



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS FLORIANÓPOLIS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Maurício Kubaski

Correlação entre a metodologia de fabricação e propriedades eletromecânicas de compósitos à base de poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno) com nanotubos de carbono

Florianópolis
2020

Maurício Kubaski

Correlação entre a metodologia de fabricação e propriedades eletromecânicas de compósitos à base de poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno) com nanotubos de carbono

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Área de concentração: Polímeros

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra

Florianópolis

2020

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

Kubaski, Mauricio

Correlação entre a metodologia de fabricação e propriedades eletromecânicas de compósitos à base de poli (estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno) com nanotubos de carbono / Mauricio Kubaski ; orientador, Guilherme Mariz de Oliveira Barra, 2020.

98 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, , Programa de Pós-Graduação em , Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. . 2. Sensor Piezoresistivo. 3. Gel de CNT. 4. Compósito de SEBS/CNT. 5. Métodos de Fabricação. I. Mariz de Oliveira Barra, Guilherme. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em . III. Título.

Maurício Kubaski

Correlação entre a metodologia de fabricação e propriedades eletromecânicas de compósitos à base de poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno) com nanotubos de carbono

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

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr.
UFSC

Profª. Palova Santos Balzer, Drª.
UNIVILLE

Prof. João Batista Rodrigues Neto, Dr.
UFSC

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., Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra
Coordenador(a) do Programa

Prof., Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra
Orientador(a)

Florianópolis, 2020

Este trabalho é dedicado a todos os brasileiros e brasileiras que de uma forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família por sempre me incentivar no sonho de me tornar um cientista. Em especial à minha mãe Tere, por ser uma mulher exemplar e que mostra que a depressão não nos torna indignos de lutar por nossos sonhos.

À Sibeles Schuantes, minha esposa e amiga de cada momento, quem sempre me ajudou a levantar e me animar nos momentos difíceis com seu sorriso fácil e coração carinhoso.

Ao prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, por sempre estar aberto a discussões, ideias mirabolantes e por sempre me ensinar a como ser um melhor pesquisador e um melhor ser humano.

À CAPES, por incentivar a pesquisa, ainda que em momentos escuros para o conhecimento.

Por toda atenção e trabalho realizado pelo Rogério Antônio Campos junto à coordenação do PGMAT.

Aos meus amigos e colegas de laboratório, nomeadamente Alessandra Vick Coelho, Artur Batista, Bruna dos Santos Rosa, Camila Aparecida Zimmermann, Cláudia Merlini, Cristiano Enke, Débora Pereira Schmitz, Giseli Contri, José Carlos Ferreira Júnior, Louise Diniz, Mayara Bertolini, Patrícia Cristine Vargas, Pedro Santi, Philippi Rachadel, Scheyla Kuester, Sílvia Daniela da Silva Ramôa, Vanessa de Oliveira Castro. Pelo carinho de cada um, pelos momentos de descontração e, inclusive pelos momentos de jogatinas.

À Louise Diniz, por ter me permitido ser um orientador de primeira viagem. Agradeço pelas discussões que tivemos, por cada contribuição e cada experimento que me fizeram pensar a respeito do que é ser um pesquisador e que me ensinaram a ensinar.

Aos meus amigos e colegas da “URSAL”, nomeadamente Elizabeth Eliassen e Hérlon Rosa, Fransueli Bahr e Caio Gomes, Michele Kaminski e Rodrigo Talevi e Sibeles Schuantes, pelos momentos de discussões políticas e descontração à mesa de bar, pelas cervejas trocadas e opiniões dadas.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), pelas análises realizadas e pela disponibilidade e prontidão em auxiliar em cada momento que lá estive.

Ao Laboratório de Materiais (Labmat), em especial à equipe de polímeros, pelo auxílio nos ensaios eletromecânicos que lá realizei.

Aos podcasts que me acompanharam com risadas e reflexões em cada tratamento de dados e cada momento solitário.

Ao povo brasileiro, pelo financiamento da ciência no Brasil.

[...] o anti-intelectualismo tem sido um fio constante se enroscando na nossa vida política e cultural, alimentado pela falsa noção de que democracia significa que “minha ignorância é tão boa quanto o seu conhecimento”.

(ASIMOV Isaac, 1980)

RESUMO

Sensores eletromecânicos flexíveis são importantes para o progresso da robótica, bem como para o desenvolvimento de próteses inteligentes capazes de responder a estímulos externos, como a sensação de toque, a noção de peso ao levantar um objeto bem como da sua textura e seu formato. Sendo alguns tipos de sensores eletromecânicos os seguintes: piezoelétricos, piezocapacitivos e piezoresistivos. Embora já existam alguns produtos que utilizam como requisito esses sensores flexíveis, ainda há espaço para o aperfeiçoamento, já que muito foi pesquisado acerca da composição destes sensores. Porém a correlação entre o método de fabricação com a estrutura e as propriedades eletromecânicas destes materiais ainda não foi amplamente estudada na literatura. Sendo assim, o presente trabalho aborda o desenvolvimento de sensores eletromecânicos do tipo piezoresistivo formados por poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno) (SEBS) e nanotubos de carbono (CNT) a partir da mistura dos materiais em solvente comum por diferentes metodologias de fabricação. Neste contexto, foram desenvolvidas quatro rotas de fabricação levando em consideração a ordem de incorporação da dispersão de CNT em tolueno no polímero solubilizado. O comportamento da dispersão de CNT em tolueno foi avaliado a partir de imagens fotográficas e microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (SEM-FEG). O estado de dispersão é influenciado pela concentração de CNT no solvente, isto é, observou-se a formação de um gel a partir de 6 mg/mL (CNT/tolueno). Com base nesta informação, foram propostas diferentes metodologias de incorporação do gel na solução de SEBS para a produção de filmes de SEBS/CNT. Foi demonstrado que a microestrutura, condutividade elétrica e propriedades piezoresistivas variam de acordo com a metodologia empregada pelas rotas 0D, 1D, 2D e 3D. A partir destas diferentes metodologias, foi possível fabricar compósitos piezoresistivos para diferentes faixas de tensão de compressão (de 0,27 à 1,08 MPa), em particular, a amostra contendo 1 %m da rota 2D foi a que apresentou resposta eficiente para toda a faixa de tensão aplicada sem se aproximar do limite de detecção. Com base nos resultados apresentados nesta dissertação foi possível desenvolver metodologias para fabricar compósitos de SEBS/CNT com potencial para serem utilizados em sensores piezoresistivos e correlacionar a influência da metodologia de fabricação com as propriedades eletromecânicas.

Palavras-chave: Sensor piezoresistivo. Nanotubos de carbono. SEBS/CNT. Métodos de fabricação.

ABSTRACT

Flexible electromechanical sensors are important for the progress of robotics, as well as for the development of intelligent prosthesis capable of responding to external stimuli, such as the sensation of touch, the notion of weight when lifting an object as well as its texture and shape. Some types of electromechanical sensors are the following: piezoelectric, piezocapacitive and piezoresistive. Although there are already some products that use these flexible sensors as a requirement, there is still room for improvement, since much has been researched about the composition of these sensors. However, the correlation between the manufacturing method with the structure and the electromechanical properties of these materials has not been widely studied in the literature. Thus, the present work addresses the development of piezoresistive electromechanical sensors formed by poly(styrene-*b*-ethylene-ran-butylene-*b*-styrene) (SEBS) and carbon nanotubes (CNT) from the mixture of materials in common solvent by different manufacturing methodologies. In this context, four manufacturing routes were developed considering the order of incorporation of the CNT dispersion in toluene in the solubilized polymer. The behavior of the dispersion of CNT in toluene was evaluated using photographic images and a field emission gun scanning electron microscope (SEM-FEG). The dispersion state is influenced by the concentration of CNT in the solvent, that is, the formation of a gel from 6 mg/mL (CNT/toluene) was observed. Based on this information, different methodologies for incorporating the gel into the SEBS solution have been proposed to produce SEBS/CNT films. It has been shown that the microstructure, electrical conductivity and piezoresistive properties vary according to the methodology employed by the fabrication routes (0D, 1D, 2D and 3D). From these different methodologies, it was able to produce piezoresistive composites applying a large range of compressive stress (from 0,27 MPa to 1,08 MPa), in particular, the sample containing 1 wt% from 2D route was the one that presented an efficient response for the applied stress range without approaching the limit of detection. Based on the presents results in this dissertation, it was possible to develop methodologies to manufacture SEBS/CNT composites with the potential to be used in piezoresistive sensors and to correlate the influence of the fabrication methodology and the electromechanical properties.

Keywords: Piezoresistive sensor. Carbon nanotubes. SEBS/CNT. Fabrication methods.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema ilustrativo de uma curva representando as variações de condutividade elétricas em função da concentração de aditivo numa matriz isolante.	28
Figura 2 – Esquema ilustrativo dos diferentes casos de boa e má distribuição e dispersão	29
Figura 3 – Efeito da razão de aspecto do negro-de-fumo necessária para o limiar de percolação.	29
Figura 4 – Representação esquemática de uma micrografia obtida pela microscopia eletrônica por transmissão (TEM) de um: (A) SWCNT; (B) MWCNT.	30
Figura 5 – Exemplo de CNT. Micrografias feitas por microscopia eletrônica por varredura (MEV) de nanotubos mostrando diferentes diâmetros: (A) entre 200 e 300 nm e (B) entre 20 e 30 nm.	31
Figura 6 – Micrografia de FEG-SEM da seção transversal de SEBS com 5 %m de CNT. Os aumentos utilizados foram de 5000 e 50.000x.	33
Figura 7 – Comportamento mecânico do compósito de PDMS e espuma de grafeno fragmentada de 0 a 60% de deformação.	34
Figura 8 – Esquema da contração perpendicular causada pela ação de uma tensão trativa que caracteriza a razão de Poisson.	35
Figura 9 – Esquema ilustrativo de um ciclo de histerese. O efeito de histerese se dá pela área entre as curvas de carregamento/descarregamento.	37
Figura 10 – Curvas de resposta eletromecânica para (a) rGO; e (b) CNT. Esquema ilustrativo da mudança microestrutural em relação à aplicação dinâmica de força. Em (a e b) o estado inicial; em (a' e b') o estado durante a aplicação do carregamento dinâmico; e em (a'' e b'') o estado final da distribuição de aditivos.	38
Figura 11 – Exemplo de comportamento de sobressinal em um sensor tátil flexível. .	39
Figura 12 – Ilustração da estrutura química do copolímero de SEBS.	41
Figura 13 – Principais etapas do desenvolvimento do projeto.	43
Figura 14 – Esquemas das rotas de fabricação e dos respectivos métodos de dispersão e distribuição dos CNT na matriz de SEBS.	44
Figura 15 – Esquema ilustrativo do processo de mistura da rota 0D.	45
Figura 16 – Amostra de 4 %m fabricada pela rota 0D preparada para ser utilizada no ensaio eletromecânico.	46
Figura 17 – Esquema ilustrativo do processo de mistura da rota 1D.	47

Figura 18 – Amostra de 4 %m fabricada pela rota 1D preparada para ser utilizada no ensaio eletromecânico.....	47
Figura 19 – Esquema ilustrativo do processo de mistura da rota 2D.....	48
Figura 20 – Amostra de 4 %m fabricada pela rota 2D preparada para ser utilizada no ensaio eletromecânico.....	49
Figura 21 – Esquema ilustrativo do processo de mistura da rota 3D.....	49
Figura 22 – Amostra de 4 %m fabricada pela rota 3D preparada para ser utilizada no ensaio eletromecânico.....	50
Figura 23 – Sistema de medição pelo padrão duas pontas.....	51
Figura 24 – Sistema para medição da condutividade elétrica pelo padrão quatro pontas. A célula de medição está à esquerda, ao lado do eletrômetro.....	52
Figura 25 – Sistema utilizado para determinação da variação da resistência em função da compressão.....	54
Figura 26 – Ilustração e imagens desenvolvidas pelo autor dos estados de dispersão em relação à concentração de CNT.....	58
Figura 27 – Efeito da adição de CNT e da rota de fabricação dos compósitos de SEBS/CNT.....	61
Figura 28 – Comparativo das microestruturas dos compósitos de SEBS/CNT com 1 %m para as rotas de fabricação 0D, 2D e 3D.....	63
Figura 29 – Comparativo das microestruturas dos compósitos de SEBS/CNT com 6 %m para todas as rotas de fabricação.....	65
Figura 30 – Resposta piezoresistiva referente à amostra de SEBS sem aditivos, fabricada pela solubilização e então evaporação do solvente.....	67
Figura 31 – Variação da resistência elétrica em relação a tensão de compressão em função do tempo para as amostras de 1, 2, 4 e 6 % em massa de CNT em SEBS fabricadas pela rota 0D.....	68
Figura 32 – Variação da resistência elétrica em relação a tensão de compressão em função do tempo para as amostras: (A) 2, 4 e 6 % em massa de CNT em SEBS fabricadas pela rota 1D; e (B) 1 %, 2 %, 4 % e 6 % em massa de CNT em SEBS fabricadas pela rota 2D. ...	70
Figura 33 – Variação da resistência elétrica em relação a tensão de compressão em função do tempo para as amostras de 1 %, 2 %, 4 % e 6 % em massa de CNT em SEBS fabricadas pela rota 3D.	72

Figura 34 – Ensaio prolongado da variação da resistência elétrica em relação a tensão de compressão em função do tempo para a amostra contendo 1 %m de CNT em SEBS fabricada pela rota 0D.	74
Figura 35 – Ensaio prolongado da variação da resistência elétrica em relação a tensão de compressão em função do tempo para a amostra contendo 6 %m de CNT em SEBS fabricada pela rota 0D.	75
Figura 36 – Ensaio prolongado da variação da resistência elétrica em relação a tensão de compressão em função do tempo para a amostra contendo 4 %m de CNT em SEBS fabricada pela rota 1D.	76
Figura 37 – Ensaio prolongado da variação da resistência elétrica em relação a tensão de compressão em função do tempo para a amostra contendo 1 %m de CNT em SEBS fabricada pela rota 2D.	77
Figura 38 – Ensaio prolongado da variação da resistência elétrica em relação a tensão de compressão em função do tempo para a amostra contendo %m de CNT em SEBS fabricada pela rota 3D.	78
Figura 39 – SEM-FEG do pó de CNT não disperso.	89
Figura 40 – Imagens de SEM-FEG de 1 mg/mL de CNT disperso em tolueno via US após secagem.	90
Figura 41 – Imagens de SEM-FEG de 3 mg/mL de CNT disperso em tolueno via US após secagem.	91
Figura 42 – Imagens de SEM-FEG de 5 mg/mL de CNT disperso em tolueno via US após secagem.	92
Figura 43 – Imagens de SEM-FEG de 8 mg/mL de CNT disperso em tolueno via US após secagem.	93
Figura 44 – Microestruturas dos compósitos de SEBS/CNT com 1 e 6 %m para a rota de fabricação 0D.	95
Figura 45 – Microestruturas dos compósitos de SEBS/CNT com 4 e 6 %m para a rota de fabricação 1D.	96
Figura 46 – Microestruturas dos compósitos de SEBS/CNT com 1 e 6 %m para a rota de fabricação 2D.	97
Figura 47 – Microestruturas dos compósitos de SEBS/CNT com 1 e 6 %m para a rota de fabricação 3D.	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades do SEBS.....	42
Tabela 2 – Propriedades do CNT.....	42
Tabela 3 – Parâmetros de mistura: rota 0D.....	45
Tabela 4 – Parâmetros de mistura: rota 1D.....	47
Tabela 5 – Parâmetros de mistura: rota 2D.....	48
Tabela 6 – Parâmetros de mistura: rota 3D.....	50
Tabela 7 – Parâmetros utilizados nos ensaios eletromecânicos.....	55
Tabela 8 – Resultados de condutividade elétrica para as amostras de 1 %m de CNT para as rotas 0D, 2D e 3D.....	62
Tabela 9 – Resultados de condutividade elétrica para as amostras de 6 %m de CNT para as rotas 0D, 1D, 2D e 3D.....	64
Tabela 10 – Valores de espessura e condutividade elétrica e valores máximos obtidos no ensaio eletromecânico de resistência elétrica relativa, deformação, tensão máxima, sensibilidade e <i>gauge factor</i> para a rota 0D.	69
Tabela 11 – Valores de espessura e condutividade elétrica e valores máximos obtidos no ensaio eletromecânico de resistência elétrica relativa, deformação, tensão máxima, sensibilidade e <i>gauge factor</i> para as rotas 1D e 2D.....	71
Tabela 12 – Valores de espessura e condutividade elétrica e valores máximos obtidos no ensaio eletromecânico resistência elétrica relativa, deformação, tensão máxima, sensibilidade e <i>gauge factor</i> para a rota 3D.	72

LISTA DE REDUÇÕES (ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS)

% - Porcentagem

%m - Porcentual mássico

0D - Rota de fabricação 0D

1D - Rota de fabricação 1D

2D - Rota de fabricação 2D

3D - Rota de fabricação 3D

CNT - Nanotubos de carbono

CPC - Compósitos Poliméricos Condutores

d - Espessura da amostra

FEG - SEM - Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo

g/cm^3 - Gramas por centímetro cúbico

GF - *Gauge Factor*

GPa - Giga Pascal

i - Corrente elétrica

ITO - Óxido de estanho e índio

L/D - Razão de aspecto

LOD - Limite de detecção

m^2/g - Metros quadrados por grama

m- - Meta

MEV - Microscopia eletrônica por varredura

mg/mL - Miligramas por mililitros

min - Minutos

mL - Mililitro

MPa - Mega Pascal

MWCNT - Nanotubos de carbono de múltiplas paredes

N - Newton

nm - Nanômetro

PEB - Poli(etileno-ran-butileno)

PPy - Polipirrol

PS - Poliestireno

PTFE - Poli(tetrafluoretileno)

PVDF - Poli(fluoreto de vinilideno)

R - Resistência Elétrica

R_0 - Resistência inicial

R_i - Resistência pontual

S - Sensibilidade

S/cm - Siemens por centímetro

SBS - Poli(estireno-b-butadieno-b-estireno)

SEBS - poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno)

SWCNT - Nanotubos de carbono de uma parede

TPa - Tera Pascal

US - Ultrassom/ultrassonicação

V - Tensão elétrica

$\Delta R/R_0$ - Resposta elétrica

ε - Deformação

μm - Micrômetro

ν - Coeficiente de Poisson

ρ - Resistividade

σ - Condutividade elétrica

σ_c - Tensão compressiva

σ_T - Tensão trativa

Ω - Ohms

SUMÁRIO

1	Introdução	23
1.1	Objetivos.....	25
1.1.1	Objetivo geral	25
1.1.2	Objetivos específicos.....	25
2	Revisão Literária	27
2.1	Compósitos Poliméricos Condutores (CPC)	27
2.1.1	Métodos de Fabricação	31
2.1.1.1	<i>Mistura em solução</i>	<i>32</i>
2.2	Sensores Eletromecânicos Flexíveis.....	34
2.2.1	Desempenho de Sensores Eletromecânicos Flexíveis.....	35
3	Metodologia	41
3.1	Materiais	41
3.1.1	Matriz	41
3.1.2	Aditivo	42
3.2	Métodos	42
3.2.1	Metodologia experimental para Obtenção do Gel de CNT.....	43
3.2.2	Preparação dos compósitos via solução	43
3.2.2.1	<i>Rota 0D</i>	<i>44</i>
3.2.2.2	<i>Rota 1D</i>	<i>46</i>
3.2.2.3	<i>Rota 2D</i>	<i>48</i>
3.2.2.4	<i>Rota 3D</i>	<i>49</i>
3.3	Técnicas de Caracterização.....	50
3.3.1	Condutividade Elétrica	50
3.3.1.1	<i>Método Padrão Duas Pontas</i>	<i>51</i>
3.3.1.2	<i>Método Padrão Quatro Pontas</i>	<i>52</i>
3.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FEG - SEM).....	53
3.3.3	Ensaio Eletromecânico.....	53
4	Resultados e Discussões	57
4.1	Obtenção de Gel de CNT.....	57
4.2	Condutividade Elétrica	61
4.3	Ensaio Eletromecânico	66
4.3.1	Ensaio Prolongado.....	73
5	Conclusões	79
5.1	Sugestões para trabalhos futuros	80
	Referências	81
	Apêndice A – Estados de Dispersão	87
	Apêndice B – Micrografias de cnt	89
	Apêndice C – Micrografias de SEBS/CNT	95

1 INTRODUÇÃO

Há estimativas de que o mercado de eletrônica flexível cresça cerca de 100 % entre 2018 e 2026 de, aproximadamente, US\$ 23 bilhões a US\$ 51 bilhões, abrindo espaço para o aperfeiçoamento das tecnologias já utilizadas e permitirá o desenvolvimento de novas tecnologias, como as relacionadas com sensores (FERNANDES, 2020).

Este expressivo crescimento econômico estimula o interesse tecnológico deste avançado ramo da eletrônica, a eletrônica orgânica, com grandes possibilidades de investimentos em pesquisas e novos produtos. Conforme Roberto Mangabeira Unger (2018, p.6), “O estudo da prática de produção mais avançada é a fonte mais proveitosa para a compreensão do funcionamento da economia e seus futuros possíveis, pois a prática mais avançada é a variante da atividade econômica que revela mais claramente as nossas potencialidades”.

Em vista disso, o mercado de próteses tecnológicas, ou seja, que emprega o uso de dispositivos eletrônicos, também terá um crescimento considerável. O setor eletroeletrônico tem interesse na integração de dispositivos sensíveis ao tato e às próteses. Avaliado em aproximadamente US\$ 2 bilhões em 2018, estima-se um crescimento de cerca de US\$ 3 bilhões até 2024 (JOHN, 2019). A produção de próteses personalizadas fabricadas com materiais de baixa densidade vem abrindo espaço para a integração de tecnologias, permitindo o crescimento de novos nichos de mercado, como o desenvolvimento de sensores eletromecânicos, os quais captam a deformação pontual, permitindo ao usuário da prótese voltar a ter sensações de toque com o membro (DAHIYA *et al.*, 2010; AGGARWAL; KIRCHNER, 2014 ; WAN; WANG; GUO, 2017).

De modo a adequar os requisitos de flexibilidade e condutividade elétrica para ambas as tecnologias (eletrônica flexível e as próteses tecnológicas), os compósitos poliméricos condutores de eletricidade (CPC), conciliam estes requisitos, já que aliam as propriedades de diferentes materiais, como um elastômero e um condutor elétrico. A fabricação de componentes sensoriais leva em consideração tais requisitos de flexibilidade e variação de condutividade elétrica com a aplicação de força externa, como no toque de um dedo de uma prótese, na percepção de forma de um objeto e no monitoramento de atividades respiratórias e cardíacas (DAHIYA *et al.*, 2010; AGGARWAL; KIRCHNER, 2014 ; WAN; WANG; GUO, 2017). A este tipo de dispositivo, dá-se o nome de sensor de pressão, sensor tátil ou sensor eletromecânico.

O sensor eletromecânico é constituído de um material sensível, ou seja, um material que, em determinadas propriedades, sofrerá alterações sob a ação de um estímulo externo, neste caso específico, a variação da deformação e condutividade elétrica (DAHIYA *et al.*, 2010; AMJADI *et al.*, 2016). O material sensível pode ser um compósito polimérico, o qual é formado por uma matriz de um polímero isolante e uma fase dispersa constituída por um aditivo condutor de eletricidade.

O princípio de funcionamento de sensores mecânicos constituídos por misturas entre polímeros isolantes e aditivos condutores é baseado na teoria de percolação. Em um estado não deformado, o compósito apresenta uma microestrutura que é constituída por partículas de aditivo condutor dispersas em uma matriz de polímero isolante. A aplicação de uma força de compressão induz a deformação elástica da matriz, diminuindo a distância entre as partículas do aditivo condutor, até que estas entrem em contato, com a formação de caminhos condutores (rede percolada). Este processo é acompanhado por um aumento da deformação elástica e condutividade elétrica da mistura. Após a retirada da força de compressão a mistura retorna às suas dimensões e a condutividade elétrica no estado não deformado (DAHIYA *et al.*, 2010; AMJADI *et al.*, 2016). A condutividade elétrica do material compósito retornará ao seu valor inicial após a remoção da força de compressão, uma vez que os caminhos condutores formados anteriormente serão destruídos.

Um grande esforço tem sido feito no desenvolvimento de sensores eletromecânicos que sejam flexíveis, sensíveis à compressão, resilientes, apresentem baixa histerese e tenham resposta reprodutível e linear. O uso de elastômeros termoplásticos como matriz é uma alternativa interessante para produção de mistura polimérica semicondutora, com deformação elástica semelhante a uma borracha vulcanizada, sem a necessidade do uso de agentes de vulcanização e facilmente processável (AMJADI *et al.*, 2016).

Pesquisadores reportaram a utilização de matrizes com excelentes respostas eletromecânicas, tais como compósitos contendo elastômeros termoplásticos, como o poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno) (SEBS) (MÜLLER *et al.*, 2011) e o poli(estireno-b-butadieno-b-estireno) (SBS) (COSTA *et al.*, 2013; COSTA; RIBEIRO; LANCEROS-MENDEZ, 2015; WANG *et al.*, 2018).

O processo de fabricação do sensor eletromecânico também influencia a estrutura e as propriedades eletromecânicas do material. Entre os processos de fabricação relatados na literatura para o desenvolvimento de materiais sensores eletromecânicos, considera-se de grande interesse a mistura mecânica (extrusão, calandragem, injeção e moldagem por compressão) e mistura física em solução. A mistura física em solução consiste na solubilização

dos componentes da mistura em um solvente comum por um determinado tempo de agitação, a qual ocorre via um agitador magnético, banho de ultrassom ou ultrassom de ponteira. A mistura pode ser depositada em metais ou vidros e após a evaporação do solvente forma-se um filme denso (MÜLLER *et al.*, 2011; COSTA *et al.*, 2013; MERLINI *et al.*, 2014; COSTA; RIBEIRO; LANCEROS-MENDEZ, 2015; WANG *et al.*, 2018; DIOS *et al.* 2019).

Apesar de existirem vários trabalhos na literatura mostrando a viabilidade desta técnica de solução, poucos reportam a correlação as condições de preparação com as propriedades do material sensorial.

Não foram encontrados trabalhos na literatura que façam a correlação entre estrutura e propriedade com o método de fabricação e da importância destes e suas características, sendo que diferentes microestruturas são reportadas, porém não há trabalhos reportando correlações entre o método de fabricação com a microestrutura, propriedades dos compósitos e as propriedades do sensor eletromecânico em si, sendo este trabalho, então, uma abordagem inicial acerca da correlação entre os métodos de fabricação com as propriedades elétricas e mecânicas dos compósitos produzidos desta forma.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Correlacionar o método de fabricação do sensor flexível com as propriedades eletromecânicas dos compósitos de poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno) com nanotubos de carbono (CNT)

1.1.2 Objetivos específicos

- Avaliar a influência do método de fabricação na microestrutura, limiar de percolação elétrica, na condutividade elétrica e nas propriedades piezorresistivas do compósito.
- Avaliar qualitativamente os estados de dispersão de CNT em tolueno.
- Avaliar a viabilidade de utilização de sensores piezorresistivos à base de SEBS/CNT.

2 REVISÃO LITERÁRIA

2.1 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS CONDUTORES (CPC)

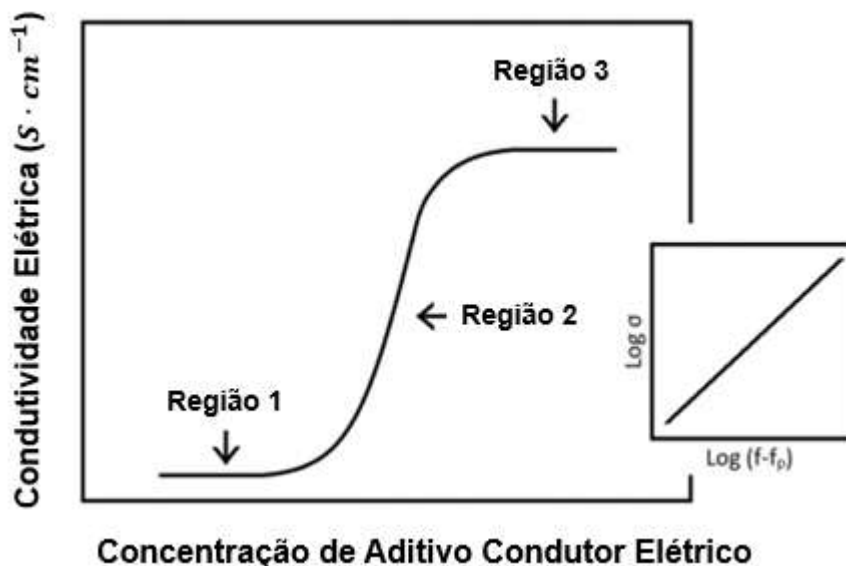
Os compósitos poliméricos condutores (CPC) são definidos como uma mistura de polímero isolante, em maior fração volumétrica/mássica, também denominada de matriz, e uma fase condutora dispersa. A matriz polimérica pode ser um polímero termoplástico, elastômero, termofixo ou em alguns casos, por uma mistura de dois ou mais polímeros (OLIVA-AVILÉS; AVILÉS; SOSA, 2011; DUBEY *et al.*, 2020; SANLI *et al.*, 2017; KUESTER 2017; MENON; MADRAS; BOSE, 2017).

Na literatura, várias matrizes já foram utilizadas com diferentes aditivos para a fabricação de CPC, como silicone e micro-bolas de carbono (HUSSAIN; CHOA; NIIHARA, 2001); borracha natural, com CNT ou óxido de grafite reduzido (SELVAN *et al.*, 2016; AGUILAR-BOLADOS *et al.*, 2017); dimetil polissiloxano (PDMS) com nanofios de prata (AMJADI *et al.*, 2014); poli(estireno-b-butadieno-b-estireno) (SBS) com CNT ou grafeno com poucas camadas (COSTA; RIBEIRO; LANCEROS-MENDEZ, 2015; WANG *et al.*, 2018); polifluoreto de vinilideno (PVDF) com polipirrol (PPy) ou grafeno (MERLINI *et al.*, 2014; COSTA *et al.*, 2017); poliimida e CNT (WANG *et al.*, 2013); poliuretano e grafeno (LIU *et al.*, 2017); nylon/lycra e polianilina (MUTHUKUMAR; THILAGAVATHI; KANNAIAN, 2014) e poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno) SEBS com negro de fumo, grafite, PPy, e CNT (MORENO *et al.*, 2009; MÜLLER *et al.*, 2010; DIOS *et al.*, 2019). Dentre estes, os alótropos de carbono apresentam características interessantes para serem utilizados como aditivos.

A variação da condutividade elétrica dos CPC é explicada pela Teoria da Percolação. A Figura 1 ilustra a variação da condutividade elétrica de um compósito polimérico em função do aumento da concentração do aditivo condutor. Para menor concentração de aditivo (Região 1), a condutividade elétrica da mistura é similar à da matriz do polímero isolante, uma vez que os aglomerados ou partículas da fase condutora estão distantes entre si, sem que ocorra a formação de caminhos condutores. No início da região 2, observa-se o limiar de percolação que é definido como a concentração mássica ou volumétrica na qual se observa uma variação abrupta da condutividade elétrica pela formação de caminhos condutores preferenciais pela matriz polimérica, pelos quais os portadores de carga podem se movimentar (AL-SALEH; SUNDARARAJ, 2009; RAMOA, 2015). A região 3 indica que novos caminhos percolativos formados não provocarão uma mudança significativa na

condutividade do compósito chegando ao máximo de condutividade (MORENO *et al.*, 2009; KUESTER, 2013).

Figura 1 – Esquema ilustrativo de uma curva representando as variações de condutividade elétricas em função da concentração de aditivo numa matriz isolante.



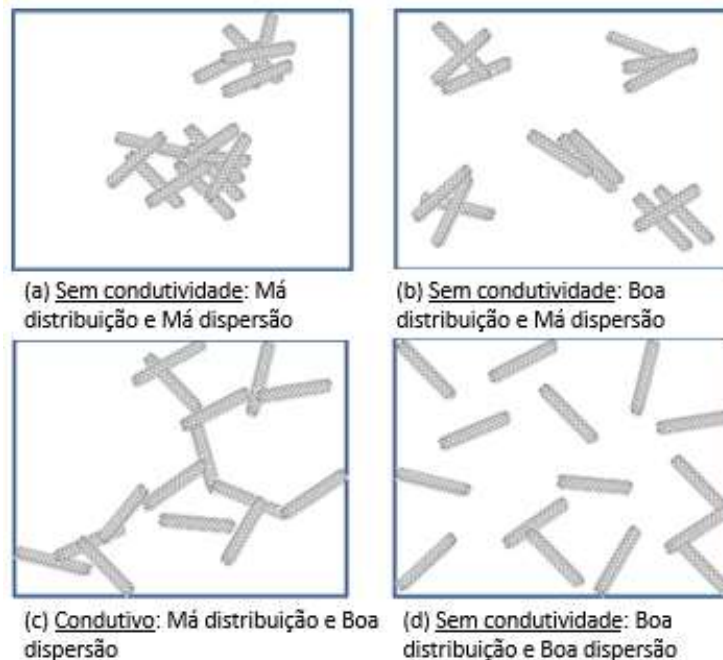
Fonte: Adaptado de Kuester (2017).

O grande desafio no desenvolvimento de CPC é a produção de um material eletricamente condutor com a menor concentração de aditivo condutor, de maneira a minimizar problemas relacionados ao processamento, diminuir o custo do compósito final e preservar as propriedades mecânicas da matriz polimérica, como a flexibilidade e elasticidade. O limiar de percolação e a condutividade elétrica do compósito são afetados pela dispersão e distribuição do aditivo condutor na matriz, razão de aspecto e área de superfície do aditivo; condutividade elétrica do aditivo; interações química aditivo/matriz, cristalinidade da matriz polimérica; e sua tensão superficial e pelo processo de fabricação (AL-SALEH, SUNDARARAJ, 2009; DEARMITT, 2017).

As Figura 2 e Figura 3 ilustram exemplos da influência da dispersão/distribuição e razão aspecto do aditivo condutor para a formação de caminhos condutores na matriz polimérica, respectivamente. Observa-se na Figura 2 que para uma dada concentração mássica de aditivo condutor com mesma razão de aspecto, o menor limiar de percolação acontece no caso (c), em que os aditivos estão bem dispersos e distribuídos de maneira a formar caminhos condutores na matriz polimérica. (AL-SALEH, SUNDARARAJ, 2009;

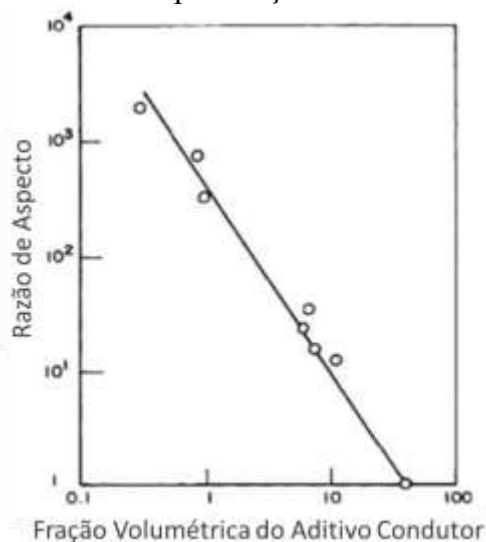
DEARMITT, 2017). Por outro lado, quanto maior a razão de aspecto do aditivo condutor menor será a quantidade necessária para se atingir o limiar de percolação (Figura 3).

Figura 2 – Esquema ilustrativo dos diferentes casos de boa e má distribuição e dispersão



Fonte: Adaptado de Al-saleh e Sundararaj (2009).

Figura 3 – Efeito da razão de aspecto do negro-de-fumo necessária para o limiar de percolação.



Fonte: Adaptado de Bigg (1984).

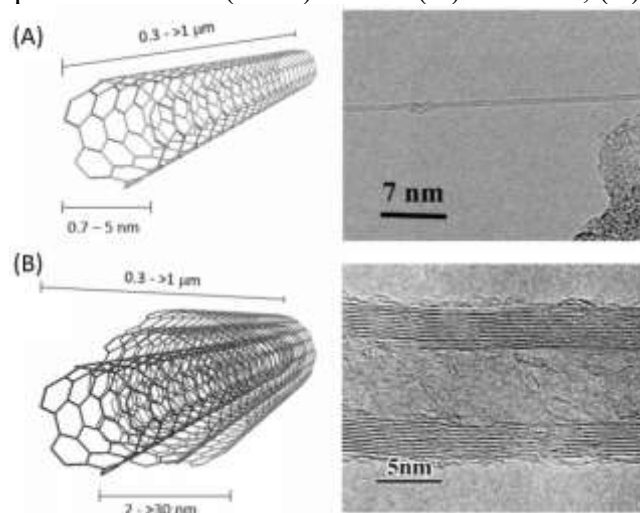
Alguns exemplos da adequação da razão de aspecto e da condutividade são o grafeno e os CNT, os quais possuem características semelhantes, como condutividade elétrica,

medida por Marinho *et al.* (2012): $\sigma_{grafeno} = 1,3 S/cm$ $\sigma_{CNT} = 3,4 S/cm$, porém com arranjos estruturais diferentes, já que o grafeno se apresenta numa estrutura bidimensional, semelhante a uma folha e o CNT numa estrutura tubular, com grande comprimento.

Atualmente, grande parte dos estudos realizados com aditivos carbonáceos envolve a incorporação de nanotubos de carbono em matriz poliméricas, uma vez que é necessário menor concentração para se atingir o limiar de percolação, haja vista a grande razão de aspecto, algo na ordem de 10 a 1000 L/D (ALIOFKHAZRAEI; ALI, 2014); e a condutividade elétrica de um único nanotubo pode atingir o valor de $10^6 S/cm$ (CHOUDHARY; GUPTA, 2011).

Os nanotubos de carbono, CNT, são cilindros ocos, com uma (nanotubos de uma parede, SWCNT) ou múltiplas paredes concêntricas (nanotubos de múltiplas paredes, MWCNT), como mostrado na Figura 4, formados com aspecto semelhante às folhas de grafeno enrolado. Do mesmo modo que o benzeno, grafeno e o fulereno, as estruturas de CNT possuem ressonância dos elétrons π , portanto a condutividade elétrica se dá por polarons (THOSTENSON; REN; CHOU, 2001).

Figura 4 – Representação esquemática de uma micrografia obtida pela microscopia eletrônica por transmissão (TEM) de um: (A) SWCNT; (B) MWCNT.

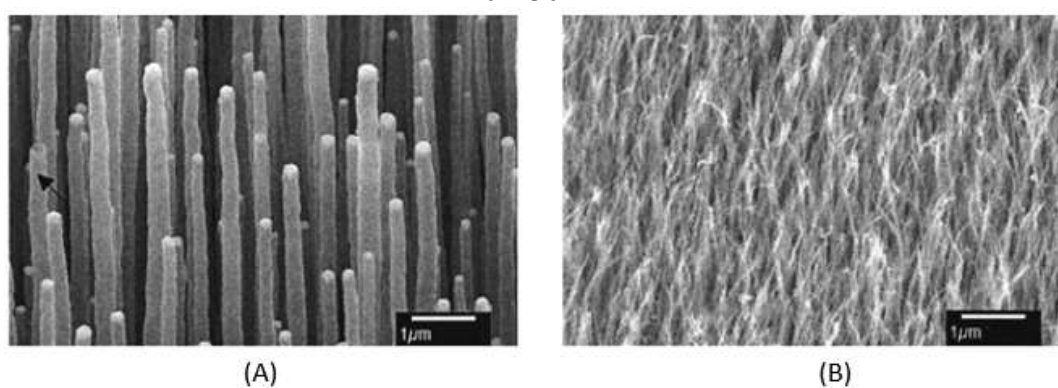


Fonte: Adaptado de Baldrighi *et al.* (2016).

A Figura 5 mostra micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, de CNT, pela qual se observa a grande razão de aspecto destes nanotubos proporcionada pelo diâmetro na ordem de nanômetros e o comprimento na ordem de micrometros. O comportamento elétrico do CNT está relacionado com esse arranjo, podendo apresentar características de um condutor metálico ou de um semicondutor, por exemplo, mas implica

pouco no comportamento mecânico (THOSTENSON; REN; CHOU, 2001; CHANDRASEKHAR, 2018). O comportamento mecânico está relacionado ao diâmetro dos nanotubos, sendo o módulo elástico cerca de 1,8 TPa para um único nanotubo com diâmetro médio de 7,2 nm e comprimento médio de 2,41 μm (TREACY; EBBESEN; GIBSON, 1996). Mais recentemente, feixes de CNT, com diâmetro médio de 18,1 nm, foram testados por Filleter *et al.* (2011) para avaliação do módulo elástico, resultando num valor médio de 393,2 GPa.

Figura 5 – Exemplo de CNT. Micrografias feitas por microscopia eletrônica por varredura (MEV) de nanotubos mostrando diferentes diâmetros: (A) entre 200 e 300 nm e (B) entre 20 e 30 nm.



Fonte: Adaptado de Thostenson, Ren e Chou (2001).

Entretanto, os CNT tendem a se aglomerarem, contribuindo para o aumento do limiar de percolação, diminuindo a condutividade elétrica do compósito. Contudo, existem processos que melhoram a dispersão dos CNT em matrizes poliméricas, seja pela modificação superficial, pela funcionalização, ou através de métodos de mistura. A funcionalização permite uma maior interação com a matriz na qual o CNT será adicionado, porém a condutividade elétrica diminui, já que estas funcionalizações diminuem as interações entre os carbonos do próprio nanotubo, diminuindo assim, a ressonância (MARCELINO *et al.*, 2014). Por outro lado, Chiou *et al.* (2018) demonstrou que o processo de gelificação da dispersão de CNT pode aumentar a dispersão deste na matriz polimérica sem a necessidade de funcionalização ou da adição de surfactantes.

2.1.1 Métodos de Fabricação

Conforme mencionado anteriormente, o método de fabricação influencia na microestrutura do compósito, sendo este, um dos fatores críticos que contribui para a

variação das propriedades do compósito, como a condutividade elétrica, propriedades viscoelásticas e o módulo de elasticidade (DEARMITT, 2017).

Os CPC podem ser produzidos por meio de diferentes métodos de processamento, como a polimerização da matriz na presença do aditivo (polimerização *in situ*); a mistura da matriz em solução com o aditivo disperso nesta e, em seguida a evaporação; e mistura por fusão e posterior moldagem por compressão (MAITI *et al.*, 2013; THOMASSIN *et al.*, 2013). No presente trabalho serão considerados métodos de fabricação do compósito através da mistura em solução.

2.1.1.1 Mistura em solução

Uma das rotas de processamento que permite a obtenção de filmes finos, é a mistura em solução, na qual a matriz polimérica e o aditivo são adicionados a um solvente comum a ambas as fases e misturados de tal forma a se obter uma dispersão. A dispersão do aditivo e do polímero é então vertida em um substrato, e após a evaporação do solvente, obtém-se um filme do compósito (MILLER-CHOU; KOENIG, 2003). De acordo com alguns trabalhos, é possível obter menores limiares de percolação de compósitos poliméricos com aditivos de CNT utilizando a mistura em solução, o que acontece pela menor energia necessária para dispersar o CNT na matriz polimérica (AL-SALEH; SUNDARARAJ, 2009; BRYNING *et al.*, 2005; SANDLER *et al.*, 1999).

A mistura em solução depende de alguns fatores, entre eles, a concentração do polímero em relação ao solvente, o que afetará a viscosidade da solução; e a afinidade entre o polímero e o solvente (MILLER-CHOU; KOENIG, 2003; ATA *et al.*, 2014). Enquanto o polímero é inchado pelo solvente, a matriz se desemaranhará e, para que isso ocorra, o polímero necessita de um certo tempo, ao qual se dá o nome de tempo de reptação (MILLER-CHOU; KOENIG, 2003).

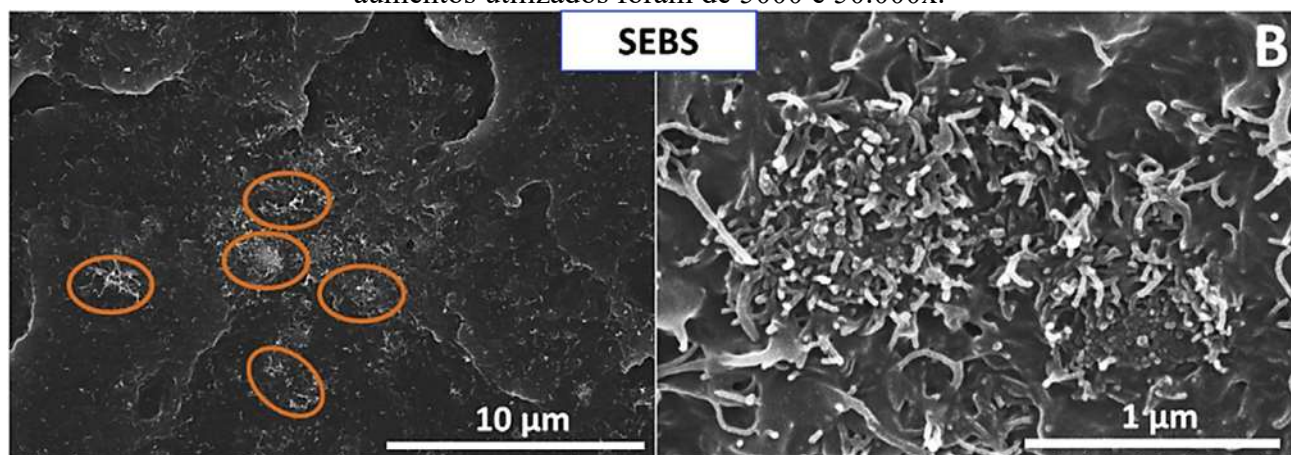
O comportamento usual de aditivos nanoestruturados é de se aglomerarem durante a evaporação do solvente, portanto o ultrassom de ponteira dará energia suficiente para a desaglomeração, induzindo melhor dispersão do aditivo na mistura polímero-solvente. A ponteira de ultrassom gera tensões cisalhantes entre as partículas de aditivo através da cavitação, promovendo a desaglomeração, dispersão (RAMOA, 2011; CALISI *et al.*, 2013; KHARISSOVA; KHARISOV, 2017).

Outro ponto a ser considerado é que a energia fornecida ao sistema aditivo-polímero em solução pode induzir a quebra do CNT ao ser sonicado, o qual necessita de curtos tempos

de exposição direta à cavitação. Portanto, é importante considerar o tempo de aplicação das ondas para que os aglomerados sejam desfeitos sem danificar a estrutura do CNT, acarretando numa menor condutividade elétrica do compósito (CALISI *et al.*, 2013). No entanto, a aplicação de energia para a dispersão dos aditivos é importante, pois uma dispersão menos energética, como o banho de ultrassom como mostrada na Figura 6, poderá gerar aglomerados, os quais não contribuirão para as propriedades mecânicas e elétricas do compósito.

Após a dispersão do aditivo na solução polimérica ocorrerá a evaporação do solvente; a qual pode influenciar nas propriedades mecânicas. O processo da evaporação do solvente poderá provocar alguns defeitos no filme formado, como a variação da espessura e a presença de tensões residuais que podem ocasionar a ruptura do filme (AL-SALEH; SUNDARARAJ, 2009).

Figura 6 – Micrografia de FEG-SEM da seção transversal de SEBS com 5 %m de CNT. Os aumentos utilizados foram de 5000 e 50.000x.



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

Chiou *et al.* (2018) observaram a formação de diferentes estados de dispersão do CNT em m-cresol. Ocorreram a formação de dispersões diluídas em concentrações até 2 mg/mL; estado de pasta entre 2 e 40,5 mg/mL; formação de gel entre 40,5 e 105 mg/mL; e a formação de massa acima de 105 mg/mL. Sendo de conhecimento do autor que não houve outros artigos que discutiam a formação de gel de CNT na fabricação de CPC e a influência da concentração sobre as dispersões de CNT em uma matriz polimérica.

2.2 SENSORES ELETROMECAÑICOS FLEXÍVEIS

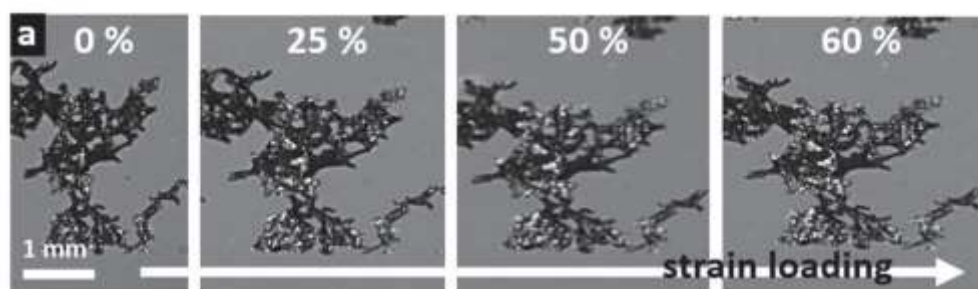
A percepção humana do mundo ao seu redor se dá pelos cinco sentidos, sendo o tato um deles, o qual permite o uso de ferramentas de forma ágil, dá percepção espacial e, inclusive interações sociais são feitas utilizando o tato. A utilização de sensores eletromecânicos, também chamados de peles eletrônicas permite que os usuários de próteses e novos androides sintam esses estímulos também (LEE *et al.*, 2019). Portanto, materiais macios e flexíveis e que tenham rápida resposta à estímulos táteis tem relevante importância como pesquisa.

O funcionamento de sensores eletromecânicos flexíveis acontece pela transdução da deformação mecânica em sinais elétricos, os quais são interpretados por um computador e transformados em dados (AMJADI *et al.*, 2016). Existem três tipos mais usuais de sensores eletromecânicos flexíveis, os piezelétricos, os piezocapacitivos e os piezorresistivos (WAN; WANG; GUO, 2017). Neste trabalho, serão discutidos apenas os sensores piezorresistivos.

Os sensores piezorresistivos flexíveis podem ser produzidos a partir de fios metálicos (*grids*) em um substrato polimérico ou a partir de um CPC (WAN; WANG; GUO, 2017; HBM, 2019). Uma limitação de um sensor piezorresistivo metálico é que a deformação limite é de no máximo 5%, em comparação com um sensor piezorresistivo com base em CPC, no qual a deformação pode chegar a valores superiores a 50%. Porém, uma dificuldade na implementação dos CPC é a reprodutibilidade das propriedades eletromecânicas, as quais advêm de erros sistêmicos, ou seja, do método de medição e/ou de erros da fabricação do material, isto é, discrepâncias na incorporação dos aditivos devido à má reprodutibilidade da dispersão destes aditivos (AMJADI *et al.*, 2016).

Como mostrado na Figura 7, a resposta dos CPC advêm da movimentação dos aditivos em relação à deformação aplicada.

Figura 7 – Comportamento mecânico do composto de PDMS e espuma de grafeno fragmentada de 0 a 60% de deformação.



Fonte: JEONG *et al.*, 2015.

2.2.1 Desempenho de Sensores Eletromecânicos Flexíveis

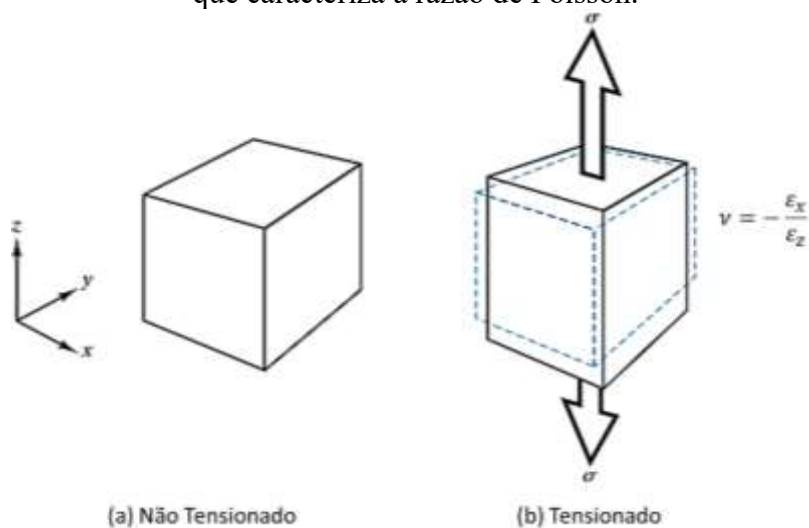
O desempenho dos sensores táteis é definido pelos seguintes parâmetros: a resposta do material ($\Delta R/R_0$); a sensibilidade em relação à deformação (*Gauge Factor*, GF); a sensibilidade em relação à tensão (S); a histerese; o comportamento de sobressinal (*Overshoot*); e o limite de detecção (WAN; WANG; GUO, 2017 AMJADI *et al.*, 2016).

Para melhor compreender o desempenho dos sensores táteis, deve-se levar em consideração o efeito geométrico frente ao estímulo mecânico. O efeito geométrico é descrito por uma contração ortogonal ao eixo de deformação. Esse efeito é chamado de razão de Poisson, descrita pela equação 2.1:

$$\nu = -\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_z} \quad (2.1)$$

Deste modo, a Figura 8 exemplifica o comportamento do material ao ser tracionado, o qual sofrerá uma deformação > 0 , paralela ao eixo Z (ε_z) e, ortogonalmente sofrerá uma deformação < 0 no eixo X (ε_x). Já para uma tensão compressiva, há uma expansão correspondente no eixo x (SHACKELFORD, 2015).

Figura 8 – Esquema da contração perpendicular causada pela ação de uma tensão trativa que caracteriza a razão de Poisson.



Fonte: Shackelford (2015).

A variação geométrica influencia diretamente os valores de resistência, de modo que um aumento no comprimento, L , ou uma diminuição na área transversal, A , implicarão em um aumento da resistência do material, como evidenciado pela equação 2.2.

$$R = \rho \cdot L/A \quad (2.2)$$

Onde R é a resistência à passagem de corrente, expressa em ohms (Ω) e ρ é a resistividade em $\Omega \cdot cm$, uma propriedade intrínseca do material.

Há dois tipos de sensores eletromecânicos piezoresistíveis: os metálicos e os compósitos. O funcionamento dos sensores do tipo metálico se dá pela variação geométrica e pelo efeito piezorresistivo, descrita pela equação 2.2. Já o funcionamento dos sensores do tipo CPC também acontece pela variação geométrica, mas adiciona-se um termo referente às variações de condutividade do material advindas das mudanças microestruturais provenientes da deformação, como descrito pela equação 2.3. Esta equação recebe o nome de resposta elétrica a qual atribui-se a variação da resistência às mudanças geométricas, bem como, às propriedades elétricas do CPC (BAO, 2000; AMJADI *et al.*, 2016).

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R_i - R_0}{R_0} = (1 + 2\nu)\varepsilon_z + \frac{\Delta\rho}{\rho_0} \quad (2.3)$$

Onde o termo $\Delta R/R_0$ descreve a variação elétrica relativa em função ao estímulo mecânico; $(1 + 2\nu)\varepsilon_z$ é a componente geométrica, sendo ε_z a deformação referente ao estímulo mecânico; e $\Delta\rho/\rho_0$ é a componente relacionada a variação microestrutural (piezoresistência) intrínseca ao CPC (BAO, 2000).

Para comparar respostas piezoresistivas de diferentes materiais em relação à deformação aplicada, utiliza-se a relação $\Delta R/R_0$ levando em consideração a deformação causada pelo esforço mecânico que gerou o evento piezorresistivo, descrita pela equação 2.4. Esta relação recebe o nome de fator de medição ou fator de deformação, GF (do inglês, *gauge factor*) (WAN; WANG; GUO, 2017; HUO *et al.*, 2017).

$$GF = \frac{\Delta R/R_0}{\varepsilon} \quad (2.4)$$

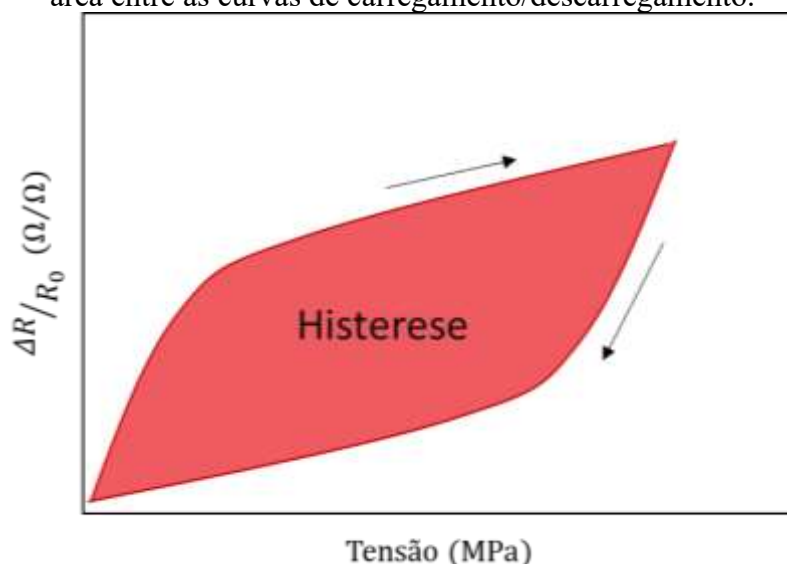
Outro método de análise dos resultados é aquele que utiliza a sensibilidade à tensão. Para sensores eletromecânicos piezorresistivos, a resposta, ΔX , da Equação 2.5 considera a variação da resistência ou resistividade pela variação da tensão de tração (σ_T) ou de compressão (σ_C), ou seja, entre dois materiais diferentes para uma determinada variação de pressão se a resposta do material “A” for maior que a resposta do material “B”, diz que o material “A” é mais sensível que o material “B” (WAN; WANG; GUO, 2017; DIOS *et al.*, 2019).

$$S = \frac{\Delta X}{\Delta\sigma_{T, C}}, \quad dX \begin{cases} \Delta R/R_0 \\ \Delta\rho/\rho_0 \end{cases} \text{ ou} \quad (2.5)$$

As mudanças microestruturais impostas pela deformação do sensor do tipo CPC acontecem pela formação ou separação de caminhos condutores de acordo com a teoria da percolação elétrica. Ao sofrer uma compressão, a matriz do compósito se comprime mais do que os aditivos, permitindo a aproximação destes de modo que haja efeito de tunelamento ou do encontro efetivo dos aditivos gerando o efeito piezorresistivo numa escala macroscópica (BAO, 2000; AMJADI *et al.*, 2016).

Em regimes dinâmicos é necessário considerar os efeitos de histerese. A histerese é a diferença de resposta elétrica entre a aplicação do estímulo mecânico e a retirada desse estímulo, ou seja, a área do gráfico referente a essas respostas, evidenciado na Figura 9 (SOUZA; MICHEL; SOARES, 2005; AMJADI *et al.*, 2016). Quanto menor for a histerese, maior será a reprodutibilidade.

Figura 9 – Esquema ilustrativo de um ciclo de histerese. O efeito de histerese se dá pela área entre as curvas de carregamento/descarregamento.

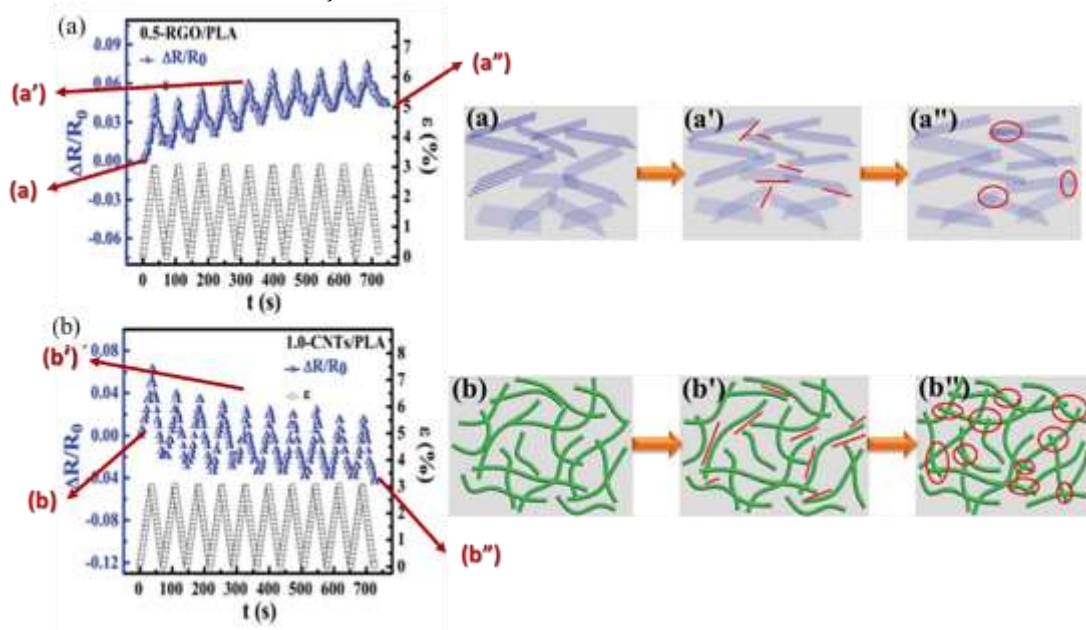


Fonte: Elaborado pelo autor.

O efeito da histerese advém do comportamento viscoelástico dos polímeros. Para fortes interações da matriz com o nanoaditivo, como no caso do CNT com os anéis aromáticos do PS, atribui-se maiores desempenhos (menor histerese); em contrapartida, em baixas interações, o nanoaditivo pode deslizar sem que haja o mesmo comportamento para seu retorno, causando menor desempenho (maior histerese) (JEONG *et al.*, 2015). Porém, a interação demasiada do aditivo com a matriz pode levar a ruptura do compósito pela formação de trincas e desacoplamento.

A Figura 10 mostra o decaimento da resposta elétrica do sensor tátil com o aumento do número de ciclos e um esquema ilustrativo do efeito de histerese, o qual pode advir do rearranjo dos agregados de óxido de grafeno reduzido (rGO) e dos CNT que formarão novas estruturas condutoras (HU *et al.*, 2017).

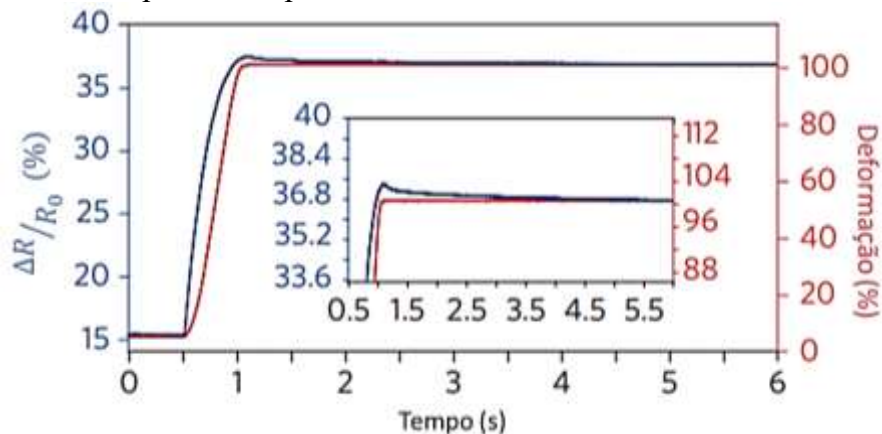
Figura 10 – Curvas de resposta eletromecânica para (a) rGO; e (b) CNT. Esquema ilustrativo da mudança microestrutural em relação à aplicação dinâmica de força. Em (a e b) o estado inicial; em (a' e b') o estado durante a aplicação do carregamento dinâmico; e em (a'' e b'') o estado final da distribuição de aditivos.



Fonte: Adaptado de HU *et al.*, 2017.

Outro parâmetro importante para a compreensão e reprodutibilidade do sinal de um sensor é o comportamento de sobressinal (ou em inglês *overshoot behavior*), semelhante ao que acontece em sistemas de controle de sinais elétricos (OGATA, 2010; AMJADI *et al.*, 2016). A Figura 11 exemplifica esse efeito de sobressinal para um CPC, o qual acontece pela movimentação segmentada das cadeias poliméricas devido ao estímulo mecânico aplicado (OGATA, 2010; YAMADA *et al.*, 2011; AMJADI *et al.*, 2016). Evidencia-se no gráfico a resposta elétrica do sensor ser maior do que o estímulo mecânico. Estas movimentações das cadeias poliméricas implicarão na variação das distâncias entre os aditivos nanoestruturados (HU *et al.*, 2017; AMJADI *et al.*, 2016). Este comportamento de sobressinal advém da viscoelasticidade do material, bem como da S e do GF.

Figura 11 – Exemplo de comportamento de sobressinal em um sensor tátil flexível.



Fonte: Adaptado de YAMADA *et al.*, 2011.

O limite de detecção (LOD) está relacionado ao máximo de estímulo mecânico que o material suporta de modo que ocorra uma resposta linear ao estímulo. Pode ser considerado como LOD os valores mínimos e máximos que o material detecta (WAN; WANG; GUO, 2017).

Assim sendo, os compósitos flexíveis com nanotubos de carbono são mais adequados para aplicações nas quais a flexibilidade, a razão de aspecto e a condutividade são requisitos importantes. Tais aplicações ocorrem na área biomédica, a qual permite um monitoramento das atividades respiratórias e cardíacas em tempo real, bem como a utilização em próteses, permitindo ao paciente com deficiência mecânica voltar a ter a sensação de toque.

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Matriz

Neste trabalho foi utilizado o elastômero termoplástico de poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-etireno) (SEBS) como matriz, cuja estrutura química é ilustrada na Figura 12. Este é considerado um elastômero termoplástico por apresentar duas fases distintas: uma flexível, composta por um copolímero de poli (etileno-ran-butileno) (PEB); e outra fase rígida, composta por PS, as quais conferem a elasticidade e tenacidade de um elastômero, bem como a processabilidade dos termoplásticos (PEB e PS) (DROBNY, 2014; MORENO *et al.*, 2009). Tais requisitos são adequados para a fabricação de um sensor com boa sensibilidade e pouca histerese. O copolímero foi doado por Kraton Polymers do Brasil Ind. Com. Prod. Petr. Ltda. (Kraton G-1650), cujas propriedades descritas pelo fabricante são descritas na Tabela 1

Figura 12 – Ilustração da estrutura química do copolímero de SEBS.

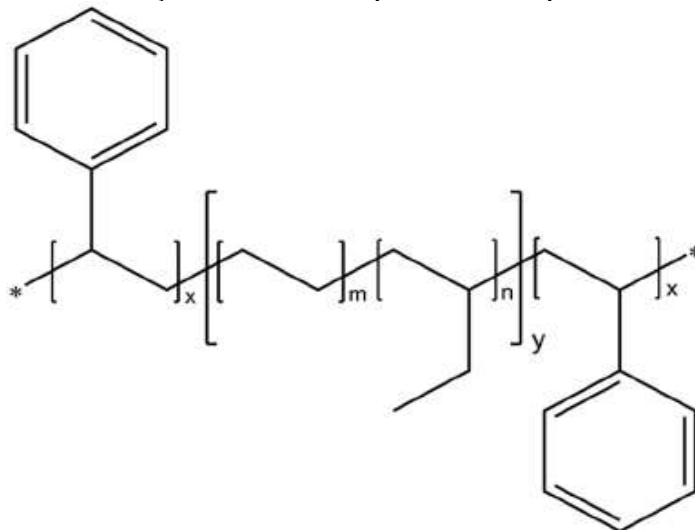


Tabela 1 – Propriedades do SEBS.

Propriedades	Valores
Teor de poliestireno (%m) ^a	28,8 a 31,6
Dureza Shore A ^a	72
Densidade (g/cm ³) ^a	0,91
Limite de Resistência à Tração (MPa) ^a	~ 34
Alongamento (%) ^a	500
Limite de Escoamento a 300% (MPa) ^a	~ 5
Condutividade Elétrica (S/cm) ^b	10 ⁻¹⁵

^a Valores fornecidos pelo fabricante

^b Valor determinado em laboratório.

Fonte: Kraton Polymers.

3.1.2 Aditivo

Nanotubos de carbono (CNT) foram utilizados neste trabalho pela sua grande razão de aspecto, permitindo um limiar de percolação elétrica em menores concentrações de aditivo. Os CNT utilizados foram NC7000 series, comercializado pela empresa Nanocyl S.A. Eles são nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) produzidos via deposição química de vapor de carbono, cujas propriedades descritas pelo fabricante estão descritas na Tabela 2. No presente trabalho, os MWCNT serão tratados como CNT.

Tabela 2 – Propriedades do CNT.

Propriedades	Valores
Pureza (%) ^a	90
Área superficial (m ² /g) ^a	250-300
Densidade (g/cm ³) ^b	2,287
Comprimento médio (L) (μm) ^a	1,5
Diâmetro médio (D) (nm) ^a	9,5
Condutividade Elétrica (S/cm) ^b	13

^a Valores fornecidos pelo fabricante

^b Valor determinado em laboratório.

Fonte: Nanocyl.

3.2 MÉTODOS

O esquema da Figura 13 apresenta as etapas empregadas no desenvolvimento do trabalho. Na primeira etapa, foi realizado um estudo para avaliar a concentração crítica de CNT na dispersão em tolueno para a formação de gel. Na segunda etapa, foram desenvolvidas 4 diferentes rotas de dispersão do gel de CNT na solução de SEBS em tolueno.

Na terceira etapa, foram utilizadas diferentes técnicas de caracterização dos compósitos. Na quarta etapa foram correlacionadas as propriedades elétricas dos compósitos produzidos com as microestruturas formadas a partir de cada rota de fabricação. Na quinta etapa, foram avaliadas as propriedades eletromecânicas dos compósitos produzidos. E na sexta e última etapa foram escolhidas amostras e então ensaiadas em função de um número maior de ciclos de compressão.

Figura 13 – Principais etapas do desenvolvimento do projeto.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2.1 Metodologia experimental para Obtenção do Gel de CNT

A metodologia empregada neste trabalho para a gelificação dos CNT foi baseada no estudo realizado por Chiou *et al.* (2018), no qual foi utilizado o m-cresol como solvente e a dispersão ocorreu utilizando um almofariz com pistilo. O presente trabalho utilizou o critério de classificação dos pesquisadores, empregando o seguinte método: diferentes concentrações de CNT e tolueno foram preparadas, variando de 1 até 10 mg/mL; cada solução foi sonicada em um ultrassom de ponteira da marca Sonic, Vibra-Cell VCX500 (20 kHz) por 5 min. O estado de cada dispersão, após a preparação, foi acompanhado a partir de fotografias de FEG-SEM.

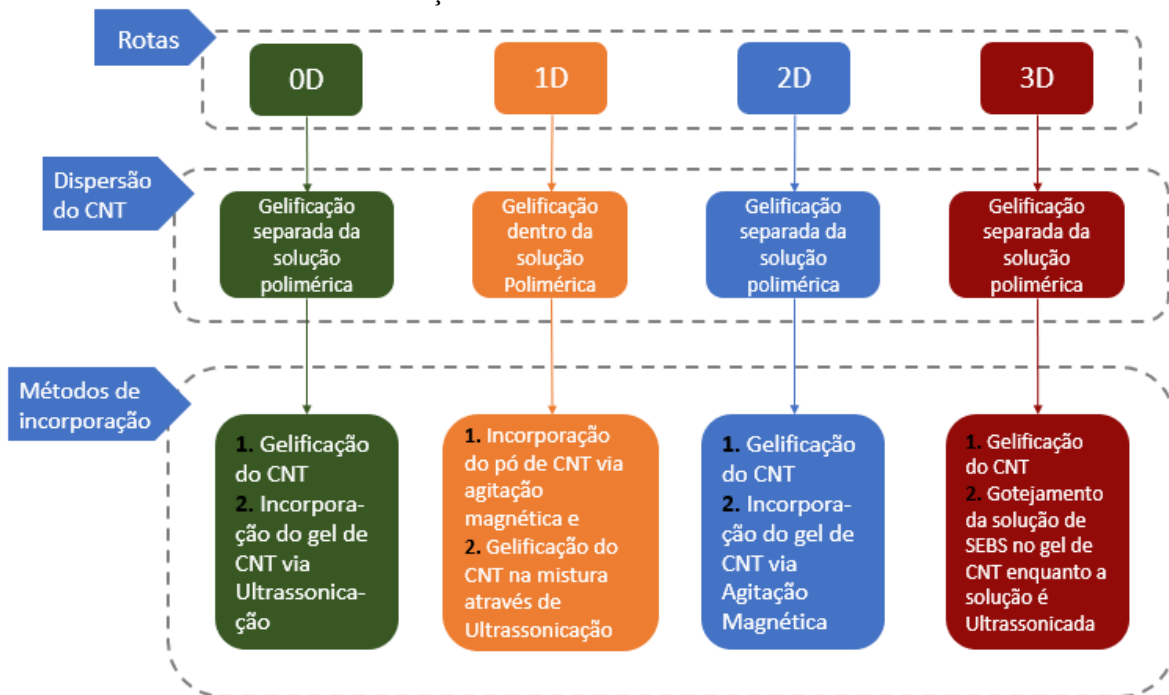
3.2.2 Preparação dos compósitos via solução

Os CPC foram preparados de quatro formas diferentes, utilizando um ultrassom de ponteira da Sonic, Vibra-Cell VCX500; e como solvente, tolueno da marca Lafan, PA. A

condição de preparação foi manter a formação de gel de CNT na primeira etapa de US e que na incorporação do gel na solução de SEBS não houvesse uma “nova” gelificação. Como a concentração de CNT foi mantida constante, as concentrações de SEBS foram variadas de modo a se verificarem as frações mássicas de CNT desejadas: 1, 2, 4, 6, 8 e 10 %m.

Para todas as rotas de preparação foram preparadas soluções de SEBS, seguindo a seguinte metodologia: primeiramente, o SEBS foi solubilizado em tolueno por 10 minutos em banho de ultrassom e 30 minutos em agitador magnético. Para estas diferentes dispersões, deu-se o nome de rota 0D para rota de fabricação controle, semelhante as fabricadas por Rosa (2018) e de rotas 1D, 2D e 3D como sendo métodos alternativos à incorporação do gel, detalhados a seguir, no esquema da Figura 14.

Figura 14 – Esquemas das rotas de fabricação e dos respectivos métodos de dispersão e distribuição dos CNT na matriz de SEBS.



Fonte: Elaborado pelo autor

3.2.2.1 Rota 0D

A rota 0D consistiu na mistura do gel de CNT e solução polimérica, previamente preparadas, utilizando-se a ponteira de ultrassom. A concentração de CNT para a US foi de 12 mg/mL, o suficiente para que a solução estivesse no estado de gel diferentemente da concentração do CNT na mistura SEBS/CNT. As massas do polímero e do aditivo, bem como as concentrações utilizadas nas misturas estão descritas na Tabela 3.

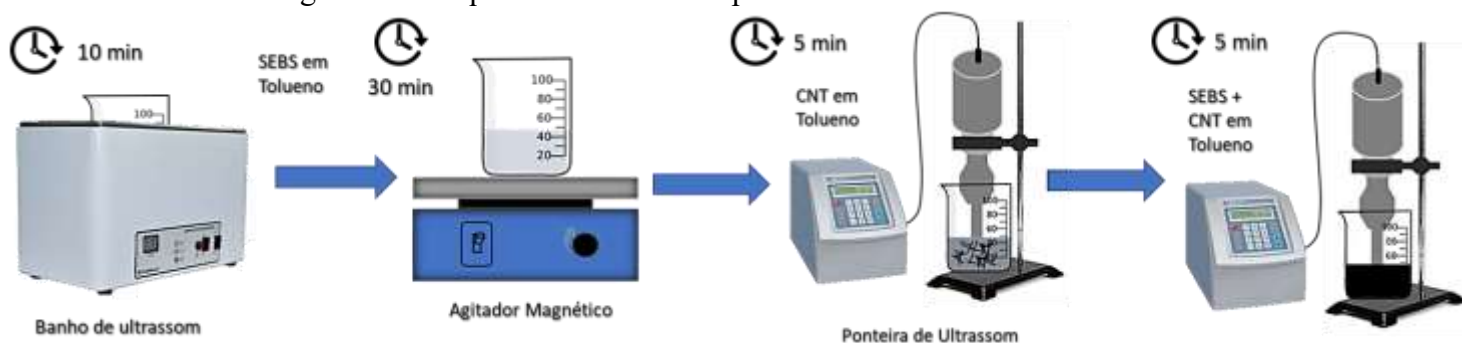
Tabela 3 – Parâmetros de mistura: rota 0D

	Aditivo (%m)	massa de SEBS (g)	Concentração do NTC na mistura (mg/mL)	Concentração de NTC para a US (mg/mL)	Volume de Tolueno (mL)	Código
Dispersão 0D	1	3	1,25	12	20	[CNT.1.Tol.20.3g.0D]
	2	3	3	12	20	[CNT.2.Tol.20.3g.0D]
	4	1,5	3	12	20	[CNT.4.Tol.20.1,5g.0D]
	6	2	3	12	40	[CNT.6.Tol.40.2g.0D]
	8	1,5	3	12	40	[CNT.8.Tol.40.1,5g.0D]
	10	1,2	3	12	40	[CNT.10.Tol.40.1,2g.0D]

Fonte: Elaborado pelo autor.

A produção das amostras pela rota 0D está esquematizada na Figura 15. Primeiramente, SEBS foi solubilizado em tolueno e o gel de CNT foi preparado a partir da dispersão de CNT em tolueno, utilizando-se uma ponteira de ultrassom (ultrassonicação) (US) durante 5 minutos. Após este procedimento, o gel de CNT foi adicionado na solução de SEBS; e a mistura foi levada à ponteira de ultrassom por 5 minutos a uma amplitude de 40% e 20 kHz de frequência. A mistura foi vertida numa placa petri de 40 mL, seguindo da evaporação do solvente em uma capela. A Figura 16 exemplifica o aspecto superior das amostras produzidas por esta rota.

Figura 15 – Esquema ilustrativo do processo de mistura da rota 0D.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 16 – Amostra de 4 %m fabricada pela rota 0D preparada para ser utilizada no ensaio eletromecânico.



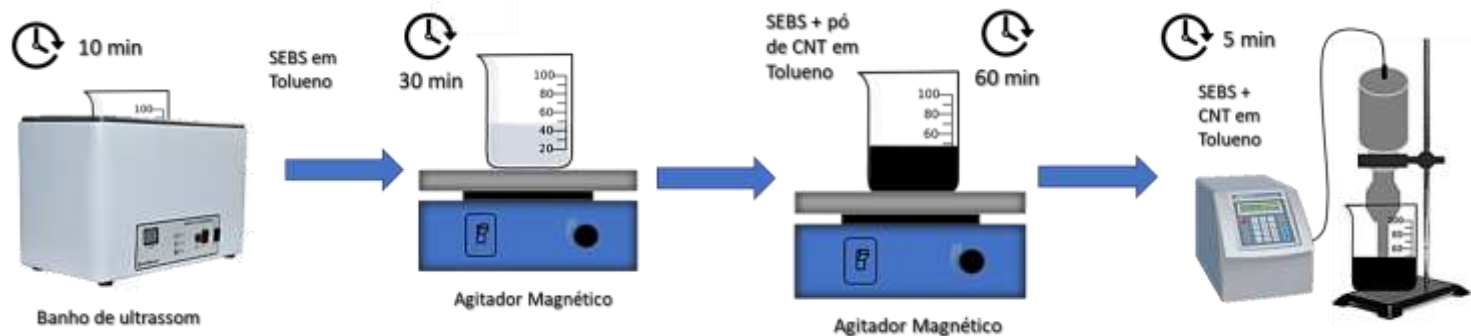
Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2.2.2 Rota 1D

O método 1D consistiu na adição do CNT na solução de SEBS, seguido da mistura desta dispersão em ponteira de ultrassom, conforme esquematizado na Figura 17. De modo a garantir a gelificação do CNT, o qual primeiro foi incorporado via agitação magnética e então gelificado dentro da solução de SEBS, foi utilizado uma concentração de 6 mg/mL. As massas do polímero e do aditivo, bem como as concentrações utilizadas nas misturas estão descritas na Tabela 4.

O CNT foi adicionado diretamente na solução de SEBS, a qual foi mantida sob agitação mecânica por 1 hora. Após este procedimento, a mistura foi levada ao ultrassom de ponteira por 5 minutos a uma amplitude de 40% e 20 kHz de frequência. Em seguida, a mistura foi vertida numa placa petri de 40 mL; e após a evaporação do solvente foram obtidos os filmes. Devido ao baixo volume de tolueno para a concentração de 1 %m, não foi possível produzir esta amostra. A Figura 18 exemplifica o aspecto superior das amostras produzidas por esta rota.

Figura 17 – Esquema ilustrativo do processo de mistura da rota 1D.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 4 – Parâmetros de mistura: rota 1D

	Aditivo (%m)	massa de SEBS (g)	Concentração do NTC na mistura (mg/mL)	Concentração de NTC para a US (mg/mL)	Volume de Tolueno (mL)	Código
Dispersão 1 D	1	2	--/--	--/--	5	[CNT.1.Tol.5.2g.1D]
	2	2	6	6	10	[CNT.2.Tol.10.2g.1D]
	4	2	6	6	13	[CNT.4.Tol.13.2g.1D]
	6	2	6	6	20	[CNT.6.Tol.20.2g.1D]
	8	2	6	6	27	[CNT.8.Tol.27.2g.1D]
	10	2	6	6	33	[CNT. 10.Tol.33.2g.1D]

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 18 – Amostra de 4 %m fabricada pela rota 1D preparada para ser utilizada no ensaio eletromecânico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2.2.3 Rota 2D

O método 2D consistiu na mistura do gel de CNT na solução de SEBS por agitação mecânica, conforme esquematizado na Figura 19. As massas do polímero e aditivo, bem como as concentrações utilizadas nas misturas estão descritas na Tabela 5. O gel de CNT foi obtido através da sonicação em uma ponteira de ultrassom por 5 minutos a uma amplitude de 40% e 20 kHz de frequência sendo então adicionado na solução de SEBS e misturado mecanicamente em um agitador magnético por 1 hora. A dispersão foi vertida em uma placa petri de 40 mL e o solvente foi evaporado semelhantemente à rota 0D. A Figura 20 exemplifica a superfície das amostras produzidas por esta rota.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 5 – Parâmetros de mistura: rota 2D

	Aditivo (%m)	massa de SEBS (g)	Concentração do NTC na mistura (mg/mL)	Concentração de NTC para a US (mg/mL)	Volume de Tolueno (mL)	Código
Dispersão 2 D	1	3	1,25	12	20	[CNT.1.Tol.20.3g.2D]
	2	3	3	12	20	[CNT.2.Tol.20.3g.2D]
	4	1,5	3	12	20	[CNT.4.Tol.20.1,5g.2D]
	6	2	3	12	40	[CNT.6.Tol.40.2g.2D]
	8	1,5	3	12	40	[CNT.8.Tol.40.1,5g.2D]
	10	1,2	3	12	40	[CNT.10.Tol.40.1,2g.2D]

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 20 – Amostra de 4 %m fabricada pela rota 2D preparada para ser utilizada no ensaio eletromecânico.

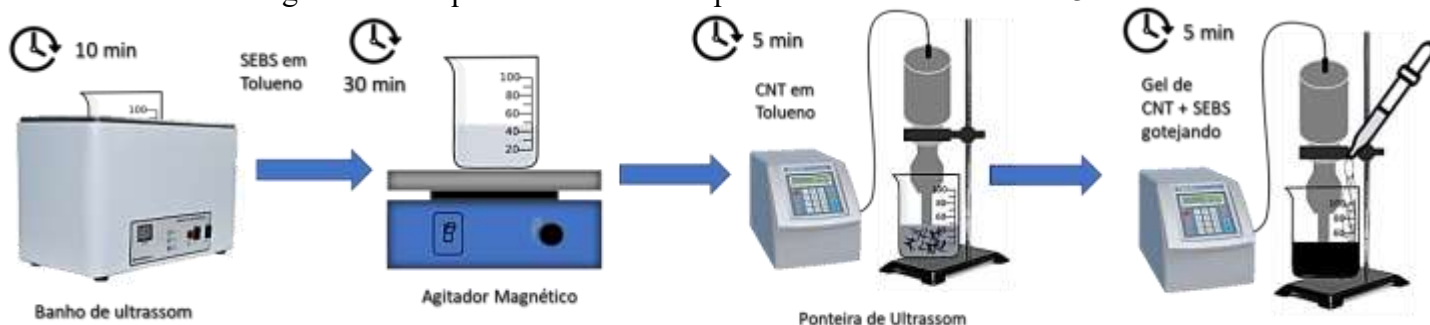


Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2.2.4 Rota 3D

O método 3D consistiu na incorporação gradual da solução de SEBS no gel de CNT durante o processo de sonicação, conforme esquematizado na Figura 21. As massas do polímero e do aditivo, bem como as concentrações utilizadas nas misturas estão descritas na Tabela 6. A solução de SEBS foi adicionada gradativamente no gel de CNT utilizando uma pipeta de Pasteur, durante 5 minutos de sonicação a uma amplitude de 40% e 20 kHz de frequência. A solução foi vertida numa placa petri de 40 mL e o solvente foi evaporado semelhantemente à rota 0D. A Figura 22 exemplifica o aspecto superior das amostras produzidas por esta rota.

Figura 21 – Esquema ilustrativo do processo de mistura da rota 3D.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 6 – Parâmetros de mistura: rota 3D

	Aditivo (%m)	massa de SEBS (g)	Concentração do NTC na mistura (mg/mL)	Concentração de NTC para a US (mg/mL)	Volume de Tolueno (mL)	Código
Dispersão 3 D	1	3	1,25	12	20	[CNT.1.Tol.20.3g.3D]
	2	3	3	12	20	[CNT.2.Tol.20.3g.3D]
	4	1,5	3	12	20	[CNT.4.Tol.20.1,5g.3D]
	6	2	3	12	40	[CNT.6.Tol.40.2g.3D]
	8	1,5	3	12	40	[CNT.8.Tol.40.1,5g.3D]
	10	1,2	3	12	40	[CNT.10.Tol.40.1,2g.3D]

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 22 – Amostra de 4 %m fabricada pela rota 3D preparada para ser utilizada no ensaio eletromecânico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 Condutividade Elétrica

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas a temperatura ambiente através dos métodos: o método duas pontas, indicado para amostras com condutividade até 10^{-7} S/cm; e o método quatro pontas, para amostras com condutividade superior à 10^{-7} S/cm. Desta forma verificou-se a condutividade elétrica do CPC em função da fração mássica do aditivo condutor.

3.3.1.1 Método Padrão Duas Pontas

Para amostras com condutividade inferior à 10^{-7} S/cm, o padrão duas pontas, também chamado de método do eletrômetro, é mais indicado. Foi utilizado um eletrômetro da Keithley, modelo 6517A e uma célula de medição da resistividade, da Keithley modelo 8009. Para cada amostra foram aferidos quatro pontos, sendo ilustrado na Figura 23. Este método mede a condutividade elétrica do compósito de forma volumétrica, sendo calculada pela Equação 3.1.

Figura 23 – Sistema de medição pelo padrão duas pontas.



Fonte: Rosa (2018).

$$\rho = \frac{(d+g)^2 \pi}{4} \frac{V}{i} \quad (3.1)$$

Onde:

ρ → Resistividade Elétrica ($\Omega \cdot cm$)

d → Espessura da Amostra (cm)

V → Tensão Elétrica (V)

i → Corrente Elétrica (A)

A condutividade elétrica σ , expressa em S/cm , pode ser obtida através do inverso da resistividade, portanto, $\sigma = 1/\rho$.

3.3.1.2 Método Padrão Quatro Pontas

Para amostras com condutividade superior à 10^{-7} S/cm, foi utilizado o padrão quatro pontas. Neste método, ilustrado pela Figura 24, a corrente é aplicada entre os terminais externos pela fonte CC Keithley modelo 6220 e a tensão monitorada pelos terminais internos conectados ao eletrômetro Keithley modelo 6517A.

Figura 24 – Sistema para medição da condutividade elétrica pelo padrão quatro pontas. A célula de medição está à esquerda, ao lado do eletrômetro.



Fonte: Rosa (2018).

Para cada amostra foram feitas cinco medições em regiões distintas, bem como em ambos os lados dos filmes. As condutividades elétricas obtidas através deste método foram calculadas utilizando a Equação 3.2:

$$\sigma = \frac{I}{V} \times \frac{1}{d} \times \frac{\ln 2}{\pi} \quad (3.2)$$

Onde:

σ → Condutividade Elétrica (S/cm)

d → Espessura da Amostra (cm)

V → Tensão Elétrica (V)

i → Corrente Elétrica (A)

$\frac{\ln 2}{\pi}$ → Fator de Correção

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FEG - SEM)

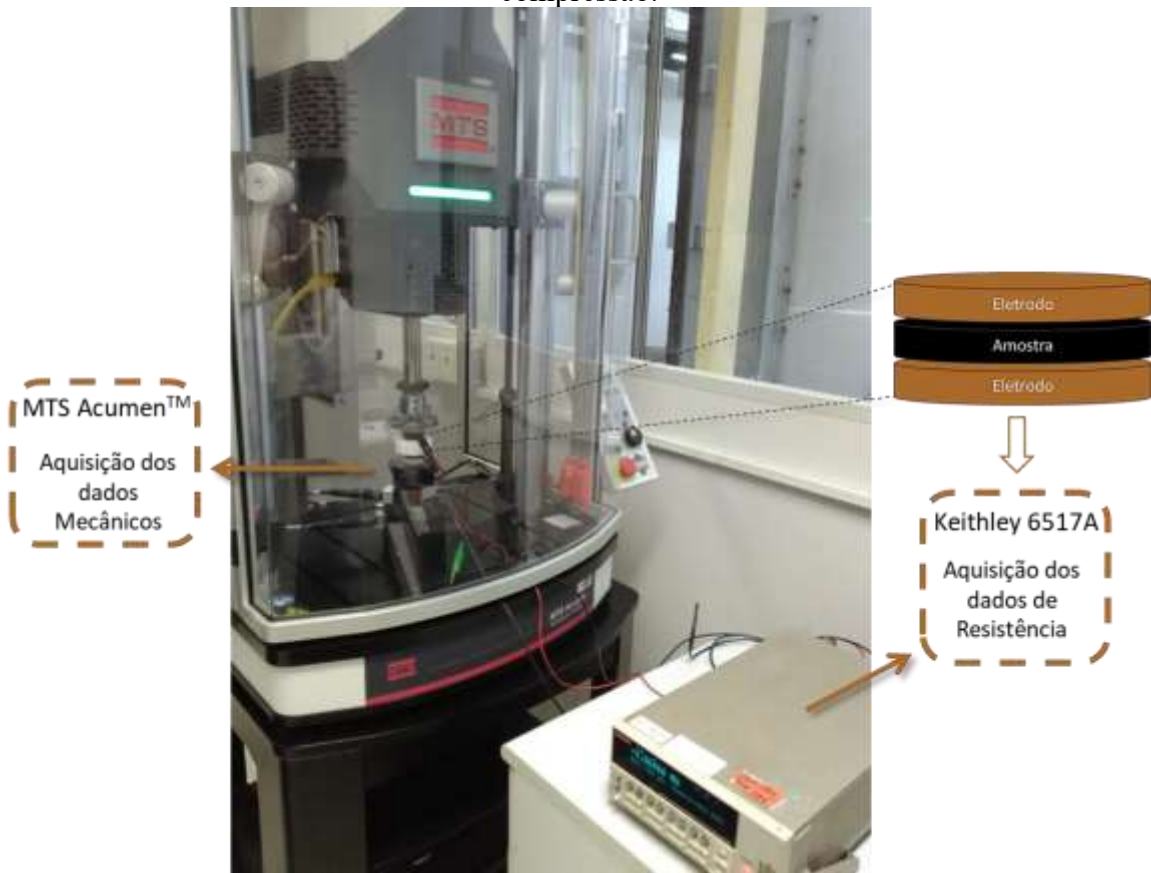
Para análise microestrutural dos compósitos, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FEG-SEM), modelo JEOL JSM-6701F, localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC. Utilizou-se uma aceleração de 5 kV. Foram analisadas as amostras com 1% e 6% de CNT (m/m), apenas para a rota 1D não foi possível realizar a análise de 1%, tendo sido realizado então na de 4%. As amostras foram fraturadas criogenicamente em nitrogênio líquido e coladas num suporte de alumínio com fita de carbono, de modo que fosse analisada a região transversal fraturada, e recobertas por ouro.

3.3.3 Ensaio Eletromecânico

O ensaio é composto por dois sistemas: i) sistema mecânico que consiste em uma máquina universal de ensaios (MTS Acumen), localizado no Labmat, na UFSC, com uma célula de carga de 0,5 kN, responsável por aplicar tensões cíclicas de compressão ou tração, ilustrado na Figura 25; e o ii) sistema elétrico que consiste de um eletrômetro (Keithley 6517A), utilizado para adquirir os dados de resistência volumétrica, durante os ciclos de compressão e descompressão, através de um software desenvolvido próprio.

A célula elétrica foi conectada ao eletrômetro e então disposta entre as placas da máquina de ensaios mecânicos. A célula elétrica é constituída de dois eletrodos paralelos de cobre que deslizam dentro de um cilindro de poli(tetrafluoretileno) (PTFE), sendo que o cilindro de PTFE atua como guia para que os eletrodos não deslizem paralelamente e como isolamento elétrico.

Figura 25 – Sistema utilizado para determinação da variação da resistência em função da compressão.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Foi desenvolvido um novo protocolo de ensaio eletromecânico, Tabela 7, o qual permite a aplicação de diferentes tensões/deformações no mesmo ensaio. Para isso foram feitos 6 ciclos, sendo que no 1º ciclo foi aplicada uma tensão de 0,27 MPa, no 2º ciclo a tensão foi de 0,54 MPa e no 3º até 1,08 MPa; os ciclos 4, 5 e 6 foram uma reprodução das tensões aplicadas nos ciclos 1, 2 e 3 respectivamente. O potencial elétrico foi variado para cada amostra, já que amostras mais resistivas necessitam de um potencial maior em relação as menos resistivas. Foram feitos apenas um ensaio para cada amostra e apenas as que não deram resultado foram repetidas.

Tabela 7 – Parâmetros utilizados nos ensaios eletromecânicos

Parâmetros	MTS		Keithley	
	<i>Ciclo</i>	<i>Força</i>	<i>Tensão</i>	1 s (entre medidas)
	1°&4°)	100 N	0,27 MPa	
	2°&5°)	200 N	0,54 MPa	
	3°&6°)	400 N	1,08 MPa	$V_{aplicada} *$
	<i>Taxa</i>	10 N/s		6 Ciclos
$\sigma_{MÁX}$	1,08 MPa			
$t_{exp} = 400 s$				

$$*V_{aplicada} = \begin{cases} 30 < V \leq 60 V, \sigma < 10^{-6} S/cm \\ 0,1 \leq V < 30 V, \sigma \geq 10^{-6} S/cm \end{cases}$$

Fonte: Elaborado pelo autor.

As amostras de SEBS puro e de 1 até 6% de CNT (m/m) das 4 rotas foram ensaiadas de acordo com o protocolo EM4. As respostas elétricas obtidas para cada ciclo foram calculadas de modo a se obter a resposta expressa pela Equação 3.3

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R_i - R_0}{R_0} \quad (3.3)$$

Onde:

$\frac{\Delta R}{R_0}$: Resposta (Ω/Ω)

R_i : Resistência pontual (Ω)

R_0 : Resistência inicial (Ω)

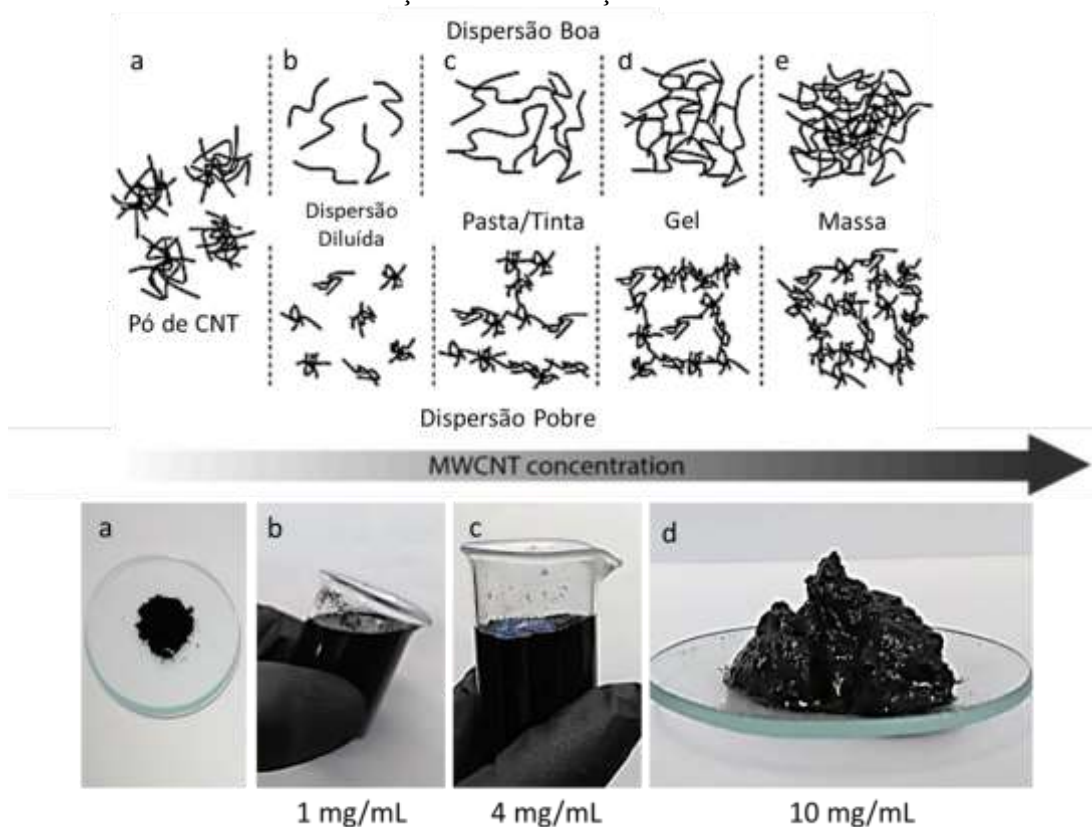
Os ensaios prolongados das amostras escolhidas foram feitos com 100 ciclos, com uma tensão aplicada de 0,27 MPa. Foram captadas as respostas elétricas em três momentos diferentes: no início do ensaio (de 0 a 10 ciclos), na metade (de 40 a 50 ciclos) e no fim do ensaio (de 90 a 100 ciclos); a fim de analisar o envelhecimento da amostra.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 OBTENÇÃO DE GEL DE CNT

Como sugerido por Chiou *et al.* (2018), as mudanças de estados mostradas na Figura 26, demonstram que ao variar a concentração de CNT em determinado solvente (no caso deste trabalho foi o tolueno), é induzida a formação de diferentes estruturas durante o processo de dispersão com a ponteira de ultrassom. Ao passar pela ação de um ultrassom de ponteira, as cavitações geradas promoveram desaglomeração do pó de CNT, semelhante à uma dispersão diluída (para os pesquisadores, até 2 mg/mL) . Com o aumento da concentração de CNT e sendo submetido à ação da cavitação, as partículas dispersas no meio (tolueno) tendem a formar uma rede pouco coesa, com aspecto semelhante à uma tinta, (para os pesquisadores, entre 2 e 40,5 mg/mL) . Com o acréscimo de aditivo, a ação da cavitação gera uma rede mais coesa, semelhante a um gel, frágil, porém coeso (para os pesquisadores, entre 40,5 e 105 mg/mL) . A partir de certa concentração de CNT, a dispersão passa a ter uma rede suficiente para que seja coesa e plástica, assemelhando-se a uma massa de modelar (para os pesquisadores, acima de 105 mg/mL) . Sendo assim, de acordo com a classificação de estados de dispersão de Chiou *et al.* (2018), convencionou-se chamar as dispersões com concentrações de 1 e 2 mg/mL de dispersões diluídas; as dispersões com concentrações 3 e 5 mg/mL de pasta; e as concentrações acima de 6 mg/mL de gel.

Figura 26 – Ilustração e imagens desenvolvidas pelo autor dos estados de dispersão em relação à concentração de CNT.

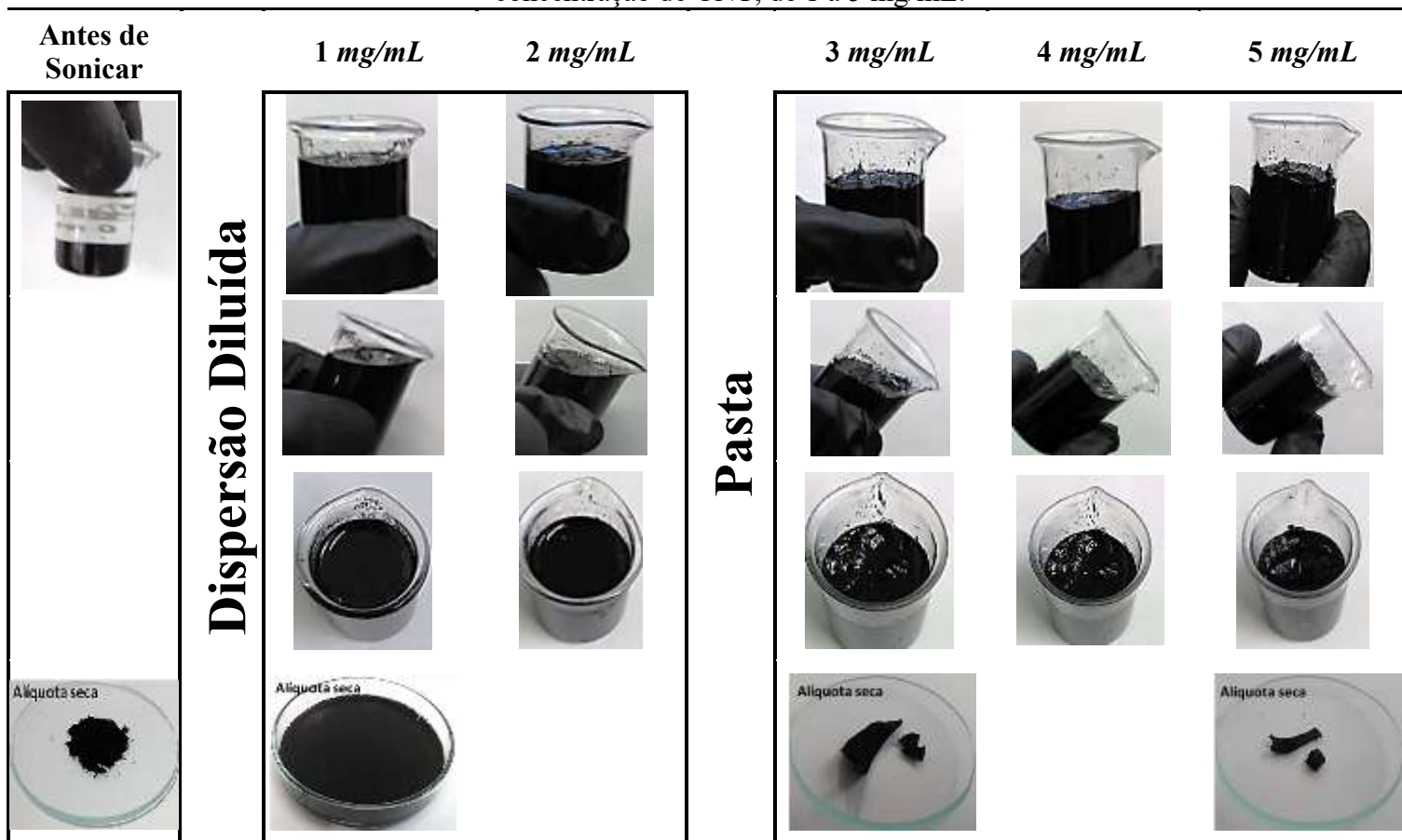


Fonte: Adaptado de Chiou *et al.* (2018).

A partir destes resultados, evidencia-se que não é possível tratar as dispersões de CNT em diferentes concentrações da mesma forma, devendo ser levada em consideração o estado de dispersão do aditivo na fabricação de CPC. O gel de CNT também não pode ser incorporado na matriz polimérica da mesma forma que dispersões líquidas são incorporadas já que a rede de gel formada não se dispersará da mesma forma que a dispersão diluída. Sendo assim, foram feitas 10 dispersões de CNT em tolueno (de 1 a 10 mg/mL) para avaliar os estados de dispersão, conforme mostrado nos Quadro 1 e Quadro 2.

O Quadro 1 apresenta as mudanças dos estados de dispersão em função da concentração do CNT adicionado para as concentrações de 1 a 5 mg/mL em tolueno, antes de ser sonicado, com o CNT decantado (de um modo geral para todos os casos), e após sonicação, com as concentrações de 1 mg/mL até 5 mg/mL. As concentrações se mostraram com certa fluidez da amostra de 1 mg/mL até 5 mg/mL, semelhante a um sol, podendo ser observada na fotografia em que se inclina o béquer.

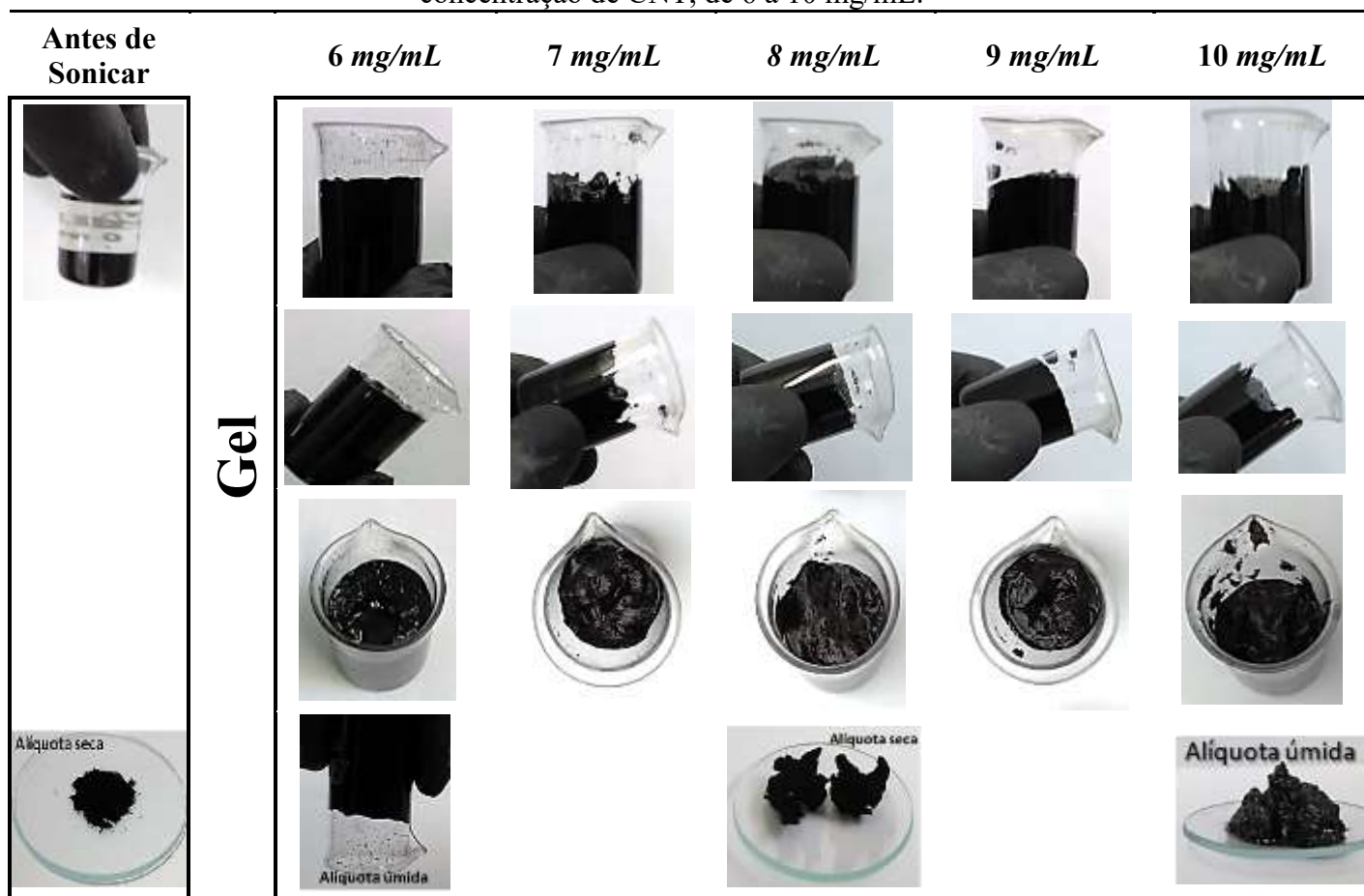
Quadro 1 – Mudança no aspecto da dispersão de CNT em relação ao aumento da concentração de CNT, de 1 a 5 mg/mL.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Já no Quadro 2 são apresentadas as amostras com concentrações de 6 a 10 mg/mL, sendo mostradas as imagens após a sonicação. A dispersão contendo 6 mg/mL de CNT/Tolueno apresentou comportamento de um gel, isto é, a viscosidade da dispersão aumentou drasticamente, não fluindo mais, indicando que a concentração crítica para o sistema de CNT e tolueno é de 6 mg/mL. Evidencia-se que ao serem inclinadas, as amostras não apresentaram fluidez, confirmando que ao aumentar a concentração, as amostras estavam em estado de gel.

Quadro 2 – Mudança no aspecto da dispersão de CNT em relação ao aumento da concentração de CNT, de 6 a 10 mg/mL.



Fonte: Elaborado pelo autor.

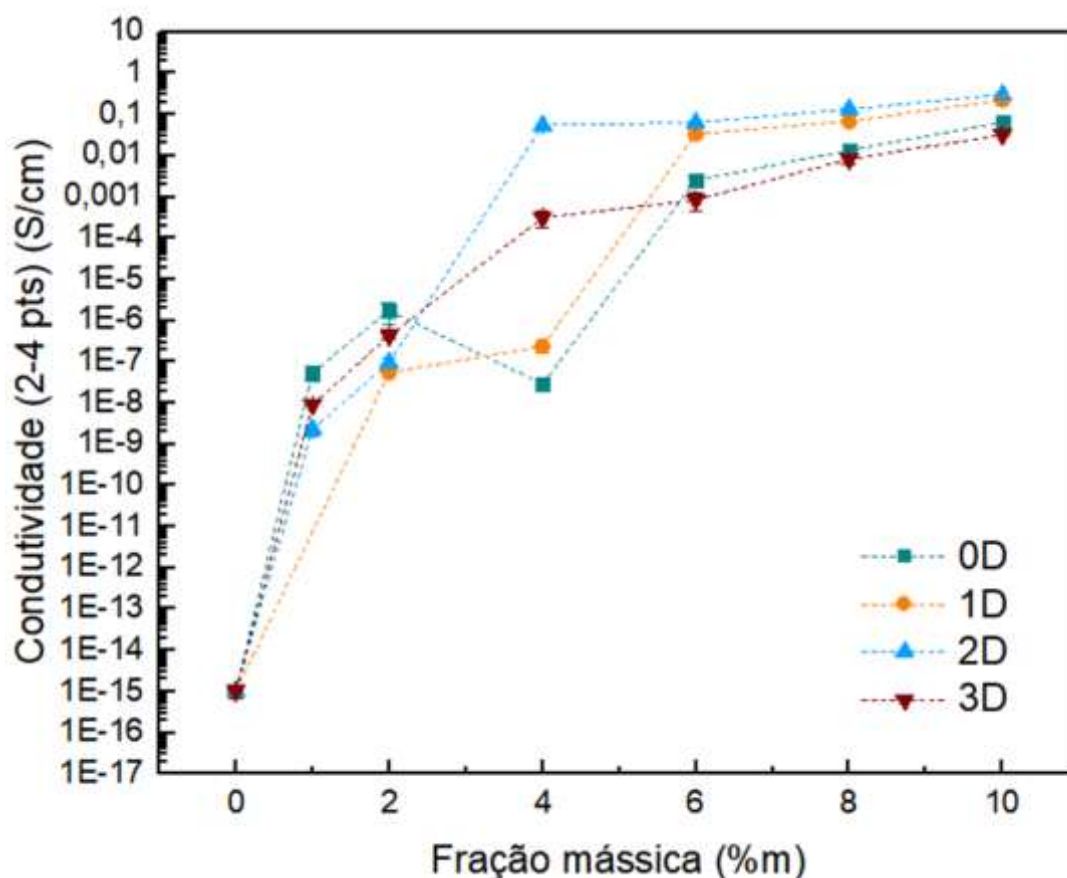
Com base nestes ensaios, conclui-se que para se obter uma dispersão no estado de gel é necessário a concentração de CNT em tolueno estar acima de 5 mg/mL, garantindo então o estado de gel. Portanto, foram propostas quatro rotas de fabricação: uma rota controle, a 0D (ROSA 2018), e três rotas alternativas, 1D, 2D e 3D. Avaliando o efeito da dispersão nas propriedades elétricas, eletromecânicas e na microestrutura do CPC. Foi estabelecida a concentração de 12 mg/mL de CNT em tolueno para a dispersão do aditivo condutor (rotas 0D, 2D e 3D), pois esta concentração estava acima da concentração mínima para gelificar, garantindo que haveria este estado; sendo esta dispersão preparada antes de ser incorporada na solução de SEBS. Para a mistura de SEBS/CNT em tolueno, foi utilizada a concentração de 3 mg/mL, deste modo garantindo que não fosse formar novamente um gel durante a mistura da dispersão de CNT na solução polimérica para as rotas que usariam o US como incorporador (rotas 0D e 3D). Já para a rota 1D, foi estabelecido um método de fabricação no qual o CNT foi misturado mecanicamente na solução de SEBS e a gelificação

ocorreu dentro da solução polimérica, portanto, foi necessária que a concentração da mistura (SEBS/CNT em tolueno) fosse de 6 mg/mL de CNT/tolueno.

4.2 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

A Figura 27 apresenta a variação de condutividade elétrica dos compósitos de SEBS/CNT em função da concentração do aditivo condutor e do método de fabricação. Nota-se que a condutividade elétrica dos compósitos de SEBS/CNT aumentou a medida que foi adicionado maior quantidade de aditivo condutor na matriz do polímero isolante, atingindo valor máximo de 1 S/cm para 10%_m CNT, o que corresponde a um aumento de 15 ordens de grandeza quando comparada à matriz de SEBS. Este comportamento é atribuído à formação de uma rede condutora na matriz de SEBS. Para todas as rotas de fabricação, a concentração de 1 %_m de CNT já está acima do limiar de percolação elétrica.

Figura 27 – Efeito da adição de CNT e da rota de fabricação dos compósitos de SEBS/CNT.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Percebe-se também, que o método empregado para incorporar o aditivo condutor também exerceu influência na condutividade elétrica do compósito obtido. As micrografias de SEM-FEG apresentadas nas Figura 28 e Figura 29, corroboram com os resultados apresentados, para a variação de condutividade em função da concentração de aditivo e na metodologia empregada para a incorporação da dispersão de CNT na solução de SEBS.

A Figura 28 apresenta as microestruturas dos compósitos de SEBS/CNT com 1 %m de CNT, para as rotas de fabricação 0D, 2D e 3D, menos a rota 1D por não ser possível fabricar a amostra com 1 %m de CNT. Observa-se que para a rota 0D, o CNT se apresenta bem disperso e bem distribuído na matriz; a amostra com 1 %m de CNT da rota 2D se mostrou bem dispersa, porém a distribuição dos aditivos na matriz não aconteceu de forma semelhante à rota 0D; já a rota 3D demonstrou estar menos dispersa e menos distribuída. Este comportamento pode estar relacionado com o método de incorporação do CNT na matriz e, comparando os resultados apresentados na Figura 28 com os obtidos por DIOS *et al.* (2019), denota-se que o método como o aditivo é preparado e como é adicionado na matriz influenciam tanto na dispersão e distribuição quanto nas propriedades do compósito.

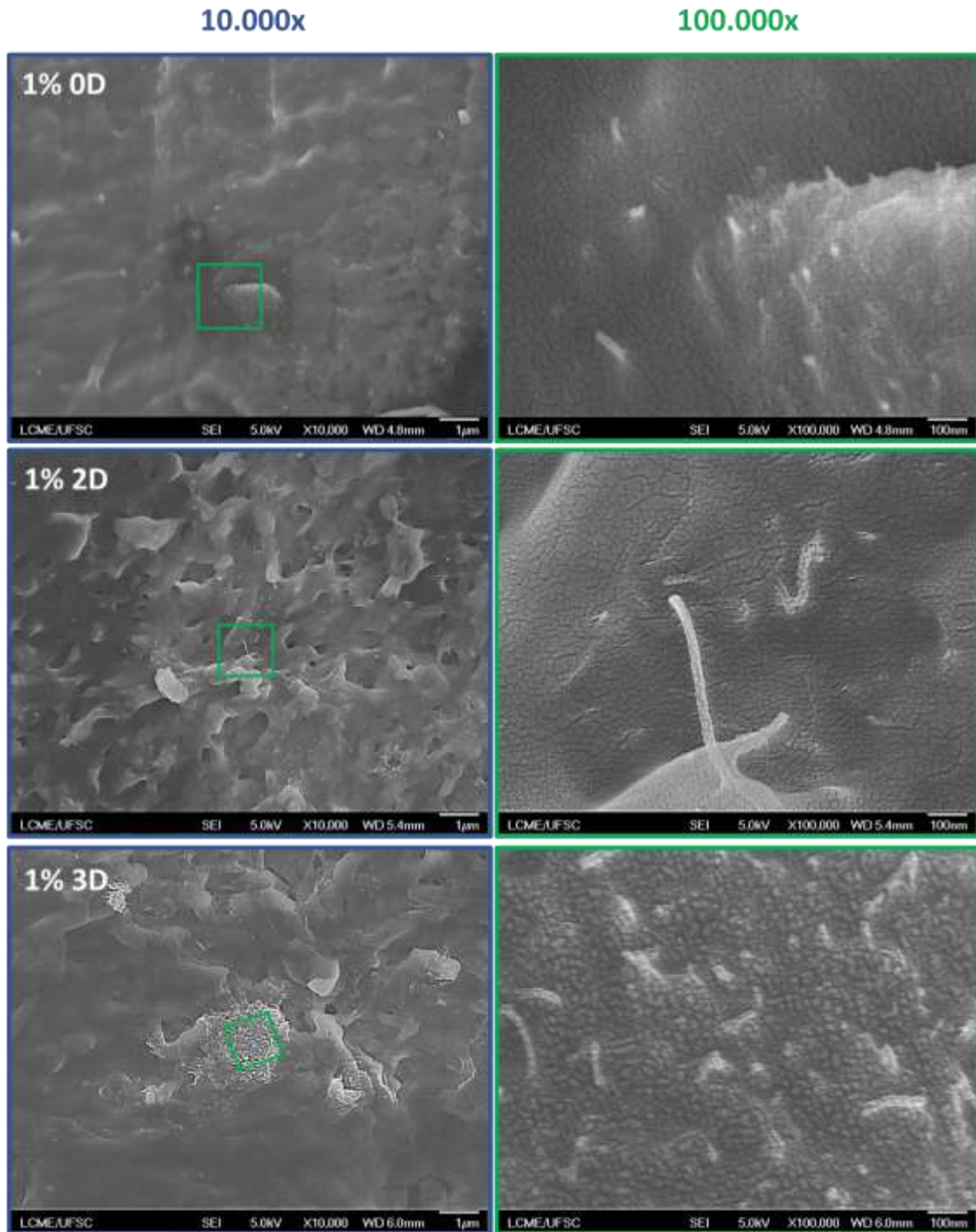
As condutividades elétricas das amostras com 1 %m de CNT são descritas na Tabela 8. Evidencia-se que o compósito preparado pela rota 0D possui maior condutividade elétrica e melhor dispersão e distribuição de CNT na matriz de SEBS em relação às amostras obtidas pelas outras rotas, indicando que para baixas concentrações, a rota 0D é mais eficiente.

Tabela 8 – Resultados de condutividade elétrica para as amostras de 1 %m de CNT para as rotas 0D, 2D e 3D.

Rotas de Fabricação	Condutividade: 1 %m (S/cm)
0D	$5,46 \cdot 10^{-8} \pm 2,01 \cdot 10^{-8}$
2D	$2,30 \cdot 10^{-9} \pm 7,15 \cdot 10^{-10}$
3D	$9,04 \cdot 10^{-9} \pm 3,11 \cdot 10^{-11}$

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 28 – Comparativo das microestruturas dos compósitos de SEBS/CNT com 1 %m para as rotas de fabricação 0D, 2D e 3D.



Fonte: elaborado pelo autor.

A Figura 29 apresenta as microestruturas dos compósitos de SEBS/CNT com 6 %m de CNT, para todas as rotas de fabricação. Observa-se que as amostras preparadas pelas rotas 0D e 3D, os CNT se apresentam bem dispersos e bem distribuídos na matriz; enquanto que os compósitos obtidos pelas rotas 1D e 2D apresentaram menor dispersão e aglomerados de CNT interconectados de maneira a formar uma rede percolada da fase condutora quando comparado com as amostras preparadas pelas outras rotas (0D e 3D), corroborando com os resultados apresentados anteriormente de condutividade elétrica.

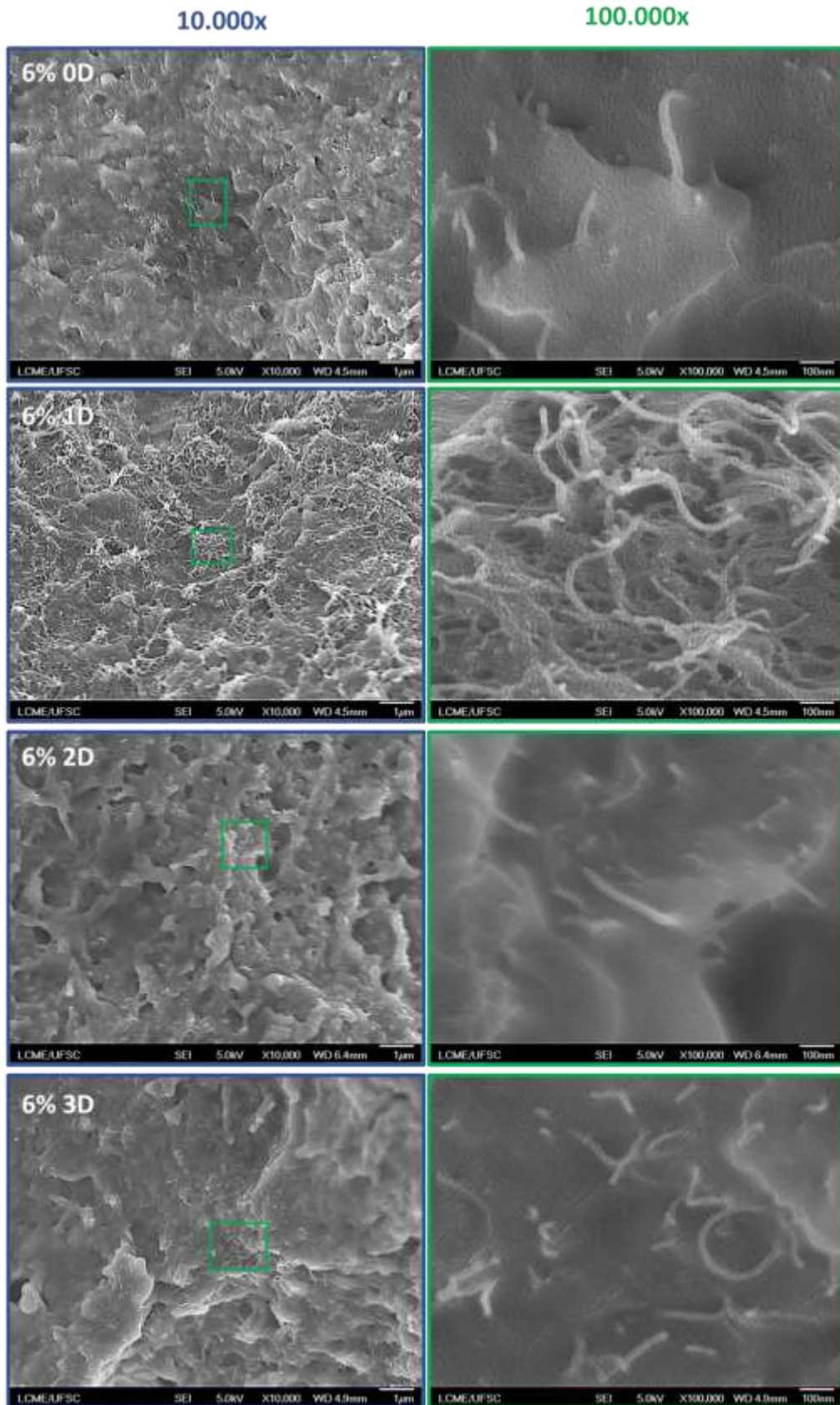
Os valores de condutividade elétrica das amostras com 6 %m de CNT preparadas por diferentes rotas são descritos na Tabela 9. Diferentemente das amostras contendo 1 %m de CNT, as amostras com 6 %m apresentaram uma diferença de condutividade próxima de 3 ordens de grandeza. O compósito que apresentou maior condutividade elétrica foi o preparado pela rota 2D seguida da rota 1D, sugerindo que a dispersão e distribuição dos aditivos de modo que os caminhos sejam formados exerce maior influência no valor de condutividade elétrica. No caso das rotas 0D e 3D, as microestruturas indicam que os aditivos estão muito afastados, isto é, bem dispersos e bem distribuídos, o que diminui a probabilidade de encontro entre si, mostrando que a hipótese de Al-Saleh e Sundararaj (2009) é aplicável apenas para alguns casos.

Tabela 9 – Resultados de condutividade elétrica para as amostras de 6 %m de CNT para as rotas 0D, 1D, 2D e 3D.

Rotas de Fabricação	Condutividade: 6 %m (S/cm)
0D	$2,53 \cdot 10^{-3} \pm 7,29 \cdot 10^{-4}$
1D	$3,38 \cdot 10^{-2} \pm 9,95 \cdot 10^{-3}$
2D	$6,31 \cdot 10^{-2} \pm 4,76 \cdot 10^{-3}$
3D	$8,34 \cdot 10^{-4} \pm 3,93 \cdot 10^{-4}$

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 29 – Comparativo das microestruturas dos compósitos de SEBS/CNT com 6 %m para todas as rotas de fabricação



Fonte: elaborado pelo autor.

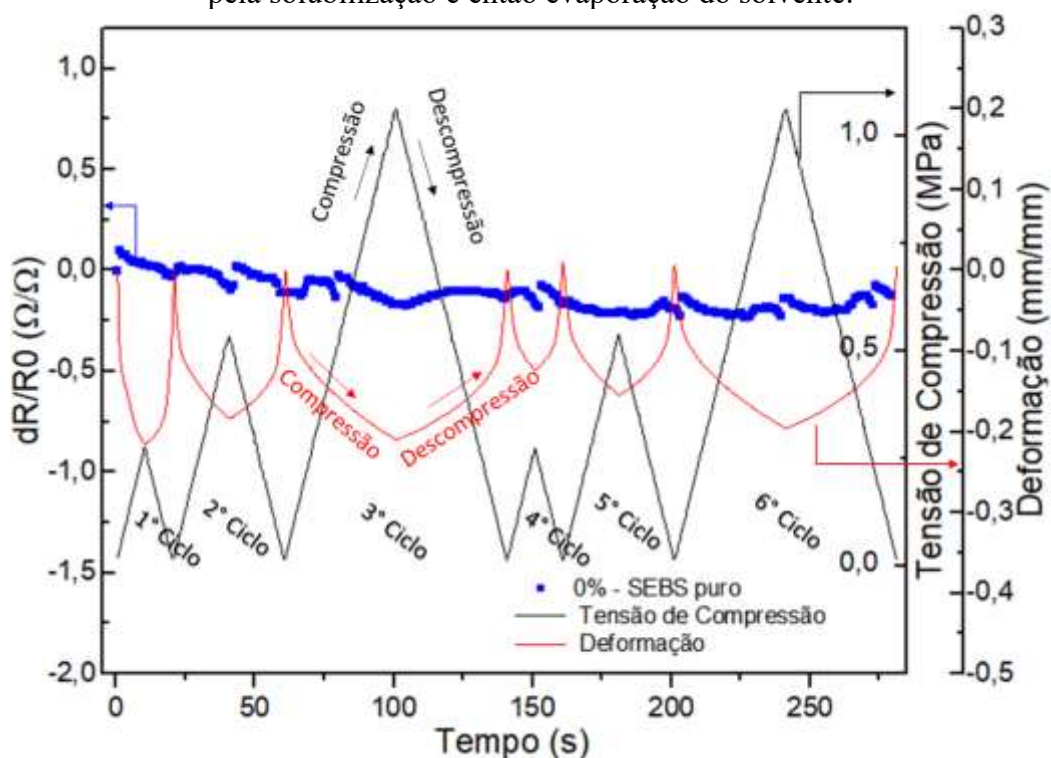
Pelos resultados observados nas micrografias e condutividade elétrica, pode-se inferir que o método de fabricação é um fator determinante nas propriedades elétricas e eletromecânicas do compósito devido à diferente forma de dispersão e distribuição do aditivo na matriz. Estes resultados estão de acordo aos observados por DIOS *et al.* (2019), que pesquisaram o efeito elétrico e piezorresistivo de compósitos poliméricos com várias matrizes de polímeros isolantes, dentre as quais, foi utilizada o SEBS.

Os compósitos de SEBS contendo 1 %m de CNT, fabricados por DIOS *et al.*, apresentaram condutividade elétrica da ordem de 10^{-13} S/cm, isto é, quatro ordens de grandeza inferior ao trabalho apresentado nesta dissertação de mestrado. Esta discrepância dos resultados é atribuída à rota de fabricação do compósito. Os compósitos preparados por DIOS *et al.* apresentaram aglomerados de CNT mal distribuídos na matriz de SEBS, os quais prejudicam a formação da rede percolativa.

4.3 ENSAIO ELETROMECHANICO

A Figura 30 apresenta a resposta piezoresistiva referente ao filme de SEBS. As curvas apresentadas na Figura 30 representam: i) variação da tensão de compressão em função do tempo (linha preta) para três tensões máximas aplicadas 0,27 (1° e 5° ciclo), 0,54 (2° e 6° ciclo) e 1,08 MPa (3° e 7° ciclo); ii) deformação do material (linha vermelha); e iii) variação da resistência elétrica relativa do filme ($\Delta R/R_0$) em função do tempo. Observa-se que o aumento da tensão de compressão, em um determinado tempo, induz a deformação da amostra, por exemplo, para tensões de 0,27, 0,54 e 1,08 MPa são obtidos valores máximos de deformação de 12, 15 e 20 %, respectivamente. Entretanto, não há variação da resistência elétrica relativa, indicando que o filme de SEBS não tem comportamento piezorresistivo.

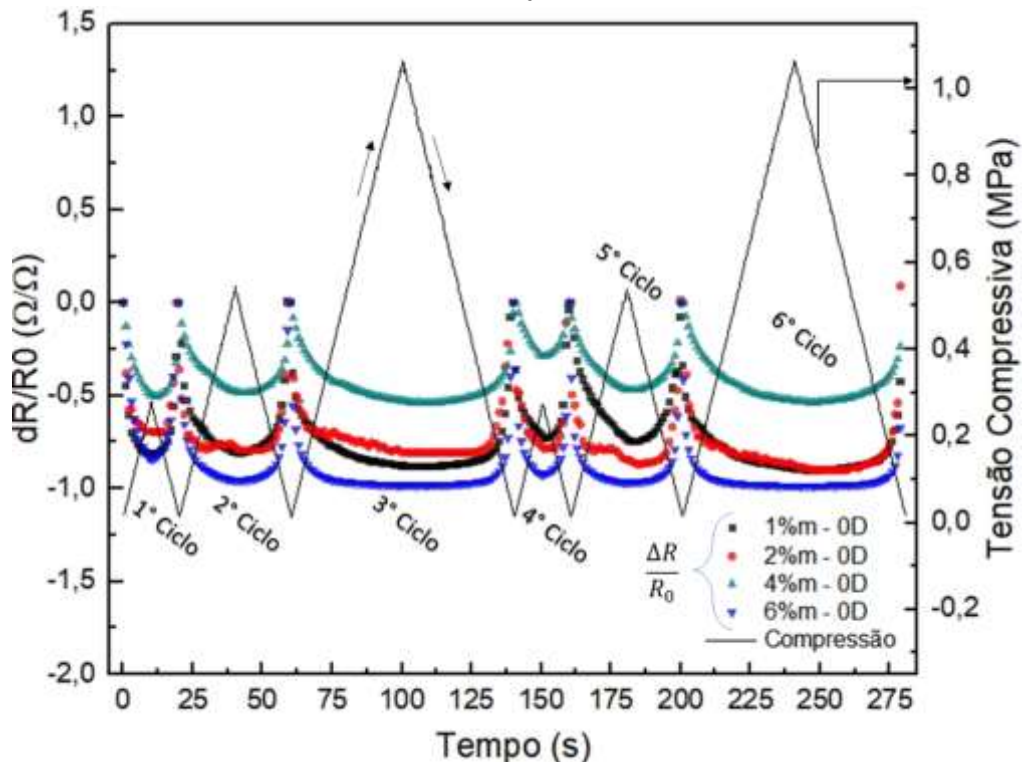
Figura 30 – Resposta piezoresistiva referente à amostra de SEBS sem aditivos, fabricada pela solubilização e então evaporação do solvente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 31 mostra a variação da resistência elétrica relativa e tensão de compressão em função do tempo para os filmes de SEBS/CNT contendo diferentes concentrações mássicas de CNT fabricados pela rota 0D (1, 2, 4 e 6 %m). Os compósitos apresentaram respostas piezoresistivas ($\Delta R/R_0$), ou seja, houve redução da resistência elétrica relativa com o aumento da tensão de compressão. Este resultado está de acordo com outros trabalhos reportados na literatura (DAHIYA *et al.*, 2010; AGGARWAL; KIRCHNER, 2014 ; LIU *et al.* 2017; WAN; WANG; GUO, 2017; DIOS *et al.* 2019; DUBEY *et al.* 2020) que atribuem esse comportamento à formação de novos caminhos condutores na matriz do polímero isolante. Isto, devido ao aumento do número de contato das partículas da fase condutora com a aplicação da tensão de compressão aplicada. Foram realizados três ensaios para a amostra contendo 1 %m de CNT e apenas uma delas apresentou resposta piezoresistiva (apresentada na Figura 31), ou seja, não houve reprodutibilidade dos ensaios. Na decompressão, a resistência elétrica relativa do compósito volta ao seu valor inicial (sem a aplicação da tensão de compressão), uma vez que os contatos entre as partículas do aditivo condutor induzidos pela deformação do filme polimérico com a aplicação da tensão de compressão são desfeitos.

Figura 31 – Variação da resistência elétrica em relação a tensão de compressão em função do tempo para as amostras de 1, 2, 4 e 6 % em massa de CNT em SEBS fabricadas pela rota 0D.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nota-se que a variação da resistência elétrica relativa depende da concentração de CNT presente na matriz de SEBS, atingindo um máximo para o compósito com 6 %m de CNT, a qual também obteve os maiores valores de S e de GF. Tais valores podem ser melhor observados na Tabela 10, a qual apresenta para todas amostras com as concentrações ensaiadas, os resultados de geometria, condutividade elétrica, variação da resistência elétrica relativa ($\Delta R/R_0$), a deformação, tensão máxima, S e GF. É importante ressaltar que a amostra com 4 %m de CNT apresentou um comportamento anômalo uma vez que era esperado maior valor de variação da resistência elétrica, da S e do GF em relação as amostras com 1 e 2 %m. Evidencia-se a amostra com 6 %m de CNT que nos 3º e 6º ciclos a resistência elétrica relativa aumenta gradativamente, até atingir um valor máximo de cerca de 90% na tensão de compressão de 0,31 MPa. Acima de 0,31 MPa, $\Delta R/R_0$ se mantém próximo de 90 %, formando um patamar, mesmo com o aumento da tensão de compressão, sendo este o limite de detecção para esta amostra (LOD). Com base nos resultados apresentados, pode-se inferir que para tensões de compressão abaixo de 0,31 MPa ocorrerá a formação de maior quantidade de rede percolada na matriz polimérica induzindo a redução da resistência

elétrica do filme. Entretanto, acima desse valor, os contatos entre as partículas dos aditivos não acarretarão o aumento da variação da resistência elétrica.

Tabela 10 – Valores de espessura e condutividade elétrica e valores máximos obtidos no ensaio eletromecânico de resistência elétrica relativa, deformação, tensão máxima, sensibilidade e *gauge factor* para a rota 0D.

CNT (%m)	Rota de Fabricação	Espessura (mm)	σ (S/cm)	Tensão Máxima (MPa)	ϵ (mm/mm)	$\Delta R/R_0$ (Ω/Ω)	S	GF
1	0D	0.72	5.46E-08	-0.27	-19.50%	-70.70%	2.62	3.63
				-0.54	-23.70%	-73.70%	1.36	3.11
				-1.08	-29.60%	-89.70%	0.83	3.03
2	0D	0.92	1.74E-06	-0.27	-14.30%	-69.20%	2.56	4.84
				-0.54	-23.60%	-77.00%	1.43	3.26
				-1.07	-35.70%	-80.10%	0.75	2.24
4	0D	0.59	2.92E-08	-0.27	-24.20%	-28.70%	1.06	1.19
				-0.54	-40.80%	-47.00%	0.87	1.15
				-1.08	-56.70%	-53.60%	0.50	0.95
6	0D	0.54	2.53E-03	-0.27	-7.80%	-84.20%	3.12	10.79
				-0.54	-11.60%	-95.60%	1.77	8.24
				-1.08	-17.10%	-98.10%	0.92	5.74

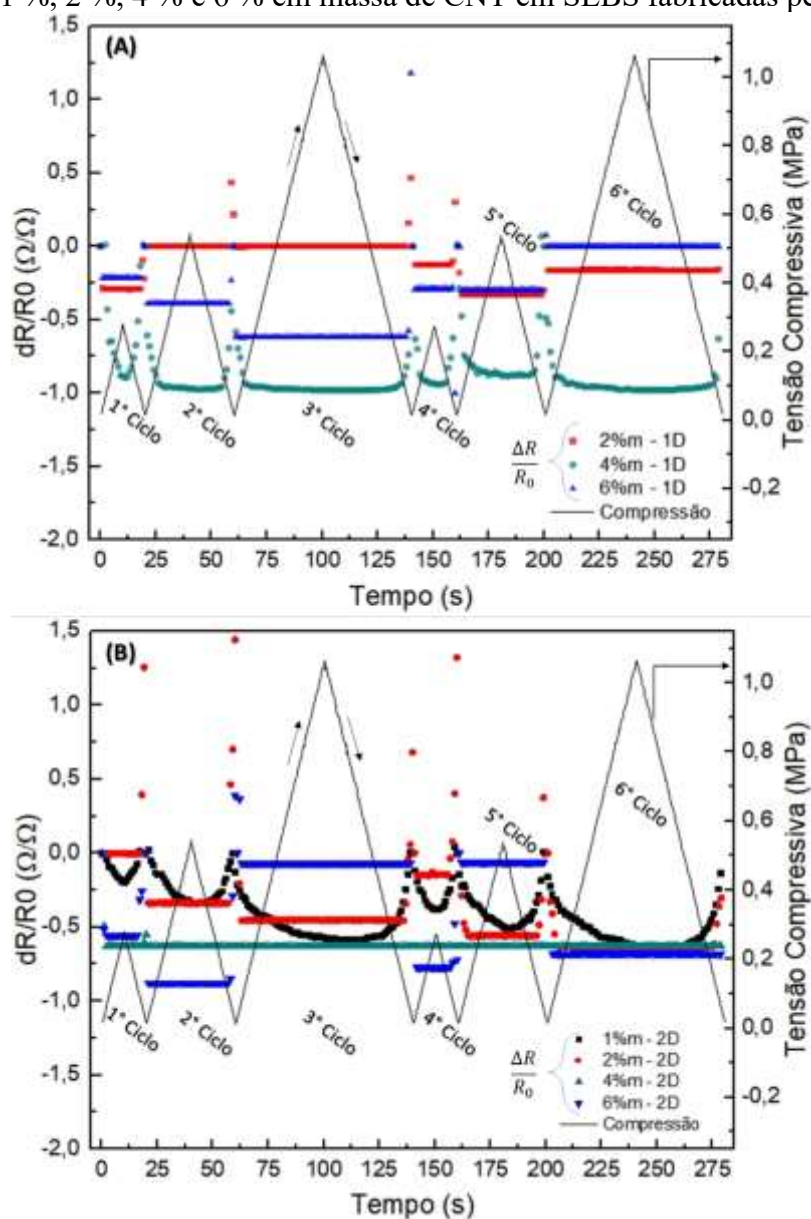
Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 32 (A) mostra a variação da resistência elétrica relativa e tensão de compressão em função do tempo para as amostras contendo 2, 4 e 6 % em massa de CNT na matriz de SEBS fabricadas pela rota 1D. Nota-se que não há resposta piezoresistiva para os compósitos contendo 2 e 6% em massa de CNT, é importante salientar que foram feitos ensaios em duplicata para estes compósitos. A amostra com 4 %m de CNT, a qual apresentou resposta piezoresistiva, sendo evidenciada pela grande variação da resistência elétrica (89% do valor inicial) para o ciclo de 0,27 MPa (melhor visualizada na Tabela 11), ainda que também tenham sido formado patamares advindos da rede já percolada. Apesar da condutividade elétrica da amostra de 2 %m obtida pela rota 1D ($\sigma_{1\%m;1D} = 5,45 \times 10^{-8} S/cm$) tenha sido próxima da 1 %m da rota 0D ($\sigma_{1\%m;0D} = 5,46 \times 10^{-8} S/cm$), não há resposta piezoresistiva para o caso 1D. Esta diferença de comportamento sugere que a piezoresistividade é influenciada pela microestrutura do compósito advinda do método de fabricação (Apêndice C).

A Figura 32 (B) mostra a variação da tensão de compressão e a variação da resistência elétrica relativa ao esforço mecânico em função do tempo para as amostras contendo 1, 2, 4

e 6 % em massa de CNT em SEBS fabricadas pela rota 2D, submetidas a 6 ciclos de compressão. As amostras 2, 4 e 6 %m de CNT também foram feitas em duplicata e não apresentaram resposta piezoresistiva. Os valores da variação de resistência elétrica relativa acima de zero estão relacionados com erro experimental durante o ciclo de decompressão. Observa-se que a amostra com 1 %m de CNT da rota 2D apresentou resposta piezoresistiva proporcional à tensão aplicada, ou seja, houve variação da resistência elétrica conforme o aumento da tensão de compressão, como pode ser observada na Tabela 11.

Figura 32 – Variação da resistência elétrica em relação a tensão de compressão em função do tempo para as amostras: (A) 2, 4 e 6 % em massa de CNT em SEBS fabricadas pela rota 1D; e (B) 1 %, 2 %, 4 % e 6 % em massa de CNT em SEBS fabricadas pela rota 2D.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 11 – Valores de espessura e condutividade elétrica e valores máximos obtidos no ensaio eletromecânico de resistência elétrica relativa, deformação, tensão máxima, sensibilidade e *gauge factor* para as rotas 1D e 2D.

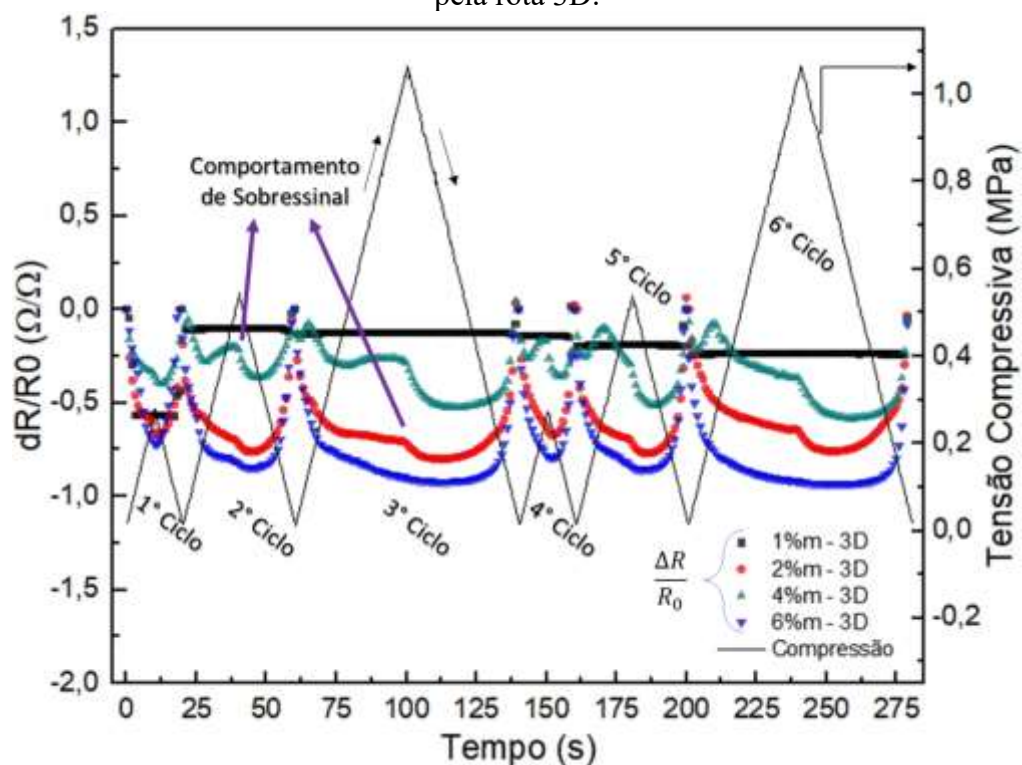
CNT (%m)	Rota de Fabricação	Espessura (mm)	σ (s/cm)	Tensão Máxima (MPa)	ϵ (mm/mm)	$\Delta R/R_0$ (Ω/Ω)	S	GF
1	1D	--/--	--/--	--/--	--/--	--/--	--/--	--/--
2	1D	0.59	5.45E-08	Sem resposta				
4	1D	0.52	2.41E-07	-0.27	-15.40%	-89.20%	3.30	5.79
				-0.54	-21.50%	-96.70%	1.79	4.50
				-1.08	-29.60%	-97.80%	0.91	3.30
6	1D	0.87	3.38E-02	Sem resposta				
CNT (%m)	Rota de Fabricação	Espessura (mm)	σ (s/cm)	Tensão Máxima (MPa)	ϵ (mm/mm)	$\Delta R/R_0$ (Ω/Ω)	S	GF
1	2D	0.98	2.30E-09	-0.27	-7.80%	-19.70%	0.73	2.53
				-0.54	-10.10%	-33.70%	0.62	3.34
				-1.08	-14.70%	-58.90%	0.55	4.01
2	2D	1.00	9.53E-08	Sem resposta				
4	2D	0.46	5.40E-02	Sem resposta				
6	2D	0.72	6.31E-02	Sem resposta				

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 33 mostra a variação da resistência elétrica relativa e a tensão de compressão em função do tempo para os filmes de SEBS contendo diferentes concentrações de CNT (1, 2, 4 e 6 %m) fabricadas pela rota 3D submetidos a 6 ciclos de compressão. A amostra com 1 %m de CNT foi ensaiada em duplicata e não apresentou resposta piezoresistiva. Os compósitos contendo 2, 4 e 6 %m de CNT apresentaram resposta piezoresistiva, ainda que a resposta da amostra com 4 %m de CNT também apresentou um comportamento anômalo, o qual fica evidente na Tabela 12. No entanto, pode-se observar na Tabela 12 que, para a menor tensão aplicada (0,27 MPa) a amostra contendo 6 %m de CNT apresentou maior proporcionalidade da variação da resistência elétrica.

As amostras 2 e 4 %m da rota 3D apresentaram o comportamento de sobressinal (*overshoot behavior*), indicado na Figura 33. Este comportamento pode ser atribuído à propriedade viscoelástica da matriz, em que a deformação é dependente do tempo de aplicação da tensão. Liu *et al.* (2017) observaram o mesmo comportamento nos compósitos de grafeno com TPU.

Figura 33 – Variação da resistência elétrica em relação a tensão de compressão em função do tempo para as amostras de 1 %, 2 %, 4 % e 6 % em massa de CNT em SEBS fabricadas pela rota 3D.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 12 – Valores de espessura e condutividade elétrica e valores máximos obtidos no ensaio eletromecânico resistência elétrica relativa, deformação, tensão máxima, sensibilidade e *gauge factor* para a rota 3D.

CNT (%m)	Rota de Fabricação	Espessura (mm)	σ (s/cm)	Tensão Máxima (MPa)	ϵ (mm/mm)	$\Delta R/R_0$ (Ω/Ω)	S	GF
1	3D	0.64	9.04E-09	Sem resposta				
2	3D	0.64	4.33E-07	-0.27	-38.40%	-67.20%	2.49	1.75
				-0.54	-48.30%	-74.80%	1.39	1.55
				-1.08	-61.30%	-78.50%	0.73	1.28
4	3D	0.39	3.11E-04	-0.27	-15.20%	-39.80%	1.47	2.62
				-0.54	-22.10%	-30.50%	0.56	1.38
6	3D	0.65	8.34E-04	-0.27	-16.60%	-71.90%	2.66	4.33
				-0.54	-21.00%	-83.20%	1.54	3.96
				-1.08	-28.40%	-90.70%	0.85	3.19

Fonte: Elaborado pelo autor.

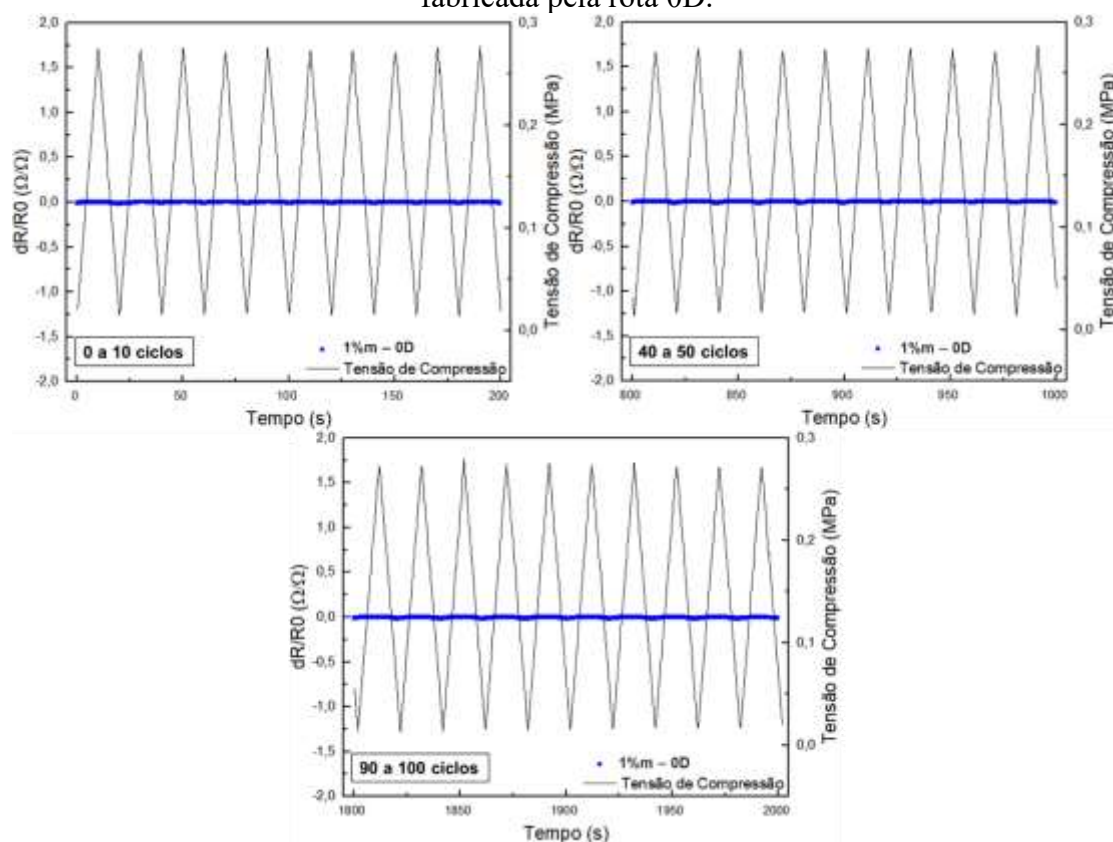
Com base nos resultados apresentados, pode-se inferir que o método de fabricação interfere nos valores de condutividade elétrica, na deformação do material e nas propriedades piezoresistivas ($\Delta R/R_0$, LOD e comportamento de sobressinal).

4.3.1 Ensaio Prolongado

Para o ensaio eletromecânico prolongado, foram escolhidas 5 amostras, as quais passaram por 100 ciclos de compressão, com uma tensão máxima de 0,27 MPa. A variação da resistência relativa foi captada em três momentos diferentes: i) de 0 a 10 ciclos; ii) de 40 a 50 ciclos; e iii) de 90 a 100 ciclos. As amostras foram escolhidas com os seguintes critérios: (a) a maior e menor concentração de aditivo de todas as rotas de fabricação; (b) sem comportamento de sobressinal. Portanto, foram escolhidas as amostras com 1 e 6 %m de aditivo da rota 0D; a amostra contendo 4 %m de aditivo da rota 1D; a amostra com 1 %m de aditivo da rota 2D e a amostra com 6 %m de CNT da rota 3D.

A Figura 34 mostra a variação da resistência elétrica relativa e a tensão de compressão em função do tempo para o filme de SEBS contendo 1 %m de CNT fabricado pela rota 0D submetido a 100 ciclos de compressão. Apenas 3 tomadas da resistência elétrica foram feitas, sendo indicadas na Figura 34. Após o ensaio em duplicata e o ensaio prolongado da amostra com 1 %m de CNT ficou claro que esta amostra não apresentou resposta reprodutível.

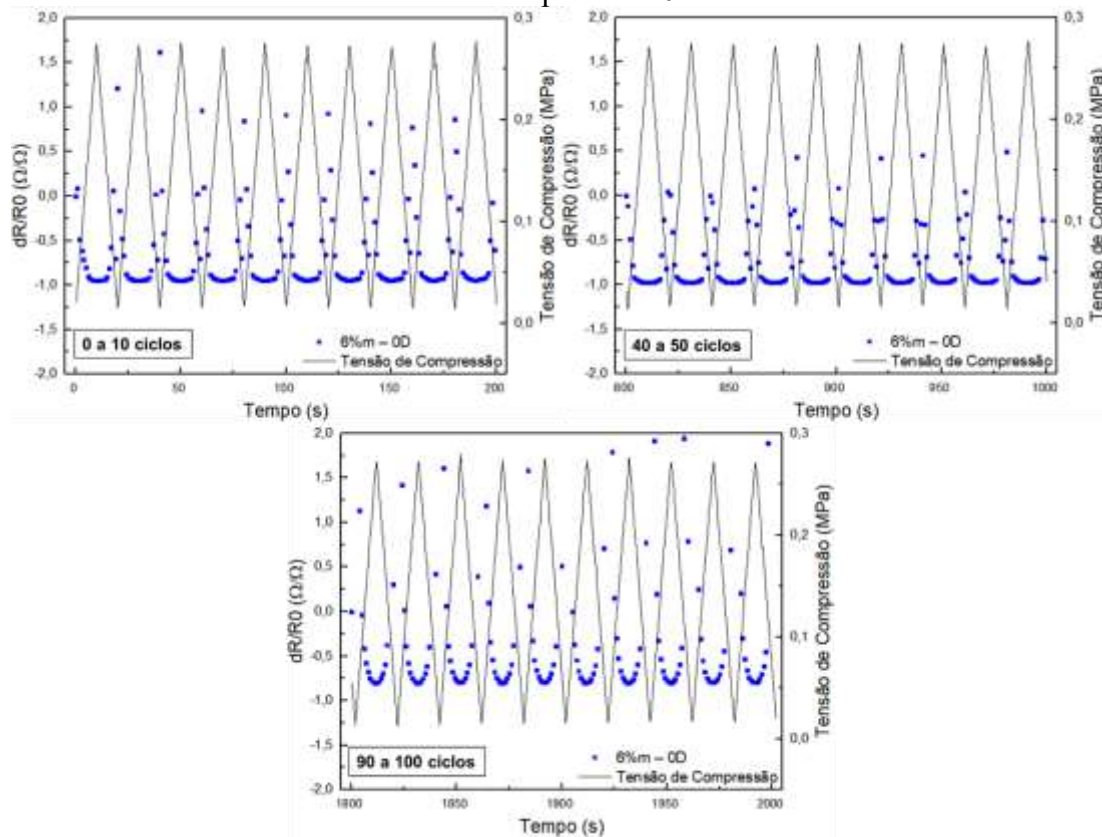
Figura 34 – Ensaio prolongado da variação da resistência elétrica em relação a tensão de compressão em função do tempo para a amostra contendo 1 %m de CNT em SEBS fabricada pela rota 0D.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O resultado das três tomadas de resistência elétrica da amostra contendo 6 %m de aditivo fabricada pela rota 0D, submetida a 100 ciclos de compressão é mostrada na Figura 35. Diferentemente da amostra contendo 1 %m de CNT desta mesma rota, a amostra com 6 %m foi reproduzível, apresentando uma resposta similar ao longo dos 30 ciclos tomados. Ressalta-se também que os valores de resistência elétrica relativa acima de zero estão relacionados com erro experimental durante o ciclo de descompressão.

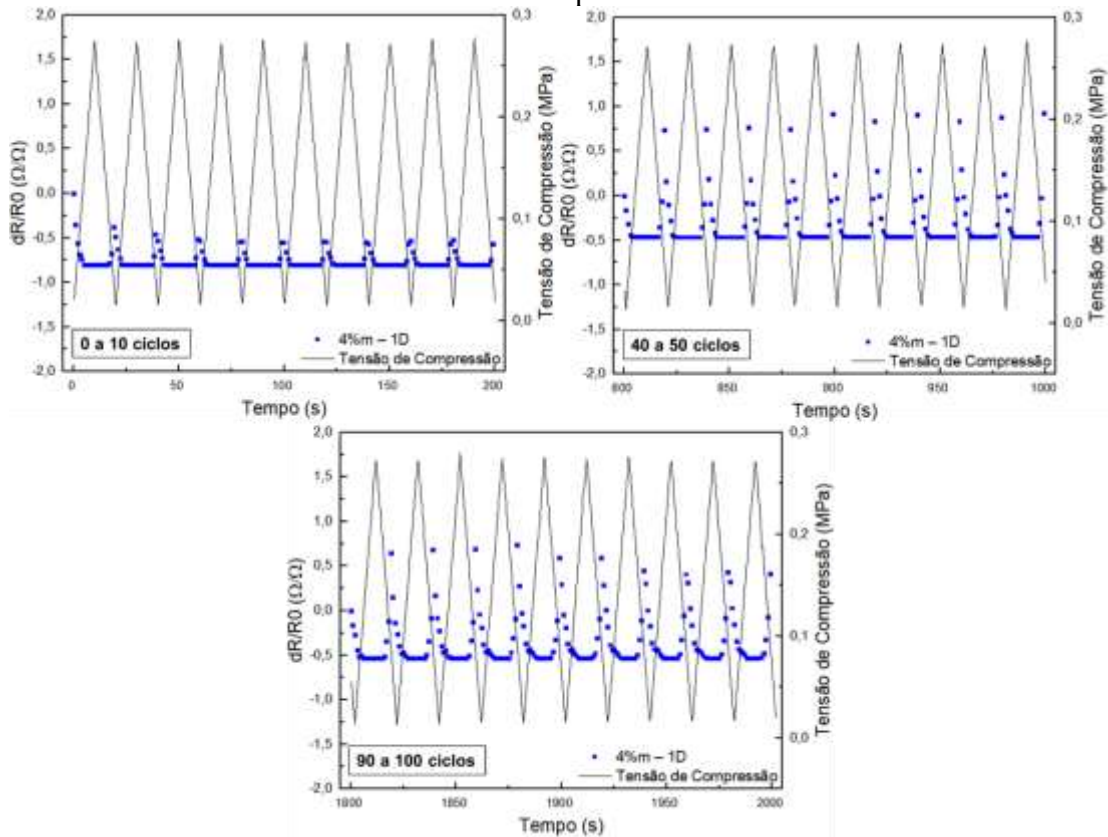
Figura 35 – Ensaio prolongado da variação da resistência elétrica em relação a tensão de compressão em função do tempo para a amostra contendo 6 %m de CNT em SEBS fabricada pela rota 0D.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 36 mostra a variação da resistência elétrica relativa e a tensão de compressão em função do tempo para a amostra contendo 4 %m de CNT fabricada pela rota 1D. Ainda que as amostras contendo 4 %m de CNT apresentaram comportamentos anômalos em relação as outras concentrações de suas respectivas rotas de fabricação, decidiu-se por fazer um ensaio prolongado da amostra com 4 %m de CNT da rota 1D para se observar o comportamento piezoresistivo em um ensaio estendido. Esta amostra apresentou um comportamento não reprodutível ao longo dos 100 ciclos, já que houve uma diminuição da resistência elétrica, de 80 % na primeira tomada (de 0 a 10 ciclos) para 50 % na última tomada (de 90 a 100 ciclos).

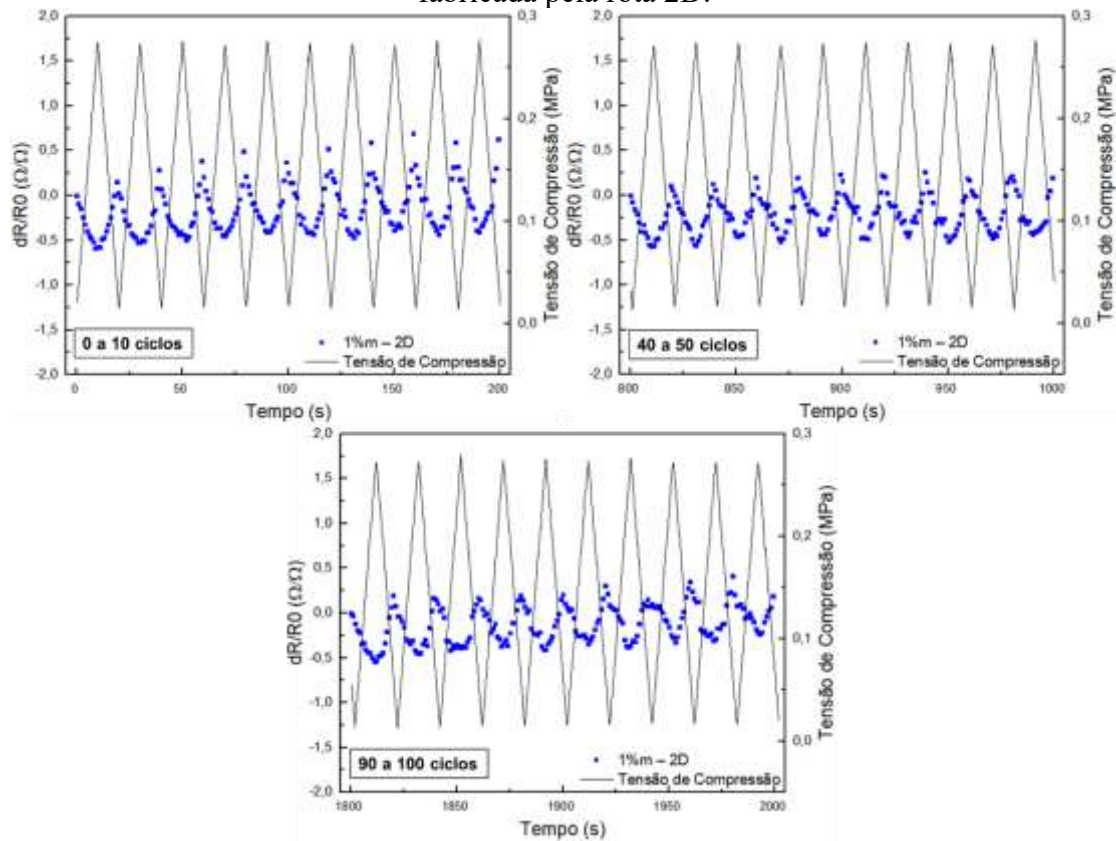
Figura 36 – Ensaio prolongado da variação da resistência elétrica em relação a tensão de compressão em função do tempo para a amostra contendo 4 %m de CNT em SEBS fabricada pela rota 1D.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Por ser a única amostra da sua rota de fabricação a ter apresentado resposta piezoresistiva no ensaio eletromecânico de 6 ciclos, a amostra contendo 1 %m de CNT da rota 2D foi ensaiada e a Figura 37 mostra a variação da resistência elétrica relativa e a tensão de compressão em função do tempo para os 100 ciclos aos quais a amostra com 1 %m de CNT da rota 2D foi submetida. Ainda que ela tenha apresentado a menor condutividade elétrica, a amostra com 1 %m da rota 2D apresentou resposta piezoresistiva e reprodutibilidade nos ensaios, ainda que com certa histerese ao longo dos ciclos.

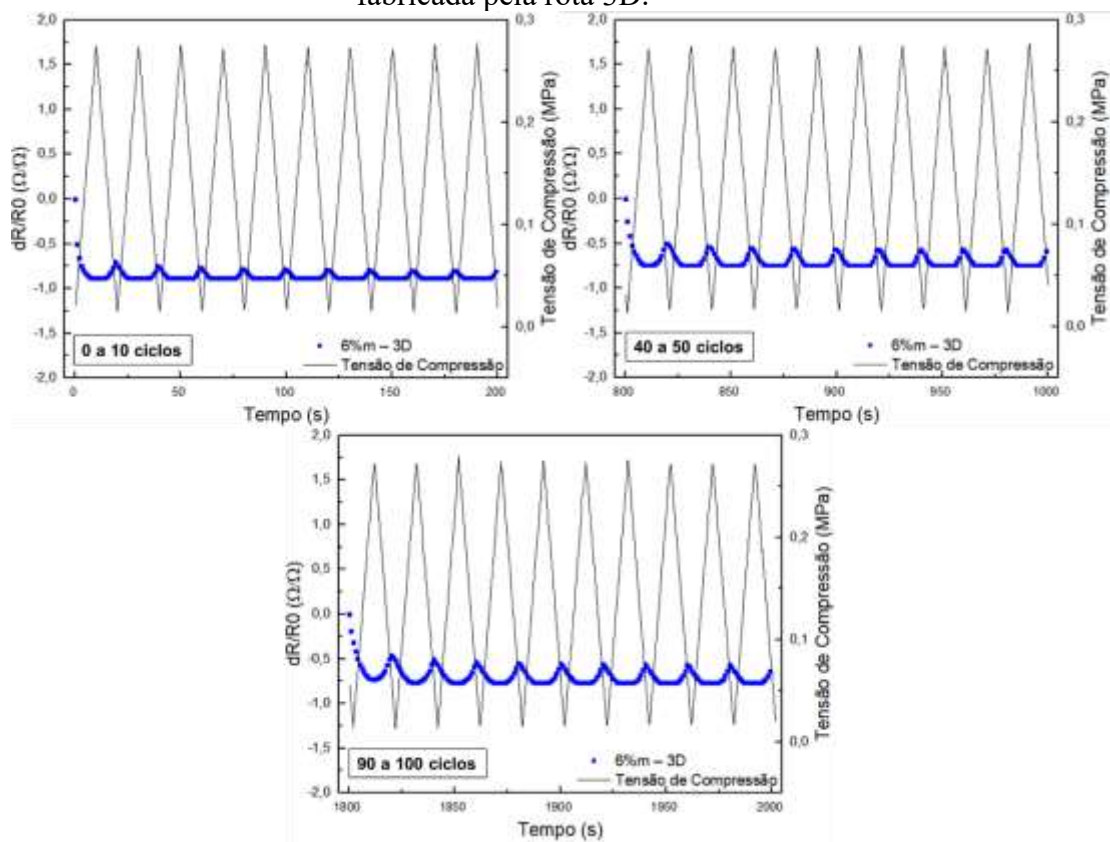
Figura 37 – Ensaio prolongado da variação da resistência elétrica em relação a tensão de compressão em função do tempo para a amostra contendo 1 %m de CNT em SEBS fabricada pela rota 2D.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 38 apresenta a variação da resistência elétrica relativa e a tensão de compressão em função do tempo para a amostra contendo 6 %m de CNT fabricada pela rota 3D submetida a 100 ciclos de compressão. Devido ao comportamento de sobressinal, apenas a amostra com 6 %m de CNT da rota 3D foi escolhida para o ensaio prolongado. Pode-se observar que houve a formação de defeitos durante o ensaio, já que os ciclos não retornam ao valor máximo de resistência ($\Delta R/R_0 = 0$) com a descompressão, indicando histerese e que o material não é reproduzível em ensaios de longas repetições.

Figura 38 – Ensaio prolongado da variação da resistência elétrica em relação a tensão de compressão em função do tempo para a amostra contendo 6% de CNT em SEBS fabricada pela rota 3D.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram desenvolvidos uma série de compósitos de SEBS/CNT flexíveis e com propriedades piezoresistivas pelo processo de mistura em solução do SEBS em uma dispersão de CNT.

Foi demonstrado que a ordem de adição do gel de CNT e o método de incorporação deste na solução de SEBS afeta a microestrutura, propriedades elétricas e piezoresistivas do compósito. Os resultados mostram que a condutividade elétrica dos compósitos de SEBS/CNT foram de até 14 ordens de grandeza superior em relação ao SEBS puro. As condutividades elétricas das amostras de todas as rotas de fabricação se demonstraram acima do limiar de percolação. Além disso, a diferença de condutividade elétrica entre as amostras contendo 6 %m de CNT foi de até 3 ordens de grandeza superior. A elevada condutividade elétrica e os diferentes valores para cada rota de fabricação foram atribuídos às microestruturas decorrentes dos diferentes métodos de fabricação (0D, 1D, 2D e 3D), os quais alteram a dispersão e a distribuição em cada metodologia empregada.

Ficou evidente neste trabalho que a dispersão e a distribuição influenciadas pelas rotas de fabricação causaram diferentes propriedades piezoresistivas nas amostras. Os resultados mais promissores são das amostras contendo 1 %m de CNT da rota 2D e a amostra contendo 6 %m da rota 0D. Demonstrando que se pode obter materiais sensíveis à compressão com baixa concentração de aditivo condutor porém, sendo condicionado pela dispersão/distribuição deste aditivo na matriz de SEBS.

Conclui-se que foi possível estabelecer diferentes metodologias para a obtenção de compósitos flexíveis de SEBS/CNT para a utilização como material sensível à tensão de compressão na faixa de 0,27 a 1,08 MPa em baixas concentrações de CNT, como a amostra contendo 1 %m de CNT da rota 2D, a qual apresentou resposta piezoresistiva proporcional para todas as tensões aplicadas, bem como foi reproduzível. Para cada rota de fabricação, estudada neste trabalho, podem ser produzidos compósitos com propriedades eletromecânicas sensíveis para uma determinada faixa de aplicação, demonstrando potencialidade para investigação em diferentes faixas de tensão de compressão.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar a gelificação dos CNT para outros solventes
- Avaliar as propriedades reológicas da dispersão de CNT em tolueno.
- Analisar as imagens de SEM-FEG de todas as amostras de 2 e 4 %m de CNT para averiguação da microestrutura
- Reproduzir em triplicata os ensaios eletromecânicos para as amostras contendo 1, 2, 4 e 6 %m de CNT de todas os métodos de fabricação.
- Fazer ensaio de compressão no qual a tensão é mantida por determinado tempo para verificar a estabilidade da resposta elétrica.
- Realizar ensaios de TG do compósito de SEBS/CNT para verificar se houve presença residual de solvente.
- Realizar o ensaio de DMA em diferentes frequências para avaliar a influência das propriedades viscoelásticas no comportamento mecânico.

REFERÊNCIAS

AGGARWAL, Achint; KIRCHNER, Frank. Object Recognition and Localization: The Role of Tactile Sensors. **Sensors**, [s.l.], v. 14, n. 2, p.3227-3266, 18 fev. 2014.

AGUILAR-BOLADOS, H. *et al.* Influence of the morphology of carbon nanostructures on the piezoresistivity of hybrid natural rubber nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, [s.l.], v. 109, p.147-154, jan. 2017. Elsevier BV.

ALIOFKHAZRAEI, Mahmood; ALI, Nasar. Recent Developments in Miniaturization of Sensor Technologies and Their Applications. In: HASHMI, Saleem *et al* (Ed.). **Comprehensive Materials Processing**. [s. l.]: Elsevier, 2014. Cap. 13, p. 5141; 5146.

AL-SALEH, Mohammed H.; SUNDARARAJ, Uttandaraman. A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites. **Carbon**, [s.l.], v. 47, n. 1, p.2-22, jan. 2009. Elsevier BV.

AMJADI, Morteza *et al.* Highly Stretchable and Sensitive Strain Sensor Based on Silver Nanowire–Elastomer Nanocomposite. **ACS Nano**, [s.l.], v. 8, n. 5, p.5154-5163, 29 abr. 2014. American Chemical Society (ACS).

AMJADI, Morteza *et al.* Stretchable, Skin-Mountable, and Wearable Strain Sensors and Their Potential Applications: A Review. **Advanced Functional Materials**, [s.l.], v. 26, n. 11, p.1678-1698, 17 fev. 2016. Wiley.

ATA, Seisuke *et al.* Influence of matching solubility parameter of polymer matrix and CNT on electrical conductivity of CNT/rubber composite. **Scientific Reports**, [s.l.], v. 4, n. 1, p.1-8, 1 dez. 2014. Springer Science and Business Media LLC.

BAO, Min-hang (Ed.). Piezoresistive sensing. In: BAO, Min-hang. **Handbook of Sensors and Actuators**. 8. ed. Shanghai: Elsevier, 2000. Cap. 5. p. 199-239.

BALDRIGHI, Michele *et al.* Carbon Nanomaterials Interfacing with Neurons: An In vivo Perspective. **Frontiers In Neuroscience**, [s.l.], v. 10, p.1-27, 9 jun. 2016. Frontiers Media SA.

BIGG, D. M. The effect of compounding on the conductive properties of EMI shielding compounds. **Advances in Polymer Technology**, [s.l.], v. 4, n. 34, p.255-266, 1984.

BRYNING, M. B. *et al.* Very Low Conductivity Threshold in Bulk Isotropic Single-Walled Carbon Nanotube-Epoxy Composites. **Advanced Materials**, [s.l.], v. 17, n. 9, p.1186-1191, 2 maio 2005. Wiley.

CALISI, Nicola *et al.* Factors affecting the dispersion of MWCNTs in electrically conducting SEBS nanocomposites. **European Polymer Journal**, [s.l.], v. 49, n. 6, p.1471-1478, jun. 2013. Elsevier BV.

CHANDRASEKHAR, Prasanna. **Conducting Polymers, Fundamentals and Applications: Including Carbon Nanotubes and Graphene**. 2. ed. Marlboro: Springer International Publishing Ag, 2018. 815 p.

CHIOU, Kevin *et al.* Additive-free carbon nanotube dispersions, pastes, gels, and doughs in cresols. **Proceedings of the national academy of sciences**, [s.l.], v. 115, n. 22, p.5703-5708, 14 maio 2018. Proceedings of the National Academy of Sciences.

CHOUDHARY, Veena; GUPTA, Anju. Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites. Carbon Nanotubes - **Polymer Nanocomposites**, [s.l.], p.1-27, 17 ago. 2011. InTech.

COSTA, P. *et al.* High-performance graphene-based carbon nanofiller/polymer composites for piezoresistive sensor applications. **Composites Science and Technology**, [s.l.], v. 153, p.241-252, dez. 2017. Elsevier BV.

COSTA, P.; RIBEIRO, S.; LANCEROS-MENDEZ, S. Mechanical vs. electrical hysteresis of carbon nanotube/styrene-butadiene-styrene composites and their influence in the electromechanical response. **Composites Science and Technology**, [s.l.], v. 109, p.1-5, mar. 2015. Elsevier BV.

DAHIYA, R.s. *et al.* Tactile Sensing—From Humans to Humanoids. Ieee **Transactions on Robotics**, [s.l.], v. 26, n. 1, p.1-20, fev. 2010. Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE).

DEARMITT, Chris. Functional Fillers for Plastics: Distribution and Dispersion. In: KUTZ, Myer (Ed.). **APPLIED PLASTICS ENGINEERING HANDBOOK: Processing, Materials, and Applications**. 2. ed. [s. l.]: William Andrew Publications, 2017. Cap. 23. p. 517-532. (PLASTICS DESIGN LIBRARY).

DIOS, J.r. *et al.* Piezoresistive performance of polymer-based materials as a function of the matrix and nanofiller content to walking detection application. **Composites Science And Technology**, [s.l.], v. 181, p.1-12, set. 2019. Elsevier BV.

DUBEY, K.a. *et al.* Enhanced electromechanics of morphology-immobilized co-continuous polymer blend/carbon nanotube high-range piezoresistive sensor. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], jan. 2020. Elsevier BV.

FERNANDES, Edwyne (Ed.). Flexible Electronics & Circuit Market Business Scenario 2020 | SWOT Analysis by Major Players- LG Group (LG Display & LG Chem), First Solar, The 3M Company, Multi-Fineline Electronix, Multi-Fineline Electronix, Multi-Fineline Electronix, Konica Minolta Samsung Group (Samsung Electronics & Samsung SDI). 2020. Elaborado por: **Verified Market Research**. Disponível em: <<https://fusionscienceacademy.com/flexible-electronics-circuit-market-business-scenario-2020-swot-analysis-by-major-players-lg-group-lg-display-lg-chem-first-solar-the-3m-company-multi-fineline-electronix-multi-fi/>>. Acesso em: 21 jan. 2020.

FILLETER, T. *et al.* Ultrahigh Strength and Stiffness in Cross-Linked Hierarchical Carbon Nanotube Bundles. **Advanced Materials**, [s.l.], v. 23, n. 25, p.2855-2860, 29 abr. 2011. Wiley.

HBM (São Paulo). **Strain Gauges Universais da Série Y: Mais de 2.000 Diferentes Modelos Disponíveis**. Disponível em: <<https://www.hbm.com/pt/0364/strain-gauge-para-analise-de-tensao/?hbmcampaignid=ADWORDS&gclid=Cj0KCQjwoebsBRCHARIsAC3JP0LPJKQ>>

3AFF8-N-ZMU8CIn33ynp3mEPIOXIdUJJJCzI1B5Gqh0Y_nkUaAh1NEALw_wcB>.
Acesso em: 06 out. 2019.

HU, Chao *et al.* Comparative assessment of the strain-sensing behaviors of polylactic acid nanocomposites: reduced graphene oxide or carbon nanotubes. **Journal Of Materials Chemistry C**, [s.l.], v. 5, n. 9, p.2318-2328, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC).

HUSSAIN, Manwar; CHOA, Yong-ho; NIIHARA, Koichi. Fabrication process and electrical behavior of novel pressure-sensitive composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s.l.], v. 32, n. 12, p.1689-1696, dez. 2001. Elsevier BV.

JEONG, Yu Ra *et al.* Highly Stretchable and Sensitive Strain Sensors Using Fragmentized Graphene Foam. **Advanced Functional Materials**, [s.l.], v. 25, n. 27, p.4228-4236, 27 maio 2015. Wiley.

JOHN, Joel. Global Artificial Limbs Market Will Reach USD 2,758 Million By 2025: Zion Market Research. 2019. Disponível em: <<https://www.globenewswire.com/news-release/2019/02/18/1733678/0/en/Global-Artificial-Limbs-Market-Will-Reach-USD-2-758-Million-By-2025-Zion-Market-Research.html>>. Acesso em: 21 jan. 2020.

KHARISSOVA, Oxana Vasilievna; KHARISOV, Boris Ildusovich. Solubilization and Dispersion of Carbon Nanotubes. Monterrey: **Springer International Publishing Ag**, 2017. 258 p.

KUESTER, Scheyla. **Preparação e caracterização de compósitos de poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno) com grafite expandido: estudo comparativo com compósitos contendo negro de fumo condutor**. 2013. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

KUESTER, Scheyla. **Strain effect on the eletrical conductivity of CB/SEBS and GP/SEBS composites**. 2017. 195 f. Tese (Doutorado) - Curso de Program of Materials Science And Engineering; Materials Science And Engineering, Centro Tecnológico, UFSC; École de Technologie Supérieure, Florianópolis, 2017.

LEE, Wang Wei *et al.* A neuro-inspired artificial peripheral nervous system for scalable electronic skins. **Science Robotics**, [s.l.], v. 4, n. 32, p.1-16, 17 jul. 2019. American Association for the Advancement of Science (AAAS).

LIU, Hu *et al.* Lightweight conductive graphene/thermoplastic polyurethane foams with ultrahigh compressibility for piezoresistive sensing. **Journal of Materials Chemistry C**, [s.l.], v. 5, n. 1, p.73-83, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC).

MAITI, Sandip *et al.* Polystyrene/MWCNT/Graphite Nanoplate Nanocomposites: Efficient Electromagnetic Interference Shielding Material through Graphite Nanoplate–MWCNT–Graphite Nanoplate Networking. **Acs Applied Materials & Interfaces**, [s.l.], v. 5, n. 11, p.4712-4724, 14 may 2013. American Chemical Society (ACS).

MARCELINO, José Encarnación Moreno *et al.* Chemical Functionalization of Carbon Nanotubes and its Effects on Electrical Conductivity. **Journal of Nano Research**, [s.l.], v. 28, p.51-61, jun. 2014. Trans Tech Publications.

MARINHO, Bernardo *et al.* Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder. **Powder Technology**, [s.l.], v. 221, p.351-358, maio 2012. Elsevier BV.

MENON, Aishwarya V.; MADRAS, Giridhar; BOSE, Suryasarathi. Magnetic Alloy-MWNT Heterostructure as Efficient Electromagnetic Wave Suppressors in Soft Nanocomposites. **Chemistry Select**, [s.l.], v. 2, n. 26, p.7831-7844, 11 set. 2017. Wiley.

MERLINI, Claudia. **Desenvolvimento de membranas eletrofiadas de poli(fluoreto de vinilideno) com polipirrol para aplicação em sensores de compressão**. 2014. 171 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

MERLINI, Claudia *et al.* The effect of compressive stress on the electrically resistivity of poly(vinylidene fluoride)/polypyrrole blends. **Synthetic Metals**, [s.l.], v. 196, p.186-192, out. 2014. Elsevier BV.

MILLER-CHOU, Beth A.; KOENIG, Jack L. A review of polymer dissolution. **Progress In Polymer Science**, [s.l.], v. 28, n. 8, p.1223-1270, ago. 2003. Elsevier BV.

MORENO, Iván Alziri Estrada *et al.* Strain Effect on the Electrical Conductivity of CB/SEBS and GP/SEBS Composites. **Macromolecular Symposia**, [s.l.], v. 283-284, n. 1, p.361-368, set. 2009. Wiley.

MÜLLER, D. *et al.* SEBS/PPy.DBSA blends: Preparation and evaluation of electromechanical and dynamic mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 120, n. 1, p.351-359, 13 out. 2011. Wiley.

MUTHUKUMAR, N; THILAGAVATHI, G; KANNAIAN, T. Polyaniline-coated nylon lycra fabrics for strain sensor and electromagnetic interference shielding applications. **High Performance Polymers**, [s.l.], v. 27, n. 1, p.105-111, 25 jun. 2014. SAGE Publications.

OGATA, Katsuhiko. **Transient and Steady-State Response Analyses: Second-Order Systems**. In: OGATA, Katsuhiko. *Modern Control Engineering*. 5. ed. New Jersey: Prentice Hall, 2010. p. 159-268.

OLIVA-AVILÉS, A.I.; AVILÉS, F.; SOSA, V. **Electrical and piezoresistive properties of multi-walled carbon nanotube/polymer composite films aligned by an electric field**. *Carbon*, [s.l.], v. 49, n. 9, p.2989-2997, ago. 2011. Elsevier BV.

RAMOA, Sílvia Daniela Araújo da Silva. **Preparação e caracterização de compósitos de poliuretano termoplástico com negro de fumo condutor e nanotubos de carbono**. 2011. 140 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

RAMOA, Sílvia Daniela Araújo da Silva. **Síntese, caracterização e avaliação da utilização de aditivo condutor nanoestruturado à base de montmorilonita/polipirrol em matriz de poliuretano termoplástico para aplicação em blindagem eletromagnética.** 2015. 189 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

ROSA, Bruna dos Santos. **Desenvolvimento de misturas condutoras de poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) e montmorilonita-polipirrol para aplicação em sensores de compressão.** 2018. 149 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

RUSCHAU, G. R.; YOSHIKAWA, S.; NEWNHAM, R. E. Resistivities of conductive composites. **Journal of Applied Physics**, [s.l.], v. 72, n. 3, p.953-959, ago. 1992. AIP Publishing.

SANDLER, J *et al.* Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties. **Polymer**, [s.l.], v. 40, n. 21, p.5967-5971, out. 1999. Elsevier BV.

SANLI, Abdulkadir *et al.* Piezoresistive performance characterization of strain sensitive multi-walled carbon nanotube-epoxy nanocomposites. **Sensors and Actuators A: Physical**, [s.l.], v. 254, p.61-68, fev. 2017. Elsevier BV.

SELVAN, N. Tamil *et al.* Piezoresistive natural rubber-multiwall carbon nanotube nanocomposite for sensor applications. **Sensors and Actuators A: Physical**, [s.l.], v. 239, p.102-113, mar. 2016. Elsevier BV.

SHACKELFORD, James F. Structural Materials—Polymers and Composites: Composites. In: SHACKELFORD, James F. Introduction to MATERIALS SCIENCE FOR ENGINEERS. 8. ed. **Davis: Pearson**, 2015. Cap. 12, p. 398.

SOUZA, Fernando G.; MICHEL, Ricardo C.; SOARES, Bluma G. A methodology for studying the dependence of electrical resistivity with pressure in conducting composites. **Polymer Testing**, [s.l.], v. 24, n. 8, p.998-1004, dez. 2005. Elsevier BV.

STAUFFER, D; AHARONY, A. **Introduction to percolation theory**, 2^a ed. Taylor and Francis, Londres, 1992.

THOMASSIN, Jean-michel *et al.* Polymer/carbon-based composites as electromagnetic interference (EMI) shielding materials. **Materials Science and Engineering: R**, [s.l.], v. 74, n. 7, p.211-232, jul. 2013. Elsevier BV.

THOSTENSON, Erik T; REN, Zhifeng; CHOU, Tsu-wei. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science and Technology**, [s.l.], v. 61, n. 13, p.1899-1912, out. 2001. Elsevier BV.

TREACY, M. M. J.; EBBESEN, T. W.; GIBSON, J. M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, [s.l.], v. 381, n. 6584, p.678-680, jun. 1996. Springer Nature.

UNGER, Roberto Mangabeira. A prática de produção mais avançada. In: UNGER, Roberto Mangabeira. **A Economia do Conhecimento**. São Paulo: Autonomia Literária, 2018. Cap. 1, p. 6.

WAN, Yongbiao; WANG, Yan; GUO, Chuan Fei. Recent progresses on flexible tactile sensors. **Materials Today Physics**, [s.l.], v. 1, p.61-73, jun. 2017. Elsevier BV.










































WANG, Yizhong *et al.* Fabrication and characterization of carbon nanotube–polyimide composite based high temperature flexible thin film piezoresistive strain sensor. **Sensors and Actuators A: Physical**, [s.l.], v. 199, p.265-271, set. 2013. Elsevier BV.

WANG, Xingping *et al.* Highly sensitive and stretchable piezoresistive strain sensor based on conductive poly(styrene-butadiene-styrene)/few layer graphene composite fiber. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s.l.], v. 105, p.291-299, fev. 2018. Elsevier BV.

YAMADA, Takeo *et al.* A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection. **Nature Nanotechnology**, [s.l.], v. 6, n. 5, p.296-301, 27 mar. 2011. Springer Science and Business Media LLC.

APÊNDICE A – ESTADOS DE DISPERSÃO

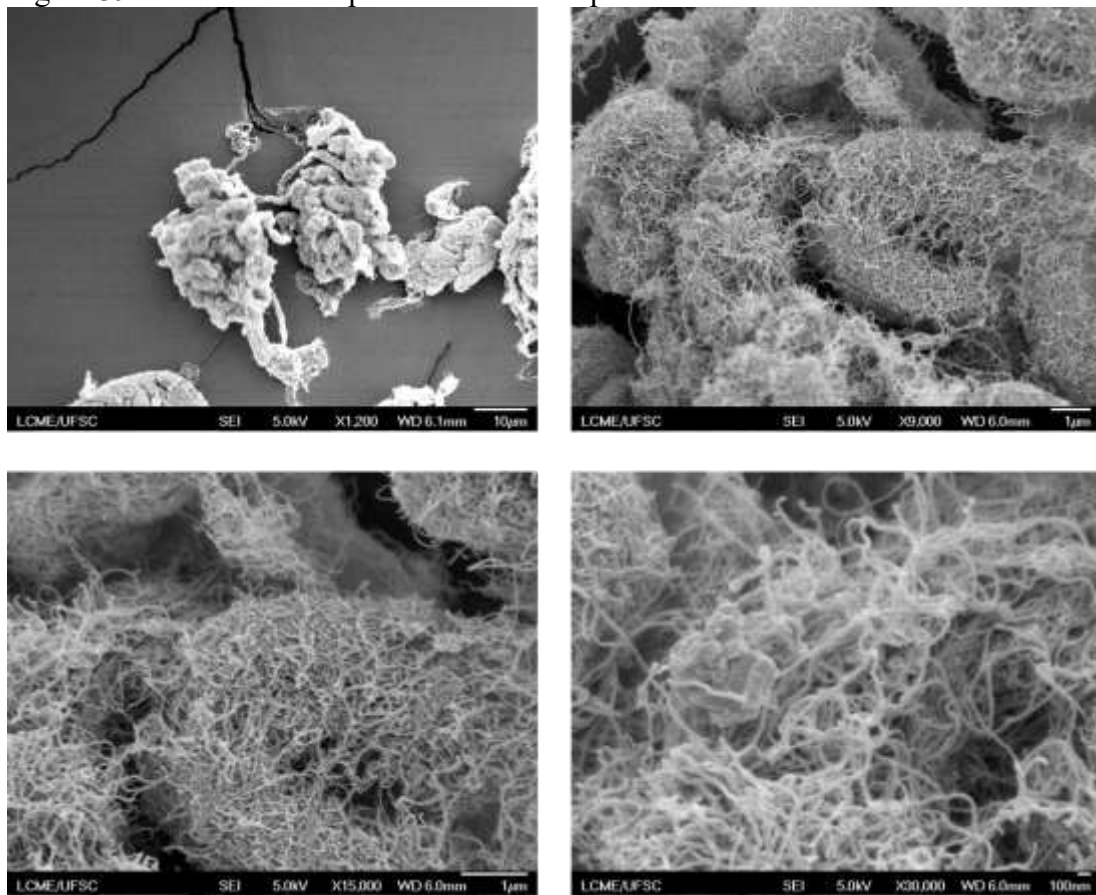
Quadro 3 – Mudança no aspecto da dispersão de CNT em relação ao aumento da concentração de CNT.

<i>Antes de Sonicar</i>	1 mg/mL	2 mg/mL	3 mg/mL	4 mg/mL	5 mg/mL	6 mg/mL	7 mg/mL	8 mg/mL	9 mg/mL	10 mg/mL
										
										
										
<i>Aliquota seca</i> 	<i>Aliquota seca</i> 	<i>Aliquota seca</i> 	<i>Aliquota seca</i> 	<i>Aliquota seca</i> 	<i>Aliquota seca</i> 	<i>Aliquota seca</i> 	<i>Aliquota seca</i> 	<i>Aliquota seca</i> 	<i>Aliquota seca</i> 	

Fonte: Elaborado pelo autor.

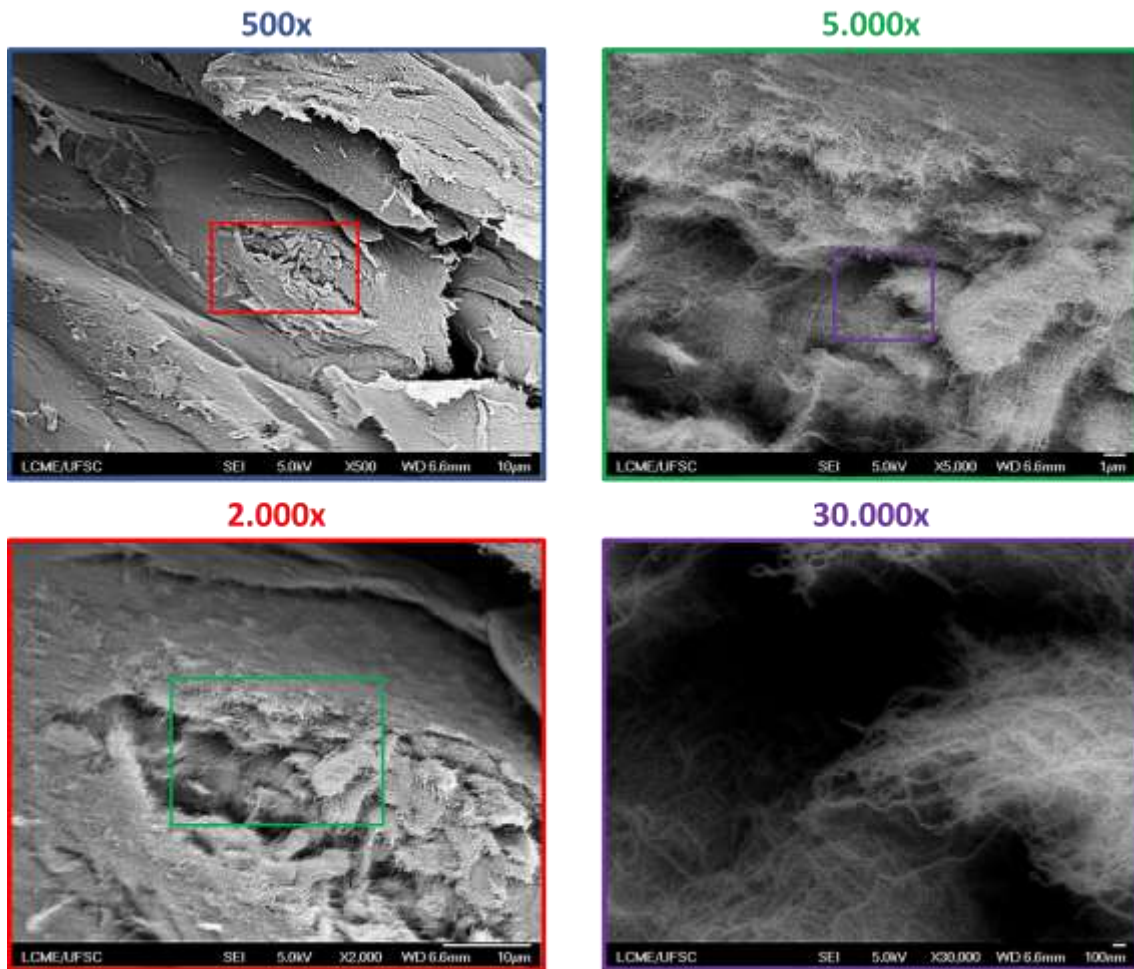
APÊNDICE B – MICROGRAFIAS DE CNT

Figura 39 – SEM-FEG do pó de CNT não disperso.



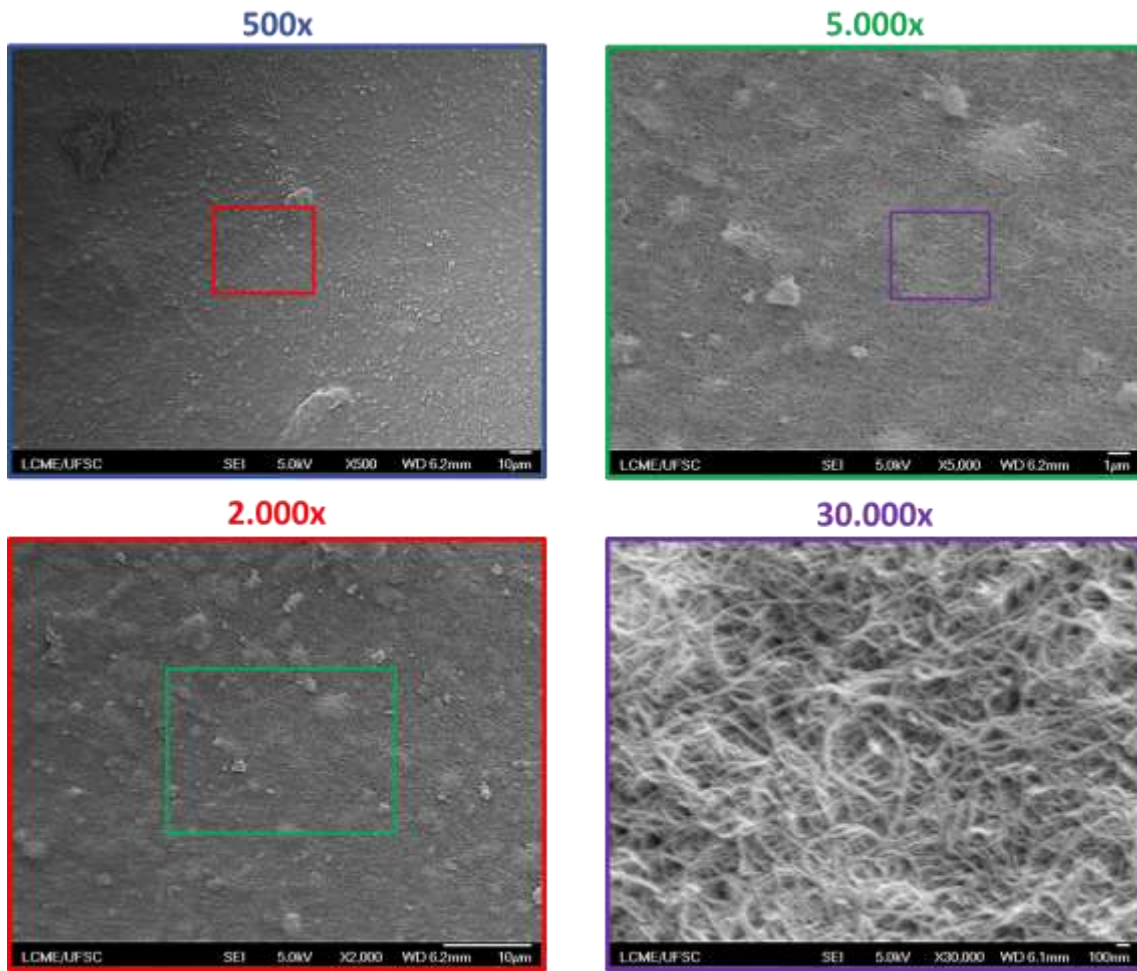
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 40 – Imagens de SEM-FEG de 1 mg/mL de CNT disperso em tolueno via US após secagem.



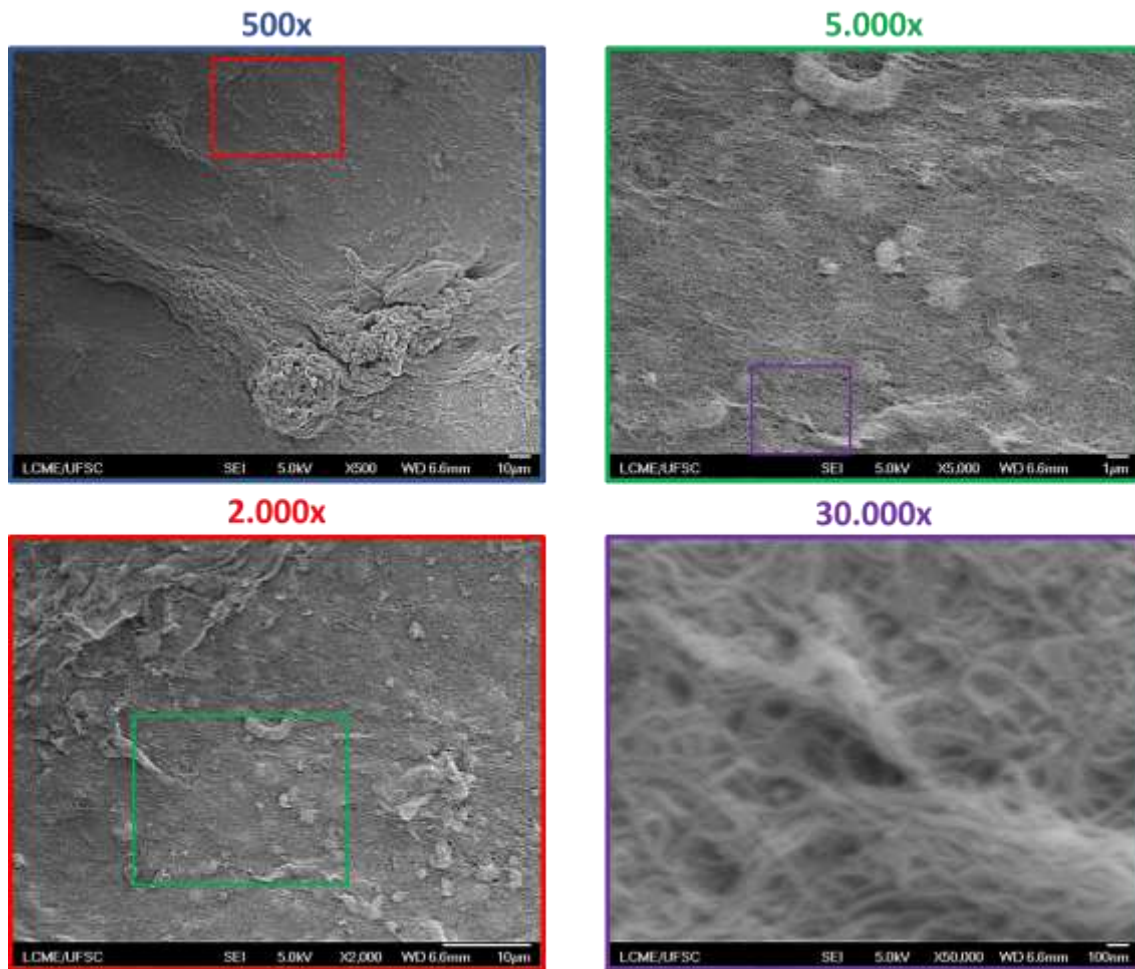
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 41 – Imagens de SEM-FEG de 3 mg/mL de CNT disperso em tolueno via US após secagem.



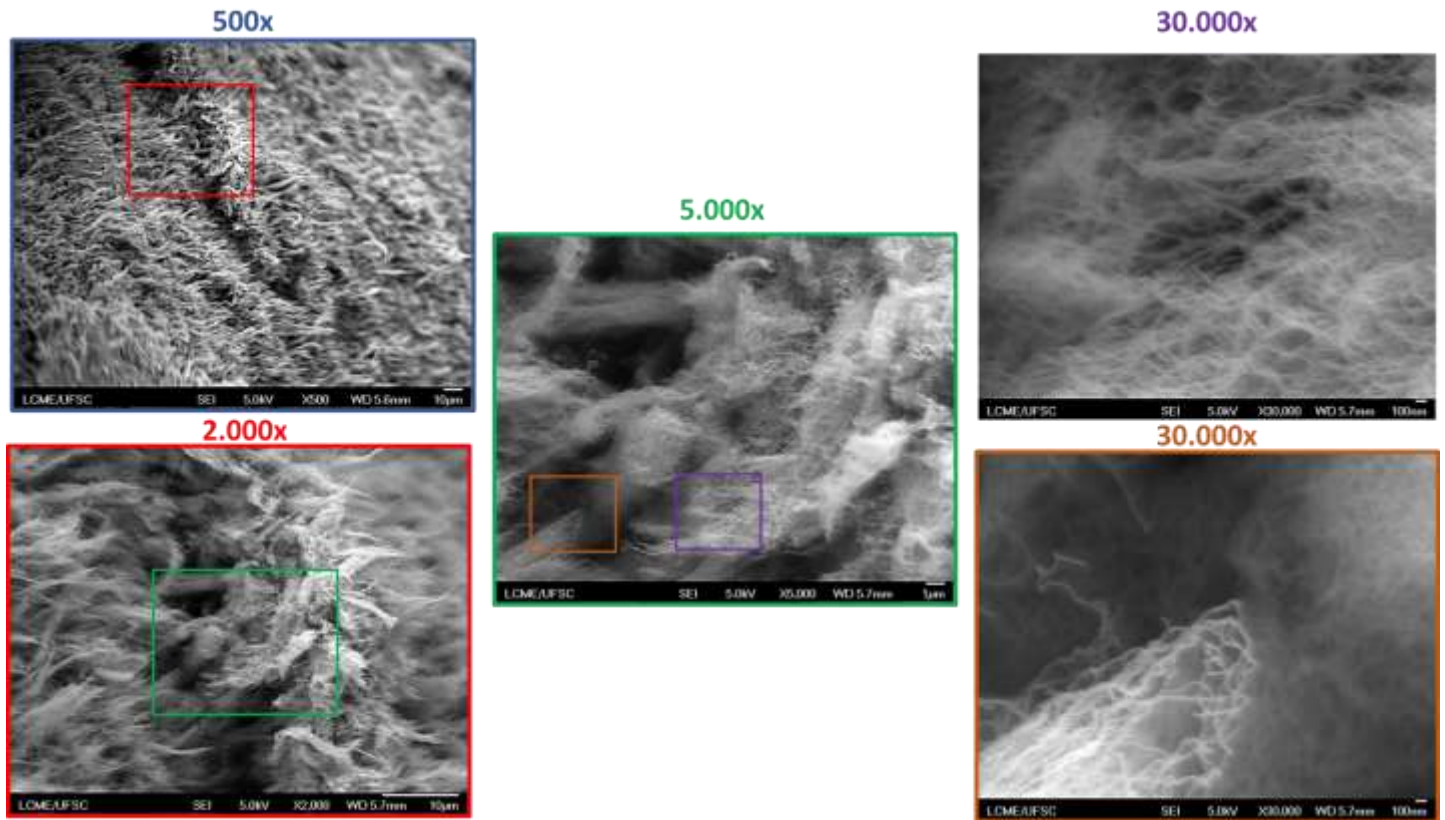
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 42 – Imagens de SEM-FEG de 5 mg/mL de CNT disperso em tolueno via US após secagem.



Fonte: Elaborado pelo autor.

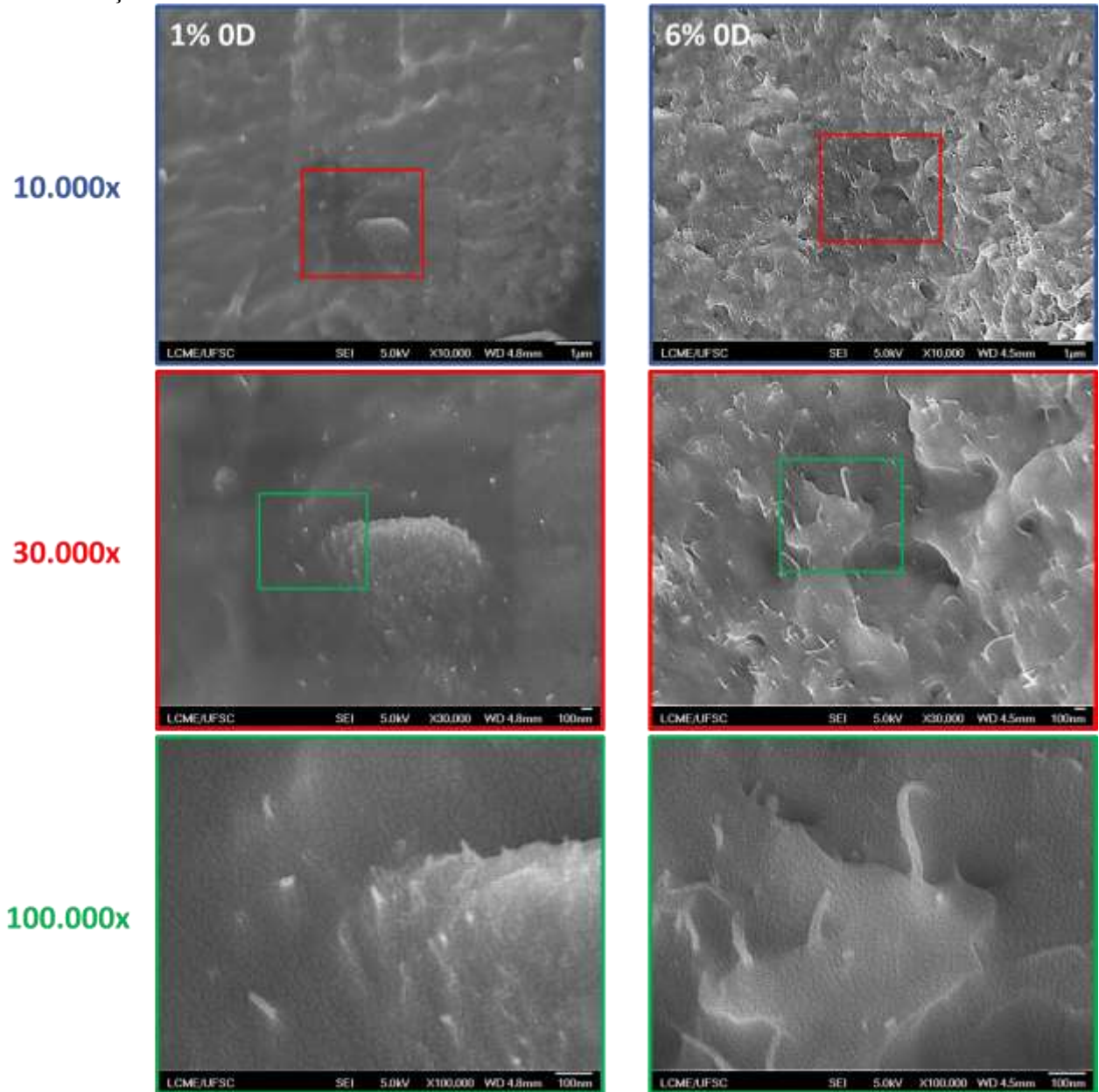
Figura 43 – Imagens de SEM-FEG de 8 mg/mL de CNT disperso em tolueno via US após secagem.



Fonte: Elaborado pelo autor.

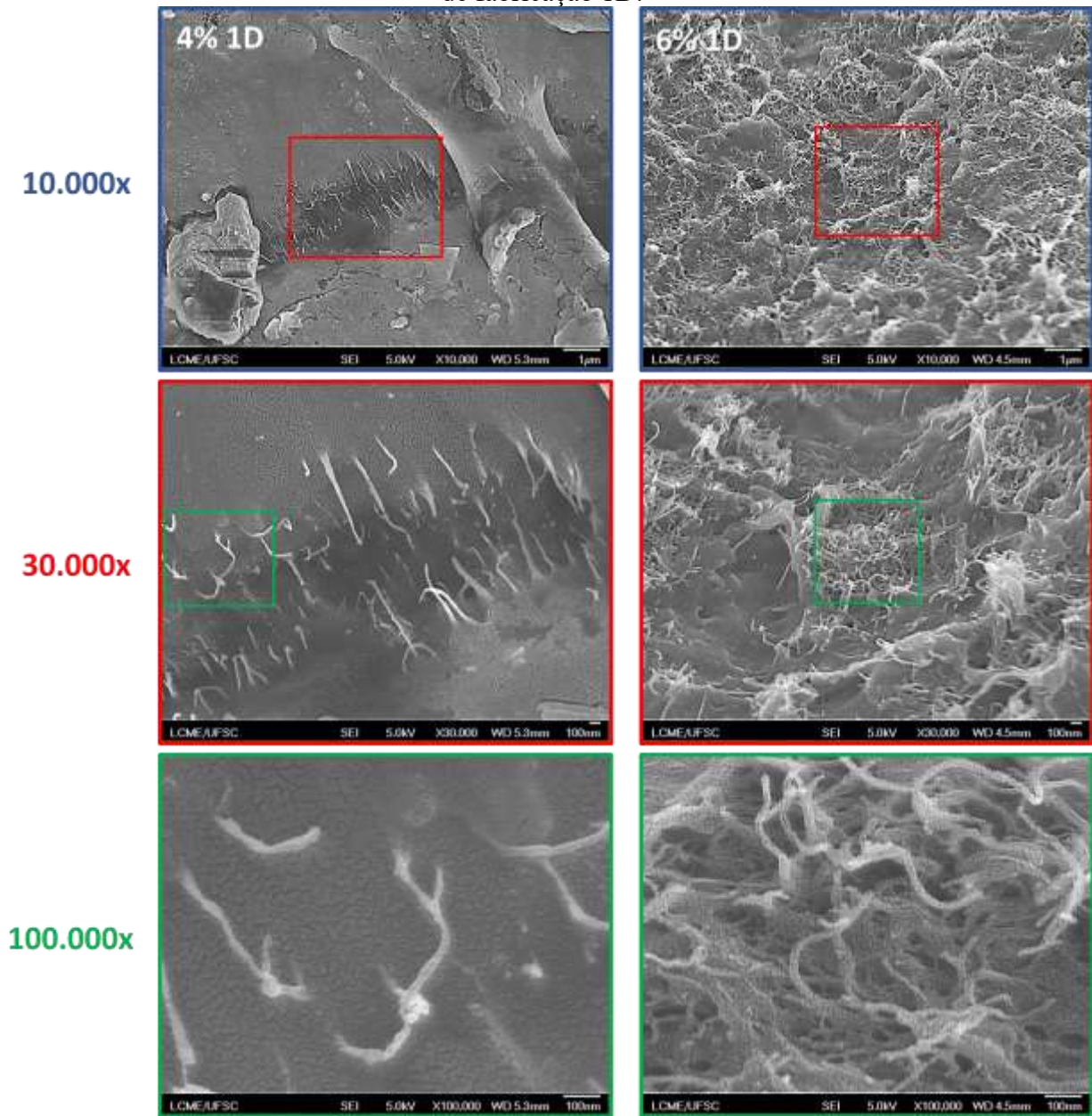
APÊNDICE C – MICROGRAFIAS DE SEBS/CNT

Figura 44 – Microestruturas dos compósitos de SEBS/CNT com 1 e 6 %m para a rota de fabricação 0D.



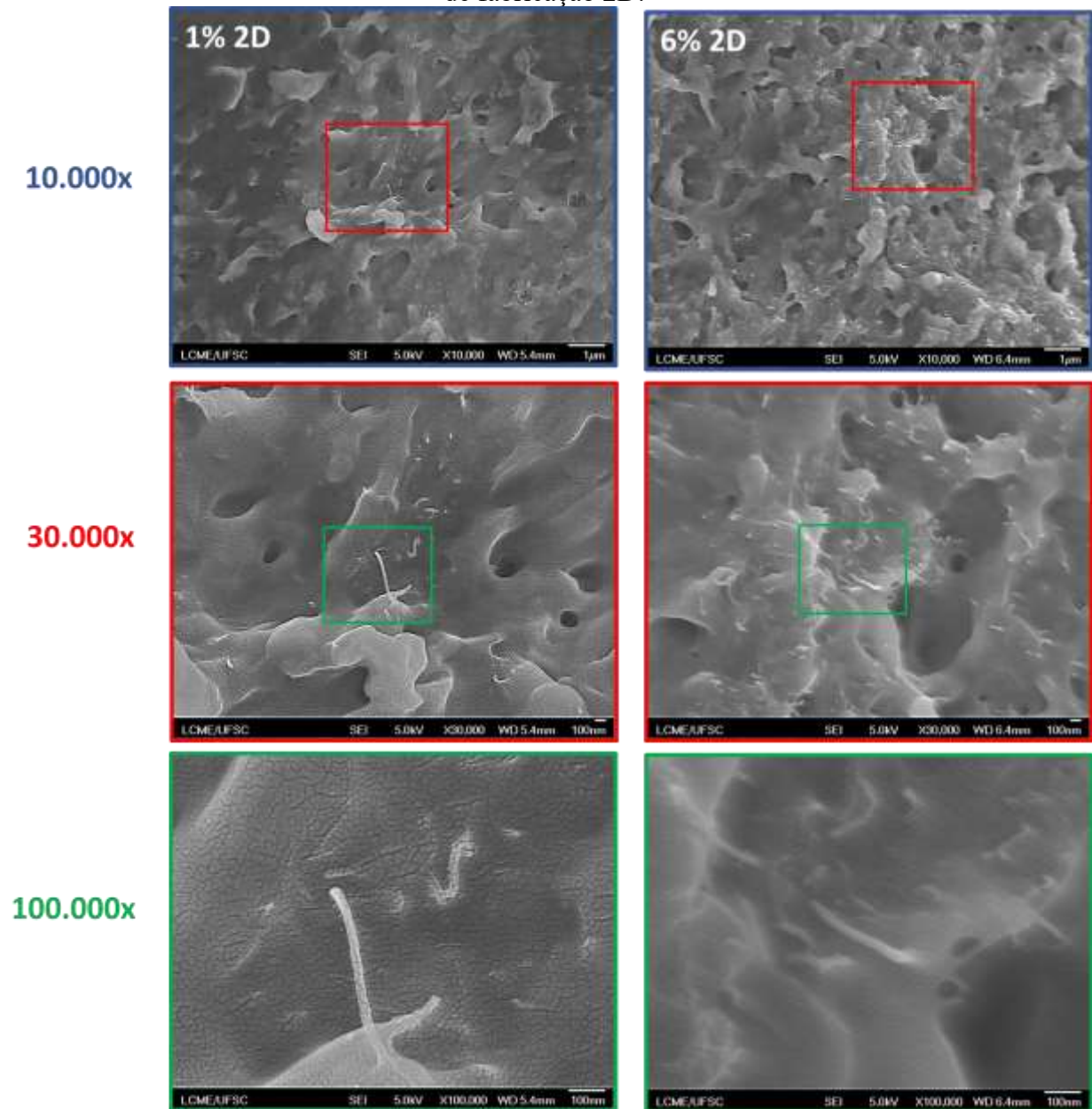
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 45 – Microestruturas dos compósitos de SEBS/CNT com 4 e 6 %m para a rota de fabricação 1D.



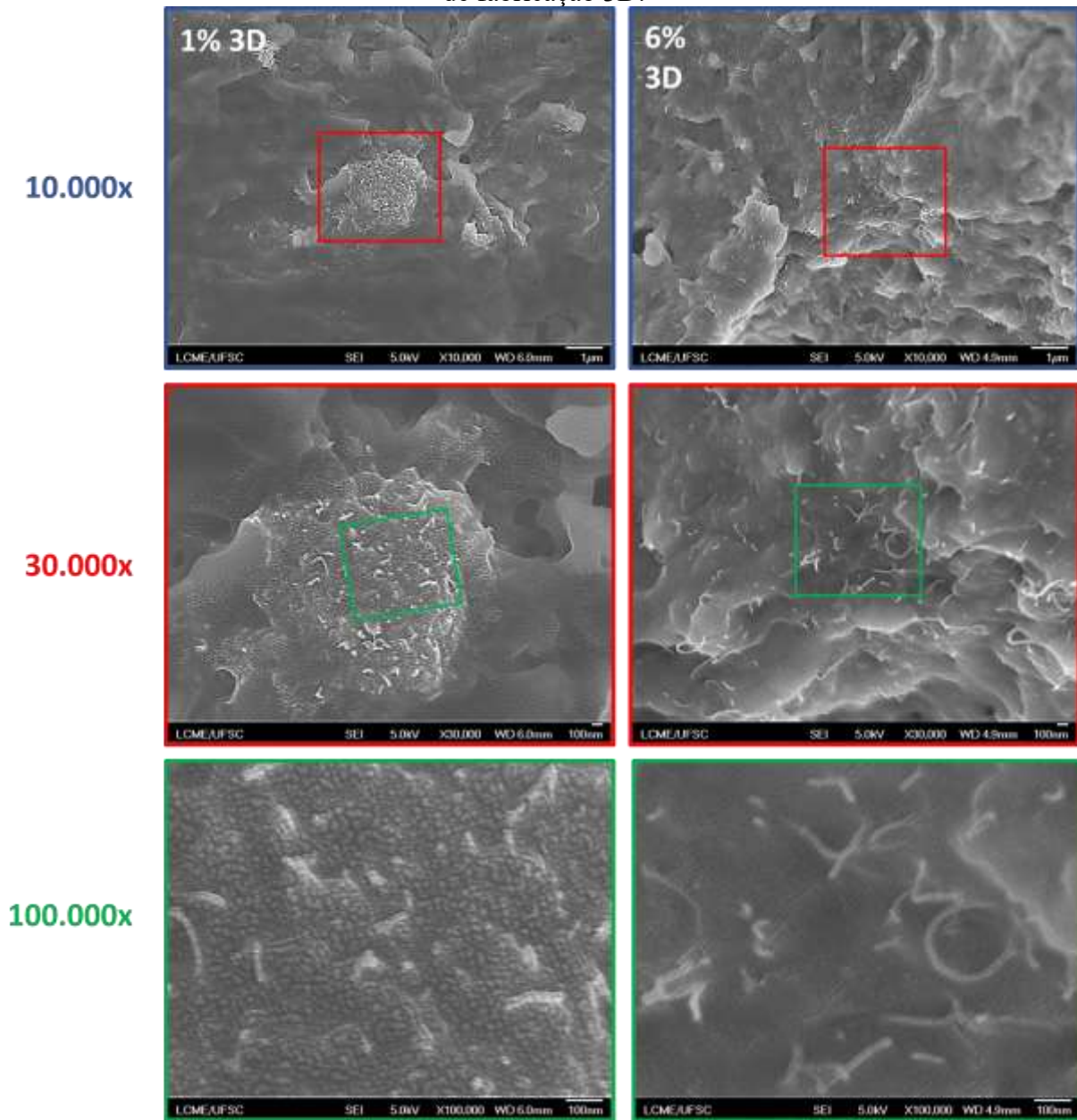
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 46 – Microestruturas dos compósitos de SEBS/CNT com 1 e 6 %m para a rota de fabricação 2D.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 47 – Microestruturas dos compósitos de SEBS/CNT com 1 e 6 %m para a rota de fabricação 3D.



Fonte: Elaborado pelo autor.