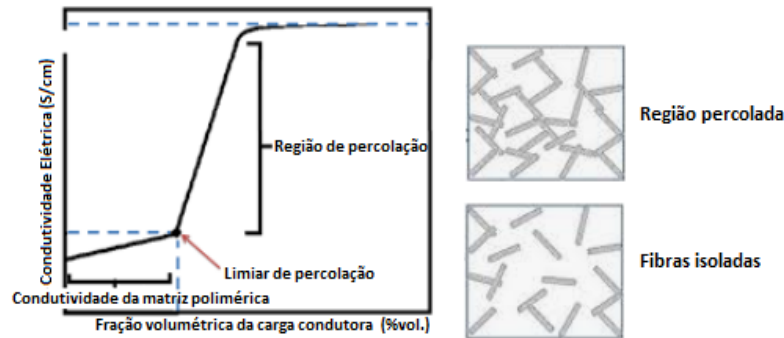
Um sensor ideal deve apresentar sensibilidade, rápido tempo de resposta e reprodutibilidade (capacidade de retornar à forma inicial). Considerando que estes parâmetros são dependentes das propriedades e estrutura do material piezoresistivo utilizado, grandes esforços têm sido concentrados no desenvolvimento de compósitos poliméricos condutores de eletricidade com propriedades adequadas para serem utilizadas nesses dispositivos. Os sensores são caracterizados em termos de sensibilidade, resistividade elétrica, linearidade, repetibilidade, histerese (MERLINI, 2014; SILL; RECUM, 2008).

Os sensores eletromecânicos piezoresistivos desenvolvidos a partir de compósitos poliméricos condutores apresentam características interessantes, pois os materiais compósitos permitem desenvolver materiais eletroativos leves e flexíveis que são importantes para a fabricação de dispositivos flexíveis. Além disso, sensores eletromecânicos baseados em compósitos condutores apresentam baixo custo de produção e o procedimento para a fabricação desses dispositivos é simples (MERLINI, 2014; YAO et al., 2013).

Os compósitos poliméricos condutores utilizados na fabricação de sensores eletromecânicos são preparados pela adição de aditivos condutores, tais como o negro de fumo, nanotubos de carbono, polímeros condutores, grafite, etc, em uma matriz polimérica isolante, como polímeros termoplásticos. Em sensores eletromecânicos piezoresistivos baseados em compósitos poliméricos condutores, quando uma força de compressão é aplicada, ocorre uma mudança da resistividade

elétrica, explicada pela teoria da percolação (SOUZA, 2006). No estado não deformado, as partículas das cargas condutoras estão distribuídas na matriz polimérica de forma homogênea. Para pequenas frações mássicas do aditivo condutor distribuído na matriz isolante, a condutividade do compósito permanece igual à condutividade da matriz polimérica. À medida que aumenta-se a fração do aditivo condutor, as partículas se aproximam e pequenos aglomerados começam a se formar, sendo que existe uma concentração crítica (limiar de percolação), acima da qual é observado um nítido aumento da condutividade no compósito polimérico condutor como pode-se observar pela Figura 2.

Figura 2 - Variação da condutividade elétrica em função da fração volumétrica da carga condutora em um estado não deformado.



Fonte: Adaptado de ALBINO (2018)

Para determinar o limiar de percolação do compósito ou blenda utiliza-se a Equação 1 e para calcular os valores de f_p e t , aplica-se o logaritmo nessa equação, tornando-a linear, representada pela Equação 2, onde σ representa a condutividade elétrica da mistura, σ_c a condutividade elétrica da fase condutora, f é a fração mássica da carga condutora, f_p é a fração mássica da carga condutora no limiar de percolação e t é o expoente crítico (HE; TJONG, 2013).

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

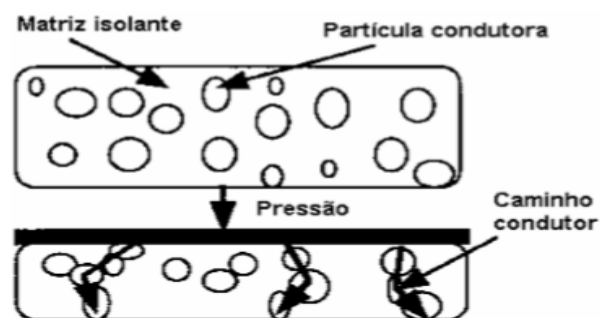
$$\log \sigma = \log \sigma_c + t \log(f - f_p) \quad \text{Equação 2}$$

O expoente crítico (t) representa o número médio de contatos por partícula no limiar de percolação, que pode variar de 1,1 a 1,3 para sistemas bidimensionais e de 1,6 a 2,0 para sistemas tridimensionais, sendo que valores acima de 2 também podem

ser encontrados, sendo reportados na literatura como um fenômeno de múltipla percolação (RAMÔA, 2011). As interações entre as partículas do polímero condutor, entre as moléculas do polímero e entre o polímero e o aditivo condutor influenciam o limiar de percolação e o expoente crítico, sendo que as interações entre o aditivo condutor e a matriz polimérica devem ser adequadas, de modo a facilitar a distribuição do aditivo na matriz isolante, com a formação de uma rede condutora, contribuindo para o aumento da condutividade elétrica do compósito ou da blenda (KUESTER, 2013; RAMÔA, 2011). Outro fator que apresenta influencia no limiar de percolação é a relação entre o comprimento e o diâmetro do aditivo condutor (L/D), denominada razão de aspecto, sendo que quanto maior a razão de aspecto, maior será a área de superfície do aditivo, com maior número de contatos médios por partícula (expoente crítico) e menor o limiar de percolação, como mostrado na Figura 4.

Ao aplicar-se uma força de compressão nesses materiais, ocorre uma reorganização da estrutura do compósito polimérico condutor, com deformação elástica da matriz, possibilitando um maior contato entre os aditivos condutores, resultando em uma redução na resistividade do compósito, devido à formação de uma rede condutora, como está mostrado na Figura 3. Ao retirar a força de compressão, os caminhos condutores são desfeitos e a condutividade elétrica retorna ao valor inicial, sem compressão (SOUZA, 2006).

Figura 3 - Formação de caminhos condutores em compósitos de matriz isolante contendo partículas condutoras, devido à aplicação de uma força descompressão.

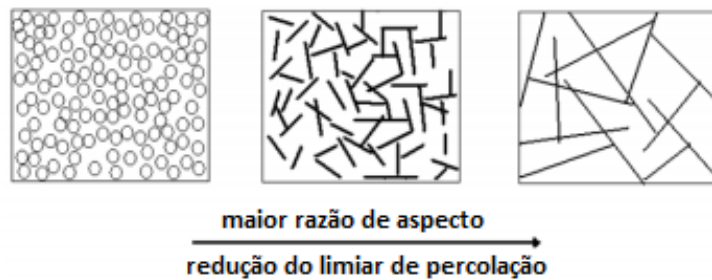


Fonte: SOUZA (2006).

Para que um sensor eletromecânico tenha uma boa sensibilidade e reprodutibilidade de resposta, uma boa opção seria a utilização de aditivos condutores com maior razão de aspecto (relação comprimento/diâmetro), o que aumenta a

superfície de contato entre esses aditivos, possibilitando assim, o uso de uma menor quantidade dessas cargas para que ocorra a formação de uma rede condutora, com diminuição da resistividade elétrica, como está mostrado na Figura 4. Uma boa alternativa, como aditivo condutor, é o NTC, pois apresenta elevada razão de aspecto, boas propriedades elétricas e mecânicas (HIEROLD et. al. 2007).

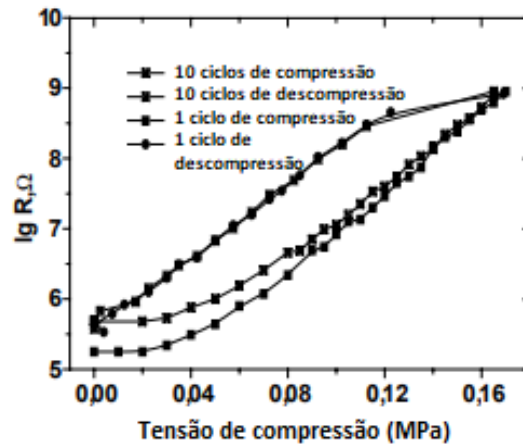
Figura 4 - Efeito da razão de aspecto das cargas condutoras no limiar de percolação



Fonte: Adaptado de STAUFFER e AHARONY (1992).

Para a fabricação de sensores eletromecânicos, os materiais mais utilizados recentemente são os compósitos com estrutura densa, que podem ser fabricados por solução (*casting*) ou mistura no estado fundido, e vem sendo estudados por diversos autores (COSTA, et. al. 2018, MENDES, et. al. 2019, KUMAR et. al. 2019, KAI KE, et. al. 2018, YANG, et. al. 2019, KNITE et. al. 2003; HIEROLD et. al. 2007; LIU et. al. 2013, CHANG et. al. 2019, DIOS et. al. 2019, NIU et. al. 2018), cujo intuito está focado na melhorada sensibilidade de resposta desses sensores. No trabalho de KNITE et. al. (2003) foram preparados sensores com compósitos de matriz de poliisopreno e carga condutora de negro de fumo (em diferentes frações em massa 8, 9, 10, 15 e 20 %m). Dentre os compósitos estudados, os melhores resultados foram obtidos em amostras com 10 %m de negro de fumo, que aparentemente pertenciam à região de transição de fase de percolação, para a qual, a variação da resistividade foi demais de três ordens de grandeza sob tensão de compressão de 0,30 MPa, como está mostrado na Figura 5.

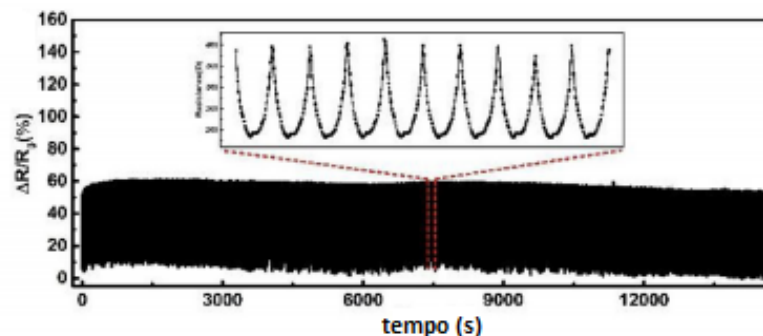
Figura 5 - Gráfico da resistência elétrica em função da tensão de compressão.



Fonte: Adaptado de KNITE et. al. (2003)

No trabalho de CHANG et. al. (2019) foram produzidos sensores eletromecânicos com compósitos de Poliuretano Termoplástico (TPU) com tecido de algodão carbonizado (CCF), via solução (casting). O sensor apresentou notável desempenho eletromecânico, com sensibilidade de até $74,80 \text{ kPa}^{-1}$, com baixa histerese (3,39%) e excelente durabilidade (> 4000 ciclos). O gráfico com a resposta eletromecânica do sensor está representado pela Figura 6.

Figura 6 - Gráfico da resistência em função do tempo.

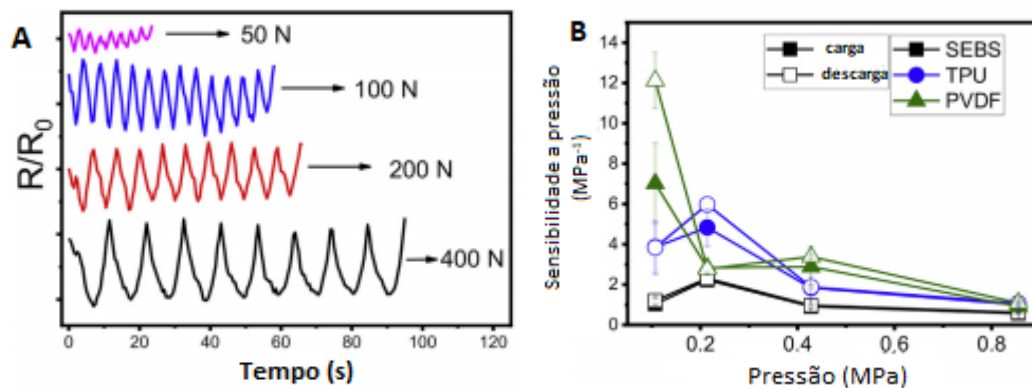


Fonte: Adaptado de CHANG et. al. (2019)

No trabalho de DIOS et. al. (2019) foi relatada a influência da matriz polimérica nas propriedades mecânicas e eletromecânicas de compósitos poliméricos de SEBS, TPU e PVDF com 5% em massa de Nanotubos de Carbono (NTCs), preparados por solução. A resposta piezoresistiva dos compósitos com TPU e SEBS foi mais estável para grandes deformações, devido à sua recuperação mecânica fácil

e rápida após o estímulo. Para os compósitos com SEBS obteve-se maior sensibilidade piezoresistiva para testes com baixa deformação, como está mostrado na Figura 7.

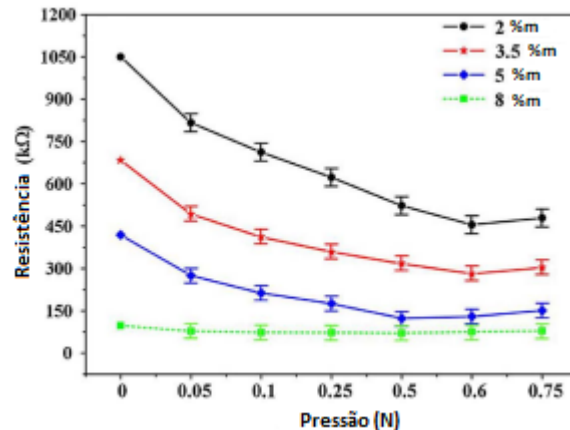
Figura 7 - Resposta piezoresistiva dos compósitos PVDF, TPU e SEBS com 5 %m de NTC.



Fonte: Adaptado de DIOS et. al. (2019).

No trabalho de NIU et. al. (2018) foram fabricados sensores piezoresistivos flexíveis com base em nanocompósitos elastômericos de polidimetilsiloxano (PDMS) com diferentes concentrações em massa de nanoplaquetas de grafeno (2, 3,5, 5 e 8 %m). Para os nanocompósitos PNB/PDMS com 2% em peso e 3,5% em peso de PNB, a resistência elétrica dos sensores diminui gradualmente sob o processo de carregamento de pressão de 0 N a 0,6 N devido a formação de caminhos condutores. Para a concentração de 8% em massa de PNB, houve pequenas alterações na resistência elétrica, devido a grande quantidade de carga no compósito de PNB /PDMS, sendo que os caminhos condutores não são facilmente influenciados pela pressão exercida. A variação da resistência elétrica em função das pressões aplicadas está representada pela Figura 8.

Figura 8 - Resistência elétrica em função da pressão para os compósitos de PDMS/PNB.



Fonte: Adaptado de NIU et. al. 2018.

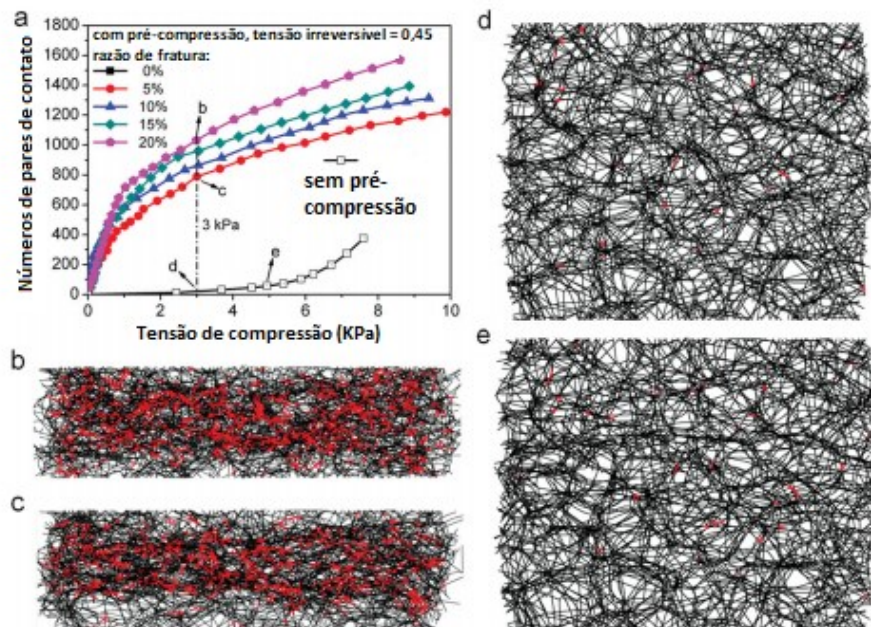
Apesar de diferentes trabalhos abordarem a fabricação de compósitos poliméricos condutores com estrutura densa para uso em sensores, a sensibilidade de resposta destes materiais é limitada pela área de superfície e pela distribuição das partículas da carga condutora na matriz polimérica. Além disso, a maioria desses materiais tem apresentado algum grau de histerese após subsequentes ciclos de compressão e descompressão, como pode-se observar pelo gráfico anterior da Figura 5.

Um dos grandes desafios é o desenvolvimento de novos materiais avançados, sensíveis à compressão, que apresentem alta sensibilidade e reprodutibilidade. Uma das maneiras de aumentar a sensibilidade e a eficiência de resposta do material é aumentando-se a área de superfície, pois facilita a formação de novos caminhos condutores, induzindo a maiores variações na resistividade elétrica. Para isso, estão sendo desenvolvidos novos materiais eletroativos que possuem uma maior área de superfície, como sensores baseados em espumas e em membranas eletrofiadas. Esses materiais porosos apresentam maior área de contato, o que aumenta as mudanças na resistência elétrica do sensor, ao ser aplicada uma força de compressão, apresentando uma maior sensibilidade de resposta (KWEON; LEE; HAK, 2018).

Os sensores eletromecânicos baseados em espumas podem apresentar elevada variação na condutividade elétrica, combinada com boas propriedades mecânicas e com alta flexibilidade. No trabalho de YAO et. al. (2013) foi simulada uma rede tridimensional, similar a uma esponja condutora, onde as fibras são consideradas

flexíveis e elásticas. Utilizando uma simulação com elementos finitos não lineares, foi explorada a forma como a microestrutura afeta a variação de contato entre as fibras sob compressão. Na Figura 9 está representado o comportamento da microestrutura da espuma sob estresse compressivo.

Figura 9 - Microestrutura simulada e resposta de contato na rede de fibra sob pressão: a) Os gráficos do número de pares de contato - curvas de resposta à tensão de compressão para a rede de fibra com ou sem pré-compressão sob diferentes proporções de fratura de fibra, respectivamente. O tratamento é uma forte compressão a 95% de tensão para gerar estrutura fraturada. b) - e) Os modelos de microestrutura correspondentes com um determinado ponto de carregamento.

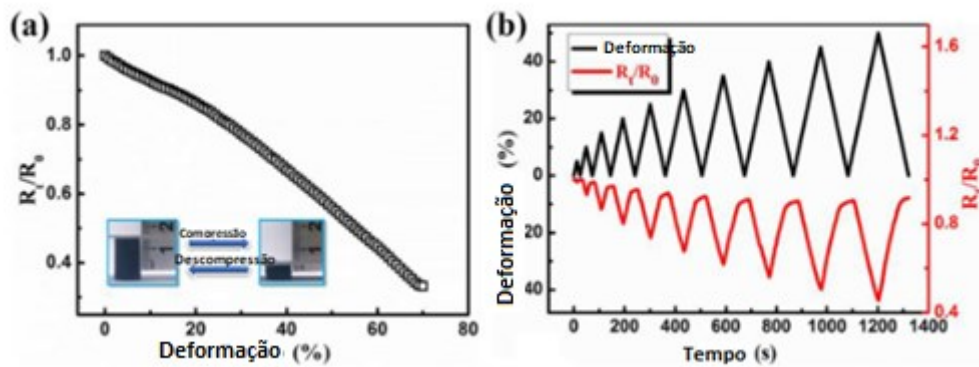


Fonte: Adaptado de YAO et. al. (2013).

No trabalho de WEI (2017) foram fabricadas espumas condutoras baseadas na combinação de epóxi (EP) com poliuretano termoplástico (TPU) e NTCs, com o objetivo de produzir um material com boas propriedades piezoresistivas e alta resistência. As propriedades piezoresistivas em relação à amplitude de deformação e a taxa de compressão foram estudadas durante múltiplas cargas compressivas cíclicas. Na Figura 10 (a) está representada a relação entre a tensão de compressão aplicada com a variação da resistência elétrica. Pode-se observar que quando os nanocompósitos porosos são submetidos à deformação, a resistência elétrica diminui de uma maneira quase linear até que a deformação se aproxime de 70%. Na Figura

10 (b) está apresentada a resposta da resistência elétrica com diferentes deformações, que indica que as espumas possuem uma excelente capacidade de resposta à compressão em diferentes amplitudes de deformação.

Figura 10 - (a) R_t/R_0 como uma função da deformação até 70%, (b) R_t/R_0 da espuma sob aplicação gradual de deformação variando de 0 para 50% com conteúdo de NTCs de 0,15 vol% a taxa de deformação é de 5 mm/min.



Fonte: Adaptado de WEI (2017).

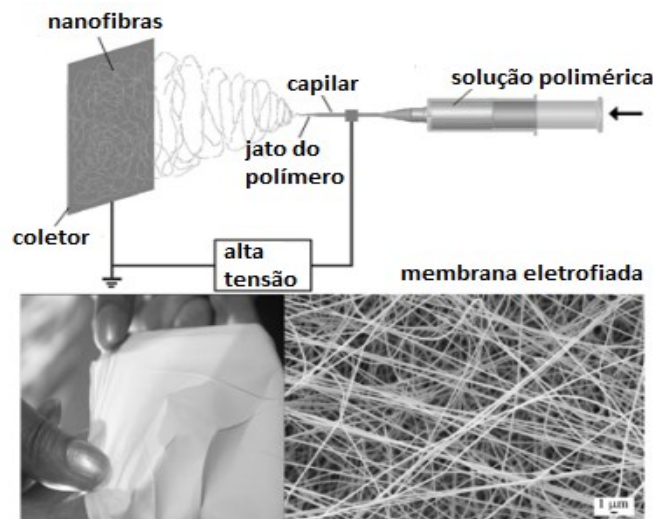
Os sensores baseados em membranas eletrofiadas consistem em membranas poliméricas com fibras aleatoriamente distribuídas, formando uma rede tridimensional. As membranas podem ser preparadas pelo processo de eletrofição, sendo que o polímero é solubilizado e a esta solução são incorporadas cargas condutoras como nanotubos de carbono ou polímeros condutores, sendo que posteriormente, essa mistura é submetida ao processo de eletrofição. Vários autores desenvolveram sensores eletromecânicos com membranas eletrofiadas (MERLINI, 2014; MERLINI et. al. 2013; MERLINI et. al. 2014; KWEON, 2018). No trabalho de MERLINI (2014) foram desenvolvidas membranas eletrofiadas constituídas de poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) e polipirrol (PPy) com propriedades eletromecânicas para utilização como materiais eletroativos em sensores de compressão. A máxima variação na resistividade elétrica foi obtida para a membrana eletrofiada de PVDF/PPy.DBSA contendo 13 %m de PPy.DBSA, com variações de 9 ordens de grandeza, apresentando uma redução de 10^{16} até $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$, com a aplicação de tensão de compressão de até 5 MPa.

2.2 PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO

A eletrofiação é uma técnica simples e versátil, com baixo custo e facilmente adaptável (LEE et. al. 2018) que permite obter membranas constituídas de uma rede tridimensional de fibras contínuas, a partir de uma ampla variedade de polímeros, possibilitando também o processamento de polímeros contendo diversos aditivos. Além da aplicação em sensores eletromecânicos, destacado anteriormente, as membranas eletrofiadas são utilizadas para aplicações biomédicas, como engenharia de tecido, catalisadores e transportadores de enzimas, sensores químicos, armazenamento de energia, etc (FANG et. al. 2008).

O aparato experimental do processo de eletrofiação consiste em uma fonte de energia de alta tensão, capaz de aplicar uma tensão na faixa de kilovolts, um capilar eletricamente condutor (normalmente uma agulha), uma bomba de infusão para alimentar a solução de polímero para a fierra, e um coletor aterrado (LEE et. al. 2018). O aparato experimental de um processo de eletrofiação está representado pela Figura 11.

Figura 11 - Modelo de um aparato experimental do processo de eletrofiação e membrana eletrofiada.



Fonte: Adaptado de FANG et. al. (2008).

No processo de eletrofiação, a solução polimérica é previamente dissolvida em um solvente adequado e depois é introduzida em uma seringa e alimentada através de uma bomba de infusão até a ponta da agulha ou capilar. Um eletrodo de alta

tensão (geralmente entre 1 e 30kV) é conectada diretamente ao capilar e quando a tensão é ligada ocorre a formação de um campo elétrico entre o capilar que contém a solução polimérica e a placa coletora metálica aterrada (SILL; RECUM, 2008). Assim, a gota pendente na ponta da agulha torna-se eletricamente carregada e as cargas elétricas são homoganeamente distribuídas na superfície do fluido. A gota da solução terá cargas de mesmo sinal, apresentando um efeito repulsivo e ao mesmo tempo apresentará um efeito atrativo, com as cargas de sinais opostos localizadas na placa coletora exercido pelo campo elétrico externo. Por ação dessas forças, ocorrerá o alongamento da gota em uma forma cônica, conhecida como cone de Taylor (FANG et. al. 2008; MERLINI, 2014). Com o aumento da tensão aplicada, ao atingir um valor crítico, as forças de repulsão/atração eletrostáticas se tornarão mais fortes que a tensão superficial e as forças viscosas da gota, fazendo com que um jato carregado do fluido seja ejetado em direção ao coletor. O jato inicia um processo de alongamento e chicoteamento levando a formação de um fio longo e fino que é continuamente alongado (MERLINI, 2014). Durante o percurso entre a ponta da agulha e o coletor, ocorre a evaporação do solvente e fibras sólidas são depositadas na placa condutora, formando uma membrana constituída de fibras aleatoriamente distribuídas.

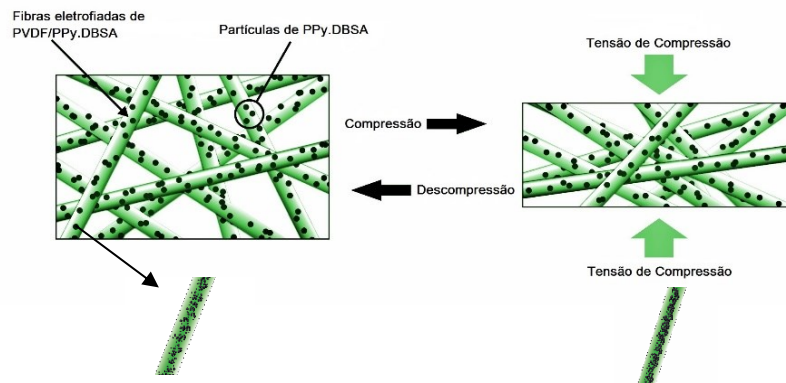
As variáveis da eletrofiação são os parâmetros da solução, parâmetros do processo e parâmetros ambientais que influenciam a microestrutura e o diâmetro das fibras obtidas. Dentre os parâmetros da solução estão incluídos a concentração, viscosidade, condutividade e tensão superficial da solução, massa molar do polímero e volatilidade do solvente. Os parâmetros do processo envolvem a intensidade do campo elétrico aplicado, distância entre a agulha e coletor e vazão de alimentação da solução. Já os parâmetros ambientais envolvem a temperatura e umidade relativa do ambiente durante o processo. Todas as variáveis citadas exercem uma influência significativa na microestrutura da membrana e no diâmetro das fibras e devem ser ajustadas de acordo com o tipo de material a ser eletrofiado e da aplicação desejada (SILVEIRA, 2016; LEE et. al. 2018). A presença de cargas condutoras na solução a ser eletrofiada exerce influência na morfologia da membrana produzida e nos parâmetros da eletrofiação. Com a adição das cargas condutoras, aumenta-se a condutividade da solução, o que pode gerar instabilidade do jato, aumentando-se a área de deposição das fibras, o que favorece a produção de fibras com menores diâmetros, já que o caminho percorrido pelo jato aumenta (MERLINI, 2014). Algumas

cargas condutoras também aumentam a viscosidade da solução, sendo assim é necessário um aumento da tensão elétrica para que as forças geradas pelo campo elétrico formado superem as forças viscosas da gota para ocorrer o estiramento da solução.

2.2.1 Membranas eletrofiadas para aplicação em sensores eletromecânicos de compressão

As membranas de compósitos poliméricos condutores constituídas de uma rede tridimensional de fibras contínuas (membranas eletrofiadas) possuem uma elevada porosidade e área de superfície (podendo chegar a $40 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ em nanofibras de 10 nm) (SILVEIRA, 2016), com maior área de contato que membranas densas. Dessa forma, ao ser aplicada uma tensão de compressão em sensores eletromecânicos constituídos de membranas eletrofiadas, devido a uma maior superfície de contato para que ocorra a formação de novos caminhos condutores, como está ilustrado na Figura 12, maior será a sensibilidade de resposta do sensor, com um maior aumento de condutividade elétrica. Com a aplicação de uma tensão de compressão ocorre a aproximação das fibras e também das partículas condutoras no interior das fibras, sendo que os dois mecanismos são responsáveis pela redução da resistividade elétrica das membranas (MERLINI et. al. 2014).

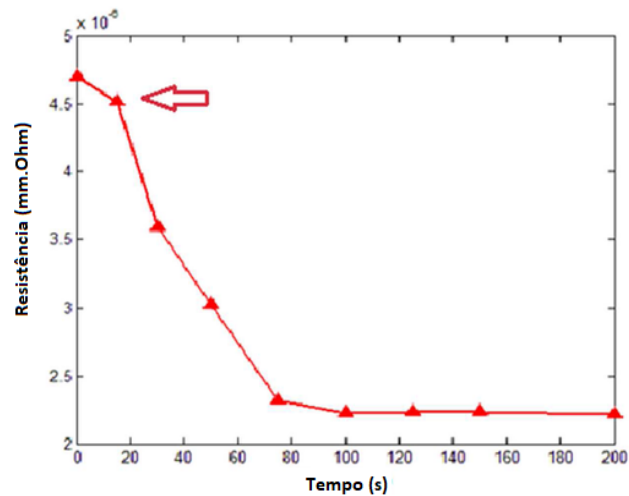
Figura 12 - Efeito da tensão de compressão nas membranas eletrofiadas de compostos polimérico condutores.



Fonte: MERLINI et. al. (2014).

Diversos autores estudaram o uso de membranas eletrofiadas para aplicação em sensores de compressão (MERLINI, 2014; MERLINI et. al. 2013; MERLINI et. al. 2014; KWEON, 2018; ALARIFI et. al. 2015; WANG et. al. 2018; SLOBODIAN et. al. 2018). No trabalho de ALARIFI et. al. (2015) foram preparadas por eletrofiação, membranas de fibras de carbono, obtidas a partir da carbonização do precursor poliácridonitrila (PAN). As membranas eletrofiadas de fibras de Carbono foram submetidas a carregamentos tanto de tração como de compressão a uma taxa constante de 1 mm/min. A Figura 13 ilustra as mudanças na resistência *versus* tempo, para as membranas, onde verifica-se que a amostra tem uma resistência inicial de 30 Ω medida através de uma sonda de quatro pontos. Nota-se que houve grande diminuição da resistência elétrica das amostras devido à aplicação da tensão de compressão, aumentando a condutividade elétrica das membranas.

Figura 13 - Mudanças na resistência versus tempo do compósito co-ligado com nanofibras PAN eletrofiadas e carbonizadas (fibras de carbono).

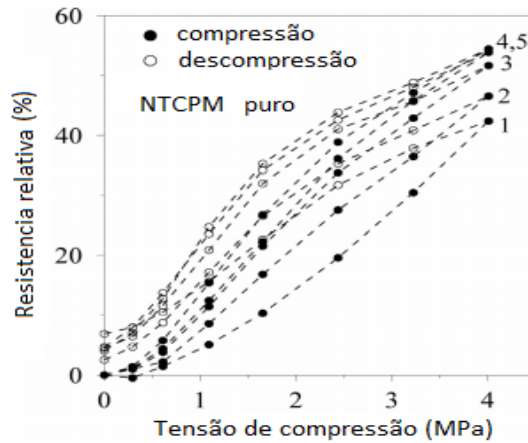


Fonte: ALARIFI et. al. (2015).

No trabalho de SLOBODIAN et. al. (2018) foi desenvolvido um sensor flexível composto por uma rede de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPMs) e poliuretano termoplástico (TPU) para detecção da mudança na resistência elétrica com a aplicação de uma tensão de compressão. Para a fabricação do sensor, os NTCPMs foram oxidados com permanganato de potássio (KMnO_4). Foi fabricada uma membrana de TPU por eletrofição, que foi utilizada como filtro para uma dispersão homogênea de NTCPMs para a formação da rede de nanotubos. A membrana de TPU com a rede de NTCPMs puros e oxidados foi soldada por fusão a $175\text{ }^\circ\text{C}$ na superfície de uma placa de TPU para formar um sensor eletromecânico de compressão coberto por outra placa de TPU. Os gráficos da mudança de resistência elétrica em função da aplicação de 5 ciclos consecutivos de compressão e descompressão até a tensão de compressão de 4 MPa no sensor de TPU/NTCPM para os NTCPMs não oxidados e os NTCPMs oxidados estão representados pela Figura 14 e 15 respectivamente. A mudança da resistência elétrica no final do primeiro ciclo foi cerca de 42% para o sensor de TPU/NTCPMs com NTCPMs não oxidados. Pelo gráfico 14, observa-se que houve histerese, devido provavelmente a deformação irreversível da rede de NTCPM e bloqueio do movimento dos NTCPMs dentro da rede. No gráfico 15, para o sensor de TPU/NTCPMs com NTCPMs oxidados, observa-se comportamento semelhante ao sensor com NTCPMs não oxidados, com histerese, porém a variação da resistência elétrica foi bem maior, sendo que no final do primeiro ciclo houve uma variação de

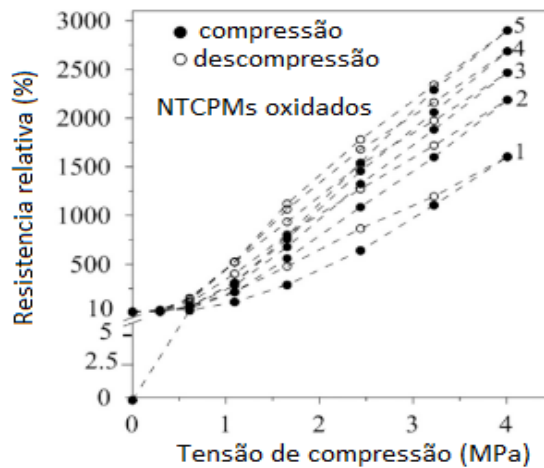
cerca de 1.500 % da resistência elétrica e no final quinto ciclo houve uma mudança de 2.500 % da resistência elétrica do sensor.

Figura 14 - Gráfico da resistência relativa em função da tensão de compressão com 5 ciclos consecutivos de compressão e descompressão para o sensor de TPU/NTCPM com NTCPM puro.



Fonte: Adaptado de SLOBODIAN et. al. (2018).

Figura 15 - Gráfico da resistência relativa em função da tensão de compressão com 5 ciclos consecutivos de compressão e descompressão para o sensor de TPU/NTCPM com NTCPM oxidado.



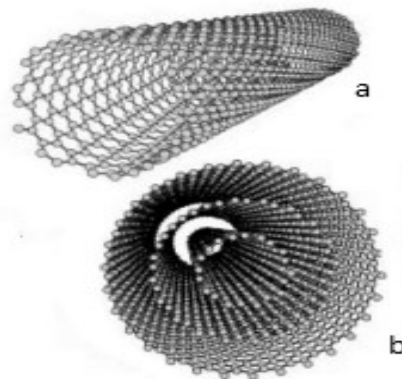
Fonte: Adaptado de SLOBODIAN (2018)

No trabalho de MERLINI et. al. (2014) foram produzidas membranas por eletrofiação de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) contendo até 23% em peso de partículas de polipirrol (PPy). Foram investigadas as alterações de resistividade elétrica das misturas de PVDF/PPy durante o carregamento – descarregamento de ciclos compressivos. A sensibilidade máxima foi obtida para uma mistura de PVDF/PPy contendo 13% em massa de PPy, manifestando uma queda de resistividade elétrica de 10 ordens de grandeza, ou seja, de 10^{17} a $10^7 \Omega$, com a aplicação de uma tensão de compressão de 5 MPa.

2.3 NANOTUBOS DE CARBONO (NTCs)

Os nanotubos de carbono (NTCs) são longos cilindros de átomos de carbonos ligados covalentemente com hibridização do tipo sp^2 , o que lhe confere estabilidade química. Os NTCs podem ter diâmetros de 1 a 100 nm e comprimentos de dezenas de micrômetros apresentando elevada razão de aspecto (relação entre o comprimento e o diâmetro) (SUN e GAO, 2003; COLEMAN et. al. 2006). Existem dois tipos de NTCs que podem ser sintetizados, os nanotubos de carbono de parede única (NTCPUs), constituídos de uma única folha de grafeno que forma um cilindro com diâmetro da ordem de nanômetros e comprimento de até micrometros e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPMs), constituídos de cilindros formados concentricamente e separados por 0,35 nm (BATISTON, 2012). Os NTCPUs e NTCPMs estão representados na Figura 16.

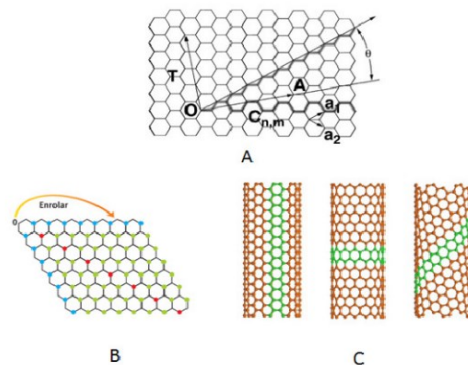
Figura 16 - Estrutura dos nanotubos de carbono de parede única (a) e de paredes múltiplas (b).



Fonte: LARA (2014).

Existem três diferentes tipos de organização dos átomos de carbono em relação ao eixo do nanotubo de carbono, característica conhecida como quiralidade, que são nanotubos do tipo poltrona, nanotubos do tipo zig-zag e nanotubos do tipo espiral ou quiral, representados pela Figura 17.

Figura 17 - Ângulo quiral (A), rotação da folha de grafeno (B), configurações do tipo poltrona, zig-zag e quiral, respectivamente (C).



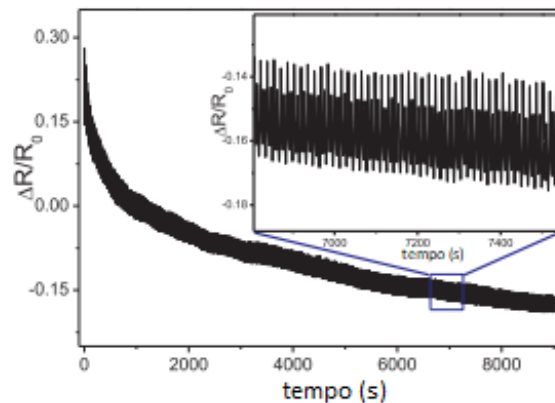
Fonte: LARA (2014).

As características dos nanotubos de carbono dependem da quiralidade. Os nanotubos do tipo quiral e zig-zag podem comportar-se como condutores ou semicondutores dependendo do diâmetro dos tubos, sendo que diâmetros muito pequenos podem gerar interações entre os orbitais dos átomos da parede, promovendo alterações em suas características eletrônicas. Já os nanotubos do tipo

poltrona comportam-se sempre como condutores (FAGAN, 2003; HERBST, MACEDO e ROCCO, 2004).

Os nanotubos de carbono apresentam características singulares devido a sua estrutura e dimensões. As propriedades mecânicas dos nanotubos de carbono são influenciadas pela quiralidade, síntese, diâmetro e comprimento dos tubos, e pelas interações dos nanotubos que compõe os nanotubos de paredes múltiplas (BATISTON, 2012). Sua alta resistência mecânica, propriedades eletroeletrônicas, estabilidade química, entre outras, vem tornando este material objeto de um grande número de pesquisas. O módulo de elasticidade teórico dos nanotubos de carbono de parede única pode atingir grandezas da ordem de 1TPa, em tração. A resistência à tração de nanotubos de carbono de parede múltipla (NTCPMs) pode atingir cerca de 63 GPa. A condutividade elétrica dos NTCs pode ser tão alta quanto $9,2 \cdot 10^4$ S/m. Todas essas características fazem dos NTCs excelentes candidatos como nanocargas para preparar compósitos poliméricos de alto desempenho, especialmente compósitos poliméricos condutores (GAO, ISAYEV e YI 2016). Devido à alta razão de aspecto (como 158), que proporciona uma elevada superfície de contato entre as cargas e boas propriedades mecânicas e térmicas, os nanotubos de carbono vêm sendo utilizados como cargas em compósitos poliméricos condutores para sensores eletromecânicos. Vários trabalhos desenvolveram sensores eletromecânicos baseados em compósitos poliméricos condutores com NTCs (HIEROLD et. al. 2007; SLOBODIAN et. al. 2018; LIU et. al. 2013, KUMAR et. al. 2019; MENDES-FELIPE et. al. 2018). No trabalho de MENDES-FELIPE et. al. (2019) foram preparados compósitos de acrilato de poliuretano (curável por UV) com Nanotubos de Carbono de paredes múltiplas (NTCPMs) para aplicação em sensores eletromecânicos. Foram preparados filmes por solução do polímero com 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 e 0,6 %m de NTCPMs e depois as amostras foram curadas com UV. O gráfico da Figura 18 mostra a resposta do teste eletromecânico com 500 ciclos consecutivos de tensão-deformação, para o compósito com 0,3 %m de NTCPMs com deformação de 4%. Observa-se que a diminuição e o aumento da resistência nos ciclos tendem a se tornar constante após vários ciclos de tensão-deformação. Esse comportamento é típico de polímeros à base de poliuretano e está relacionado a reconfigurações irreversíveis da rede condutora (relaxamento do estresse) que se estabiliza após um determinado número de ciclos.

Figura 18 - Ensaio eletromecânico com 500 ciclos consecutivos de compressão e descompressão para o compósito com 0,3 %m de NTC com deformação de 4 %.



Fonte: MENDES-FELIPE et. al. (2018)

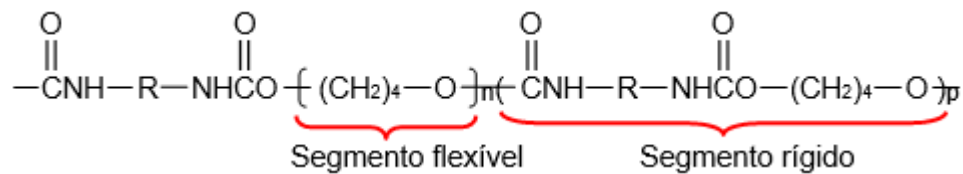
2.4 POLIURETANO TERMOPLÁSTICO (TPU)

Os poliuretanos termoplásticos (TPUs) são copolímeros lineares em bloco que apresentam micro - fases separadas, compostas de segmentos rígidos, que são formados por grupos uretânicos e segmentos flexíveis, com base poliéter ou poliéster (HARADA, 2014). Os TPUs não apresentam ligações cruzadas entre as cadeias, podendo ser fundidos, sem que ocorra a quebra de ligações primárias no polímero (degradação) e depois de fundido, pode ser processado novamente, possuindo características de polímeros termoplásticos (HARADA, 2014). Dessa forma, os TPUs são materiais versáteis, apresentando propriedades elastoméricas combinadas com a processabilidade dos materiais termoplásticos. Os TPUs são utilizados como elastômeros de alto desempenho e termoplásticos tenazes em uma grande variedade de aplicações que requerem elevada resistência ao impacto, resistência à abrasão, propriedades de adesão, possibilidade de receber pintura, entre outras (FIORIO, 2009).

A estrutura química do TPU é formada a partir de três componentes básicos: um diol de cadeia longa, um diisocianato e um diol de cadeia curta. O diol de cadeia longa reage com o diisocianato para formar o segmento flexível e o diol de cadeia curta reage com o diisocianato para formar o segmento rígido do TPU (HARADA, 2014). Diversos tipos de isocianatos são utilizados para a fabricação de poliuretanos, podendo ser aromáticos, alifáticos ou cicloalifáticos, sendo que os isocianatos

aromáticos são os mais importantes em volume de consumo. Presume-se que cerca de 95% desses isocianatos sejam derivados do tolueno diisocianato (TDI) e do difenilmetano diisocianato (MDI) (Ionescu, 2005). A estrutura química do TPU está representada pela Figura 19 (CERVANTES et. al. 2009; LIANG et. al. 2020), sendo que o radical R depende do tipo de isocianato utilizado para a síntese do polímero.

Figura 19 - Estrutura da unidade de repetição do Poliuretano Termoplástico (TPU) de base poliéster.



Os TPU's podem apresentar estrutura semicristalina ou amorfa, dependendo da quantidade de segmentos rígidos e flexíveis. Os segmentos rígidos têm um papel importante dentro dos domínios cristalinos por permitirem pontes de hidrogênio entre os grupos uretanos e os carboxílicos. Estes domínios cristalinos evitam a deformação permanente do segmento macio de poliéster ou do poliéter elastomérico quando a cadeia polimérica está estirada, ancorando fisicamente os segmentos flexíveis (AMICO, 2011).

Os dióis utilizados para sintetizar o TPU podem ser do tipo ésteres e éteres. O grupamento éster, devido à sua polaridade, faz com que o poliuretano a base de poliéster tenha uma boa compatibilidade com outros polímeros polares e também resistência ao ataque de óleos. Porém, devido à presença deste grupamento, este material é mais suscetível à degradação microbiana e à hidrólise. Ao contrário dos TPU's de poliéster, os poliuretanos a base de poliéter apresentam melhor resistência à degradação microbiana e à hidrólise e são mais flexíveis (HARADA, 2014).

No trabalho de SILVEIRA (2016), foram desenvolvidas membranas constituídas de poliuretano termoplástico (TPU) e aditivos condutores à base de polipirrol (PPy) a partir do processo de eletrofiação. O TPU utilizado foi a base de poliéter, que apresenta uma melhor flexibilidade a baixas temperaturas, um bom retorno elástico, possuindo uma boa memória de forma, sendo um polímero

interessante como matriz polimérica em compósitos utilizados na fabricação de sensores eletromecânicos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Poliuretano Termoplástico (TPU)

O Poliuretano Termoplástico (TPU) que foi utilizado no trabalho é a base de éter (Elastollan 1180 A10), e a base de difenilmetano diisocianato (MDI), fabricado pela Basf. As propriedades do TPU fornecidas pelo fabricante estão representadas pela Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades do TPU.

Propriedades	Valores
Densidade (g/cm ³)	1,11
Resistência à tração (MPa)	32
Alongamento na ruptura (%)	600
Dureza Shore A	80
Módulo Elástico (Mpa)	11,7

Fonte: BASF

3.1.2 Nanotubos de Carbono (NTCs)

Os Nanotubos de Carbono (NTCs) (NC7000) que foram utilizados na fabricação das membranas eletrofiadas e dos filmes densos são fabricados pela empresa Nanocyl. As propriedades fornecidas pelo fabricante estão representadas pela Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades dos NTCs.

Propriedades	Valores
Diâmetro médio (nm)	9,5
Comprimento médio (μm)	1,5
Razão de aspecto	158
Pureza de carbono (%)	90
Área de superfície (m^2/g)	250-300
Condutividade (S/cm)*	10^1

Fonte: Nanocyl. * Valor determinado em laboratório

3.1.3 Solventes Tetrahydrofurano (THF) e Dimetilformamida (DMF)

Os solventes que foram utilizados são os Tetrahydrofurano (THF) e Dimetilformamida (DMF), fabricados pela Sigma Aldrich, os quais foram utilizados como fornecidos. As propriedades dos solventes estão representadas pela Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades dos solventes.

Solvente	Tensão superficial (nN.m^{-1})	Constante dielétrica	Temperatura de ebulição ($^{\circ}\text{C}$)	Densidade (g.cm^{-3})
THF	26,4	7,5	66	0,886
DMF	37,1	38,3	153	0,994

Fonte: SILVEIRA (2016)

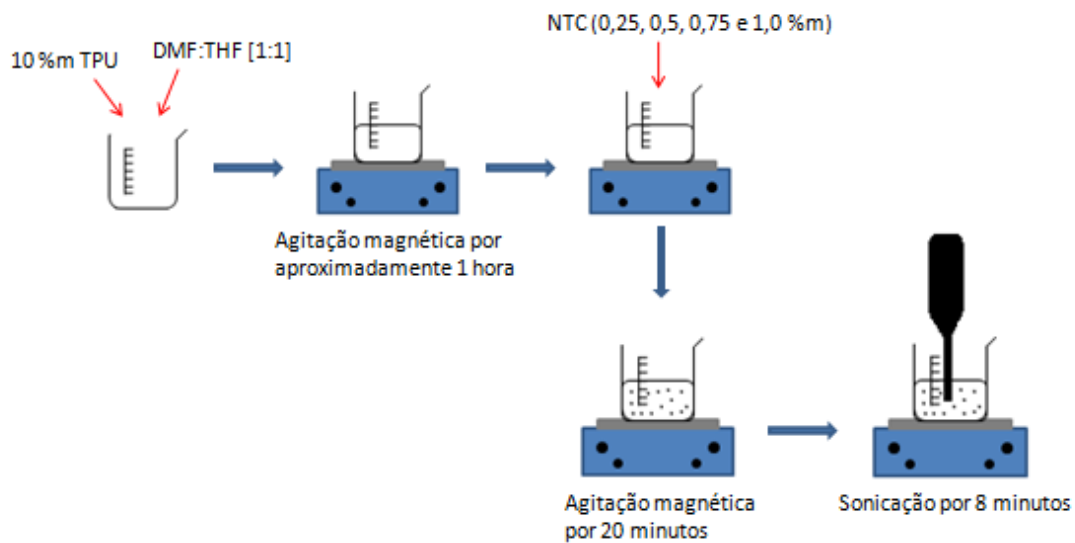
3.2 MÉTODOS

3.2.1 Fabricação de membranas de TPU com NTC por Eletrofição

A eletrofição do TPU com NTC foi realizada tendo como referência o trabalho de SILVEIRA (2016). Inicialmente, para a obtenção das membranas, o TPU (10%*m*) foi dissolvido em 10 mL de DMF:THF [1:1] sob agitação até a dissolução total do polímero. Posteriormente, foram incorporadas diferentes frações mássicas (%*m*) de NTC, 0,25, 0,5, 0,75 e 1,0%*m* à temperatura ambiente e foi realizada uma dispersão

na solução através de um Dispensor Ultrasonic Processors VCX 500, com temperatura de 20 °C e amplitude de 35 %, por 8 minutos e em seguida, a solução foi eletrofiada. O esquema da preparação da solução polimérica com os NTCs está representado pela Figura 20.

Figura 20 - Esquema da preparação da solução polimérica com o NTC para o processo de eletrofição.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

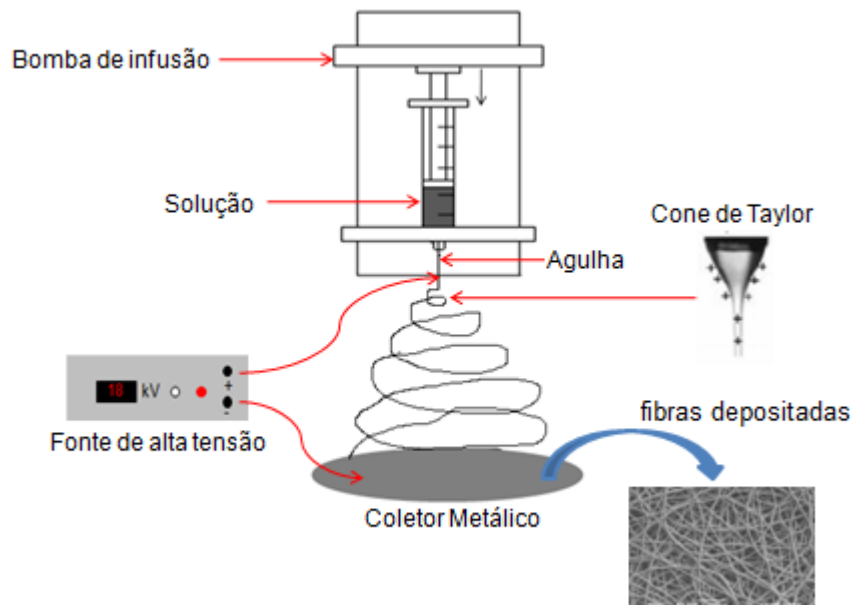
Uma quantidade adequada da solução foi adicionada em uma seringa de 5mL com uma agulha com diâmetro interno de 0,8mm. A solução foi bombeada através de uma bomba de infusão a uma vazão de 2 mL.h⁻¹. As fibras foram coletadas em um coletor fixo (diâmetro de 120 mm) constituído de uma placa de alumínio recoberta com uma folha de alumínio. O campo elétrico foi gerado a partir de uma fonte de alimentação de alta tensão (INSTOR), capaz de gerar uma tensão de 0 - 30 kV. O pólo positivo foi conectado a agulha da seringa e o pólo negativo ao coletor. As membranas eletrofiadas foram obtidas variando-se parâmetros como tensão elétrica aplicada (18 a 24kV), distância de trabalho entre a agulha e o coletor (15 a 25 cm). A eletrofição da solução foi realizada a 23 ± 3 °C e umidade de 55 ± 5 %. O processo de eletrofição foi realizado no Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Compósitos do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina. A Figura 21 apresenta o equipamento que foi utilizado no processo de eletrofição e o esquema do processo.

Figura 21 - a) Equipamento utilizado para a realização do processo de eletrofição, b) Esquema do processo de eletrofição.

a)



b)



Fonte: Desenvolvido pela autora.

3.2.2 Fabricação de filmes densos de TPU com NTC por mistura em solução (*casting*).

Esse processo foi realizado utilizando-se procedimento similar ao anterior, com a mistura magnética em solução de TPU e NTC. Foram utilizadas as mesmas quantidades de TPU e NTC e os mesmos solventes, porém ao invés da solução ser eletrofiada, ocorreu a deposição da mesma em uma placa, que foi introduzida na capela em temperatura ambiente, por aproximadamente 72 horas, até a evaporação

total do solvente e a solidificação da mesma. Este tipo de processo produz filmes densos de compósitos poliméricos condutores.

4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Foi realizada a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) nas amostras das membranas eletrofiadas de TPU/NTC em um microscópio da marca JEOL modelo JSM-6390LV. As amostras foram colocadas sobre suportes, aderidos por fitas de carbono e foram recobertas com ouro, para então serem observadas no microscópio. Essa análise foi realizada para avaliar a morfologia das amostras, verificar a dispersão e a distribuição das cargas condutoras de NTC na matriz polimérica de TPU. Foi realizada também a Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FEG) utilizando o equipamento da marca JEOL modelo JSM-6701F para observar melhor a microestrutura das membranas eletrofiadas e observar as cargas de nanotubos de carbono. As análises de MEV e de FEG foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), localizado na Universidade Federal de Santa Catarina. A partir das imagens de MEV e do FEG das membranas eletrofiadas foram calculados os diâmetros médios das fibras, utilizando-se o software livre ImageJ.

4.2 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA PELO MÉTODO DE DUAS PONTAS

O método de 2 pontas foi utilizado para medir a condutividade de amostras das membranas eletrofiadas e das membranas preparadas por solução, com baixas condutividades elétricas de 10^{-16} a 10^{-7} , sendo amostras resistivas com menor fração de NTC. As análises foram realizadas utilizando-se um eletrômetro Keithley 6517A conectado a um dispositivo de ensaio Keithley 8009, no Laboratório de Polímeros e Compósitos (POLICOM), da Universidade Federal de Santa Catarina.

A resistividade elétrica foi calculada através da Equação 3:

$$\rho = \frac{\frac{(d + g)^2}{4} V}{w I} \quad \text{Equação 3}$$

Onde: ρ = resistividade elétrica ($\Omega \cdot \text{cm}$); w = espessura da amostra (cm); V = tensão (V); I = Corrente elétrica (A); d é o diâmetro do suporte da amostra (cm) e g é a distância entre o suporte da amostra e o anel de segurança (cm).

A condutividade elétrica foi calculada pelo inverso da resistividade elétrica:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{Equação 4}$$

4.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier foi realizada no modo refletância total atenuada (ATR) de acordo com a metodologia de RAMOA (2011). As análises de infravermelho foram feitas em um espectrofotômetro Tensor 27 (Bruker), localizado no Laboratório de Materiais (LABMAT), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). As análises foram feitas com resolução de 4 cm^{-1} com 32 varreduras, na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} , para o TPU e para as membranas eletrofiadas de TPU/NTC. O FTIR foi utilizado para avaliar os grupos funcionais característicos presentes no TPU e verificar se houve interação química entre os componentes dos compósitos.

4.4 ANÁLISE TERMODINÂMICA-MECÂNICA (DMA)

A análise de DMA das amostras foi realizada em um equipamento DMA Q800 (TA Instruments) sob o modo de tração, no Laboratório de Materiais (LABMAT), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) com objetivo de observar a influência dos nanotubos de carbono na $\text{Tan } \delta$ e no módulo de armazenamento (E') e determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) das membranas eletrofiadas de TPU e de TPU/NTC. Para a realização das análises foram utilizados corpos de prova com largura de 4,4 mm e comprimento entre 18 e 20 mm, que foram ensaiados utilizando-se frequência de 1 Hz, em uma faixa de temperatura de -60 a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, a uma taxa de

aquecimento de $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$ e amplitude de deformação constante de $20\text{ }\mu\text{m}$ de acordo com a metodologia utilizada por PRATAVIERA (2014).

4.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas nas amostras das membranas eletrofiadas, em uma faixa de temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o TPU e para os compósitos TPU/NTC, à atmosfera de nitrogênio com fluxo de $20\text{ mL}/\text{min}$ e taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de acordo com a metodologia utilizada por RAMÔA (2011). Essa análise foi realizada para verificar a estabilidade térmica das membranas produzidas. As curvas termogravimétricas foram obtidas em um equipamento TGA 4000 (Perkin Elmer), na empresa WEG.

4.6 ENSAIO ELETROMECAÂNICO

Os ensaios eletromecânicos foram realizados baseados na metodologia empregada por ROSA (2018), para avaliar a resposta da variação da resistividade elétrica das membranas produzidas em função da aplicação de uma tensão de compressão. O equipamento que foi utilizado para adquirir os dados de resistividade foi um eletrômetro (Keithley 6517A), conectado em um computador com um software desenvolvido exclusivamente para este fim, e uma máquina universal de ensaios MTS Acumen, com uma célula de carga de $0,5\text{ kN}$, responsável por aplicar a tensão de compressão. 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. O esquema do ensaio eletromecânico está representado pela Figura 22. As amostras foram carregadas até $0,25\text{ MPa}$ e $0,5\text{ MPa}$, com taxa de compressão de $0,0083\text{ MPa}/\text{s}$, e com liberação da tensão de compressão na mesma taxa. As amostras de membranas eletrofiadas e densas com diferentes frações mássicas de aditivos condutores foram submetidas de 5 a 25 ciclos de compressão e descompressão. A

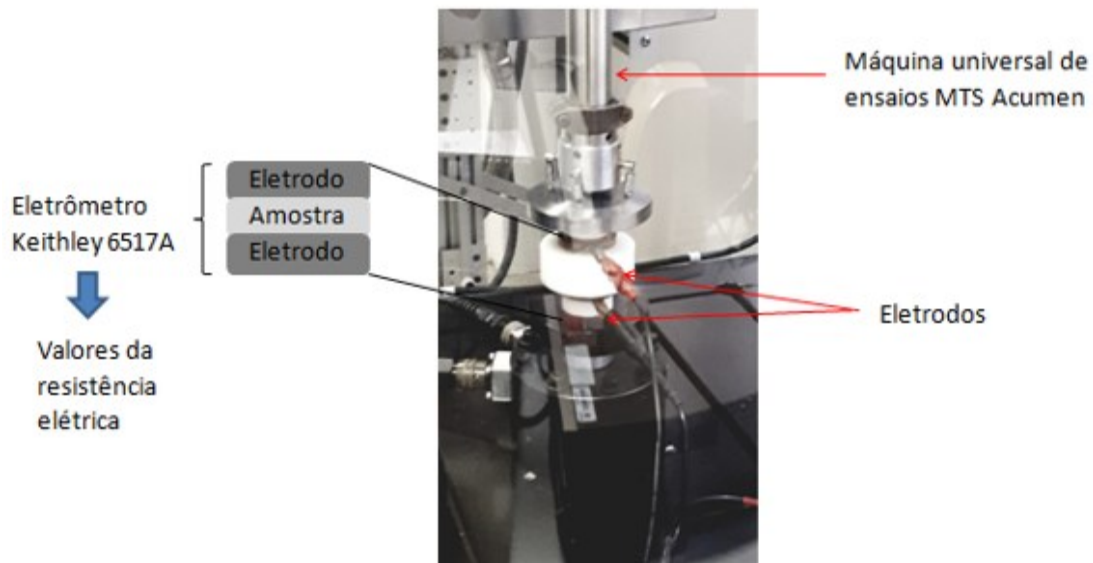
resistividade elétrica foi calculada através da Equação 5, onde R é a resistência (Ω), d é o diâmetro da amostra (cm) e w é a espessura da amostra (cm).

$$\rho = \frac{\pi R d^2}{4w} \quad \text{Equação 5}$$

A variação da resistividade relativa ($\Delta\rho$) foi calculada através da Equação 6, onde ρ_s é a resistividade elétrica sob tensão de compressão e ρ_0 é a resistividade elétrica da amostra no estado inicial, sem aplicação de tensão de compressão.

$$\Delta\rho = \frac{\rho_s - \rho_0}{\rho_0} \quad \text{Equação 6}$$

Figura 22 - Esquema do ensaio eletromecânico para a medição da variação da resistência elétrica com a aplicação de uma tensão de compressão.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

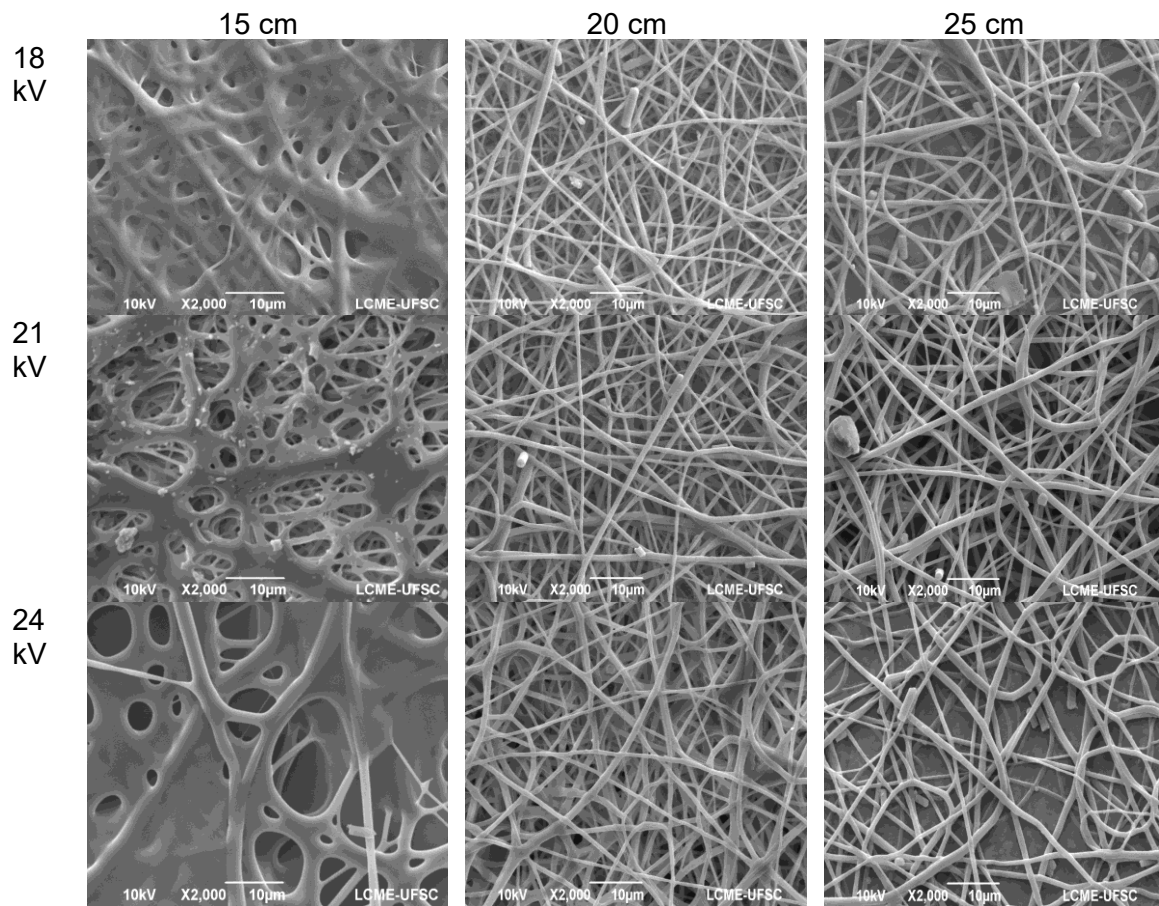
5.1 ESTUDO DOS PARÂMETROS DE ELETROFIAÇÃO PARA AS MEMBRANAS DE TPU/NTC

Para o estudo dos parâmetros de eletrofiação, foram preparadas soluções de TPU/NTC com concentrações em massa de 10 %m de TPU e com 0,25 %m, 0,5 %m, 0,75 %m e 1,0 %m de NTCs e depois foram eletrofiadas. A concentração em massa utilizada do TPU puro foi baseada no trabalho de SILVEIRA (2016), que estudou os parâmetros de eletrofiação para o TPU puro. O processo de eletrofiação foi realizado com a variação da tensão elétrica aplicada (18 kV, 21 kV e 24 kV) e da distância entre a agulha e o coletor (15 cm, 20 cm e 25 cm), para a obtenção de uma membrana com fibras mais uniformes, mantendo-se a vazão fixa de 2,0 mL/h. Para as concentrações em massa de 0,25 e 0,5 %m de NTC, o processo de eletrofiação foi realizado com maior facilidade do que para as concentrações de 0,75 e 1,0 %m de NTC. Com o aumento da concentração de NTCs, devido à elevada razão de aspecto dos NTCs, o aumento da concentração em massa desses aditivos promoveu um aumento da viscosidade da solução, sendo mais difícil a eletrofiação das soluções para as concentrações de 0,75 e 1,0 %m de NTCs, no qual foi necessário repetir o processo de eletrofiação diversas vezes para a formação da membrana.

As micrografias de MEV das membranas de TPU contendo 0,25 %m de Nanotubos de carbono (TPU/0,25%*m*NTC) produzidas com a variação dos parâmetros de eletrofiação e os respectivos histogramas dos diâmetros das fibras estão representados pelas Figuras 23 e 24 respectivamente. Pode-se observar pelas micrografias de MEV da Figura 23 que as membranas de TPU/0,25%*m*NTC, quando produzidas com distância de trabalho de 15 cm, para todas as tensões (18, 21 e 24 kV), apresentam as fibras unidas. Esse comportamento está associado ao fato de que essa distância não foi suficiente para a evaporação total do solvente, sendo que as fibras ao atingirem o coletor, ainda apresentavam solvente residual, resultando na união das fibras. Devido à junção das fibras nessa distância, não foi possível calcular o diâmetro das mesmas. Para as distâncias de 20 e 25 cm, não ocorreu a união das fibras, indicando uma evaporação total do solvente nessas distâncias. Pelas micrografias do MEV e pelos histogramas da Figura 24 pode-se verificar que o

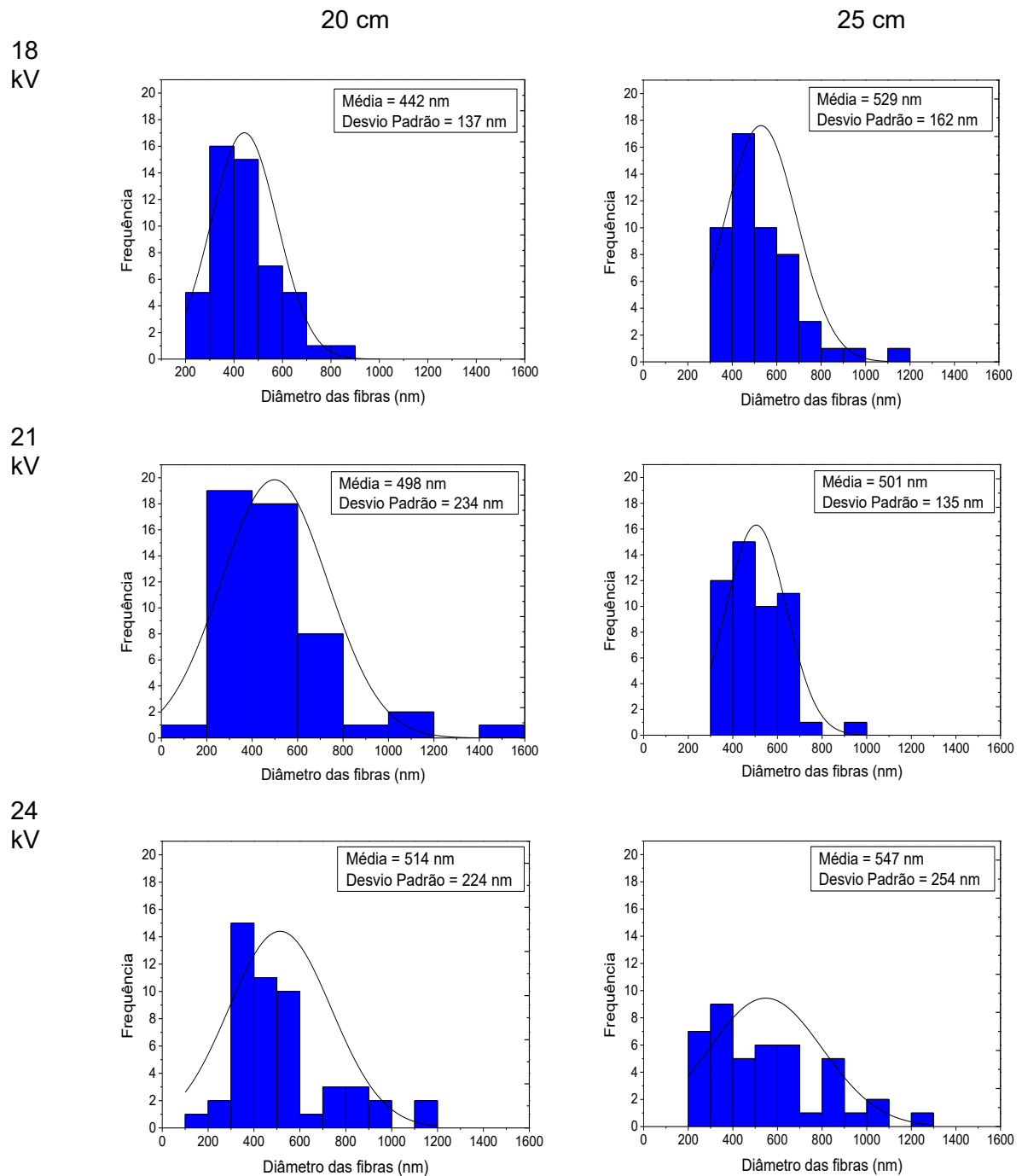
aumento da tensão elétrica não influenciou significativamente a morfologia das membranas, com pouca variação do diâmetro médio das fibras. Sendo assim, o parâmetro de maior influência no diâmetro das fibras foi a distância, sendo que para a distância de 25 cm constatou-se uma maior homogeneidade na morfologia, com menor variação do diâmetro das fibras ao longo das mesmas. De acordo com as Figuras 23 e 24, pode-se observar que a combinação dos parâmetros de eletrofição de distância de 25 cm e tensão elétrica de 21 kV produziu membranas com morfologia mais homogênea, com uma menor variação dos diâmetros das fibras.

Figura 23 - Micrografias de MEV para membranas eletrofiadas com 0,25 %m de NTC, variando-se a tensão elétrica aplicada e distância entre a agulha e o coletor.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Figura 24 - Histograma com a distribuição do diâmetro das fibras para membranas com 0,25 %m de NTC.

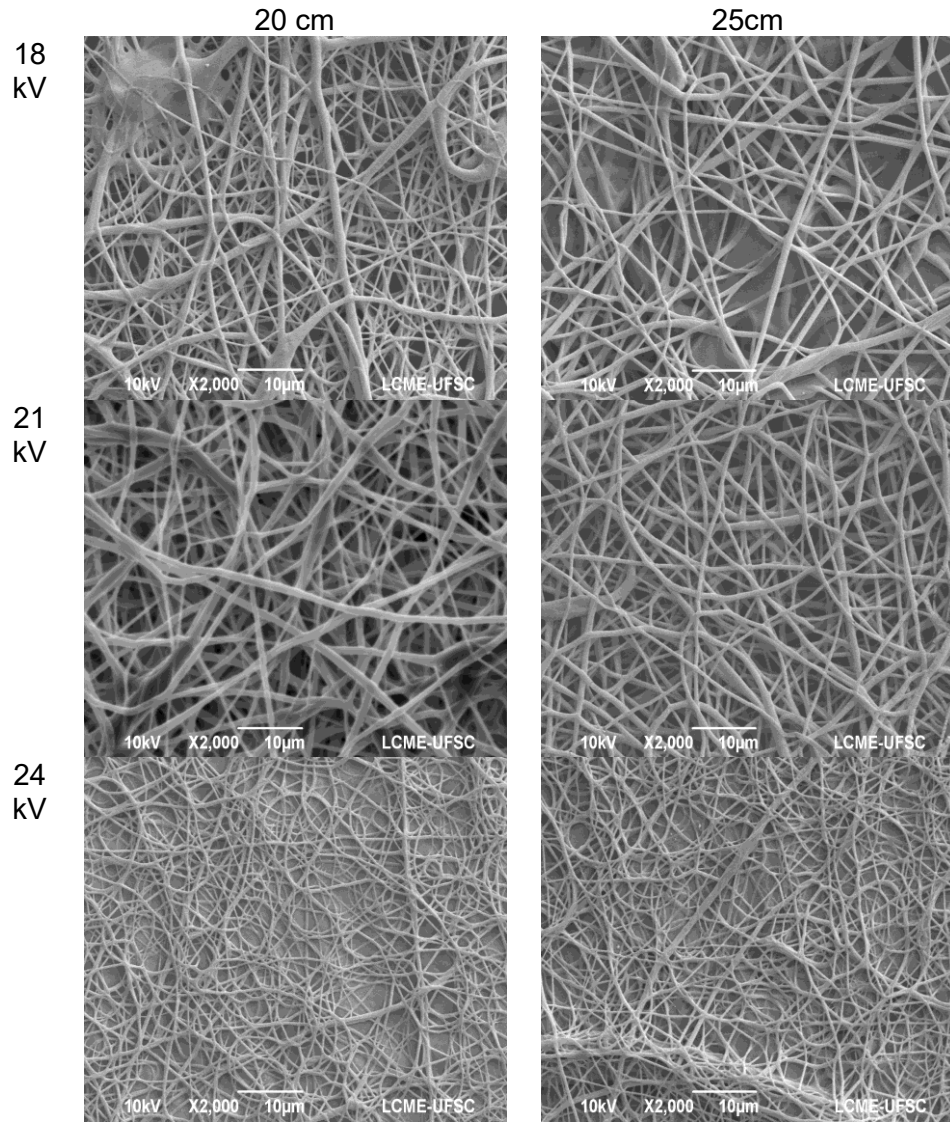


Fonte: Desenvolvido pela autora.

Nas Figuras 25 e 26 estão representadas as micrografias do MEV para as membranas eletrofiadas produzidas com 0,5 %m de NTCs e os histogramas dos diâmetros das fibras. Com base na análise anterior, optou-se por não utilizar os parâmetros de distância de 15 cm para o estudo dos parâmetros das membranas de

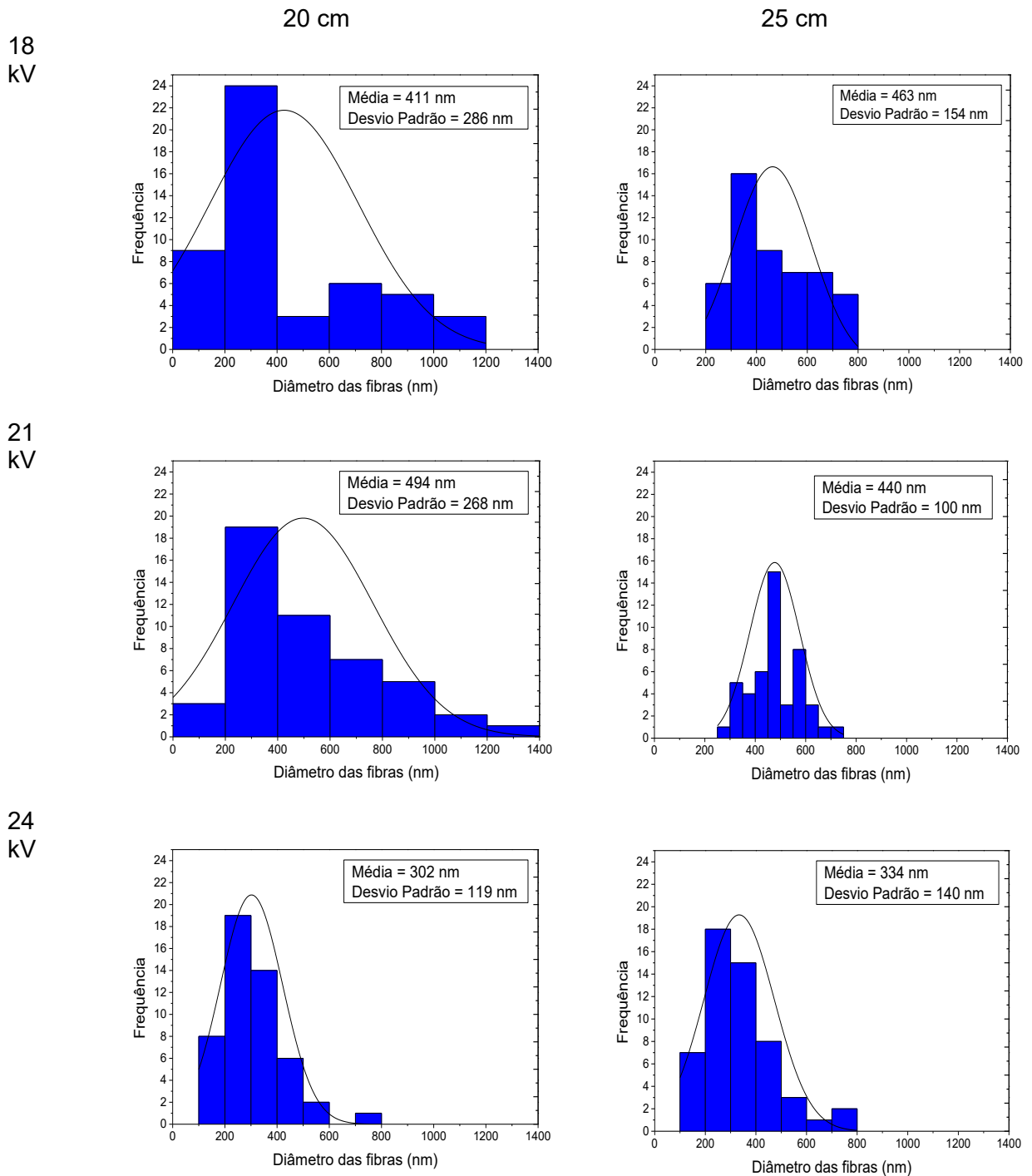
TPU/NTC com 0,5 %m de NTC (TPU/0,5%*m*NTC). Com o aumento da concentração de NTC, percebe-se que houve uma ligação das fibras para a distância de 20 cm na tensão elétrica aplicada de 18 kV, decorrente da presença de solvente residual, o que não ocorreu para a concentração de 0,25 %m de NTC. Esse comportamento também foi observado para a membrana eletrofiada com 25 cm, apesar de ocorrer com menor intensidade. Isso pode estar relacionado ao fato de uma maior concentração de NTC provocar um aumento na viscosidade na solução, necessitando de uma maior tensão elétrica para que o ocorra o estiramento das fibras antes de serem depositadas no coletor, sendo que para a tensão elétrica aplicada de 24 kV não houve a união das fibras. Para a tensão elétrica aplicada de 21 kV, com distância de 20 cm observa-se que também ocorreu a ligação das fibras decorrente da presença de solvente residual, porém com menor intensidade que para a tensão aplicada de 18 kV e com distância de 25 cm observa-se que não ocorreu a ligação das fibras, indicando que essa distância foi suficiente para a evaporação total do solvente e pela micrografia e pelos histogramas observa-se uma maior uniformidade das fibras, com menor variação do diâmetro. Pelos histogramas da Figura 26, observa-se uma diminuição do diâmetro médio das fibras nos gráficos de 18 kV para 24 kV na distância de 25 cm, isso ocorre devido ao maior estiramento sofrido pela solução polimérica quando maiores tensões são aplicadas, resultando em fibras com menor diâmetro. Pode-se perceber também que ocorreu uma diminuição dos diâmetros das fibras para as membranas eletrofiadas com 0,5 %m de NTC em relação as membranas com 0,25 %m de NTC. Esse comportamento ocorre, pois, com o aumento da porcentagem em massa de NTCs, ocorre um aumento da condutividade da solução, gerando uma instabilidade do jato, o que aumenta a área de deposição das fibras, favorecendo a produção de fibras com menores diâmetros, já que o caminho percorrido pelo jato aumenta. Da mesma forma que para a concentração de 0,25 %m de nanotubos, na concentração de 0,5 %m a morfologia com maior uniformidade das fibras foi apresentada pela membrana produzida pela combinação dos parâmetros com distância de 25 cm e tensão de 21 kV.

Figura 25 - Micrografias pelo MEV para membranas eletrofiadas com 0,5 %m de NTC.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Figura 26 - Histograma com a distribuição dos diâmetros das fibras para membranas com 0,5%*m* de NTC.

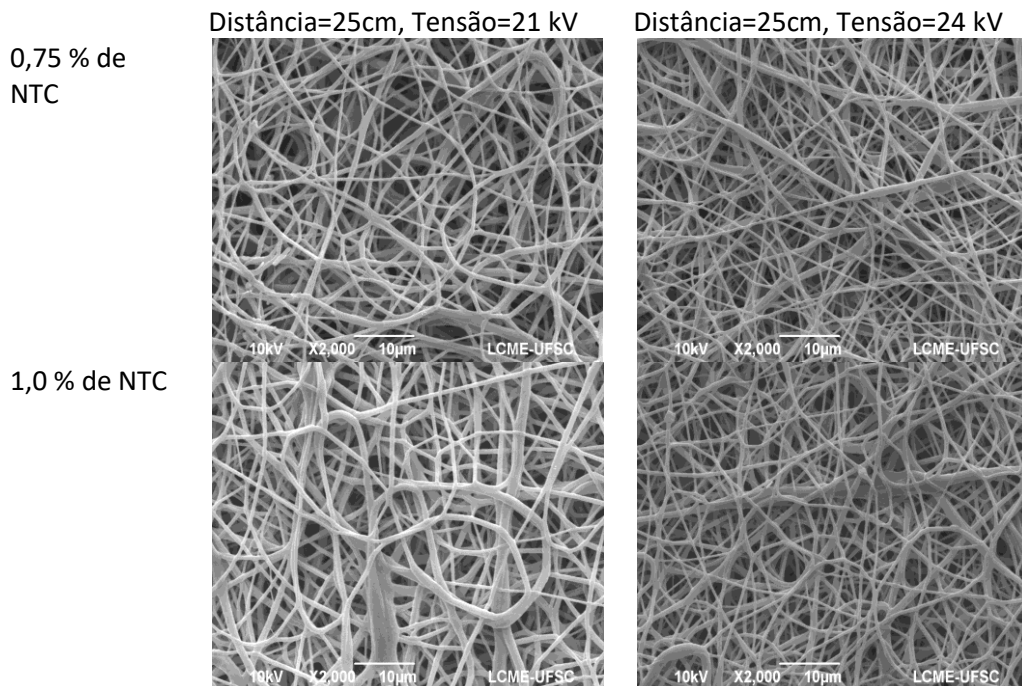


Fonte: Desenvolvido pela autora.

Para as concentrações de 0,75 %*m*, 1,0 %*m* de nanotubos de carbono (TPU/0,75%*m*NTC e TPU/1,0%*m*NTC), baseando-se nas análises anteriores, optou-se por utilizar os parâmetros com as tensões 21 kV e distância de trabalho de 25 cm

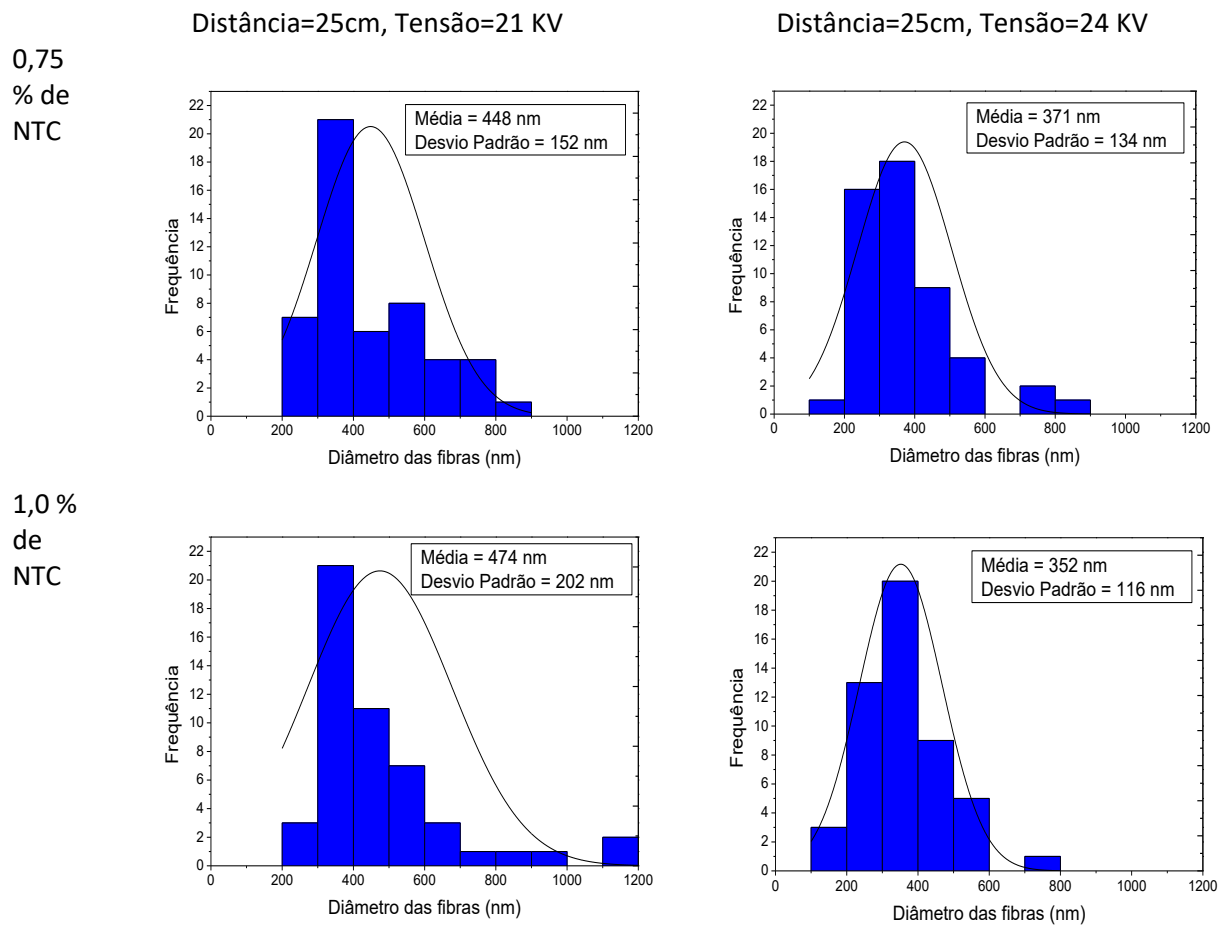
para fabricação das fibras. Como foi observado anteriormente, uma maior concentração mássica de NTC induz a um aumento da viscosidade da solução, como está mostrado no gráfico da viscosidade em função da taxa de cisalhamento no APÊNDICE A, sendo que para a tensão de 21 kV as fibras ficaram um pouco unidas para as membranas de TPU/0,75%*m*NTC e TPU/1,0%*m*NTC, indicando que essa tensão elétrica aplicada foi insuficiente para o estiramento e chicoteamento da solução. Dessa forma, optou-se por aumentar a tensão elétrica aplicada para 24 kV, de modo a possibilitar um maior alongamento da solução, na qual foram produzidas membranas com morfologias com menor tendência na formação de defeitos (sem ligação das fibras) e com fibras mais uniformes, com menor variação do diâmetro, como pode-se observar nas micrografias do MEV e dos histogramas das Figuras 27 e 28.

Figura 27 - Micrografias pelo MEV para membranas eletrofiadas com 0,75 %*m* e 1,0 %*m* de NTC.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Figura 28 – Histograma com a distribuição dos diâmetros das fibras para membranas com 0,75 %m e 1,0 %m de NTC.

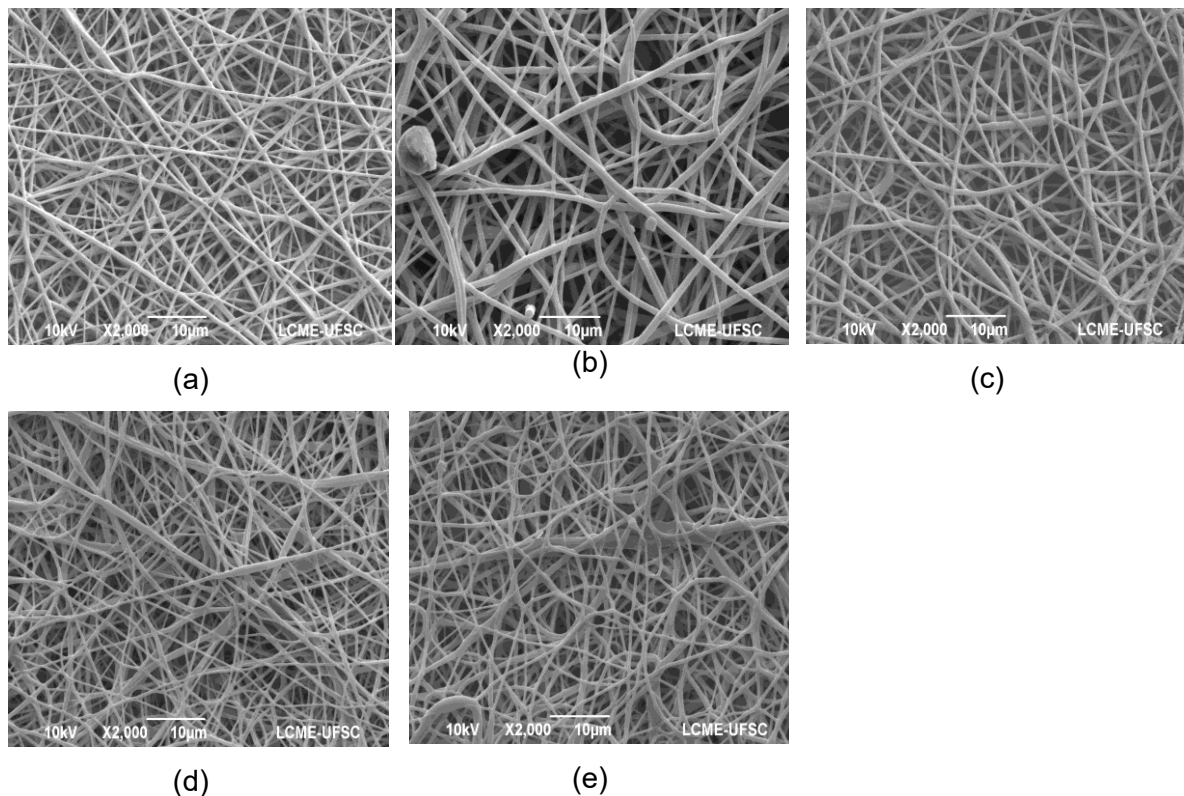


Fonte: Desenvolvido pela autora

Com base na discussão dos resultados das micrografias do MEV e dos histogramas para as membranas eletrofiadas de TPU/0,25%*m*NTC, TPU/0,5%*m*NTC, TPU/0,75%*m*NTC, TPU/1%*m*NTC, definiu-se os melhores parâmetros de eletrofição para essas membranas com diferentes concentrações mássicas de NTC. A melhor distância de trabalho para todas as membranas foi de 25 cm, para membranas com menores frações de NTC (TPU/0,25%*m*NTC e TPU/0,5%*m*NTC) utilizou-se a tensão de 21 kV e com o aumento da fração mássica NTC (TPU/0,75%*m*NTC e TPU/1%*m*NTC), com tensão aplicada de 24 kV foram obtidas membranas com diâmetros das fibras mais uniformes. Dessa forma, esses parâmetros serão utilizados nas próximas etapas do trabalho, cujas micrografias das membranas obtidas estão representadas pela Figura 29. Para fins comparativos, a micrografia da membrana eletrofiada de TPU puro também está representada na Figura 29. Pela micrografia

percebe-se que a membrana de TPU apresenta uma maior homogeneidade das fibras, com menor variação de diâmetro em relação às membranas de TPU/NTC.

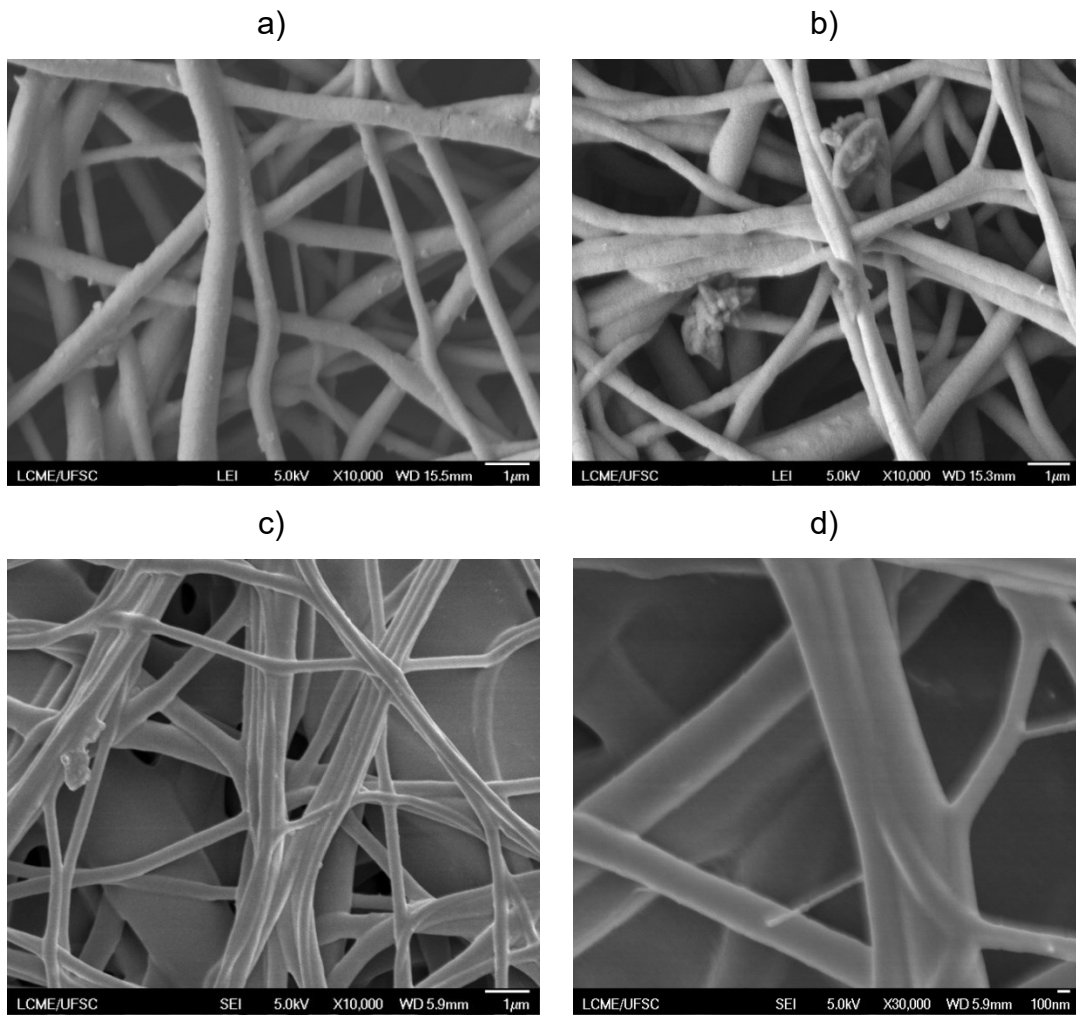
Figura 29 - Micrografias do MEV com os melhores parâmetros de eletrofiação: a) TPU puro – 25 cm e 17 kV, b) 0,25 %m de NTC – 25cm e 21 kV, c) 0,5 %m de NTC – 25cm e 21 kV, d) 0,75%_m de NTC – 25 cm e 24 kV, e) 1,0 %_m de NTC – 25 cm e 24 kV.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Na Figura 30 estão representadas as micrografias do MEV-FEG para as membranas de TPU/NTC com 0,25, 0,75 e 1,0 %_m de NTC com maiores aumentos. Pelas micrografias do FEG das membranas, não foi possível observar os NTCs na superfície das fibras, indicando que os NTCs estão encapsulados na parte interna das fibras.

Figura 30 - Micrografias do FEG para as membranas eletrofiadas com diferentes frações de NTC: a) 0,25 %m de NTC, b) 0,75 %m de NTC, c) 1,0 %m de NTC, d) 1,0 %m de NTC.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

5.2 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

A condutividade elétrica das membranas eletrofiadas de TPU/NTC com as concentrações em massa de NTC de 0,25, 0,5, 0,75 e 1,0 %m estão apresentadas nas Tabelas 4. Para fins comparativos a condutividade elétrica dos filmes densos com as mesmas concentrações também foram reportadas. A condutividade elétrica em função da porcentagem em massa dos NTCs das membranas eletrofiadas e dos filmes densos está representada pela Figura 31. As membranas eletrofiadas apresentaram um aumento de condutividade elétrica com a adição dos NTCs em relação ao TPU puro, porém as mudanças de condutividade elétrica não foram muito significativas. Pode-se observar que as membranas eletrofiadas apresentam uma

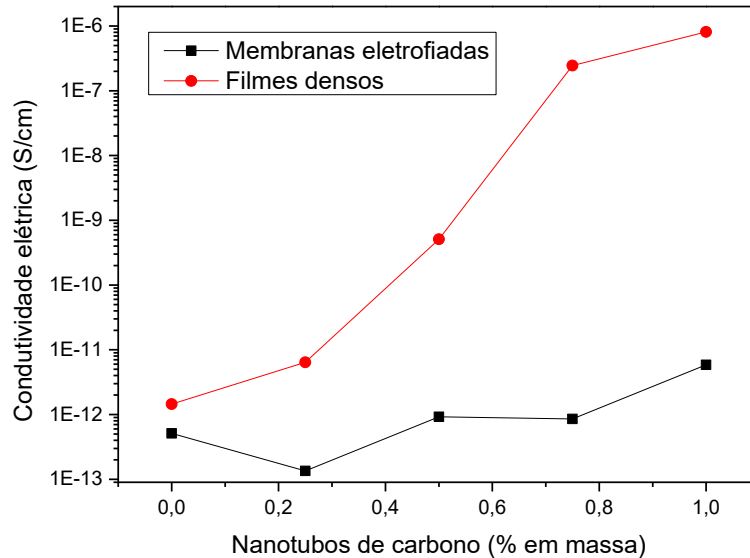
condutividade elétrica menor que os filmes densos. Isso ocorre, pois nos filmes densos os NTCs estão dispersos diretamente na matriz polimérica de TPU, estando mais próximos um dos outros, sendo mais fácil a criação de uma rede condutora. Já as membranas eletrofiadas, por possuírem uma estrutura porosa, torna-se mais difícil o contato dos NTCs para a formação de uma rede condutora e, além disso, o ar existente nos espaços livres entre as fibras das membranas eletrofiadas pode atuar como isolante, dificultando o contato dos aditivos condutores. Como o esperado, quanto maior a concentração dos NTCs nas membranas eletrofiadas e nos filmes densos de TPU/NTC, maior a condutividade elétrica do compósito, indicando que os nanotubos de carbono atuam como carga condutora, aumentando a condutividade elétrica do compósito. Para as membranas eletrofiadas com concentração de 1%*m* de NTC pode-se observar um grande desvio padrão, com diferenças de condutividade entre os dois lados da membrana eletrofiada, indicando que a carga condutora não está bem dispersa na matriz polimérica. No trabalho de MENDES-FELIPE et. al. (2018), para compósitos com teor de 0,5% e 0,6%*m* de NTCPM, é observada uma aglomeração dos NTCPMs, que atua como defeitos em relação à resposta mecânica.

Tabela 4 - Valores de condutividade elétrica para as membranas eletrofiadas e filmes densos de TPU/NTC com diferentes concentrações de NTCs.

Amostras	Condutividade Elétrica (S/cm)	
	Membranas eletrofiadas	Filmes densos
TPU	$(5,12 \pm 0,02) \times 10^{-13}$	$(1,45 \pm 0,21) \times 10^{-12}$
0,25 % NTC	$(1,35 \pm 0,03) \times 10^{-13}$	$(6,40 \pm 0,42) \times 10^{-12}$
0,5 % NTC	$(9,25 \pm 1,76) \times 10^{-13}$	$(5,10 \pm 0,71) \times 10^{-10}$
0,75 % NTC	$(8,55 \pm 0,07) \times 10^{-13}$	$(2,45 \pm 0,64) \times 10^{-7}$
1,0 % NTC	$(5,86 \pm 7,06) \times 10^{-12}$	$(8,10 \pm 0,71) \times 10^{-7}$

Fonte: Desenvolvido pela autora.

Figura 31 - Condutividade elétrica em função da porcentagem em massa dos NTCs para as membranas eletrofiadas e para os filmes densos.

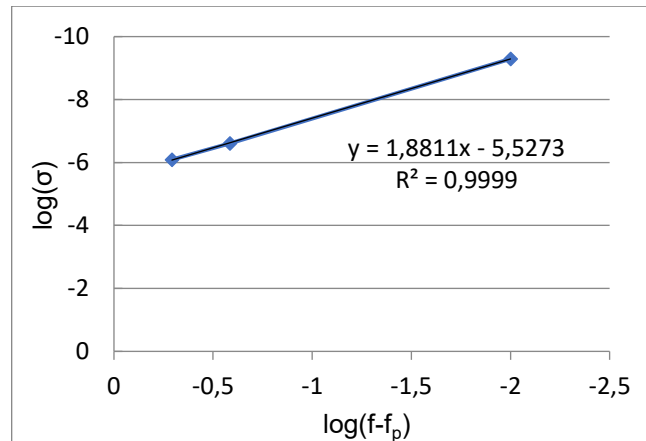


Fonte: Desenvolvido pela autora.

Foi calculado o limiar de percolação dos filmes densos de TPU/NTC a partir dos valores de condutividade elétrica, obtidos experimentalmente, em função da porcentagem em massa dos NTCs. Para encontrar o limiar de percolação, foram plotadas diferentes curvas de $\log \sigma$ em função de $\log (f-f_p)$, no qual foi estimado o valor de f_p , conforme a Equação 2. Os valores da fração mássica do NTC (f_p), correspondente ao limiar de percolação, e do expoente crítico (t) foram determinados a partir da curva que apresentou o melhor coeficiente de correlação linear (o mais próximo de 1). A Figura 32 apresenta a curva de $\log \sigma$ versus $\log (f-f_p)$ com o melhor coeficiente de correlação linear para os filmes densos de TPU/NTC. Na Tabela 5 estão representados o limiar de percolação, o expoente crítico e o coeficiente de correlação linear para os filmes densos. A concentração em massa de NTC referente ao limiar de percolação encontrada para os filmes densos de TPU/NTC foi de 0,49 %m. Esse baixo valor do limiar de percolação encontrado se deve a elevada área de superfície dos NTCs, devido à elevada razão de aspecto dos mesmos, precisando de uma menor fração em massa do aditivo para que ocorra um aumento nítido da condutividade do compósito de TPU/NTC. O valor do expoente crítico encontrado, que foi de 1,88, está de acordo com a teoria clássica da percolação, na qual apresenta valores na faixa de

1,1 a 1,3 para sistemas bidimensionais e de 1,6 a 2,0 para sistemas tridimensionais (RAMÔA, 2011).

Figura 32 - Gráfico de $\log \sigma$ em função de $\log (f-f_p)$ para os filmes densos de TPU/NTC.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Tabela 5 - Valores do limiar de percolação (f_p), do expoente crítico (t) e do coeficiente de correlação linear (R^2) para os filmes densos de TPU/NTC.

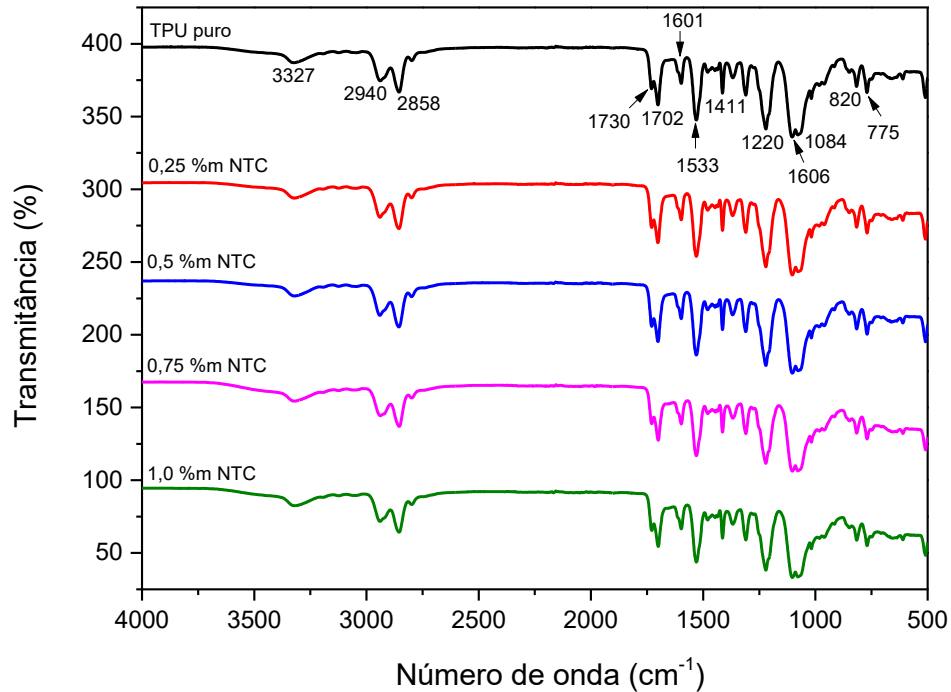
Limiar de percolação (f_p) (%m)	Expoente crítico (t)	Coefficiente de correlação linear
0,49	1,88	0,99

Fonte: Desenvolvido pela autora.

5.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Os espectros de infravermelho do TPU puro, das membranas eletrofiadas de TPU/NTC com as concentrações de 0,25 %, 0,5 %, 0,75 % e 1,0 %m de NTC na região de 4000 a 500 cm^{-1} estão representados pela Figura 33. Como pode-se observar nos espectros, para as membranas eletrofiadas, não ocorreu deslocamento das bandas de absorção no infravermelho com a adição do nanotubo de carbono em relação ao TPU puro.

Figura 33 - Espectro de FTIR das membranas eletrofiadas de TPU puro e TPU/NTC com diferentes concentrações de NTC.



Fonte: Desenvolvido pela autora

As bandas de absorção correspondentes a cada segmento são mostradas na Tabela 6. Nos segmentos rígidos, as bandas de absorção correspondem à movimentação dos grupos funcionais uretanos, enquanto que, as bandas dos segmentos flexíveis estão relacionadas aos movimentos dos grupos CH₂ e vibrações do grupo éter (RAMÔA, 2011).

Tabela 6 – Bandas de absorção do espectro de FTIR para o TPU, correspondente ao grupo funcional e ao segmento.

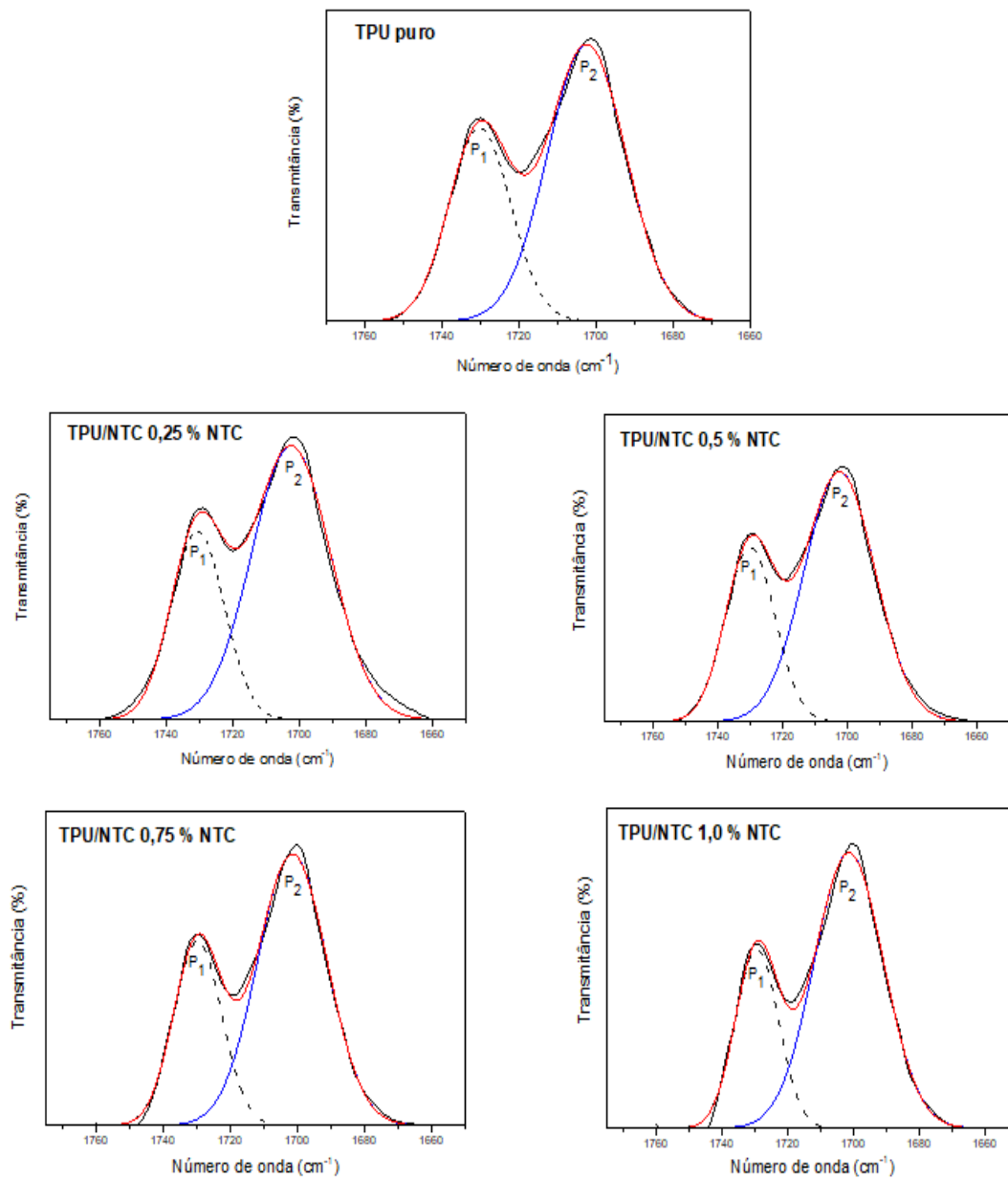
Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo Funcional	Segmento
3327	(N-H), H ligado	Rígido
2940/2858	(C-H), alifático	Rígido/Flexível
1730/1702	(C=O) do grupo uretano, H ligado, H livre	Rígido/Flexível
1601	(Anel aromático C=C) + (N-H), H ligado	Rígido
1533	(C-N) + (N-H), H livre	Rígido
1411	Anel aromático	Rígido
1220	(C-N) + (N-H), H livre	Rígido
1106/1084	(C-O-C)	Flexível
820/775	C-H aromático	Rígido

Fonte: ESCÓCIO et. al. (2011), RAMÔA (2015), RAMÔA (2011).

Foi realizada a deconvolução dos espectros do FTIR das bandas referentes ao estiramento da carbonila para o TPU puro e para os compósitos com 0,25, 0,5, 0,75 e 1 % de NTC, representada pela Figura 34. Esse estudo foi realizado para analisar a interação entre o TPU e o aditivo condutor NTC na região entre 1800 - 1600 cm⁻¹, em que ocorre o estiramento do C=O livre em torno de 1730 cm⁻¹ (Banda P₁) e o estiramento do C=O fazendo ligações com hidrogênios em torno de 1700 cm⁻¹ (Banda P₂) (ROSA, 2014). A deconvolução das bandas de deformação da carbonila e os cálculos para determinar a área correspondente ao pico de absorção da carbonila livre e da carbonila ligada ao segmento rígido foram feitos utilizando o software OriginPro 9 através da função Gaussiana. Na Tabela 7 estão representados os valores das áreas das bandas de P₁ e P₂ calculadas pela deconvolução das bandas e os valores da relação entre essas áreas (I_{A2/A1}). Pela Tabela, percebe-se que houve um aumento da área da banda de P₂ ((C=O) ligada ao segmento rígido) e uma diminuição da área da banda de P₁ ((C=O) livre) das membranas TPU/NTC em relação ao TPU puro. Observa-se também que ocorreu um leve aumento da razão entre as áreas das bandas de P₁ e P₂ dos compósitos em relação ao TPU puro. Esse comportamento

indica que pode ter ocorrido interação entre os grupos presentes na matriz polimérica e nos aditivos condutores (RAMOA, 2015), que podem ser decorrentes de defeitos ou impurezas existentes nos nanotubos, como vacâncias contendo carbonos sp^3 funcionalizados com grupos (-COOH) e esses grupos podem reagir com os grupos (-NH) e (C=O) presentes no TPU (ANDRADA, 2007).

Figura 34 - Deconvolução das bandas de deformação do C=O para o espectro de FTIR das membranas de TPU puro e TPU/NTC com 0,25, 0,5, 0,75 e 1,0 %m de NTC.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Tabela 7 - Resultados das deconvoluções das bandas de C=O para os espectros de FTIR das membranas eletrofiadas de TPU puro e de TPU/NTC.

Amostra	P ₁ (cm ⁻¹)	P ₂ (cm ⁻¹)	A ₁	A ₂	I _{A2/A1}
TPU puro	1730	1702	35,45	64,54	1,82
0,25 % NTC	1730	1702	31,74	68,25	2,08
0,5 % NTC	1730	1702	32,80	67,20	2,05
0,75 % NTC	1729	1701	32,00	68,01	2,12
1,0 % NTC	1729	1701	28,85	71,14	2,46

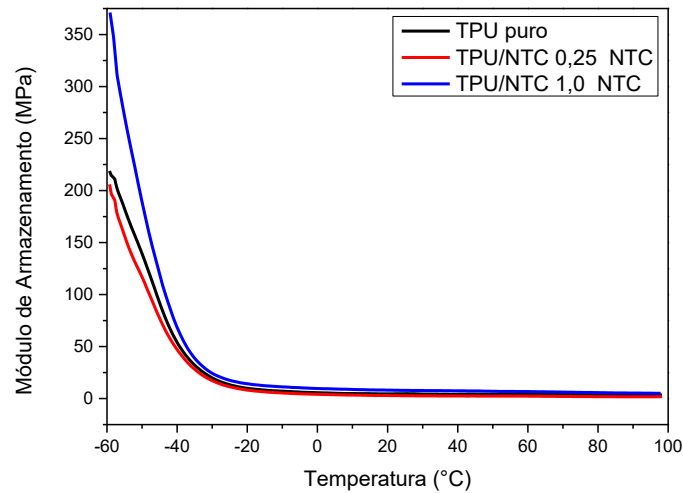
Fonte: Desenvolvido pela autora.

5.4 ANÁLISE TERMODINÂMICA MECÂNICA

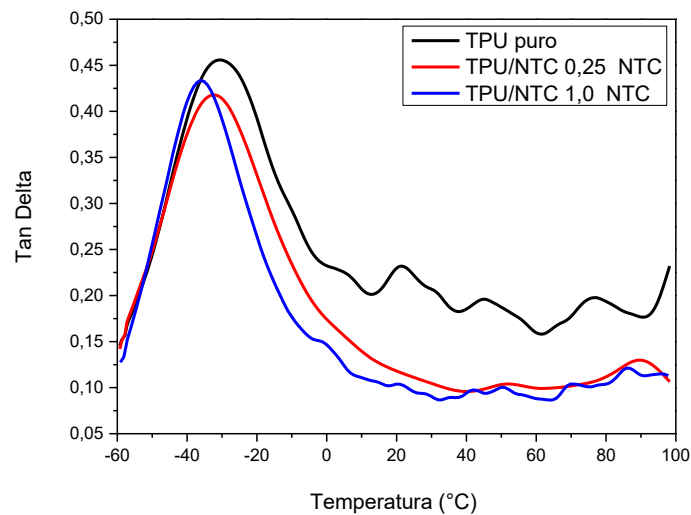
Na Figura 35 estão apresentados os gráficos da análise de DMA, ilustrando a variação do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura e da Tan δ em função da temperatura. A análise foi realizada para as membranas eletrofiadas de TPU puro e de TPU/NTC com 0,25 e 1,0 %m de NTC entre as temperaturas de -60 e 100 °C.

Figura 35 - Gráficos da análise de DMA para as membranas eletrofiadas de TPU puro e de TPU/NTC com 0,25 e 1,0 %m de NTC, a) Módulo de Armazenamento em função da Temperatura, b) Tan δ em função da Temperatura.

a)



b)



Fonte: Desenvolvido pela autora

Pelo gráfico do Módulo de Armazenamento em função da Temperatura (Figura 35 - a)), percebe-se que no início da análise, na temperatura de -60 °C, já houve a queda do módulo de Armazenamento para as 3 membranas. Esse comportamento pode ter ocorrido devido à estrutura porosa das membranas eletrofiadas, pois além da movimentação da fase amorfa do polímero, pode existir a movimentação das fibras

existentes na estrutura da membrana, provocando uma queda da rigidez das membranas logo no início da análise. Observa-se para as membranas de TPU puro e de TPU/NTC com 0,25 %m de NTC que houve pequena diferença no módulo de armazenamento entre as duas composições. Já para a membrana com concentração de 1 %m de NTC, ocorreu um aumento considerável no módulo de armazenamento inicial, em relação às duas outras membranas.

Os valores das temperaturas de transição vítrea (T_g) das membranas, obtidos através do pico da $\tan \delta$ e os valores da $\tan \delta$ estão apresentados pela Tabela 8. Pelo gráfico da $\tan \delta$ em função da temperatura (Figura 35 - b)) e pela Tabela 8, observa-se que ocorreu uma pequena diminuição da intensidade da $\tan \delta$ com a incorporação de 0,25 %m de NTC e de 1,0 % NTC em relação ao TPU puro, indicando que houve um leve aumento da rigidez da membrana. Percebe-se também que houve uma pequena diferença na T_g da membrana de TPU puro e com NTC, sendo que com o aumento da fração mássica de NTC verifica-se que a T_g é reduzida, indicando que o aditivo condutor facilita a mobilidade da fase amorfa, pois os NTCs podem estar localizados entre as cadeias poliméricas do TPU, aumentando assim o espaço livre entre as mesmas, necessitando de menos energia para o início dos movimentos dos segmentos das cadeias. Este comportamento corrobora com os resultados das deconvoluções das bandas de absorção obtidas através das análises de FTIR nas membranas eletrofiadas de TPU/NTC, que indicam que existe algum tipo de interação entre os NTCs e a matriz polimérica de TPU.

Tabela 8 - Valores da Temperatura de transição vítrea e da Tan Delta para as membranas eletrofiadas de TPU puro, TPU/NTC com 0,25 e 1,0 %m de NTC.

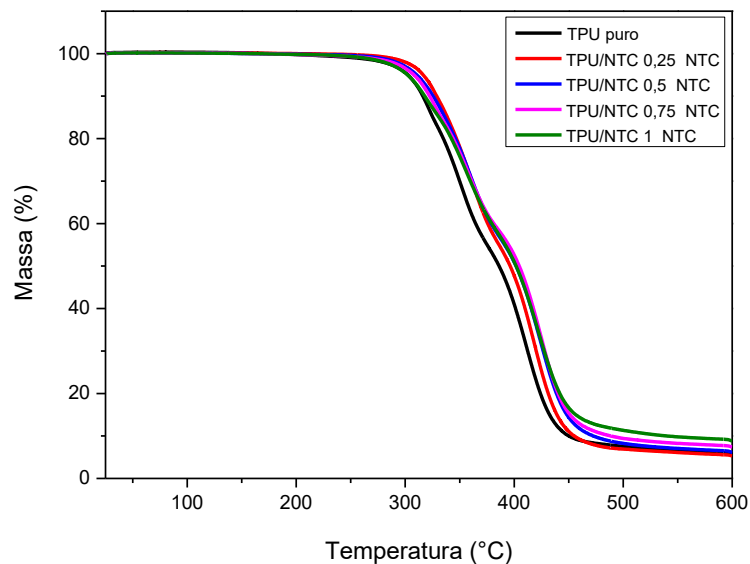
	Temperatura de transição vítrea (°C)	Tan δ
TPU puro	-30,28	0,46
TPU/NTC 0,25 %m NTC	-32,25	0,43
TPU/NTC 1,0 %m NTC	-36,12	0,43

Fonte: Desenvolvido pela autora.

5.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

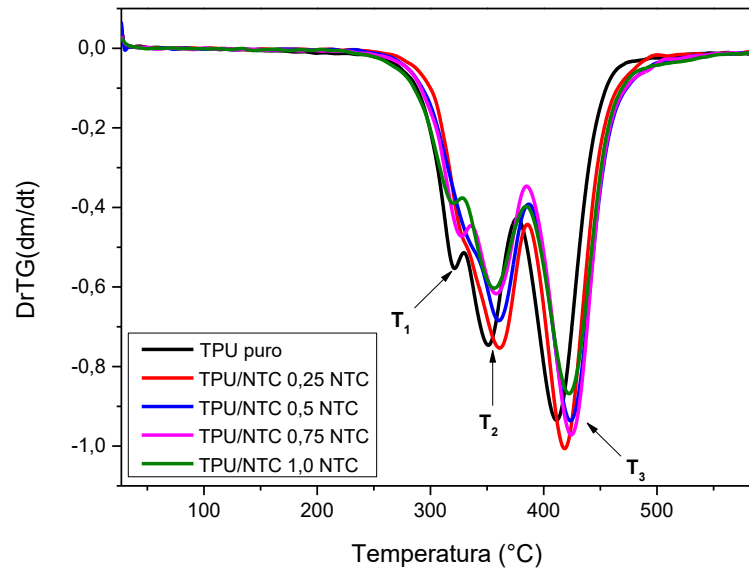
Nas Figuras 36 e 37 estão representadas as curvas de TG e DTG respectivamente, para as membranas eletrofiadas de TPU puro e de TPU/NTC com 0,25, 0,5, 0,75 e 1,0 %m de NTC. A partir das curvas de TG da Figura 36, pode-se observar que as membranas eletrofiadas de TPU puro e as de TPU/NTC são estáveis até a temperatura em torno de 290 °C, quando inicia-se o processo de perda de massa. Além disso, pode-se observar a partir dessas curvas, que existem 3 estágios de degradação para as membranas eletrofiadas de TPU puro e com NTC, sendo que o primeiro estágio é referente a degradação dos grupos uretânicos (segmento rígido), o segundo e o terceiro estágio são referentes a degradação dos grupos éteres (segmento flexível). Pode-se perceber também por essas curvas que ocorre um aumento da temperatura de degradação do TPU com a adição dos NTCs.

Figura 36 - Curvas de TG para membranas eletrofiadas de TPU puro e TPU/NTC com 0,25, 0,5, 0,75 e 1,0 %m de NTC.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Figura 37 - Curvas de DTG para as membranas eletrofiadas de TPU puro TPU/NTC com 0,25, 0,5, 0,75 e 1,0 %m de NTC.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Pelas curvas de DTG da Figura 37, pode-se observar melhor os 3 estágios de degradação para as membranas eletrofiadas de TPU puro e com NTC, cujos dados do processo de degradação térmica, estão apresentados na Tabela 9. Pode-se observar que no primeiro estágio de degradação do TPU ($T_1=320^\circ\text{C}$), não ocorreu mudança significativa da temperatura com a adição NTC, sendo que esse estágio de degradação se refere aos segmentos rígidos (grupos uretânicos) do TPU. Nos outros estágios de degradação (T_2 e T_3), correspondente a degradação dos segmentos flexíveis (grupos éteres) do TPU observa-se uma mudança da temperatura onde a taxa de degradação é máxima (T_{pico}) do TPU puro em relação aos compósitos de TPU/NTC, indicando que a adição do NTC modificou a degradação térmica dos segmentos flexíveis do TPU puro, com aumento da T_{pico} , conferindo uma maior estabilidade térmica do TPU. Essa mudança da temperatura de degradação do TPU com a adição dos NTCs corrobora com as análises de FTIR e de DMA, que mostram que ocorreu algum tipo de interação entre os grupos do TPU e do NTC. Percebe-se também um aumento na quantidade de resíduo de degradação a 600°C dos compósitos de TPU/NTC em relação ao TPU puro, devido ao aumento da concentração em massa de NTC, que tem maior estabilidade térmica.

Tabela 9 - Dados da degradação térmica das membranas de TPU puro e TPU/NTC com diferentes concentrações de NTC obtidos a partir das curvas de TG e DTG, onde P_m = perda de massa em cada estágio de degradação.

Amostras	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T ₃ (°C)	P _{m1} (%)	P _{m2} (%)	P _{m3} (%)	Resíduo (%) a 600°C
TPU puro	320	350	410	12,0	29,9	67,8	5,4
0,25% m NTC	-----	360	417	-----	29,2	66,9	5,3
0,5% m NTC	-----	359	424	-----	28,2	67,7	6,2
0,75% m NTC	327	357	425	12,2	27,46	67,0	7,4
1,0% m NTC	319	356	422	10,4	27,8	65,4	8,8

Fonte: Desenvolvido pela autora.

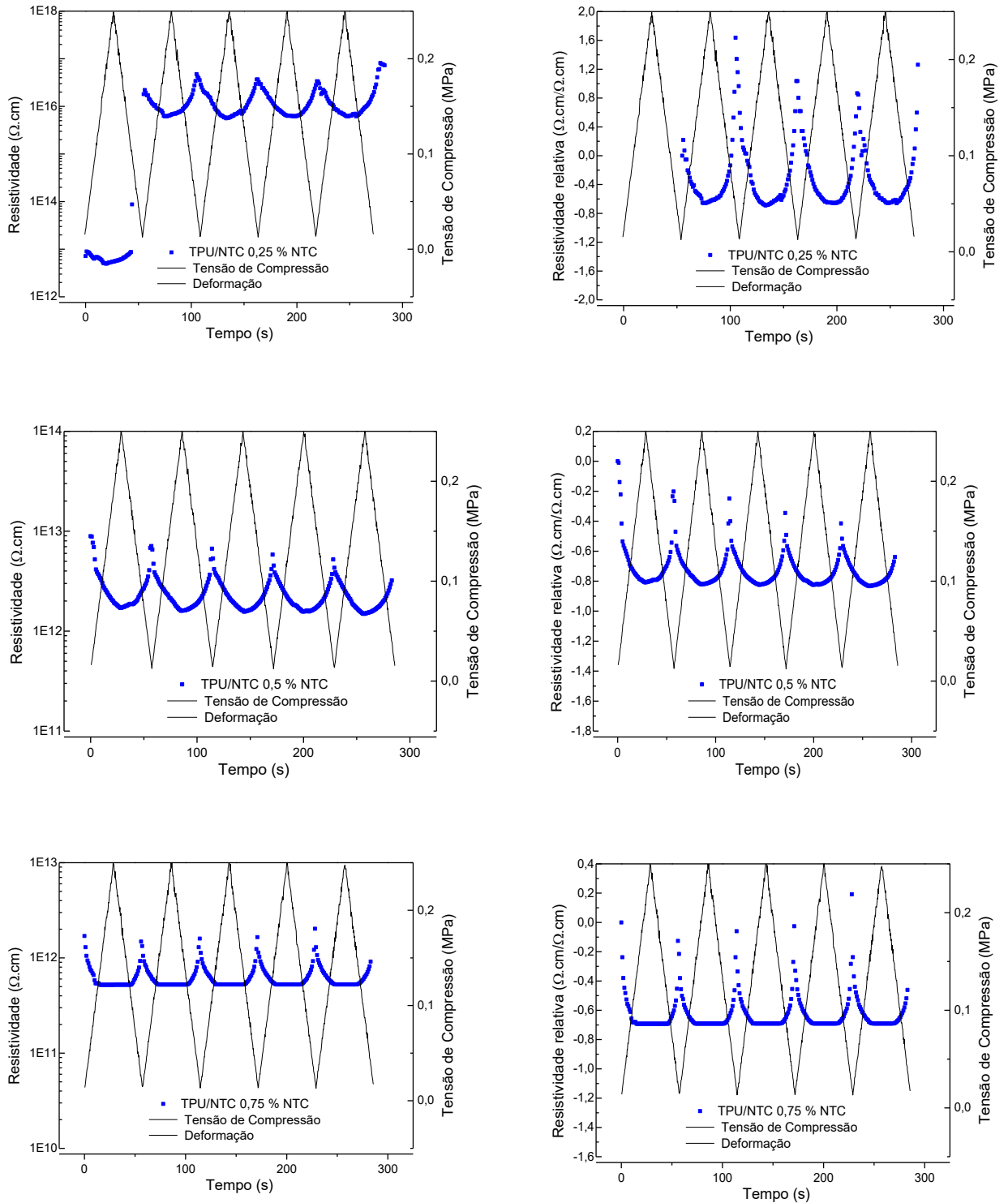
5.6 ENSAIO ELETROMECAÂNICO

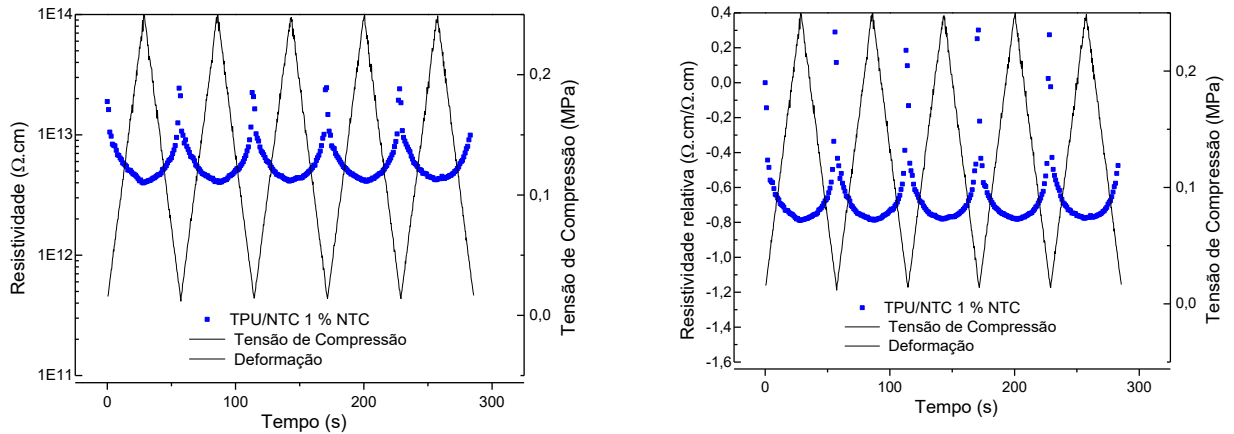
Na Figura 38 estão representadas as respostas em relação à mudança de resistividade elétrica das membranas eletrofiadas de TPU/NTC com diferentes concentrações mássicas de NTC quando submetidos a 5 ciclos consecutivos de compressão e descompressão com tensão de compressão máxima de 0,25 MPa. Para as membranas eletrofiadas de TPU/NTC, em todas as concentrações de NTCs (0,25, 0,5, 0,75 e 1,0 %m) quando submetidas aos ciclos de compressão e descompressão, obteve-se uma resposta, com variação da resistividade elétrica. Com a aplicação da tensão de compressão até 0,25 MPa, primeiramente ocorreu uma aproximação das fibras da estrutura das membranas eletrofiadas, a qual reduziu a porosidade da membrana e aumentou o contato entre as fibras e posteriormente, pode ter ocorrido a aproximação dos NTCs existentes dentro das mesmas. Ambos os mecanismos contribuem para a formação de caminhos condutores, reduzindo a resistividade elétrica do compósito. Ao retirar a tensão de compressão ocorreu a recuperação quase total da resistividade elétrica das membranas, devido à

reorganização das fibras, retornando ao estado inicial, sem a aplicação da tensão de compressão.

Para a membrana eletrofiada com 0,25 %m de NTC, observa-se uma diferença da resposta no primeiro ciclo em relação aos demais, sendo que não ocorre uma variação da resistividade elétrica nesse ciclo. Esse comportamento pode estar associado à acomodação da amostra entre os eletrodos. Nos outros ciclos ocorreu a variação da resistividade elétrica de aproximadamente uma ordem de grandeza e após retirar a tensão de compressão ocorreu a recuperação quase total da resistividade elétrica das membranas e a variação da resistividade relativa para essa membrana foi de -0,7. Para o cálculo da resistividade relativa para essa membrana, utilizou-se a resistividade elétrica inicial do segundo ciclo, pois não ocorreu resposta piezoresistiva no primeiro ciclo. A variação da resistividade relativa para as membranas com 0,5 %m a 1%_m de NTC foi entre -0,7 e -0,8. Dentre as membranas com 0,5, 0,75 e 1 %_m de NTC observa-se um pequeno aumento da variação da resistividade relativa, com o aumento da concentração dos NTCs. Apesar das baixas concentrações de NTCs nas membranas eletrofiadas de TPU/NTC e da baixa tensão de compressão, houve resposta em relação à mudança da resistividade elétrica, devido à elevada razão de aspecto dos NTCs e elevada área de superfície das membranas eletrofiadas, facilitando o contato entre as fibras para a formação de caminhos condutores, indicando que esse compósito apresenta certa sensibilidade mesmo em tensões de compressão baixa. Na literatura (Merlini, 2014), são reportadas variações de até 8 ordens de grandeza na resistividade elétrica de membranas de PVDF com polipirrol, porém com a aplicação de tensão de compressão muito superior (5 MPa).

Figura 38 - Gráficos dos ensaios eletromecânicos com 5 ciclos realizados com tensão de compressão máxima de 0,25 MPa para as membranas eletrofiadas de TPU/NTC com 0,25, 0,5, 0,75 e 1,0 %m de NTC.

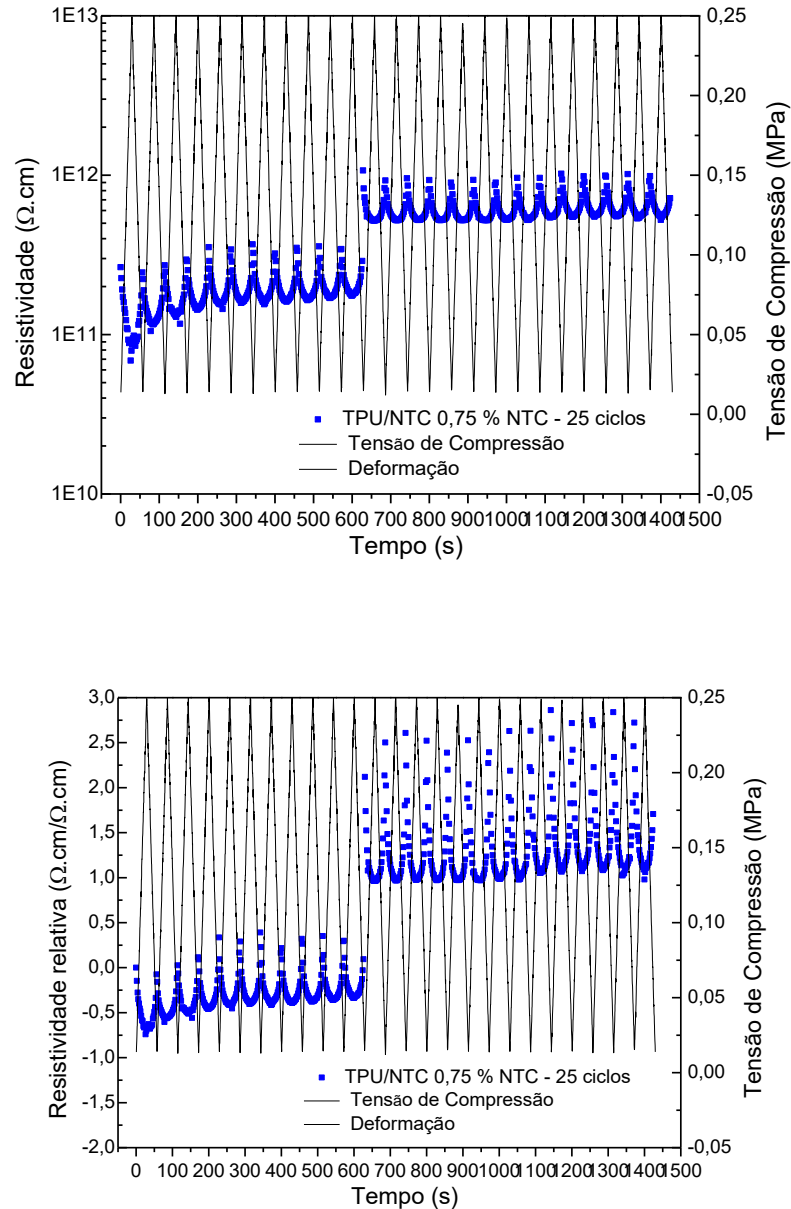




Fonte: Desenvolvido pela autora.

Para a membrana eletrofiada com 0,75 %m, que apresentou uma resposta mais estável, foi realizado o ensaio eletromecânico com 25 ciclos consecutivos de compressão e descompressão, conforme Figura 39. Pode-se perceber que a resposta dos 11 primeiros ciclos é diferente dos ciclos posteriores, sendo que a variação de resistividade elétrica não foi linear. Esse comportamento pode ter ocorrido devido a deformação plástica da matriz ou destruição da estrutura porosa da membrana após subsequentes ciclos de compressão. Para essa membrana com 25 ciclos percebe-se que nos 11 primeiros ciclos, a resistividade relativa varia de -0,7 e para os outros ciclos percebe-se um aumento da variação da resistividade relativa, com valores positivos. Isso ocorreu, pois para os cálculos de resistividade relativa utilizou-se como resistividade elétrica inicial a do primeiro ciclo, cujo valor de resistividade elétrica é menor do que os 14 últimos ciclos.

Figura 39 - Resposta piezoresistiva da membrana eletrofiada com 0,75 %m com 25 ciclos consecutivos de compressão e descompressão com tensão de compressão de 0,25 MPa.

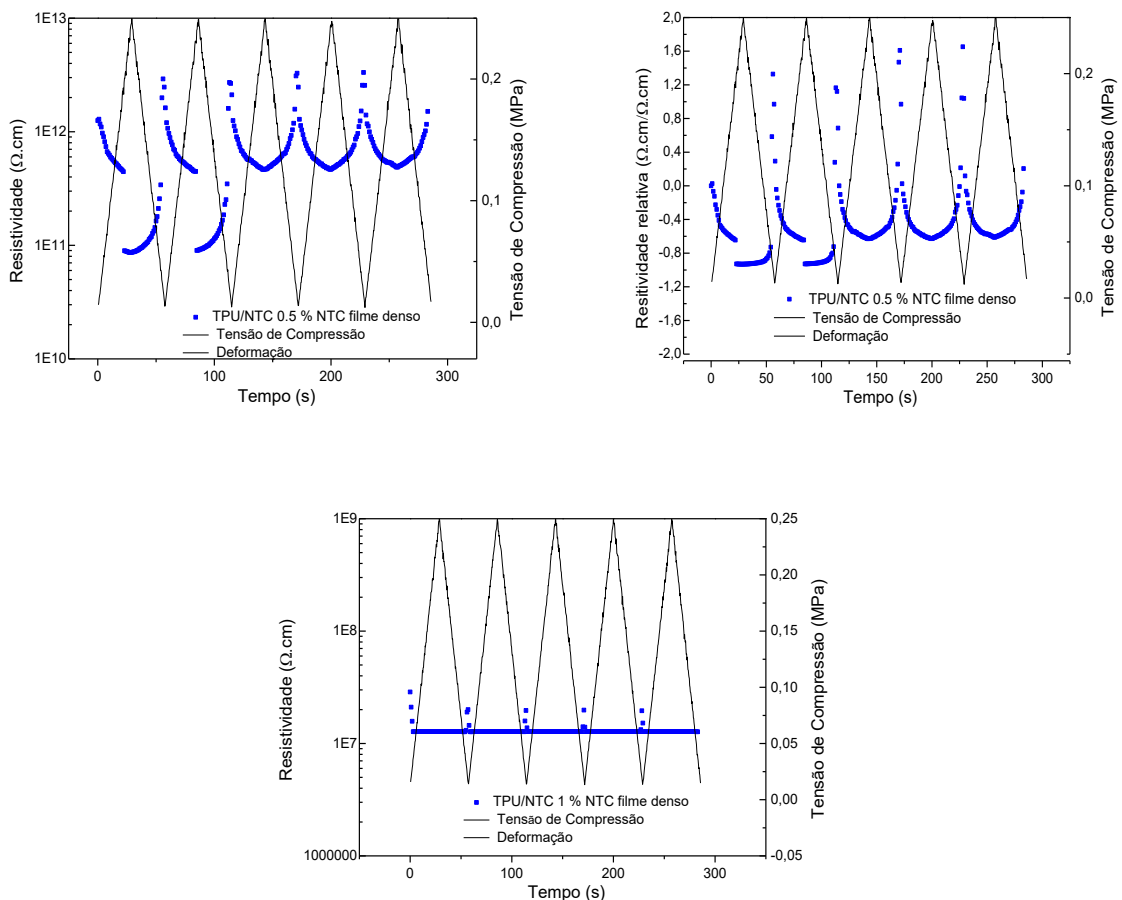


Fonte: Desenvolvido pela autora.

Para fins comparativos, as amostras de filmes densos com 0,5 e 1% de NTC também foram submetidos ao ensaio eletromecânico, cujos gráficos estão representados pela Figura 40. Pode-se verificar que a amostra com 0,5 % de NTC apresenta uma variação da resistividade elétrica com a aplicação da tensão de compressão, porém nos dois primeiros ciclos de compressão e descompressão não

ocorreu mudança total na resistividade elétrica do compósito, que pode ter ocorrido devido à acomodação da amostra entre os eletrodos, como ocorreu para a membrana eletrofiada com 0,25 %m de NTC. Nos demais ciclos ocorreram mudanças de resistividade elétrica de aproximadamente uma ordem de grandeza. Já para os filmes densos com 1,0 %m de NTC, percebe-se que não ocorreu uma mudança significativa da resistividade elétrica. Isso pode ter ocorrido devido à aglomeração dos NTCs no compósito, sendo que as partículas de NTCs estariam bem próximas umas das outras para serem influenciadas pela aplicação da tensão de compressão. Como não ocorreu resposta da resistividade elétrica para o filme denso com concentração de 1,0 %m de NTC, não foi calculada a variação de resistividade relativa.

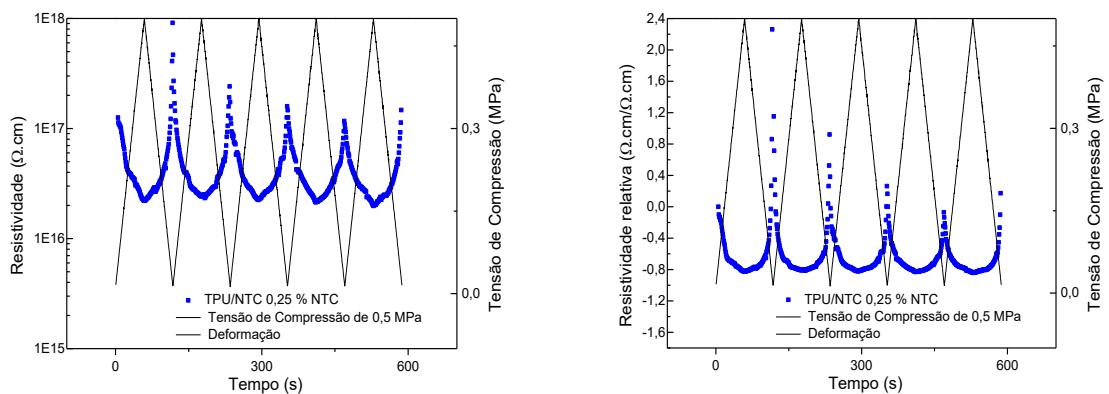
Figura 40 - Gráficos dos ensaios eletromecânicos com 5 ciclos realizados com tensão de compressão máxima de 0,25 MPa para os filmes densos de TPU/NTC com 0,5 e 1,0 %m de NTC.

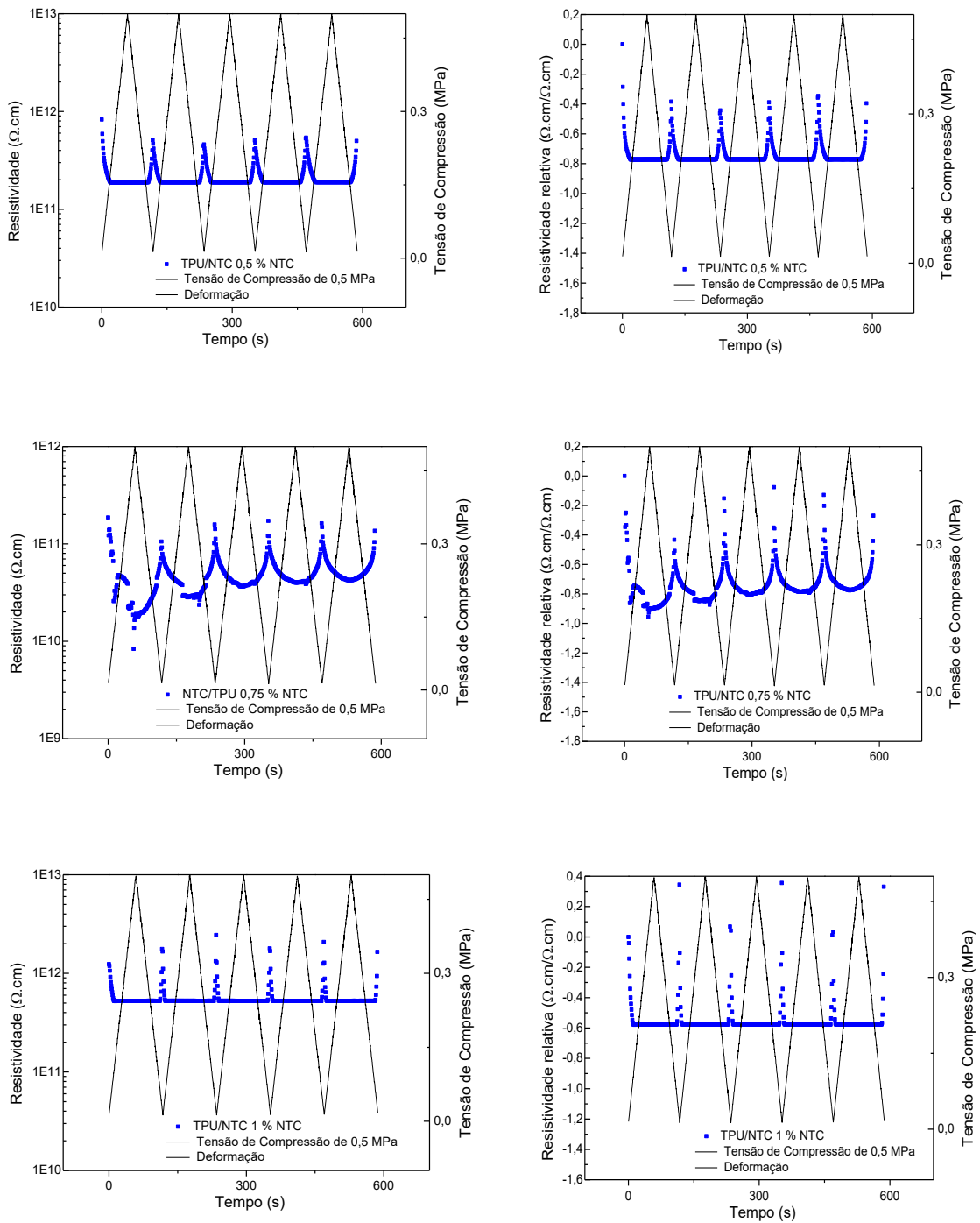


Fonte: Desenvolvido pela autora.

Para investigar a influência da tensão de compressão na variação da resistividade elétrica das membranas eletrofiadas, foram realizados ensaios eletromecânicos de 5 ciclos consecutivos com tensão de compressão máxima de 0,5 MPa, mantendo-se a mesma taxa de compressão. As respostas piezoresistivas para essa tensão de compressão estão representadas pela Figura 41. Como pode-se observar, para os ensaios eletromecânicos com tensão de compressão máxima de 0,5 MPa, as membranas eletrofiadas com concentrações de 0,25, 0,5 e 0,75 %m apresentaram respostas piezoresistivas semelhantes ao ensaio com tensão de compressão máxima de 0,25 MPa, com aproximadamente uma ordem de grandeza e as variações das resistividades elétricas também apresentaram comportamento estável. Em relação à resistividade relativa para membranas com 0,25, 0,5 e 0,75% m de NTC, a variação foi semelhante ao ensaio com 0,25 MPa, com valor de -0,8. Para a membrana com 1,0 %m não ocorreu variação considerável da resistividade elétrica da membrana. Esse comportamento pode ter ocorrido devido a má dispersão da carga condutora na matriz polimérica, formando aglomerados, sendo que as partículas de NTCs estariam próximas umas das outras para serem influenciadas pela aplicação da tensão de compressão.

Figura 41 - Gráficos dos ensaios eletromecânicos com 5 ciclos realizados com tensão de compressão máxima de 0,5 MPa para as membranas eletrofiadas de TPU/NTC com 0,25, 0,5, 0,75 e 1,0 %m de NTC.



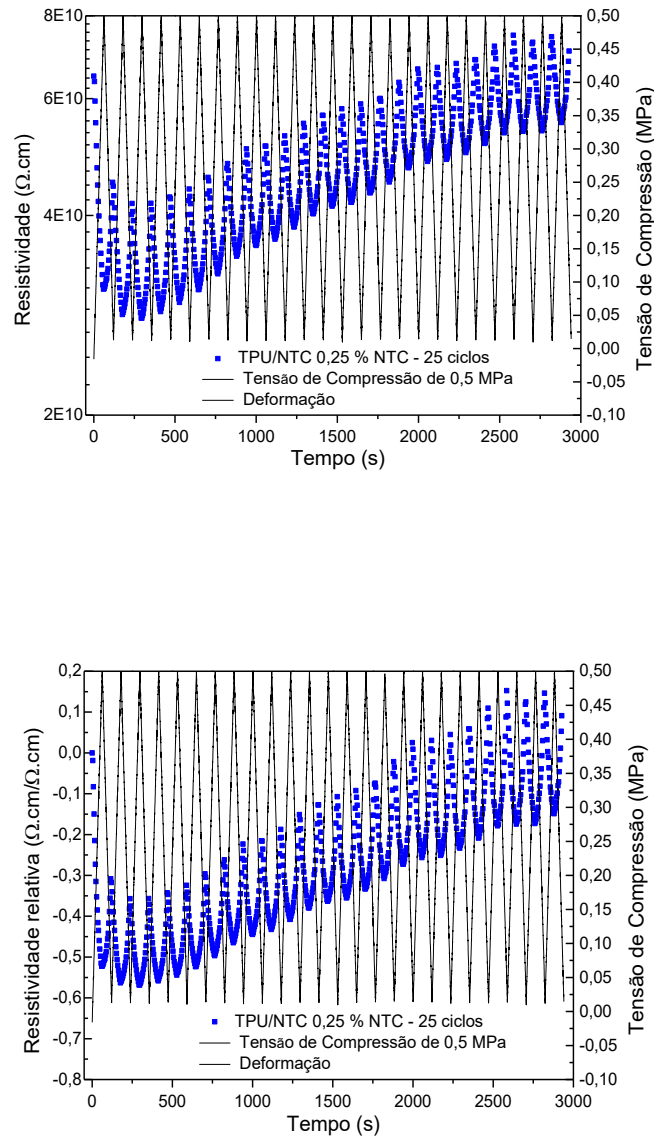


Fonte: Desenvolvido pela autora.

Como a membrana com 0,25 %m de NTCs apresentou uma maior variação da resistividade elétrica, foi realizado o teste eletromecânico com 25 ciclos consecutivos de compressão e descompressão. A resposta piezoresistiva está representada pela Figura 42. Percebe-se que o comportamento não foi linear durante os 25 ciclos,

apresentando histerese, que pode ser devido à deformação plástica da membrana e reconfigurações irreversíveis da rede condutora, sendo que nos ciclos, após a retirada da tensão de compressão, o polímero apresenta um tempo de relaxação, no qual irá ocorrer a reorganização das cadeias poliméricas e dos caminhos condutores, de forma que a condutividade elétrica do material pode não retornar ao valor inicial, após a retirada da tensão de compressão (MENDES-FELIPE et. al. 2019; ROSA, 2018). No caso do TPU, por ser um polímero que apresenta duas fases (rígidas e flexíveis), a recuperação elástica do mesmo após a retirada da tensão de compressão depende da quantidade de domínios rígidos e flexíveis. No trabalho de CHO et. al. (2017) foram estudados os comportamentos mecânicos dos poliuretanos termoplásticos com uma variedade de frações de segmentos rígidos e flexíveis. Com o aumento de segmentos rígidos no TPU, o polímero exibiu comportamentos plásticos mais fortes, com maior dissipação e menor recuperação da forma.

Figura 42 - Resposta piezoresistiva da membrana eletrofiada com 0,25 %m com 25 ciclos consecutivos de compressão e descompressão com tensão de compressão de 0,5 MPa.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Apesar das membranas eletrofiadas de TPU/NTC produzidas nesse trabalho terem apresentado resposta piezoresistiva, essa resposta foi menor em relação aos trabalhos reportados da literatura. No trabalho de MERLINI et. al. (2014), em membranas eletrofiadas de PVDF / PPy contendo 13%*m* de PPy, a resistividade elétrica apresentou uma queda de 10 ordens de grandeza, de 10^{17} a $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ com a aplicação de uma tensão de compressão de 5 MPa. No trabalho de KNITE et. al. (2003), em compósitos de matriz de poliisopreno e carga condutora de negro de fumo,

com 10 %m de negro de fumo, a variação da resistividade foi demais de três ordens de grandeza sob tensão de compressão de 0,30 MPa. A baixa variação de resistividade elétrica das membranas de TPU/NTC pode ser devido a má dispersão dos NTCs dentro das fibras das membranas eletrofiadas e pode ser devido a baixas concentrações do aditivo condutor no compósito.

CONCLUSÃO

Os parâmetros de eletrofição possuem uma influência significativa na morfologia das membranas. O parâmetro com maior influência foi a distância entre a agulha e o coletor, sendo que para distâncias menores (15 cm) ocorreu a união das fibras devido à presença de solvente residual, indicando que essa distância não foi o suficiente para a evaporação total do solvente. A tensão elétrica aplicada não exerceu influência significativa nas membranas com concentração de 0,25 e 0,5 %m. Porém, com o aumento da porcentagem em massa de NTC, observou-se um aumento da viscosidade da solução, sendo necessária uma maior tensão elétrica para ocorrer o estiramento das fibras. Os parâmetros que proporcionaram uma maior homogeneidade das fibras, com menor variação do diâmetro foram distância de 25 cm e tensão elétrica de 21 kV para as membranas com 0,25 e 0,5 %m de NTC, distância de 25 cm e tensão elétrica aplicada de 24 kV para as membranas com 0,75 e 1,0 %m de NTC.

Com a adição dos NTCs observou-se um aumento da condutividade elétrica das membranas eletrofiadas em relação ao TPU puro, porém não foi significativo, sendo que as membranas com NTC apresentam um comportamento na faixa de materiais resistivos. Esse comportamento pode estar relacionado ao encapsulamento dos NTC dentro das fibras, e devido à porosidade das membranas eletrofiadas, é mais difícil o contato dos aditivos condutores para a formação de uma rede condutora.

Através das caracterizações pode-se observar que com a adição de diferentes concentrações de NTCs não ocorreu o deslocamento das bandas de absorção no infravermelho em relação ao TPU puro e pela deconvolução das bandas observou-se que pode ter ocorrido interação entre os grupos presentes na matriz polimérica e nos aditivos condutores. Foram observadas alterações na temperatura de transição vítrea, a qual foi reduzida indicando que o aditivo condutor facilita a mobilidade da fase amorfa. Além disso, verificou-se que houve alteração no mecanismo de degradação em relação à membrana eletrofiada de TPU puro, aumentando a temperatura em que ocorrem os estágios de degradação máxima, indicando que o NTC confere uma maior estabilidade térmica ao TPU.

As membranas eletrofiadas de TPU/NTC apresentaram resposta piezoresistiva, com redução da resistividade elétrica com a aplicação da tensão de

compressão. Essa resposta pode ser associada à aproximação das fibras que compõe a membrana, que resulta em aumento do contato e formação de uma rede condutora. Além disso, pode ter ocorrido a aproximação dos NTCs existentes dentro das mesmas, o que também contribui para a redução da resistividade elétrica do compósito. Para a tensão de compressão aplicada de 0,25 MPa, as membranas eletrofiadas com diferentes concentrações de NTC apresentaram comportamento semelhante, com variação da resistividade elétrica de aproximadamente 1 ordem de grandeza e variação da resistividade relativa cerca de -0,8. Em relação a reprodutibilidade da resposta piezoresistiva das membranas, verificou-se um pequeno grau de histerese, especialmente com o aumento do número de ciclos de compressão e descompressão. O efeito da magnitude da tensão aplicada, não foi significativo, uma vez que a variação da resistividade elétrica das membranas, quando aplicada uma tensão de compressão de 0,5 MPa foi similar a resposta quando aplicada tensão de compressão de 0,25 Mpa. Pode-se perceber também, que as membranas eletrofiadas apresentaram resposta piezoresistiva um pouco superior quando comparadas aos filmes densos, com uma pequena diferença da variação da resistividade relativa, sendo que para as membranas eletrofiadas a variação foi entre -0,7 e -0,8 e para a membrana densa com 0,5 %m de NTC a variação foi de -0,6. Essa diferença da resposta piezoresistiva entre as membranas eletrofiadas e os filmes densos pode ser devido a maior porosidade e superfície de contato das membranas eletrofiadas.

Pode-se concluir que as membranas eletrofiadas de TPU/NTC apesar dos baixos valores de condutividade elétrica, apresentaram resposta piezoresistiva com a aplicação da tensão de compressão. Ainda que a sensibilidade de resposta tenha sido inferior aos trabalhos reportados pela literatura, essas variações foram obtidas com tensões significativamente menores. Além disso, as membranas apresentaram uma reprodutibilidade na resposta nos primeiros ciclos, sendo que para a tensão de compressão aplicada de 0,25 MPa com 5 ciclos, a membrana que apresentou resposta mais reprodutível foi a com 0,75 %m de NTC e as que apresentaram maior sensibilidade de resposta foram as membranas com 0,5 %m e 1,0 %m de NTC com maior variação da resistividade relativa. Dessa forma, pode-se concluir que esses materiais possuem sensibilidade com a aplicação de baixas tensões de compressão,

indicando que as membranas obtidas nesse trabalho são viáveis para serem utilizados como materiais eletroativos em sensores piezoresistivos de compressão.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Obter membranas eletrofiadas utilizando outro tipo de matriz polimérica e outro tipo de carga condutora para aplicação em sensores de compressão.
- Realizar o ensaio eletromecânico com maior número de ciclos de compressão e descompressão.
- Executar os ensaios eletromecânicos com uma maior tensão de compressão, acima de 1 Mpa.
- Obter membranas eletrofiadas com as fibras alinhadas para aplicação em sensores de compressão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBINO, N. R. V. Avaliação do duplo papel de líquido iônico a base de fosfônio em um nanocompósito EPÓXI/MWCNT. Projeto de graduação. Curso de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2018.

ALARIFI, I. M.; ALHARBI, A.; KHAN, W.; ASMATULU, R. Carbonized electrospun polyacrylonitrile nanofibers as highly sensitive sensors in structural health monitoring of composite structures. *Journal of Applied Polymer Science*. 7 p. 2015.

AMICO, S.C.; FREITAG C.P.M.; RIEGEL I.C.; PEZZIN, S.H. Efeito da incorporação de talco nas características térmicas, mecânicas e dinâmico-mecânicas de poliuretanos termoplásticos. *Revista Matéria*, v. 16, n. 1, p. 597-605, 2011.

BATISTON, E. R. Incorporação de Nanotubos de Carbono em matriz de cimento Portland. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil pela Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2012.

CERVANTES, J. M. U; ESPINOSA, J. I. M.; CAUICH-RODRÍGUEZ, J. V., ÁVILA-ORTEGA, A. ; VÁZQUEZ-TORRES, H.; MARCOS FERNÁNDEZ, A. M.; ROMÁN, J. S. TGA/FTIR studies of segmented aliphatic polyurethanes and their nanocomposites prepared with comercial montmorillonites. *Polymer Degradation and Stability*, v. 94, p. 1666-1677, 2009.

CHO, H.; MAYER, S.; PÖSELT, E.; SUSOFF, M.; VELD, P. J.; RUTLEDGE, G. C.; BOYCE, M. C. Deformation mechanisms of thermoplastic elastomers: Stress-strain behavior and constitutive modeling. *Polymer*, v. 128, p. 87-99, 2017.

COLEMAN, J. N.; KHAN, U.; BLAU, W. J.; GUN'KO, Y. K. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites. *Carbon*, v. 44(9), p. 1624-1652, 2006.

COSTA, P.; OLIVEIRA, J.; HORTA-ROMARÍS, L.; ABAD, M.; AGOSTINHO, J.; ZAPIRÁIN, I.; AGUADO, M.; GALVÁN, S.; LANCEROS-MENDEZ, S. Piezoresistive polymer blends for electromechanical sensor applications. *Composites Science and Technology*, v. 168, p. 353-362, 2018.

CHANG, S.; LI, J.; HE, Y.; LIU, H.; CHENG, B. A high-sensitivity and low-hysteresis flexible pressure sensor based on carbonized cotton fabric. *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 294, p. 45-53, 2019.

DIOS, J. R.; GARCIA-ASTRAIN C.; GONÇALVES S.; COSTA P.; LANCEROS S. Piezoresistive performance of polymer-based materials as a function of the matrix and nanofiller content to walking detection application. *Composites Science and Technology*, v. 181, 12 p., 2019.

ESCÓCIO, V. A.; VISCONTE, L. Y.; CARVALHO, B. M.; NUNES, C. R.; ALTSTADT, V. Caracterização térmica e dinâmico-mecânica de compósitos TPU/mica preparados em reômetro de torque. *Polímeros*, vol. 21 n° 3 , São Carlos, 2011.

FAGAN, S.B. Funcionalização de Nanotubos de Carbono : Uma Abordagem de Primeiros Princípios. 196 p. Tese Doutorado – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS. Brasil, 2003

FANG, J.; NIU, H. T.; LIN, T.; WANG, X. G. Applications of electrospun nanofibers. *Chinese Science Bulletin*, v. 53, n. 15, p. 2265-2286, 2008.

FIORIO, R.; PISTOR, V.; BOLNER, A. S.; ZATTERA, A. J.; PETZHOLD, C. L. Caracterização térmica de poliuretano termoplástico (TPU) sintetizado por extrusão reativa. 10° Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu, PR Outubro/2009.

GAO, X.; ISAYEV, A. I.; YI, C. Ultrasonic treatment of polycarbonate/carbon nanotubes composites. *Polymer*, v. 84, p. 209-222, 2016.

GOMES DE SOUZA, F. Desenvolvimento de sensor de pressão a base de elastômeros termoplásticos e polianilina. 238 p. UFRJ, Rio de Janeiro 2006.

HARADA, N. S. Desenvolvimento de Membranas Compósitas de Poliuretano pelo processo de Eletrofiação. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela Escola Politécnica da USP. São Paulo, 2014.

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*, 2013.

HERBST, M.H.; MACÊDO, M.I.F.; ROCCO, A.M. Tecnologia dos Nanotubos de Carbono: Tendências e Perspectivas de uma Área Multidisciplinar. *Química Nova*, v. 27, p. 986-992, 2004.

HIEROLD, C.; JUNGEN, A.; STAMPFER, C.; HELBLING, T. Nano electromechanical sensors based on carbon nanotubes. *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 136, p. 51-61, 2007.

IONESCU, M. Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes. Shropshire: Rapra Technology, 2005.

KE, K.; BONAB, V. S.; YUAN, D.; MANAS-ZLOCZOWER, I. Piezoresistive thermoplastic polyurethane nanocomposites with carbon nanostructures. *Carbon*, v. 139, p. 52-58, 2018.

KNITE A, M.; TETERIS, V.; KIPLOKA, A.; KAUPUZUS, J. Polyisoprene-carbon black nanocomposites as tensile strain and pressure sensor materials. *Sensors and Actuators A*, v. 110, 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. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

KUMAR, S.; GUPTA, T. K.; VARADARAJAN, K. M. Strong, stretchable and ultrasensitive MWCNT/TPU nanocomposites for piezoresistive strain sensing. *Composites Part B: Engineering*, v. 177, 13 p., 2019.

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

LARA, I. V. Simulação AB INITIO de nanotubos de carbono funcionalizados via adsorção de deformação estrutural. Universidade Federal de Santa Maria, 2014.

LEE, J. K. Y.; CHENA, N.; PENG, S.; LI, L.; TIAN, L.; THAKOR, N.; RAMAKRISHN, S. Polymer-based composites by electrospinning: Preparation & functionalization with nanocarbons. *Progress in Polymer Science*, v. 86, p. 40-84, 2018.

LIANG, J.; SHIN, S.; LEE, S.; LEE, D. Self-Healing and Mechanical Properties of Thermoplastic Polyurethane/Eugenol-Based Phenoxo Resin Blends via Exchange Reactions. *Polymers*, v. 12(5), 16 p., 2020.

LIU, H. C.; CHEN, Y. J.; LU, Y. C.; WU, C. L.; HUANG, W. C.; HUANG, J. T. Monitoring Apnea in the Elderly by an Electromechanical System with a Carbon Nanotube-based Sensor. *International Journal of Gerontology*, v. 7, p. 147-151, 2013.

MENDES-FELIPE, C.; OLIVEIRA, J.; COSTA, P.; RUIZ-RUBIO, L.; GONZÁLEZ, A.; VILAS, L.; LANCEROS-MENDEZ, S. Stimuli responsive UV cured polyurethane acrylated/carbon nanotube composites for piezoresistive sensing. *European Polymer Journal*, v. 120, 9 p., 2019.

MERLINI, C. Desenvolvimento de membranas eletrofiadas de poli(fluoreto de vinilideno) com polipirrol para aplicação em sensores de compressão. Tese de doutorado. Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

MERLINI, C.; ALMEIDA, R. S.; D'ÁVILA, M. A.; SCHEREINER, 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, 2014.

MERLINI, C.; BARRA, G. M. O.; MEDEIROS, A. T.; PEGORETTI, A. Electrically pressure sensitive poly(vinylidene fluoride)/polypyrrole electrospun mats. *RSC Adv.*, v. 4(30), p. 15749-15758, 2014.

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

PRATAVIERA, R. Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poliuretano termoplástico reforçado com nanocristais de celulose. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos. 185 p. São Carlos, 2014.

SILL, T. J.; RECUM, H. A. Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering. *Biomaterials*, v. 29, 2008 p. 1989-2006.

SILVEIRA, A. Fabricação de membranas de Poliuretano Termoplástico (TPU) e aditivos condutores à base de Polipirrol (PPy) a partir do processo de Eletrofição. Dissertação de mestrado. Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

RAMÔA, S. D. A. Preparação e caracterização de compósitos de poliuretano termoplástico com negro de fumo condutor e nanotubos de carbono. Dissertação de

mestrado. Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2011.

RAMÔA, S. D. A. Síntese, caracterização e avaliação da utilização de aditivo condutor nanoestruturado à base de montmorilonita/polipirrol e matriz de poliuretano termoplástico para aplicação em blindagem eletromagnética. Tese de doutorado. Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2015.

ROSA, B. S. Estrutura e propriedades de misturas de Poliuretano Termoplástico com aditivos condutores. Dissertação de mestrado. Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2014.

ROSA, B. S. Desenvolvimento de Compósitos Condutores Poli(ButilenoAdipato-Co-Tereftalato) (PBAT) e Montmorilonita - Polipirrol para Aplicação em Sensores de Compressão. Tese de doutorado. Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2018.

SLOBODIAN, P.; RIHA, P.; OLEJNIK, R.; MATAYAS, J.; KOVAR, M. Poisson effect enhances compression force sensing with oxidized carbon nanotube network/polyurethane sensor. *Sensors and Actuators A*, v. 271, p. 76-82, 2018.

STAUFFER, D; AHARONY, A. *Intoduction to percolation theory*. 2 ed. London, Taylor and Francis, 1992.

SUN, J.; GAO, L. Development of a Dispersion Process for Carbon Nanotubes in Ceramic Matrix by Heterocoagulation. *Carbon*, v. 41, p. 1063-1068, 2003.

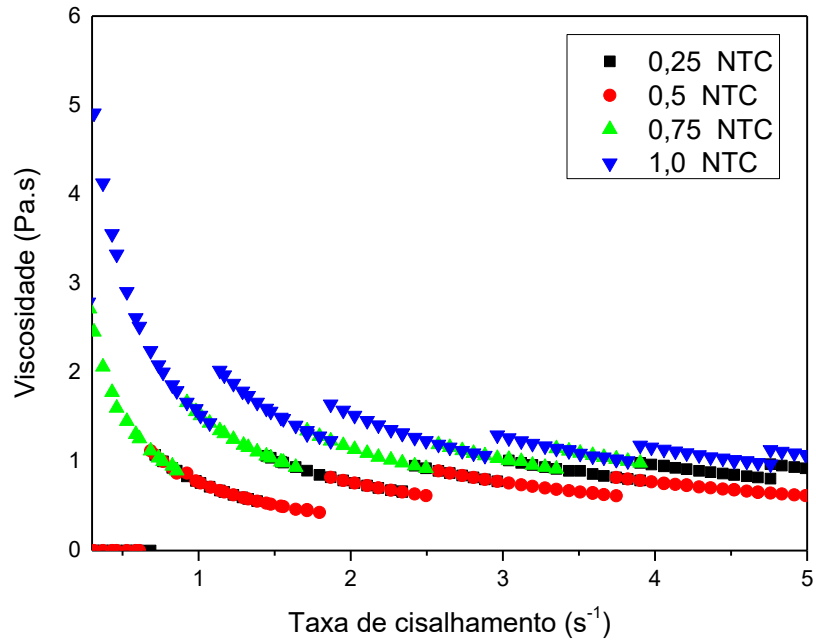
ZANG, Y.; ZHANG, F.; DI, C.; ZHU, D. Advances of flexible pressure sensors toward artificial intelligence and health care applications. *Materials Horizons*, 17 p., 2014.

WEI, X.; CAO, X.; WANG, Y.; ZHENG, G.; DAI, K.; LIU, C.; SHEN, C. Conductive herringbone structure carbon nanotube/thermoplastic polyurethane porous foam tuned by epoxy for high performance flexible piezoresistive sensor. *Composites Science and Technology*, v. 149, p. 166-177, 2017.

YAO, B.; GE, J.; WANG, C. F.; WANG, X.; HU, W.; ZHENG, Z. J.; NI, Y. b g YU, S. H. A Flexible and Highly Pressure-Sensitive Graphene-Polyurethane Sponge Based on Fractured Microstructure Design. *Adv. Mater.* 7 p., 2013.

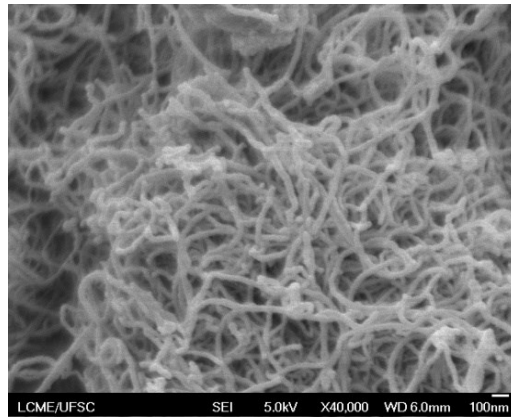
YANG, X.; SUN, L.; ZHANG, C.; HUANG, B.; CHU, Y.; ZHAN, B.; Modulating the sensing behaviors of poly(styrene-ethylene-butylene-styrene)/carbon nanotubes with low-dimensional fillers for large deformation sensors. *Composites Part B: Engineering*, v. 160, p. 605-614, 2019.

APÊNDICE A - Gráfico da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as soluções de TPU/NTC com 0,25, 0,5, 0,75 e 1,0 %m.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

APÊNDICE B - Micrografia do FEG para os NTCs com aumento de 40.000x.



Fonte: Desenvolvido pela autora.