

Universidade do Minho
Escola de Ciências

Bruna Ferreira Gonçalves

**Desenvolvimento de uma matriz de sensores
piezoresistivos baseados em técnicas de
impressão**

Dissertação de Mestrado

Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise
Química

Trabalho efetuado sob a orientação da

Professora Doutora Gabriela Botelho

e do

Doutor Pedro Libânio de Abreu Martins

Setembro de 2015

DECLARAÇÃO

Nome: Bruna Ferreira Gonçalves

Endereço eletrônico: bruna.8fg@gmail.com

Telefone: 917187808

Cartão do Cidadão: 14086073

Título da dissertação: Desenvolvimento de uma matriz de sensores piezoresistivos baseados em técnicas de impressão

Orientadores:

Professora Doutora Gabriela Botelho

Doutor Pedro Libânio de Abreu Martins

Ano de conclusão: 2015

Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA DISSERTAÇÃO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

Agradecimentos

Aos departamentos de Química, Física e Engenharia de Polímeros por terem fornecido as condições necessárias à execução do trabalho.

Aos meus orientadores, a Professora Doutora Gabriela Botelho e o Doutor Pedro Martins Libânio e ainda ao Professor Doutor Senentxu Lanceros-Méndez, pela oportunidade de trabalho que me proporcionaram, por todos os ensinamentos que me transmitiram e por toda a atenção e dedicação prestada ao longo deste trabalho.

Ao grupo de trabalho no qual estive inserida, *Electroactive Smart Materials*, pelo incrível ambiente de trabalho proporcionado e em especial ao Pedro Costa e à Juliana Oliveira pela disponibilidade apresentada, pelos esclarecimentos prestados e apoio incansável.

Ao meu grupo de amigos que me acompanhou de forma mais atenta ao longo do mestrado e que me proporcionaram grandes momentos, energia e positividade.

Aos meus queridos pais Rubens Gonçalves e Ana Gonçalves, por todo o suporte, apoio incondicional, pela educação por eles proporcionada em toda a minha vida e pela pessoa que me tornei, os meus sinceros agradecimentos. E, especialmente, agradeço ao meu querido irmão Renato Gonçalves, que sempre me ajudou, apoiou e aconselhou da melhor forma.

A todos que de alguma forma, auxiliaram a realização deste trabalho.

A todos o meu sincero, **muito obrigada!**

Resumo

A implementação de materiais inteligentes nomeadamente piezoresistivos, numa grande variedade de aplicações que vão desde componentes para automóveis a dispositivos médicos, é uma prática cada vez mais comum. De uma forma particular, a utilização de matrizes poliméricas reforçadas com materiais condutores tem-se vindo a tornar uma opção interessante para o desenvolvimento de sensores mais eficientes que aumentam a aplicabilidade dos mesmos. No entanto, a remoção de solventes tóxicos no fabrico destes materiais e o desenvolvimento de estratégias para a produção em larga escala são problemas para os quais são necessárias soluções urgentes e inovadoras. A utilização de solventes “verdes” permite resolver o primeiro problema e as técnicas de impressão solucionar o segundo.

Desta forma, este trabalho propõe o desenvolvimento de três tipos de nanocompósitos piezoresistivos de base polimérica reforçados com diferentes concentrações de nanotubos de carbono, utilizando uma abordagem “verde”. Isto é, pretende-se substituir o solvente tóxico (tolueno) presente num desses nanocompósitos por um solvente “verde”, o metoxiciclopentano. Pretende-se ainda desenvolver outro nanocompósito com base aquosa, pois a água é o solvente menos tóxico e mais seguro.

Após a caracterização estrutural, morfológica, mecânica, elétrica, eletromecânica e reológica de todos os nanocompósitos, escolheu-se um de base “verde” e um de base aquosa, cujas propriedades mais se adequassem ao desenvolvimento de um sensor piezoresistivo. Estes dois nanocompósitos permitiram obter uma boa linearidade entre a deformação mecânica e a variação da resistência elétrica e ainda um *Gauge Factor* cujos valores variam entre 1,1 e 2,8. Através da adaptação da viscosidade de ambos os nanocompósitos para impressão por *spray* (142-407 cP) e serigrafia (774-1490 cP) imprimiram-se quatro sensores piezoresistivos de deformação. Os sensores impressos permitiram obter linearidade e sensibilidade próximas daqueles obtidos através de técnicas de produção em pequena escala.

Abstract

The smart materials implementation, particularly the piezoresistive ones, are increasingly present in a wide variety of applications ranging from automotive components to medical devices. Particularly, the use of a polymeric matrix reinforced with conductive materials has become an interesting option to develop more efficient sensors, which increases their applicability. Further, the removal of toxic solvents in the manufacture of these materials and the development of large scale production techniques are issues which require urgent and innovative solutions. The use of “green” solvents allows to solve the first problem and the printing technologies the second one.

Thus, this work proposes the development of three types of piezoresistive polymer based nanocomposites reinforced with different concentrations of carbon nanotubes, using a “green” approach. The main objective is to replace the toxic solvent (toluene) present in the nanocomposite by a “green” solvent, the cyclopentyl methyl ether. It is also intended to develop a water-based nanocomposite, since water is the less toxic and safer solvent.

After the structural, morphological, mechanical, electrical, electromechanical and rheological characterization of all nanocomposites, it was chosen a green-based and a water-based nanocomposite, whose properties were more suitable for the development of a piezoresistive sensor. These nanocomposites allowed to obtain a good linearity between the mechanical deformation and the variation of the electrical resistance and also a Gauge Factor between 1.1 and 2.8. By adjusting nanocomposites viscosities for spray printing (142-407 cP) and screen printing (774-1490 cP), four piezoresistive strain sensors were printed. The printed sensors allowed to achieve a linearity and sensibility close to the ones obtained through small scale production techniques.

Índice

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	viii
Índice de figuras.....	xiii
Índice de tabelas.....	xix
Lista de abreviaturas e siglas.....	xxi
Lista de símbolos.....	xxii
Capítulo 1 – Introdução.....	2
1.1 – Enquadramento.....	2
1.2 – Objetivos.....	3
1.3 – Organização.....	4
Capítulo 2 – Estado da arte.....	6
2.1 – Sensores piezoresistivos.....	6
2.1.1 – O parâmetro <i>Gauge Factor</i>	8
2.1.2 – Sensores piezoresistivos de base polimérica.....	11
a) Nanotubos de carbono.....	12
b) Polímeros.....	18
2.2 – Técnicas de impressão.....	23
a) Impressão por <i>spray</i>	24
b) Impressão por serigrafia.....	25
2.3 – Química verde.....	27
Capítulo 3 – Materiais e métodos.....	32
3.1 – Polímeros e solventes utilizados.....	32
3.1.1 – Polímeros.....	32
3.1.2 – Solventes.....	33
3.2 – Preparação dos nanocompósitos de matriz polimérica.....	33
3.2.1 – MWCNT/SEBS/Tolueno.....	34
3.2.2 – MWCNT/SEBS/CPME.....	35
3.2.3 – MWCNT/PVA/H ₂ O.....	36
3.3 – Técnicas experimentais e condições de análise.....	37

3.3.1 – Técnicas de caracterização.....	38
a) Espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier em modo reflexão total atenuada.....	38
b) Microscopia eletrônica de varrimento.....	41
c) Propriedades mecânicas.....	45
d) Propriedades dielétricas.....	51
e) Condutividade elétrica.....	54
f) Propriedades eletromecânicas.....	57
g) Reologia.....	59
3.3.2 – Técnicas de impressão.....	62
a) Impressão dos sensores por <i>spray</i>	62
b) Impressão dos sensores por serigrafia.....	66
Capítulo 4 – Resultados e discussão.....	72
4.1 – Caracterização dos nanocompósitos.....	72
4.1.1 – Nanocompósitos de MWCNT/SEBS.....	72
a) Espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier em modo reflexão total atenuada.....	72
b) Microscopia eletrônica de varrimento.....	75
c) Propriedades mecânicas.....	77
d) Propriedades dielétricas.....	79
e) Condutividade elétrica.....	82
f) Propriedades eletromecânicas.....	85
g) Reologia.....	89
4.1.1.1 – Caracterização dos sensores impressos.....	92
4.1.2 – Nanocompósitos de MWCNT/PVA.....	94
a) Espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier em modo reflexão total atenuada.....	94
b) Microscopia eletrônica de varrimento.....	96
c) Propriedades mecânicas.....	97
d) Propriedades dielétricas.....	99

e) Condutividade elétrica.....	101
f) Propriedades eletromecânicas.....	103
g) Reologia.....	106
4.1.2.1 – Caraterização dos sensores impressos.....	108
Capítulo 5 – Conclusão e trabalhos futuros.....	112
Referências.....	115
Anexos.....	124
Anexo I- Significado das siglas de perigo e precaução.....	124
Anexo II- Exemplos de cálculos efetuados no decorrer do trabalho.....	126

Índice de figuras

Figura 2.1 Ilustração de um <i>strain gauge</i> metálico.....	10
Figura 2.2 Formas estruturais dos nanotubos de carbono: a) SWCNT e b) MWCNT.....	13
Figura 2.3 Esquema representativo das linhas de condução elétrica: a) antes de ser aplicada qualquer deformação e b) quando é aplicada uma deformação.....	14
Figura 2.4 Representação gráfica do limite de percolação.....	15
Figura 2.5 Representação da estrutura macromolecular de um polímero elastómero (A) e aplicação na indústria desportiva (B).....	19
Figura 2.6 Representação da estrutura molecular de um polímero termoplástico (A) e aplicação de um polímero termoplástico como recipiente de água (B).....	19
Figura 2.7 Representação da estrutura macromolecular de um polímero termoendurecível (A) e aplicação na indústria eletrónica (B).....	20
Figura 2.8 Estrutura molecular do copolímero SEBS. As letras em índice x, y e z correspondem aos monómeros estireno, etileno e butileno, respetivamente.....	20
Figura 2.9 Estrutura molecular do polímero PVA em que n representa o número de unidades repetitivas.....	21
Figura 2.10 Reação química da hidrólise do poli(acetato de vinilo) na presença de ácido sulfúrico, onde são formados PVA e ácido acético como produtos da reação.....	22
Figura 2.11 Impressões de sensores piezoresistivos efetuadas pelas técnicas serigrafia (A) <i>spray</i> (B) e jato de tinta (C).....	24
Figura 2.12 Estruturas químicas dos solventes tolueno (A) e CPME (B).....	29
Figura 3.1 Extensor utilizado na produção dos filmes poliméricos.....	35
Figura 3.2 Representação esquemática do procedimento seguido para a preparação de compósitos de MWCNT/SEBS/Tolueno.....	35
Figura 3.3 Esquema representativo do princípio da técnica de caracterização FTIR-ATR.....	40
Figura 3.4 Esquema representativo das vibrações moleculares existentes. Os símbolos “+” e “-” representam movimentos moleculares perpendiculares ao plano de observação.....	41
Figura 3.5 Esquema representativo dos componentes básicos de SEM.....	43
Figura 3.6 Resultado da colisão do feixe de eletrões com a superfície de uma amostra.....	44
Figura 3.7 Principais tipos de esforços. As setas representam a direção das forças que são aplicadas.....	46
Figura 3.8 Representação esquemática de um ensaio de tração. A inserção revela a representação de um provete com as suas dimensões (comprimento x largura x altura).....	47
Figura 3.9 Curva típica de tensão-deformação quando é aplicado um esforço de tração sobre um material.....	48
Figura 3.10 Esquema representativo do comportamento de um material a) na forma estática e b) quando se encontra sujeito a uma força (F) de tração.....	48
Figura 3.11 Exemplo de uma medição mecânica de uma amostra de MWCNT/SEBS/CPME.....	50

Figura 3.12 Diagramas esquemáticos das bandas de energia de condutores, semicondutores e isoladores.....	51
Figura 3.13 Quadtech 1929 Precision LCR meter utilizado na medição de propriedades dielétricas de uma determinada amostra.....	53
Figura 3.14 Máscara utilizada para deposição de elétrodos de ouro (A); Polaron SC502 sputter coater utilizado para a deposição dos elétrodos de ouro (B).....	54
Figura 3.15 Keitley 487 Picoammeter/Voltage Source utilizado na medição da resistência elétrica de uma amostra.....	56
Figura 3.16 Amostra com as linhas de tinta condutora pintadas.....	58
Figura 3.17 Exemplo de uma medição eletromecânica de um nanocompósito de MWCNT/PVA/H ₂ O (A) e de um sensor piezoresistivo com uma camada piezoresistiva de MWCNT/SEBS/CPME, impresso por <i>spray</i> (B).....	58
Figura 3.18 Representação gráfica de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação (A) e de viscosidade dinâmica em função da taxa de deformação (B) do comportamento de líquidos newtonianos e não newtonianos.....	60
Figura 3.19 Esquema representativo de um viscosímetro rotacional de cone-placa.....	61
Figura 3.20 Exemplo de uma medição de viscosidade para uma tinta piezoresistiva de MWCNT/SEBS/CPME.	62
Figura 3.21 Viscosidade, tamanho de gota e o momento de ocorrência da atomização.....	64
Figura 3.22 Padrão utilizado para a impressão de sensores piezoresistivos por <i>spray</i> , onde as linhas condutoras de tinta condutora são impressas sobre a matriz polimérica e onde a tinta piezoresistiva é impressa sobre as duas anteriores.....	64
Figura 3.23 Impressão da camada piezoresistiva de MWCNT/PVA/H ₂ O (6 %) do sensor piezoresistivo desenvolvido.....	65
Figura 3.24 Sensores piezoresistivos impressos pela técnica de <i>spray</i> com uma camada piezoresistiva de MWCNT/SEBS/CPME 4 % (A) e MWCNT/PVA/H ₂ O 6 % (B).....	65
Figura 3.25 Esquema representativo da técnica de impressão por serigrafia. Processo de espalhamento da tinta (A) e processo de impressão da tinta no substrato (B).....	66
Figura 3.26 Padrões de impressão utilizados pela técnica de serigrafia onde a tinta condutora é impressa sobre a matriz polimérica e a tinta piezoresistiva é impressa sobre as duas anteriores.....	68
Figura 3.27 Impressão por serigrafia da tinta condutora de MWCNT/SEBS/CPME (15 %) do sensor piezoresistivo desenvolvido.....	69
Figura 3.28 Sensores piezoresistivos impressos pela técnica de serigrafia com uma tinta piezoresistiva de MWCNT/PVA/H ₂ O 6 % (A) e de MWCNT/SEBS/CPME 4 % (B).....	69

Figura 4.1 Espectro de FITR-ATR obtido para os nanocompósitos de MWCNT/SEBS/Tolueno e MWCNT/SEBS/CPME de 2 %.....	73
Figura 4.2 Espectros de FITR-ATR obtidos para os nanocompósitos de MWCNT/SEBS/CPME de 0; 0,5; 1; 2; 4 e 5 %.....	73
Figura 4.3 Correspondência das bandas de absorção detetadas nos espectros de FTIR com as ligações químicas presentes no SEBS.	74
Figura 4.4 Imagens de SEM de superfície do nanocompósito de MWCNT/SEBS/Tolueno 2 % a uma ampliação de 500x (A) e de 3000x (B).....	75
Figura 4.5 Imagens de SEM de superfície dos nanocompósitos de MWCNT/SEBS/CPME a diferentes ampliações: 0 % MWCNT/SEBS a 500x (A) e a 3000x (B); 1 % MWCNT/SEBS a 500x (C) e a 3000x (D); 5 % MWCNT/SEBS a 500x (E) e 3000x (F).	76
Figura 4.6 Comportamento mecânico apresentado pelos nanocompósitos de MWCNT/SEBS/Tolueno e MWCNT/SEBS/CPME 2 %. A inserção mostra um exemplo da reta utilizada para o cálculo do módulo de elasticidade do nanocompósito de MWCNT/SEBS/CPME (2 %)......	77
Figura 4.7 Variação do módulo de elasticidade com a percentagem de MWCNT/SEBS dos nanocompósitos de MWCNT/SEBS/CPME (0; 0,5; 1; 2; 4 e 5 %)......	79
Figura 4.8 Variação da constante dielétrica ao longo do intervalo de frequências a que os nanocompósitos de MWCNT/SEBS/Tolueno (2 %) e MWCNT/SEBS/CPME (0; 0,5; 1 e 2 %) foram analisados.....	80
Figura 4.9 Variação da constante e perda dielétrica ao longo da concentração de MWCNT/SEBS para os nanocompósitos de MWCNT/SEBS/CPME (0; 0,5; 1 e 2 %)......	81
Figura 4.10 Intensidade em função da diferença de potencial para o nanocompósito de MWCNT/SEBS/Tolueno (2 %)......	83
Figura 4.11 Intensidade em função da diferença de potencial para os nanocompósitos de MWCNT/SEBS/CPME (0; 0,5; 1 %) (A); Variação da condutividade elétrica ao longo da percentagem de MWCNT/SEBS dos nanocompósitos de MWCNT/SEBS/CPME (0; 0,5; 1; 2; 4; 5 e 15 %) (B)......	84
Figura 4.12 Representação gráfica da variação mecânica em função da variação da resistência elétrica dos nanocompósitos de MWCNT/SEBS/Tolueno (2 %) para deformações de 2 % (A) e 5 % (B) e MWCNT/SEBS/CPME (2 %) para deformações de 2 % (C) e 5 % (D)......	85
Figura 4.13 Variação do GF ao longo da percentagem de deformação aplicada aos nanocompósitos de MWCNT/SEBS/Tolueno e MWCNT/SEBS/CPME de 2 %.	86
Figura 4.14 Representação gráfica da variação mecânica em função da variação da resistência elétrica dos nanocompósitos de MWCNT/SEBS/CPME (4 %) para deformações de 2 % (A) e 5 % (B) e MWCNT/SEBS/CPME (5 %) para deformações de 2 % (C) e 5 % (D)......	87
Figura 4.15 Variação do GF ao longo da percentagem de deformação aplicada aos nanocompósitos de MWCNT/SEBS/CPME de 2, 4 e 5 %.....	88

Figura 4.16 Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação (A e C) e viscosidade em função da taxa de deformação (B e D) para os nanocompósitos piezoresistivo de MWCNT/SEBS/CPME (4 %) e condutor de MWCNT/SEBS/CPME (15 %), respetivamente, impressos por <i>spray</i>	89
Figura 4.17 Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação (A e C) e viscosidade em função da taxa de deformação (B e D) para os nanocompósitos piezoresistivo de MWCNT/SEBS/CPME (4 %) e condutor de MWCNT/SEBS/CPME (15 %), respetivamente, impressos por serigrafia.....	91
Figura 4.18 Representação gráfica da variação mecânica em função da variação da resistência elétrica do sensor impresso por <i>spray</i> com uma tinta piezoresistiva de MWCNT/SEBS/CPME (4 %) para deformações de 2 % (A) e 5 % (B).....	92
Figura 4.19 Representação gráfica da variação mecânica em função da variação da resistência elétrica do sensor impresso por serigrafia com uma tinta piezoresistiva de MWCNT/SEBS/CPME (4 %) para deformações de 2 % (A) e 5 % (B).....	93
Figura 4.20 Espectros de FITR-ATR obtidos para os nanocompósitos de MWCNT/PVA/H ₂ O de 0; 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2; 5; 6 e 8 %.....	94
Figura 4.21 Correspondência das bandas de absorção detetadas nos espectros de FTIR com as ligações químicas presentes no PVA.....	95
Figura 4.22 Imagens de SEM de superfície dos nanocompósitos de MWCNT/PVA/H ₂ O a diferentes ampliações a) 0 % MWCNT/PVA a 500x e b) a 3000x; c) 0,75 % MWCNT/PVA a 500x e d) a 3000x; e) 6 % MWCNT/PVA a 500x e f) 3000x.....	96
Figura 4.23 Comportamento mecânico apresentado pelos nanocompósitos de MWCNT/PVA/H ₂ O de 0; 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2; 5; 6 e 8 % e em inserção a reta de tensão em função da deformação mecânica, obtida para o nanocompósito de MWCNT/PVA/H ₂ O (2 %).....	97
Figura 4.24 Variação do módulo de elasticidade com a percentagem de MWCNT/PVA dos nanocompósitos de MWCNT/PVA/H ₂ O (0; 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2; 5; 6 e 8 %).....	98
Figura 4.25 Variação da constante dielétrica ao longo do intervalo de frequências a que os nanocompósitos de MWCNT/PVA/H ₂ O (2 %) de diferentes espessuras foram analisados (A); Variação da constante e perda dielétrica ao longo da espessura dos nanocompósitos de MWCNT/PVA/H ₂ O (2 %) (B).....	99
Figura 4.26 Variação da constante dielétrica ao longo do intervalo de frequências a que os nanocompósitos de MWCNT/PVA/H ₂ O (0; 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2; 5 e 6 %) foram analisados (A); Variação da constante e perda dielétrica ao longo da concentração de MWCNT/PVA para os nanocompósitos de MWCNT/PVA/H ₂ O (0; 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2; 5 e 6 %) (B).....	100

Figura 4.27 Intensidade em função da diferença de potencial para o nanocompósito de MWCNT/PVA/H ₂ O (2 %) de diferentes espessuras (A); Variação da condutividade elétrica ao longo da espessura dos nanocompósitos de MWCNT/PVA/H ₂ O (2 %) (B).....	101
Figura 4.28 Intensidade de corrente elétrica em função da diferença de potencial para os nanocompósitos de MWCNT/PVA/H ₂ O de 0,75; 1; 1,5 e 2 % (A); Variação da condutividade elétrica ao longo da percentagem de MWCNT/PVA dos nanocompósitos de MWCNT/PVA/H ₂ O (0; 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2; 4; 5; 6 e 8 %) (B).....	102
Figura 4.29 Representação gráfica da variação mecânica em função da variação da resistência elétrica dos nanocompósitos de MWCNT/PVA/H ₂ O (2 %) para deformações de 2 % (A) e 5 % (B), de MWCNT/PVA/H ₂ O (5 %) para deformações de 2 % (C) e 5 % (D), de MWCNT/PVA/H ₂ O (6 %) para deformações de 2 % (E) e 5 % (F) e de MWCNT/PVA/H ₂ O (8 %) para deformações de 2 % (G) e 5 % (H).....	104
Figura 4.30 Variação do GF ao longo da percentagem de deformação aplicada aos nanocompósitos de MWCNT/PVA/H ₂ O de 2, 5, 6 e 8 %.....	105
Figura 4.31 Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação (A) e de viscosidade em função da taxa de deformação (B) para o nanocompósito piezoresistivo de MWCNT/PVA/H ₂ O (6 %), impresso por <i>spray</i>	106
Figura 4.32 Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação (A) e de viscosidade em função da taxa de deformação (B) para o nanocompósito piezoresistivo de MWCNT/PVA/H ₂ O (6 %) impresso por serigrafia.....	108
Figura 4.33 Representação gráfica da variação mecânica em função da variação da resistência elétrica do sensor impresso por <i>spray</i> com uma tinta piezoresistiva de MWCNT/PVA/H ₂ O (6 %) para deformações de 2 % (A) e 5 % (B).....	109
Figura 4.34 Representação gráfica da variação mecânica em função da variação da resistência elétrica do sensor impresso por serigrafia com uma tinta piezoresistiva de MWCNT/PVA/H ₂ O (6 %) para deformações de 2 % (A) e 5 % (B).....	110

Índice de tabelas

Tabela 2.1 Exemplos de aplicações de dispositivos piezoresistivos em diferentes áreas.....	8
Tabela 2.2 <i>Gauge Factor</i> apresentado por diferentes materiais.	10
Tabela 2.3 Composição e comportamento de sensores piezoresistivos desenvolvidos.....	17
Tabela 2.4 Sensores piezoresistivos de nanocompósitos MWCNT/Polímero impressos pelas técnicas de impressão por serigrafia e <i>spray</i> , juntamente com as suas características.....	26
Tabela 2.5 Lista de solventes preferíveis, utilizáveis e indesejáveis relativamente à toxicidade/perigo que apresentam.....	28
Tabela 3.1 Características dos polímeros utilizados na atividade experimental...	32
Tabela 3.2 Características dos MWCNT utilizados na atividade experimental.....	32
Tabela 3.3 Características dos solventes utilizados no decorrer da atividade experimental.....	33
Tabela 3.4 Quantidades e incertezas associadas da massa de polímero e MWCNT e volume de solvente para a preparação do nanocompósito de MWCNT/SEBS/Tolueno.....	34
Tabela 3.5 Quantidades e incertezas associadas a massa de polímero e MWCNT e volume de solvente para os nanocompósitos de MWCNT/SEBS/CPME.....	36
Tabela 3.6 Quantidades e incertezas associadas a massa de polímero e MWCNT e volume de solvente para o nanocompósito de MWCNT/PVA/H ₂ O....	37
Tabela 3.7 Composição dos dois sensores piezoresistivos de estiramento impressos pela técnica de <i>spray</i>	65
Tabela 3.8 Vantagens e desvantagens da técnica de impressão por serigrafia...	67
Tabela 4.1 Identificação das ligações químicas do SEBS através das bandas de absorção presentes no espectro de FTIR e de dados encontrados na literatura...	74
Tabela 4.2 Constantes e perdas dielétrica obtidas para o nanocompósito de MWCNT/SEBS/Tolueno (2 %) a uma frequência de 1000 Hz.....	81
Tabela 4.3 Valor de condutividade elétrica média obtido para o nanocompósito de MWCNT/SEBS/Tolueno (2 %).	83
Tabela 4.4 Identificação das ligações químicas do PVA através das bandas de absorção presentes no espectro de FTIR e de dados encontrados na literatura...	95

Lista de abreviaturas e siglas

Abs	Absorvância
ACS	Sociedade Americana de Química
CNT	Nanotubos de carbono
CPME	Metoxiciclopentano
FTIR-ATR	Espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier em modo reflexão total atenuada
GF	<i>Gauge Factor</i>
IV	Infravermelho
MEMS	Sistemas microeletromecânicos
MWCNT	Nanotubos de carbono de parede múltipla
PDMS	Polidimetil siloxano
PEO	Poli(óxido de etileno)
PET	Politereftalato de etilo
PMMA	Polimetil-metacrilato
PSF	Polisulfona
PSS	Poli(4-estireno sulfonato de sódio)
PVA	Poli(vinil álcool)
SBS	Estireno-butadieno-estireno
SDBS	Dodecilbenzeno sulfonato de sódio
SEBS	Estireno-etileno-butileno-estireno
SEM	Microscopia eletrônica de varrimento
SWCNT	Nanotubos de carbono de parede única
THF	Tetrahidrofurano
TPE	Termoplástico elastómero

Lista de símbolos

A	Área
C	Capacidade
dI	Variação relativa da deformação mecânica
dR	Variação relativa da resistência elétrica
dx	Distância entre camadas
dv	Velocidade de movimento de camadas
E	Módulo de elasticidade
G	Teste de <i>Grubbs</i>
I	Intensidade de corrente elétrica
k	Constante elástica do material
l₀	Comprimento inicial
l_E	Espessura
n	Número de réplicas
n_{amostra}	Índice de refração da amostra
n_{cristal}	Índice de refração do cristal
R	Resistência elétrica
R₀	Resistência elétrica inicial
s	Desvio padrão
S₀	Secção onde foi exercida a tensão
s_E	Distância entre as placas
S_{y/x}	Desvio padrão dos pontos experimentais à reta
T	Transmitância
t	t de student
tang δ	Fator de perda dielétrica
Δ	Incerteza associada
Δl	Variação do comprimento do material
ΔV	Variação de potencial elétrico
ε	Deformação mecânica
ε'	Constante dielétrica real
ε''	Constante dielétrica imaginária
ε₀	Permissividade do vácuo
ε_l	Deformação longitudinal
ε_t	Deformação transversal
Θ_c	Ângulo crítico
μ	Viscosidade dinâmica
ρ	Massa volúmica
ρ_E	Resistividade elétrica
σ	Condutividade elétrica
σ'	Erro associado
σ_E	Tensão
v	Coeficiente de <i>Poisson</i>
v_E	Viscosidade cinemática
τ	Tensão de cisalhamento
ū	Número de onda

Capítulo 1

Introdução

No presente capítulo será efetuado um enquadramento teórico do trabalho realizado, mostrando a importância do mesmo e apresentando a sua inovação científica. Serão também apresentados os objetivos e efetuada uma descrição de cada capítulo da tese de forma a mostrar como esta se encontra organizada.

1.1 Enquadramento

A evolução da indústria eletrónica nos últimos anos tem sido notável. Tecnologias que o ser humano pensava não serem possíveis ou nem imaginava, têm surgido a um ritmo alucinante. Mais recentemente, a miniaturização, a portabilidade, flexibilidade e a simplicidade dos dispositivos eletrónicos, a preços acessíveis, tornaram-se uma prioridade e uma exigência dos consumidores das mais variadas áreas. Para responder a este novo paradigma, é necessário desenvolver novas tecnologias de processamento deste tipo de dispositivos. Para tal, as técnicas de impressão têm demonstrado ser uma opção bastante viável, uma vez que permitem a obtenção de dispositivos de tamanho muito reduzido, a baixo custo e com uma boa performance, características de grande interesse para a indústria, comércio e respetivos consumidores [1]. Entre os dispositivos inovadores impressos, encontram-se os sensores piezoresistivos que podem ser utilizados numa variedade de aplicações no âmbito da engenharia, indústria, medicina, entre outras, nas quais são usados para a medição de diferentes tipos de deformação como tração, compressão, torção e vibração, o que permite a sua utilização como sensores táteis, por exemplo [2].

Os sensores piezoresistivos convencionais, que utilizam metais e semicondutores como material base, apesar de apresentarem excelentes características, apresentam algumas limitações [3], tais como o baixo intervalo de deformação, a baixa sensibilidade, o baixo tempo de vida e a fragilidade perante fatores ambientais [2]. De entre os novos materiais piezoresistivos sobressaem as nano-estruturas de carbono devido às suas excelentes propriedades elétricas, químicas, térmicas e mecânicas[4].

A possibilidade da inserção das nano-estruturas de carbono em matrizes poliméricas permite o desenvolvimento de sensores piezoresistivos de baixo custo e boa performance, com aplicabilidade efetiva numa grande variedade de áreas [5]. Essa

aplicabilidade e implementação eficaz está também relacionada com o uso de técnicas de produção adequadas e ajustáveis às exigências de cada uma das dizentes áreas. A miniaturização, a flexibilidade e a possibilidade de implementação dos sensores piezoresistivos nos mais variados substratos, tudo isto a custo acessível e com uma performance adequada, são exigências que as técnicas de impressão de sensores permitem responder [1]. No entanto, o desenvolvimento de sensores piezoresistivos de base polimérica imprimíveis é relativamente recente, pouco desenvolvido e utiliza atualmente solventes perigosos ou tóxicos no seu fabrico [6].

O uso de tais solventes tóxicos, não é compatível com as mais recentes e importantes questões ambientais no Mundo e mais especificamente na área da Química. Esta nova “abordagem verde” tem levado a uma mudança de paradigma no desenvolvimento de novos materiais.

Desta forma, a indústria e a investigação Química têm procurado melhorar a questão dos solventes tóxicos, através da substituição destes por solventes “verdes”, água ou até mesmo a sua inutilização [7, 8].

1.2 Objetivos

Neste trabalho é apresentado o desenvolvimento de um nanocompósito piezoresistivo de base polimérica, utilizando nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT), o copolímero estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS do inglês *Styrene-ethylene-butylene-styrene*) e tolueno, um solvente tóxico. Após ter sido efetuada a caracterização química, física, elétrica, mecânica e eletromecânica, foram desenvolvidos dois novos tipos de nanocompósito. Um deles com o objetivo de substituir o tolueno, utilizando metoxiciclopentano (CPME do inglês *Cyclopentyl Methyl Ether*) e outro com vista à obtenção de nanocompósitos piezoresistivos de base polimérica unicamente à base de água, utilizando MWCNT e o polímero poli(vinil álcool) (PVA).

Após efetuada a caracterização de todos os nanocompósitos, realizou-se uma prova de conceito através da impressão de sensores piezoresistivos por duas técnicas de impressão distintas (*spray* e serigrafia).

Posteriormente, foi comparada a eficácia das duas técnicas de impressão utilizadas e estudou-se a influência das mesmas na resposta do sensor.

Os principais objetivos desta tese são então:

- ❖ Desenvolver e caracterizar um nanocompósito piezoresistivo de base polimérica (MWCNT/SEBS/Tolueno);
- ❖ Desenvolver dois nanocompósitos piezoresistivos de base polimérica utilizando um solvente “verde” e água como solventes (MWCNT/SEBS/CPME e MWCNT/PVA/H₂O).
- ❖ Imprimir sensores piezoresistivos de base polimérica pelas técnicas de impressão por *spray* e serigrafia.
- ❖ Comparar a influência das técnicas de impressão na resposta dos sensores.

1.3 Organização

A presente tese encontra-se dividida em cinco capítulos.

O capítulo inicial apresenta um enquadramento teórico do trabalho experimental realizado no nosso quotidiano, realçando a sua importância e inovação científica.

O capítulo 2 apresenta o estado da arte, onde os fundamentos teóricos que servem de base para o desenvolvimento de sensores piezoresistivos de base polimérica são descritos. São também apresentados os desenvolvimentos científicos realizados ao longo do tempo e em especial nos últimos anos, dando exemplo de sensores já desenvolvidos, mostrando a sua constituição, resposta, aplicação e técnica de impressão.

O terceiro capítulo apresenta os materiais e métodos utilizados neste trabalho. Foi também efetuada uma descrição dos procedimentos utilizados no desenvolvimento dos nanocompósitos piezoresistivos de base polimérica. As técnicas de caracterização e de impressão utilizadas são também descritas conjuntamente com as respetivas condições de análise/impressão utilizadas.

O capítulo 4 apresenta os resultados obtidos da caracterização química, física, elétrica, mecânica e eletromecânica e a respetiva discussão dos mesmos.

O último e quinto capítulo apresenta as conclusões do trabalho realizado e sugere propostas para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Estado da arte

Este capítulo encontra-se dividido em três subcapítulos. No primeiro subcapítulo, intitulado de sensores piezoresistivos, serão abordados os principais conceitos que servem de base para este trabalho. Isto é, será efetuada uma abordagem ao nível dos sensores piezoresistivos existentes e a sua quantificação. A adição de partículas alótropas do carbono e os efeitos provocados por estas na performance dos sensores será também discutida. Posteriormente serão apresentados os sensores piezoresistivos de base polimérica juntamente com as suas vantagens /desvantagens relativamente aos outros. As classes de polímeros que podem fazer parte deste tipo de sensores serão também apresentadas, juntamente com uma abordagem teórica acerca dos polímeros utilizados ao longo deste trabalho.

No segundo subcapítulo serão apresentadas as técnicas de impressão que existem, de uma forma geral, e com maior pormenor as utilizadas durante este trabalho. Alguns sensores piezoresistivos de base polimérica impressos pelas técnicas de impressão utilizadas serão também apresentados.

No terceiro e último subcapítulo, intitulado de Química verde, será efetuada uma abordagem ao nível da problemática e da necessidade de substituir os solventes atualmente utilizados nestes sensores. Solventes alternativos a estes, apelidados de solventes “verdes” serão apresentados de uma forma geral. Serão também apresentados, mais especificamente, os solventes utilizados neste trabalho.

2.1. Sensores piezoresistivos

O efeito piezoresistivo em dispositivos metálicos de ferro e cobre foi descoberto em 1856 por Lord Kelvin [9]. Este efeito é caracterizado pela variação da resistência elétrica de um dado material quando sobre este, é aplicada uma determinada força/tensão mecânica [10]. Após a aplicação de uma força/tensão mecânica a um material piezoresistivo, a distância entre a camada de valência e a camada de condução, apelidada de gap de energia, muda e conseqüentemente o número e a mobilidade de cargas dentro do material dão origem a uma variação na resistividade do material [10].

Em geral, todos os materiais possuem uma determinada piezoresistividade, mas para materiais condutores, semicondutores e compósitos, a variação da resistividade é

maior [10]. Tal característica torna este tipo de materiais apropriados para o desenvolvimento de sensores piezoresistivos. Neste tipo de sensores, são utilizados transdutores que permitem converter a deformação mecânica aplicada aos materiais num sinal elétrico, permitindo determinar a resistência elétrica observada nos materiais em função da deformação aplicada nos mesmos. Os sensores piezoresistivos permitem medir a variação da resistência elétrica provocada por deformações mecânicas tais como: tração, compressão, torção e vibração [2].

Os sensores piezoresistivos estão entre os primeiros dispositivos classificados como sistemas microeletromecânicos (*MEMS*, do inglês *Microelectromechanical Systems*), cujas características são o tamanho muito reduzido dos dispositivos, a sua leveza e a sua baixa dissipação de energia [9]. Esta é uma tecnologia que tem despertado muita atenção pois está em crescente evolução e promete a miniaturização e o aumento da performance de dispositivos comparativamente aos dispositivos convencionais [3]. Nos dias de hoje, esta tecnologia associada aos materiais piezoresistivos permitem o desenvolvimento de diversos dispositivos tais como: acelerómetros [11, 12], sensores de pressão [13], giroscópios [14], sensores táteis [15], entre outros [16]. Estes dispositivos possibilitam o acesso a um vasto número de aplicações em diferentes áreas como se apresenta na tabela 2.1.

Tabela 2.1 Exemplos de aplicações de dispositivos piezoresistivos em diferentes áreas.

Área	Aplicação	Referência
Medicina	Monitorização da saúde	[17, 18]
	Diagnóstico de cancro	[19]
	Tratamento de doenças do foro psicológico	[20]
	Desenvolvimento de implantes auditivos	[21]
Biologia	Deteção de ADN	[22]
	Deteção de proteínas	[23]
	Deteção de drogas antiepiléticas	[24]
	Deteção de cancro da mama	[25]
Ambiente	Deteção de monóxido de carbono	[26]
	Deteção de vapores explosivos	[27]
	Deteção de arsénio	[28]
Engenharia	Desenvolvimento de próteses robóticas e biomiméticas	[29]
	Monitorização da pressão dos pneus automóveis	[30]
	Monitorização da respiração através de sensores presentes no vestuário	[31]
	Análise de movimento através de dispositivos portáteis vestíveis	[32]
	Monitorização de estruturas de concreto armado	[33]

2.1.1. O parâmetro *Gauge Factor*

A sensibilidade de um sensor piezoresistivo é quantificada através de um parâmetro apelidado de *Gauge Factor* (GF). O GF é definido como a variação da resistência elétrica por unidade de deformação mecânica efetuada e é representado pela equação 2.1 [34]:

Equação 2.1

$$GF = \frac{dR/R_0}{dl/l_0}$$

Onde, a deformação mecânica é representada por dl/l_0 (ϵ), dl representa a variação relativa da deformação mecânica e l_0 representa o comprimento inicial do material antes de ser exercida qualquer deformação. A variação fracionária da resistência elétrica é representada por dR/R_0 , onde dR representa a variação relativa da resistência elétrica e R_0 representa a resistência elétrica inicial [35].

A variação da resistência elétrica é afetada pelo efeito geométrico e pelo efeito piezoresistivo intrínseco do material aquando da aplicação de uma deformação mecânica [36]. Portanto, a variação fracionária da resistência elétrica é afetada por dois efeitos e é representada pela equação 2.2 [36]:

Equação 2.2

$$dR/R = 1 + 2\nu + \frac{d\rho_E/\rho_E}{\epsilon}$$

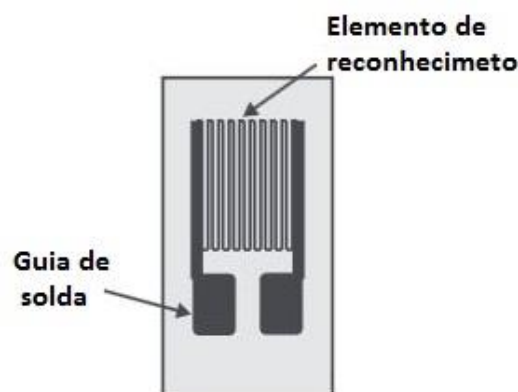
Onde, o efeito geométrico é representado por $(1+2\nu)$, ν representa o coeficiente de *Poisson* (geralmente com valores entre 0,2 e 0,5 [37-40]) e o efeito piezoresistivo é representado por $(\frac{d\rho_E/\rho_E}{\epsilon})$ [36, 38]. O efeito geométrico por si só contribui para um GF no intervalo de 1,4-2,0 [37]. O efeito piezoresistivo intrínseco de um material como o próprio nome indica, vai depender do material utilizado como material de reconhecimento. Quando estamos na presença de metais, o efeito piezoresistivo intrínseco destes é muito baixo quando comparado com o dos semicondutores, como por exemplo o Silício ou o Germânio, que têm valores 50-100 vezes superiores ao efeito geométrico [34, 37]. A utilização de compósitos poliméricos permite obter um GF com valores muito distintos. Na tabela 2.2 é apresentada a gama de valores de GF para diferentes materiais.

Tabela 2.2 GF apresentado por diferentes materiais.

Material		Gauge Factor	Referência
Metal	<i>Strain gauge</i> metálico	2-5	[34, 41]
	Filme fino metálico	2-35	[42]
Semicondutor		>200	[34]
Compósito polimérico		0,5-50	[40, 43-47]

Como se pode verificar pela análise da tabela 2.2, a utilização de metais como elemento de reconhecimento permitem obter GF entre 2-35. Quando se utilizam *strain gauges* metálicos, GF entre 2-5 são obtidos (praticamente devido ao efeito geométrico) enquanto a utilização de filmes finos metálicos permitem obter um GF superior, entre 2-35.

Hoje em dia, os sensores piezoresistivos mais utilizados apresentam elementos de reconhecimento metálicos com uma estrutura de *strain gauge* metálico, uma vez que permitem a obtenção de uma boa precisão e apresentam baixo custo [48]. No entanto, a pequena variação da resistência elétrica, os baixos valores de GF e a dependência da temperatura nas variações de resistência elétrica são desvantagens destes materiais, que não permitem obter dispositivos miniaturizados de alta resolução [48]. Na figura 2.1 apresenta-se uma ilustração de um *strain gauge* metálico.

**Figura 2.1** Ilustração de um *strain gauge* metálico, adaptado de [49].

Fatores como o GF, as dimensões do dispositivo e a variação da resistência elétrica são críticos para a obtenção de dispositivos de alta resolução e baixa dissipação de energia [48].

Com o uso de materiais semicondutores tais como o silício monocristalino, o GF aumenta para valores superiores a 200. Os materiais semicondutores permitem medir apenas pequenas deformações limitando aplicações que necessitem de grandes deformações [34]. Atualmente estão a ser investigados novos materiais inteligentes que permitam obter melhores características, entre eles estão os compósitos poliméricos. A utilização de compósitos poliméricos como elemento de reconhecimento permite obter, atualmente, GF entre 0,5-50. Apesar do baixo GF quando comparados com os semicondutores, este tipo de materiais são inovadores e com uma grande potencialidade devido à sua flexibilidade e até capacidade de estiramento/tração [34]. A sensibilidade piezoresistiva e a deformação mecânica são características que podem ser melhoradas com a utilização de compósitos de base polimérica, pois há uma infinidade de polímeros e nanoestruturas que quando combinados entre si permitem a obtenção de dispositivos com as características desejadas [35].

2.1.2. Sensores piezoresistivos de base polimérica

A adição de determinados materiais aos polímeros tendo em vista a melhoria de determinadas características físicas/químicas é uma possibilidade bastante investigada atualmente. Esta mistura de pelo menos dois materiais diferentes que se completam e permitem obter um material com desempenhos superiores àqueles que os materiais que o constituem apresentam separadamente, é apelidada de compósito [50]. Quando um dos constituintes do compósito apresenta dimensões nanométricas (<100 nm), o compósito é apelidado de nanocompósito [50].

Os materiais compósitos apresentam duas fases [50]:

- ❖ **Fase contínua ou matriz:** Conferem estrutura ao material compósito envolvendo a fase dispersa (ex: polímeros, metais e cerâmicos).
- ❖ **Fase dispersa:** Realçam ou introduzem determinadas características físicas/químicas aos materiais (ex: partículas, fibras e folhas).

O fator principal a ter em conta na escolha dos materiais a utilizar na matriz é a força de ligação entre a matriz e a fase dispersa, uma vez que a resistência mecânica final do compósito depende do grau e da magnitude desta ligação [50].

Os materiais que constituem a fase dispersa de um compósito, geralmente designados como materiais de reforço, têm como objetivo melhorar o desempenho a nível mecânico, elétrico, químico, entre outros, do compósito como um todo [50].

A combinação de materiais de reforço com polímeros permite obter sensores piezoresistivos de base polimérica. A utilização de nanoestruturas alótropas do carbono, tais como o grafeno, os CNT, o negro de fumo ou nanofibras de carbono, como materiais de reforço em nanocompósitos, tem sido alvo de bastante estudo [51, 52]. Este tipo de materiais são bastante promissores devido às suas propriedades estruturais e funcionais, tais como a grande resistência mecânica, boas propriedades elétricas, entre outros [53]. A presença destas nanoestruturas em nanocompósitos permite modificar o tamanho, o formato, a porosidade, a energia de transição entre camadas, entre outras características que juntamente com a grande variedade de polímeros disponível, permite ajustar as propriedades elétricas, mecânicas, térmicas e eletromecânicas dos nanocompósitos à aplicação pretendida [35]. Entre as nanoestruturas existentes, os CNT destacam-se pelas suas excecionais propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e químicas [54].

a) Nanotubos de carbono

Os CNT foram descobertos por Iijima em 1991 [55], são considerados o material mais resistente e rígido conhecido até aos dias de hoje e estão atualmente entre os materiais mais promissores e mais investigados. As excelentes propriedades apresentadas por esta nanoestrutura levaram ao desenvolvimento de novos tipos de *strain gauge* que melhoram o desempenho e resolvem as limitações dos *strain gauge* metálicos convencionais [2].

No que diz respeito às propriedades estruturais e morfológicas, os CNT são pequenas estruturas ocas e alongadas, constituídas por paredes enroladas de grafeno

de configuração hexagonal. Os átomos de carbono estão ligados entre si através de ligações covalentes do tipo sp^2 , o que lhes confere grande resistência mecânica [56]. Os CNT apresentam duas formas diferentes: nanotubos de carbono de parede única (SWCNT, do inglês “*Single walled carbon nanotubes*”) e nanotubos de parede múltipla (MWCNT, do inglês “*Multi walled carbon nanotubes*”) [2]. Na figura 2.2 encontram-se representadas as diferentes formas estruturais dos CNT.

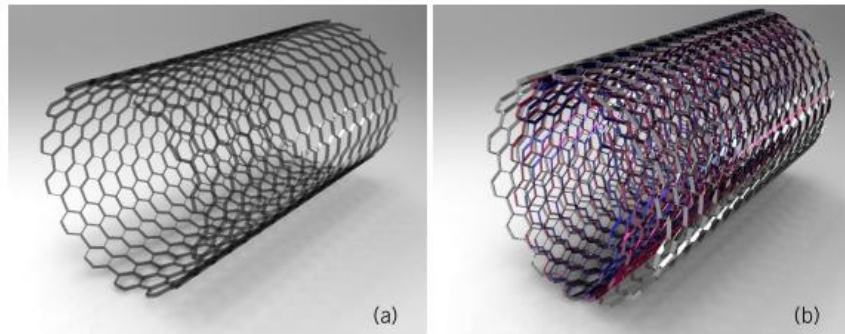


Figura 2.2 Formas estruturais dos nanotubos de carbono: a) SWCNT e b) MWCNT [57].

A diferença entre estes dois tipos de estrutura encontra-se no arranjo das camadas cilíndricas de grafeno. Enquanto os SWCNT apresentam apenas uma camada cilíndrica de grafeno que pode atingir um diâmetro entre 1-5 nm, os MWCNT podem apresentar várias camadas que podem atingir um diâmetro de 2-100 nm [2, 56]. Os SWCNT podem também apresentar diferentes configurações dependendo do arranjo dos anéis hexagonais ao longo da superfície tubular, tais como *zig zag*, *armchair* e *chiral* [58]. Estas diferentes configurações influenciam as propriedades elétricas dos SWCNT de forma que estes sejam condutores ou semicondutores [54].

Quanto às propriedades mecânicas dos CNT, estes apresentam um módulo de elasticidade entre 270 e 950 GPa e uma resistência à tração considerada alta, apresentando um valor de 63 GPa. As propriedades mecânicas dos CNT são bastante dependentes dos detalhes estruturais dos mesmos isto é, a helicidade, o diâmetro e os defeitos apresentados por estas nanoestruturas [2].

As propriedades eletromecânicas e piezoresistivas das redes de CNT presentes em nanocompósitos dependem de três fatores [2]:

- ❖ Os caminhos condutores formados pelos CNT;
- ❖ O mecanismo de condução elétrica entre os CNT vizinhos no interior da matriz;
- ❖ A piezoresistividade dos CNT.

Um dos fatores que mais influencia as propriedades piezoresistivas dos nanocompósitos são os caminhos condutores formados pelos CNT. A aplicação de uma deformação mecânica aos nanocompósitos resulta numa modificação estrutural dos mesmos. Esta deformação provoca a perda de contato entre os CNT, havendo menos linhas de condução possíveis entre os nanotubos, o que resulta na perda de condutividade do nanocompósito ou seja, aumento da resistência elétrica do nanocompósito [59].

Na figura 2.3 encontra-se um esquema onde este comportamento é evidenciado.

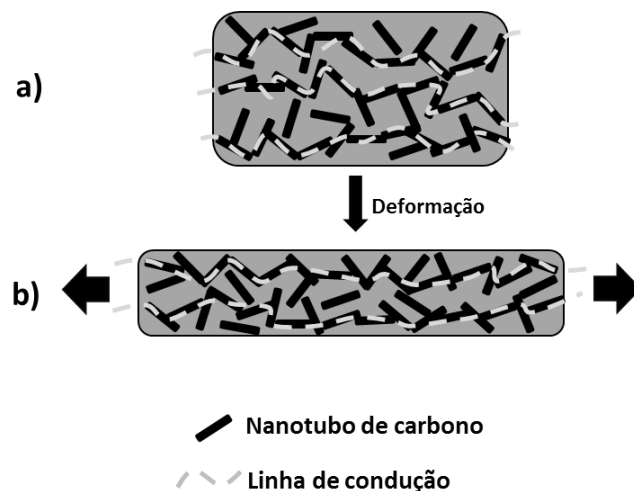


Figura 2.3 Esquema representativo das linhas de condução elétrica: a) antes de ser aplicada qualquer deformação e b) quando é aplicada uma deformação.

As excelentes propriedades elétricas dos nanocompósitos que utilizam CNT podem ser explicadas pela teoria de percolação, já evidenciada experimentalmente. Esta evidência experimental indica a existência de um limite, apelidado de limite de percolação elétrica, onde a condutividade elétrica dos nanocompósitos varia em algumas ordens de grandeza e onde há uma variação muito pequena na condutividade elétrica antes e depois desse limite [2]. Entre as várias nanoestruturas existentes, os CNT

apresentam limites de percolação mais baixos [59]. Na figura 2.4 encontra-se representado graficamente o limite de percolação.

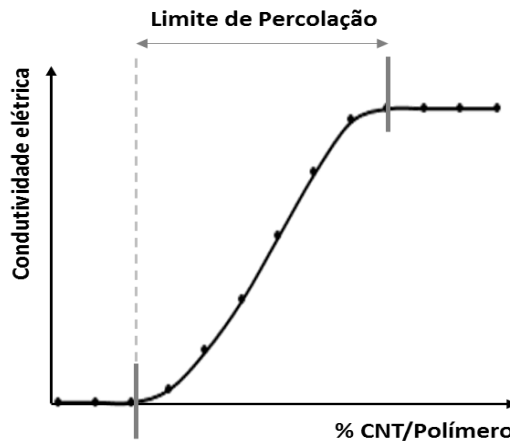


Figura 2.4 Representação gráfica do limite de percolação.

No limite de percolação elétrica há um aumento da condutividade elétrica e consequentemente uma diminuição da resistência elétrica de algumas ordens de grandeza. Quando medidas as propriedades eletromecânicas em nanocompósitos com percentagens de CNT/Polímero dentro deste limite, existirá uma maior sensibilidade à deformação mecânica que por sua vez provocará maiores variações de resistência elétrica dos nanocompósitos, traduzidas em valores maiores de GF [59]. Em suma, os defensores desta evidência experimental consideram que o uso de percentagens de CNT mais baixas em nanocompósitos poliméricos, perto do limite de percolação, aumentam bastante a sensibilidade do sensor piezoresistivo. Este fato conduz à crescente investigação sobre a influência dos CNT nos nanocompósitos poliméricos de forma a compreender o efeito da quantidade de CNT nos sensores e posteriormente serem desenvolvidos sensores com maior GF.

O limite de percolação elétrica varia de nanocompósito para nanocompósito. Limites de percolação com percentagens de CNT/Polímero entre 0,5 e 10 % (m/m) têm sido verificados experimentalmente [2]. Alguns dos fatores que influenciam este parâmetro são a percentagem de CNT/Polímero, o tipo de CNT, a dispersão uniforme dos CNT pela matriz polimérica bem como o seu grau de alinhamento, o polímero utilizado e os parâmetros experimentais utilizados na preparação do nanocompósito,

entre outros [2]. A dispersão dos CNT pela matriz polimérica é um fator de grande importância. Os CNT apresentam uma elevada razão comprimento/diâmetro e uma grande área superficial, fatores propícios à aglomeração dos nanotubos uma vez que existem interações de Van der Waals entre estes. A aglomeração dos nanotubos tem como consequências a deterioração das propriedades mecânicas e da homogeneidade dos nanocompósitos [2]. No entanto, uma boa dispersão de aglomerados de CNT resulta num menor limite de percolação elétrico e numa maior condutividade elétrica [60].

Concluindo, o efeito piezoresistivo verificado em nanocompósitos de CNT/Polímero, torna-os materiais interessantes para serem utilizados como sensores piezoresistivos de alta sensibilidade. Na tabela 2.3 apresentam-se sensores piezoresistivos que utilizam nanocompósitos de CNT/Polímero, onde são especificadas as fases contínua e dispersa, o solvente, o GF e a aplicação do sensor.

Tabela 2.3 Composição e comportamento de sensores piezoresistivos desenvolvidos.

Fase contínua	Fase dispersa	Solvente	GF	Sensor/Aplicação	Referência
Polimetil-metacrilato (PMMA)	SWCNT	Dimetilformamida (DMF)	5,3 e 1 (0,5 e 10 %m/m SWCNT respectivamente)	Sensor de deformação biomimético	[6]
Poli(4- estireno sulfonato de sódio) (PSS)	SWCNT	Água/H ₂ O ₂ :H ₂ SO ₄	0,208	Sensor de deformação	[61]
PMMA	MWCNT	Clorofórmio	15,3; 4,6; 4,3; 3,3; 1,9; 1,4 (1, 3, 5, 6, 8 e 10 % m/m MWCNT respectivamente)	Sensor de deformação	[4]
Resina de epóxi	MWCNT	---	0,75 (0,1 % m/m MWCNT)	Sensor de deformação	[62]
Resina de epóxi	MWCNT	---	3,8; 4,1; 4,3 e 3,2 (5, 7, 10 e 15 %m/m MWCNT respectivamente)	Sensor de deformação	[63]
Polisulfona (PSF)	MWCNT	Clorofórmio	2,78 e 1,49 (0,5; 0,75 % m/m MWCNT respectivamente)	----	[64]
Poli(óxido de etileno) (PEO)	MWCNT	----	3,7; 1,6 (0,56 e 1,44 % m/m MWCNT respectivamente)	Sensor de deformação	[65]

b) Polímeros

Nos dias de hoje, os materiais poliméricos encontram-se na nossa sociedade sob diversas formas e nas mais variadas áreas, desde os transportes, construção civil, marinha, equipamento elétrico, produtos de consumo e aparelhos e equipamentos comerciais [50].

Comparativamente aos materiais metálicos e semicondutores, os polímeros possuem três características bastante vantajosas tais como: a grande resistência à corrosão; a baixa densidade molecular e as suas excelentes propriedades mecânicas. Do ponto de vista industrial e comercial, são materiais bastante utilizados atualmente, devido ao seu baixo custo e à facilidade de processamento e manuseamento [66]. A escolha do polímero a ser utilizado é bastante importante, pois é este que providencia as características mecânicas desejadas para a aplicação final do sensor. Os polímeros sintéticos dividem-se em [50]:

- ❖ **Elastómeros**
- ❖ **Termoplásticos**
- ❖ **Termoendurecíveis**

Polímeros elastómeros são polímeros que suportam um elevado grau de deformação sem perderem a capacidade de recuperar o seu formato inicial. Os elastómeros possuem uma estrutura macromolecular composta por cadeias longas, enroladas e torcidas entre si, o que lhe concede uma elevada flexibilidade. A coesão molecular e consequentemente a rigidez do material é garantida pelo número de ligações intermoleculares presentes na sua estrutura molecular [67]. Os elastómeros são polímeros utilizados na indústria automóvel, eletrónica, desportiva e em fábricas de linha de montagem [68]. Na figura 2.5 encontra-se a representação da estrutura macromolecular de um polímero elastómero e uma aplicação do mesmo.

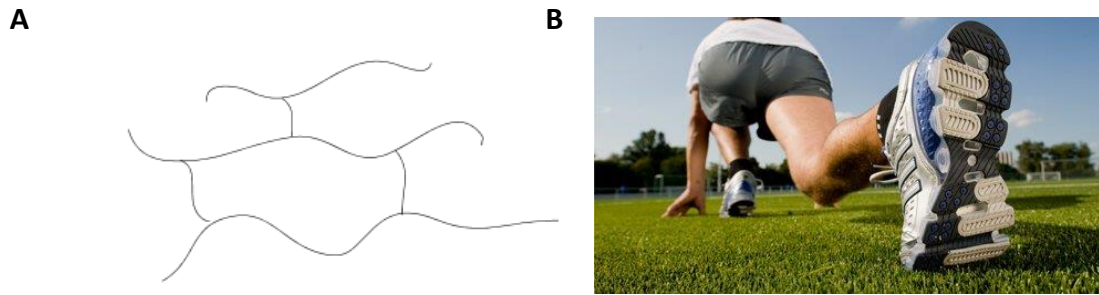


Figura 2.5 Representação da estrutura macromolecular de um polímero elastômero (A) e aplicação na indústria desportiva (B) [69, 70].

Este tipo de polímeros permitem o desenvolvimento de sensores piezoresistivos de estiramento/tração que podem ser utilizados em aplicações que exijam elevadas deformações mecânicas [71].

Os polímeros termoplásticos suportam vários ciclos térmicos sem perderem significativamente as suas propriedades mecânicas. Estes polímeros são constituídos por macromoléculas de cadeias lineares ou ligeiramente ramificadas onde se encontram ligações químicas intermoleculares fracas que providenciam a coesão do polímero [67]. Os termoplásticos são polímeros utilizados na manufatura de equipamento desportivo, de brinquedos, entre outros. São também utilizados para produzir *CDs*, garrafas de água, frascos de champô, recipientes de armazenamento de comida e outros produtos [68]. Na figura 2.6 encontra-se a representação da estrutura macromolecular de um polímero termoplástico e uma aplicação do mesmo.

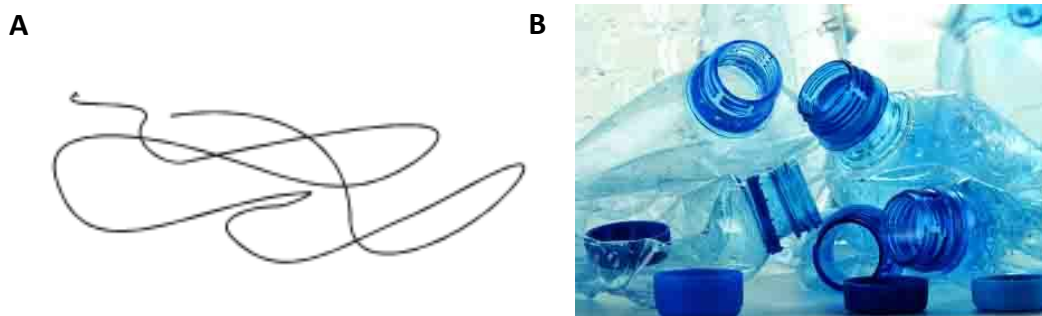


Figura 2.6 Representação da estrutura molecular de um polímero termoplástico (A) e aplicação como recipiente de água (B) [70, 72].

Estes polímeros podem ser utilizados para o desenvolvimento de sensores piezoresistivos de estiramento/tração para deformações mecânicas altas mas inferiores à dos polímeros elastómeros [73].

Os polímeros termoendurecíveis assumem a sua forma definitiva quando são processados, quando submetidos a um ciclo térmico sofrem uma deterioração das suas propriedades mecânicas. Este tipo de polímeros apresentam cadeias poliméricas muito ramificadas e ligações químicas intermoleculares fortes que conferem uma coesão forte ao polímero [67]. Os polímeros termoendurecíveis podem ser encontrados em *chips* eletrónicos, lentes oculares, obturações dentárias e revestimentos poliméricos, entre outras aplicações [68]. Na figura 2.7 encontra-se a representação da estrutura macromolecular de um polímero termoendurecível e uma aplicação do mesmo.

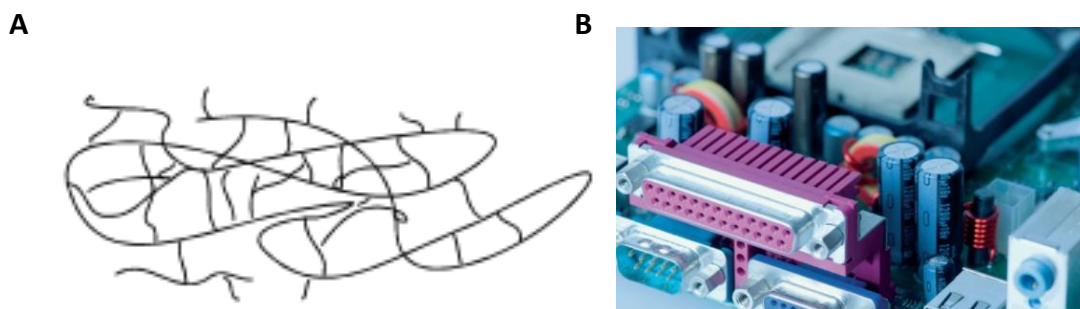


Figura 2.7 Representação da estrutura macromolecular de um polímero termoendurecível (A) e aplicação na indústria eletrónica (B) [70, 74].

Alguns materiais apresentam uma mistura de propriedades elastoméricas/termoplásticas/termoendurecíveis, como é o caso do termoplástico elastómero (TPE) SEBS. O SEBS é um copolímero em bloco ou seja, é um polímero formado por vários monómeros que estão organizados em bloco [75]. Na figura 2.8 apresenta-se a estrutura molecular do copolímero SEBS.

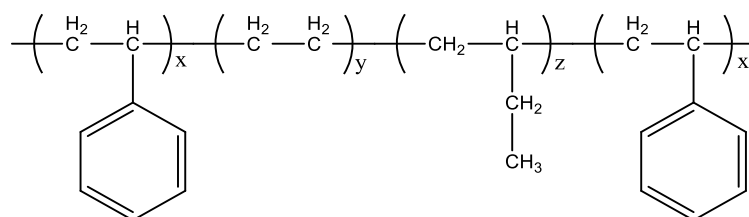


Figura 2.8 Estrutura molecular do copolímero SEBS. As letras em índice x, y e z correspondem aos monómeros estireno, etileno e butileno, respetivamente.

Os TPE são polímeros que combinam as propriedades mecânicas dos elastômeros, que se caracterizam pela elevada deformação e rápido tempo de resposta, com o fácil processamento dos termoplásticos [75].

O SEBS é um copolímero obtido através da hidrogenação do copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS) e foi desenvolvido com o objetivo de superar os problemas de degradação do SBS. O processo de hidrogenação permite a remoção das insaturações típicas do butadieno (ligações C=C) do SBS, provocando um efeito positivo na resistência térmica e resistência à radiação ultravioleta, mantendo o comportamento termoplástico do SEBS [76]. A variação da razão entre os monómeros do SEBS provoca variações na elasticidade do mesmo. Tal característica permite atender a uma grande variedade de aplicações na indústria [77]. O SEBS tem também potencialidades para ser utilizado em aplicações biomédicas uma vez que não apresenta citotoxicidade [76].

Nanocompósitos de TPEs como matriz polimérica e CNT como material de reforço estão a ser amplamente investigados para serem aplicados como sensores e atuadores, para captação de energia ou para aplicações biomédicas, devido à sua grande deformação, flexibilidade e condutividade elétrica [76]. Compósitos elastômeros com nanopartículas condutoras apresentam propriedades piezoresistivas fortes permitindo o desenvolvimento de sensores piezoresistivos para grandes deformações mecânicas. Este tipo de nanocompósitos permitem desenvolver sensores com aplicações na área dos têxteis inteligentes, na monitorização da saúde, entre outros [76, 78].

O termoplástico PVA é um polímero que tem vindo a ser utilizado, em conjunto com outros polímeros, no desenvolvimento de sensores piezoresistivos de deformação [61, 79]. A combinação deste polímero com CNT e as suas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas têm sido alvo de investigação nos últimos anos [80]. Na figura 2.9 apresenta-se a estrutura molecular do polímero PVA.

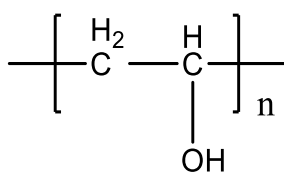


Figura 2.9 Estrutura molecular do polímero PVA em que n representa o número de unidades repetitivas.

O PVA é um polímero sintético solúvel em água que resulta da hidrólise total ou parcial do poli(acetato de vinilo) como se pode verificar pela reação química presente na figura 2.10.

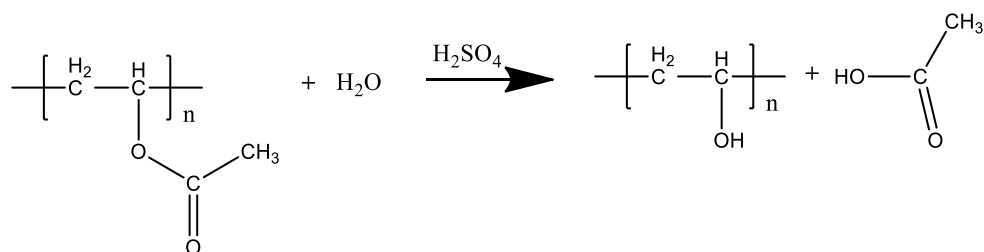


Figura 2.10 Reação química da hidrólise do poli(acetato de vinilo) na presença de ácido sulfúrico, onde são formados PVA e ácido acético como produtos da reação [81].

O grau de hidrólise determina as propriedades químicas, físicas e mecânicas do polímero [82]. Quanto maior o grau de hidrólise e o grau de polimerização, menor é a solubilidade do PVA em água e mais difícil é cristalizá-lo. A quantidade de ligações químicas intermoleculares no PVA também é um parâmetro importante a ter em conta quando se pretende obter melhores propriedades físicas, químicas e biológicas do polímero. Este é um polímero resistente à maior parte dos solventes orgânicos e é utilizado em dispositivos médicos devido à sua biocompatibilidade, fraca adsorção proteica e boa resistência química [83]. Devido à sua solubilidade em água, este é um polímero que possui um vasto número de aplicações em várias indústrias como a farmacêutica [84], têxtil [85], alimentar [86], civil [87], entre outras [83]. O PVA é também utilizado em tintas, adesivos, revestimento e tratamento de águas, entre outras aplicações [73]. As características anteriormente enunciadas fazem do PVA um polímero bastante adequado para o desenvolvimento de sensores piezoresistivos com potencialidade para ser aplicado nas mais diversas áreas [73].

Nanocompósitos de base polimérica que utilizam CNT como material de reforço são ainda bastante promissores para utilização em sensores físicos flexíveis de pressão ou de deformação, uma vez que apresentam uma boa relação qualidade/preço, alta piezoresistividade, alta condutividade elétrica, grande flexibilidade, boas propriedades mecânicas e elétricas e são de fácil processamento [1].

A transformação dos nanocompósitos piezoresistivos de base polimérica em tintas piezoresistivas de base polimérica permite obter sensores piezoresistivos imprimíveis. A impressão das tintas piezoresistivas em substratos flexíveis e estiráveis torna este tipo de materiais atualmente bastante promissores e atrativos para as indústrias, devido ao baixo custo, adaptabilidade, grande velocidade de produção, elevada resolução e à possibilidade de miniaturização dos dispositivos [88].

2.2. Técnicas de impressão

Os sensores obtidos através de técnicas de impressão contam com um trabalho multidisciplinar entre a Química, a Física e a Engenharia que juntas têm que ser capazes de fornecer tintas, substratos, técnicas de processamento e encapsulamento adequados ao sensor em causa. Estes sensores estão apenas a iniciar-se no mundo comercial e apresentam uma grande potencialidade para serem aplicados numa grande diversidade de áreas [1].

Para que os compósitos possam ser utilizados como elementos de reconhecimento em micro ou nanodispositivos, estes devem ser eficazmente integrados e padronizados para microestruturas, formando um circuito eletrónico. Neste processo de integração e padronização é importante que o material não diminua/perca as suas capacidades sensoriais. Os processos convencionais de micro-fabricação como por exemplo a fotolitografia, não apresentam resultados satisfatórios para este tipo de materiais. Recentemente vários estudos têm sido realizados com o objetivo de efetuar uma micro padronização/impressão dos nanocompósitos nos mais variados substratos [1].

A impressão de tintas condutoras ou de tintas piezoresistivas de base polimérica, com o objetivo de produzir sensores de tamanho muito reduzido, é atualmente efetuada por diversas técnicas de impressão tais como a serigrafia, a impressão por *spray*, a impressão por jato de tinta, entre outras. Na figura 2.11 apresentam-se impressões efetuadas através de diferentes técnicas.

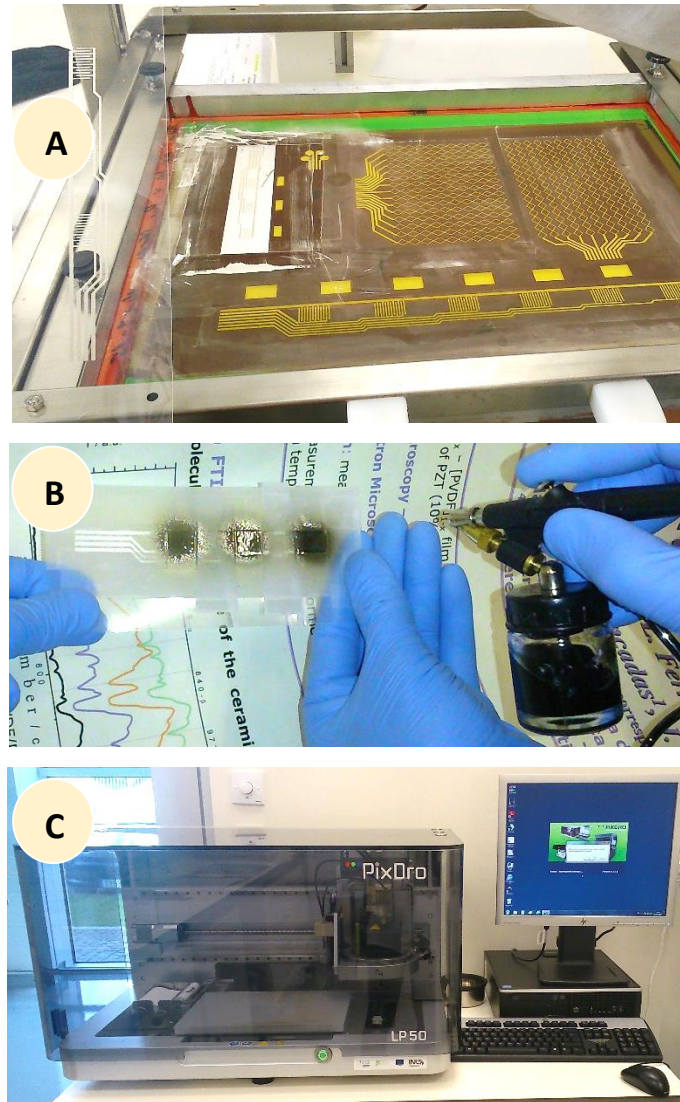


Figura 2.11 Impressões de sensores piezoresistivos efetuadas pelas técnicas serigrafia (A) *spray* (B) e jato de tinta (C).

Estas técnicas permitem depositar camadas específicas do sensor de forma reproduzível e com um custo efetivamente mais baixo [89]. Contrariamente à impressão por jato de tinta, as técnicas de impressão por *spray* e a serigrafia são mais práticas e mais acessíveis economicamente.

a) Técnica de impressão por *spray*

A impressão por *spray* é uma técnica económica e eficaz utilizada principalmente em áreas como a decoração de interiores e exteriores de edifícios, construção civil, indústria automóvel, entre outros. Através da utilização de tintas piezoresistivas de base

polimérica com a viscosidade adequada é possível efetuar a impressão de sensores piezoresistivos nos mais variados substratos com respostas elétricas altas, estáveis e confiáveis [90].

b) Técnica de impressão por serigrafia

A técnica de serigrafia é utilizada desde 1970 na indústria têxtil para o processo de estampagem [91]. Da mesma forma que podem ser impressos padrões em peças de vestuário, podem ser impressas tintas piezoresistivas em substratos flexíveis, utilizando os mesmos princípios só que para dimensões mais reduzidas.

A impressão por serigrafia tem-se apresentado uma técnica adequada na impressão de nanocompósitos piezoresistivos devido à sua boa relação qualidade/preço, reprodutibilidade, escalabilidade, simplicidade e principalmente a possibilidade de serem utilizados os mais variados substratos na impressão [1].

Uma das primeiras impressões de sensores piezoresistivos foi efetuada pela técnica de serigrafia em 1980 por Canali, C., utilizando uma tinta comercial composta por Ruténio [92]. A primeira impressão de um dispositivo piezoresistivo de base polimérica foi efetuada em 1995 por Arshak, K.I., através da técnica de serigrafia onde uma tinta piezoresistiva de base polimérica constituída por poliimida e carbono (material de reforço) foi utilizada [93].

Nos últimos anos tem-se efetuado a impressão de sensores piezoresistivos através das técnicas de impressão por *spray* e serigrafia. Na tabela 2.4 apresentam-se vários sensores piezoresistivos de nanocompósitos de CNT/Polímero impressos, juntamente com a sua constituição e as suas caraterísticas de impressão.

Tabela 2.4 Sensores piezoresistivos de nanocompósitos CNT/Polímero impressos pelas técnicas de impressão por serigrafia e spray, juntamente com as suas características.

Fase contínua	Fase dispersa	Solvente	Técnica de impressão	Pressão do spray (kPa)	Tamanho da malha da tela (μm)	Substrato	Referência
Silicone	SWCNT	Água e Dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS)	Spray	200	---	Politereftalato de etilo (PET) e polidimetilsiloxano (PDMS)	[94]
PMMA	MWCNT	Diluyente	Spray	200	---	Fibra de vidro	[95]
Epóxi	MWCNT	Acetona	Serigrafia	---	200	Fibra de vidro	[96]
PMMA, Policarbonato (PC) e Poliestireno (PS)	MWCNT	Clorofórmio	Spray	200	---	PET	[90]
PMMA	MWCNT	Acetato de butilo carbitol	Serigrafia	---	200	Poliéster	[97]
PDMS	MWCNT	Tolueno	Serigrafia	---	20	Poliimida	[1]

2.3 Química Verde

Nas últimas décadas tem-se realçado de forma profunda a necessidade de desenvolver processos químicos industriais mais aceitáveis do ponto de vista ambiental. Esta tendência, apelidada de “Química Verde” ou “Tecnologia Sustentável”, exige uma mudança de paradigma acerca dos conceitos tradicionais de eficiência de processos.

O conceito de “Química Verde”, implementado por Paul Anastas nos anos 90, deve ser interpretado como a utilização ou preferencialmente a reutilização de matérias-primas, procurando a eliminação de desperdícios e evitando o uso de reagentes e solventes tóxicos ou perigosos no seu fabrico e aplicação em produtos químicos [98, 99]. Este conceito baseia-se em doze princípios, dos quais destaca-se a utilização de solventes inócuos [8]. O uso de solventes é bastante importante e muitas vezes indispensável na Química Orgânica, nomeadamente na síntese, extração, separação e purificação de compostos, mas também na Química Analítica nomeadamente nas técnicas e caracterização e análise Química. A maioria dos solventes são produtos químicos orgânicos com propriedades tóxicas ou perigosas, caros e considerados como uma parte significativa dos resíduos produzidos pela indústria Química que causam problemas ambientais. Apesar de existirem medidas de proteção e segurança no manuseamento destes produtos, a exposição prolongada e a exposição a elevadas concentrações pode provocar efeitos nefastos [7].

O uso de solventes tóxicos ou perigosos em laboratórios químicos e na indústria química é um grave problema que deve ser contornado. Este tipo de solventes apresentam um risco à saúde/segurança dos seus manuseadores e contribuem para a poluição ambiental. A “Química Verde” tem como objetivo substituir os solventes tóxicos ou perigosos por alternativas mais “verdes”. Os solventes “verdes” são caracterizados pela sua baixa toxicidade, baixa solubilidade em água, fácil biodegradabilidade sob condições ambientais, alto ponto de ebulição e fácil reciclagem após uso [7, 98].

Foi efetuada uma lista de solventes preferíveis, utilizáveis e indesejáveis que se encontra na tabela 2.5 onde se podem verificar os diferentes solventes representados pelas cores verde, amarelo e vermelho, consoante o seu nível de perigo/toxicidade [8].

Tabela 2.5 Lista de solventes preferíveis, utilizáveis e indesejáveis relativamente à toxicidade/perigo que apresentam.

Preferível	Utilizável	Indesejável
Água	Ciclohexano	Pentano
Acetona	Heptano	Hexanos
Etanol	Tolueno	Éter diisopropílico
Propan-2-ol	Metilciclohexano	Éter etílico
Propanol	Éter metil <i>tert</i> -butilico	Diclorometano
Acetato de Etilo	Isooctano	Dicloroetano
Acetato de Isopropilo	Acetonitrilo	Clorofórmio
Metanol	2-Metiltetrahidrofurano	N-Metil Pirrolidona
Butanona	Tetrahidrofurano	Dimetilformamida
Butanol	Xilenos	Piridina
<i>t</i> -Butanol	Dimetilsulfóxido	Dimetilacetamida
	Ácido Acético	Dioxano
	Etilenoglicol	Metoxietano
		Benzeno
		Tetracloroeto de carbono

Após a análise da tabela 2.4 conclui-se que o tolueno é um solvente que pode e deve ser substituído por um solvente mais “verde”. O tolueno é um solvente que segundo a Sociedade Americana de Química (ACS, do inglês *American Chemistry Society*) apresenta uma classificação de 5 para Segurança, 7 para Saúde e de 6, 6 e 2 para risco ambiental no ar, água e solo respetivamente, tendo em conta uma escala de 1 a 10 [100]. Nos últimos anos foram desenvolvidos solventes “verdes”, entre os quais o CPME. Este é um solvente que pode ser utilizado para substituir o tetrahidrofurano (THF) e o tolueno, entre outros. As estruturas químicas dos solventes tolueno e CPME apresentam-se na figura 2.12.

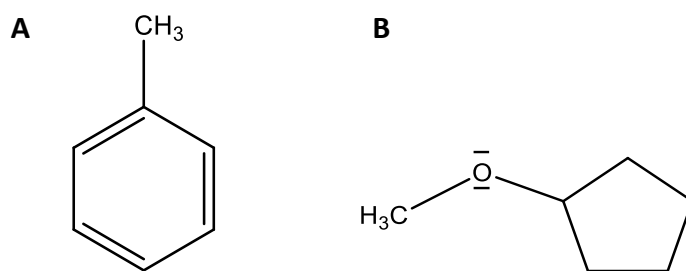


Figura 2.12 Estruturas químicas dos solventes tolueno (A) e CPME (B).

O CPME é um solvente que possui uma constante dielétrica de 4,76 a 25 °C, um ponto de ebulição (106 °C) mais baixo que o ponto de ebulição do tolueno (111 °C) o que permite uma evaporação de solvente ligeiramente mais rápida. É um solvente hidrofóbico, o que o torna útil em reações organometálicas e permite obter melhores rendimentos químicos e melhor seletividade. É também um solvente caracterizado pela sua estabilidade que se traduz numa baixa tendência para a formação de peróxidos e por apresentar estabilidade em ácidos ou bases. O CPME apresenta uma polaridade que o permite ser utilizado, não apenas como solvente de reação e de extração, mas também como solvente de cristalização [101, 102].

A utilização de água como solvente em processos químicos, quando possível, é uma boa e preferível alternativa ao uso de solventes “verdes”, pois a água é um solvente que não é tóxico nem inflamável, está presente em grande abundância no nosso planeta, é um recurso natural renovável e apresenta um baixo custo económico [7].

Capítulo 3

Materiais e métodos

No presente capítulo serão apresentados os materiais e solventes utilizados, bem como todo o procedimento experimental envolvido. As técnicas de caracterização e as de impressão utilizadas no decorrer do trabalho serão apresentadas. Aquando da apresentação de cada técnica serão também fornecidas uma breve descrição do princípio de funcionamento e as condições de análise utilizadas.

3.1. Polímeros e solventes utilizados

3.1.1. Polímeros

Na tabela 3.1 apresentam-se as características dos materiais poliméricos (SEBS e PVA) utilizados durante a atividade experimental.

Tabela 3.1 Características dos polímeros utilizados na atividade experimental.

Polímero	Fornecedor	Peso molecular médio	Percentagem de hidrólise (%)	Densidade (g/cm ³)
SEBS	Calprene H 6120, Dynasol*	107605**	---	0,910
PVA	Sigma-Aldrich	13000-23000	98	1,269

* O copolímero foi fornecido gentilmente pela empresa Dynasol.

** A massa molecular foi determinada pelo método de permeação em gel e a proporção de butileno/estireno do copolímero é de 68/32

Na tabela 3.2 apresentam-se as características do material de reforço (MWCNT) utilizado durante a atividade experimental.

Tabela 3.2 Características dos MWCNT utilizados na atividade experimental.

Material de reforço	Fornecedor	Pureza (%)	Comprimento (μm)	Diâmetro externo médio (nm)
MWCNT	NC7000, Nanocyl Company	90	1,5	9,5

3.1.2. Solventes

Na tabela 3.3 apresentam-se os solventes utilizados em toda a atividade experimental bem como as características de cada um destes.

Tabela 3.3 Características dos solventes utilizados no decorrer da atividade experimental.

Solvente	Fórmula molecular	Massa molar (g/mol)	Grau de pureza (%)	Densidade a 20 °C (g/cm ³)	Frases de perigo (H)*	Frases de precaução (P)*
Água ultrapura **	H ₂ O	18,00	100	0,999	---	---
CPME ***	C ₅ H ₉ OCH ₃	100,16	≥ 99,9	0,860	H225/302/315/319	P210/305+351+338
Tolueno ****	C ₆ H ₅ CH ₃	92,14	99,8	0,865-0,870	H225/304/315/336/361d/373	P210/261/281/301+310/331

*O significado das frases H e P dos solventes utilizados encontra-se no Anexo I.

**A água ultrapura foi obtida após filtração num sistema Millipore de 0,22 µm e apresenta uma resistividade de 18,2 MΩ.cm.

*** Fornecedor: Carlo Erba

**** Fornecedor: Panreac

3.2. Preparação dos nanocompósitos de matriz polimérica

Foram preparados três tipos de nanocompósitos com a utilização de diferentes materiais poliméricos, diferentes solventes e o mesmo material de reforço. De seguida apresenta-se a constituição dos diferentes nanocompósitos juntamente com as razões ($m_{\text{MWCNT}}/m_{\text{Polímero}}$) utilizadas:

- MWCNT (razão MWCNT/SEBS de 2 %) + SEBS + Tolueno;
- MWCNT (razão MWCNT/SEBS de 0; 0,5; 1; 2; 4; 5 e 15 %) + SEBS + CPME;
- MWCNT (razão MWCNT/PVA de 0; 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2; 5; 6 e 8 %) + PVA + H₂O.

Antes da preparação dos nanocompósitos, os polímeros e os MWCNT foram secos num forno a 65 °C durante 3 h e armazenados num exsiccador de forma a eliminar possíveis vestígios de água absorvida pelos mesmos.

É bastante importante garantir uma boa dispersão dos MWCNT na matriz polimérica de forma a poder-se aproveitar em plenitude dos benefícios que estes fornecem [2]. Para tal, em todos os nanocompósitos, efetuou-se uma dispersão dos MWCNT, num banho de ultrassons, durante 5 h nos respetivos solventes. Todos os nanocompósitos piezoresistivos foram preparados utilizando uma massa de polímero de $2,0000 \pm 0,0001$ g. Nos seguintes subtópicos encontram-se descritos detalhadamente os procedimentos utilizados na preparação dos diferentes nanocompósitos.

3.2.1. MWCNT/SEBS/Tolueno

Para a preparação de um nanocompósito piezoresistivo de MWCNT/SEBS com uma razão de 2 %, dispersou-se a respetiva massa de MWCNT em tolueno, seguindo uma % m/V de 12,4 %. Na tabela 3.4 encontram-se as quantidades e incertezas associadas de polímero, MWCNT e solvente.

Tabela 3.4 Quantidades e incertezas associadas da massa de polímero e MWCNT e volume de solvente para a preparação do nanocompósito de MWCNT/SEBS/Tolueno.

$m_{\text{MWCNT}} \pm \Delta$	$m_{\text{SEBS}} \pm \Delta$ m_{SEBS}	% MWCNT/SEBS $\pm$	$V_{\text{Tolueno}} \pm \Delta$	% Tolueno $\pm \Delta$
m_{MWCNT} (g)	(g)	Δ % MWCNT/SEBS	V_{Tolueno} (mL)	%Tolueno (m/V)
$0,0415 \pm 0,0001$	$2,0056 \pm 0,0001$	$2,000 \pm 0,005$	$14,00 \pm 0,07$	$12,35 \pm 0,06$

Os cálculos efetuados para a determinação dos erros associados ao volume de tolueno e à percentagem de MWCNT e de tolueno encontram-se no Anexo II. A dispersão das nanopartículas no respetivo solvente foi assegurada por um banho de ultrassons (ATU, Modelo ATM40-3LCD) operando em modo contínuo durante 5 h e cuja água foi renovada em intervalos de 40 minutos, de forma a garantir que a água permanecesse num intervalo de temperatura entre 17-30 °C. Depois de efetuada a dispersão dos MWCNT, adicionou-se o polímero à solução, sob agitação magnética, até se verificar uma dissolução total do polímero. Após a dissolução do polímero, o nanocompósito foi depositado numa placa de vidro de dimensões 11 x 22 cm, previamente limpa e seca. Com o auxílio de um extensor que produz filmes com uma espessura de 700 μm e mantendo uma velocidade constante do mesmo, formou-se um

filme polimérico através do método de *bar-coating*. Na figura 3.1 apresenta-se o extensor utilizado para a produção dos filmes poliméricos.

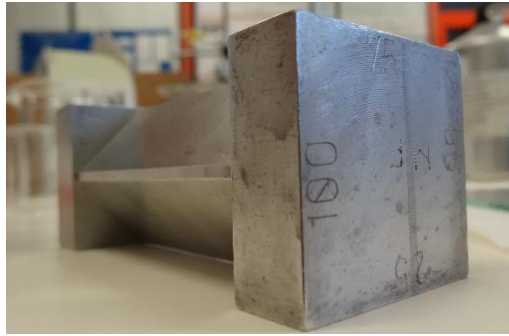


Figura 3.1 Extensor utilizado na produção dos filmes poliméricos.

O filme foi seco à temperatura ambiente (25°C) durante 24 h até evaporação completa do solvente. Na figura 3.2 apresenta-se uma representação esquemática do procedimento seguido para a preparação dos nanocompósitos.

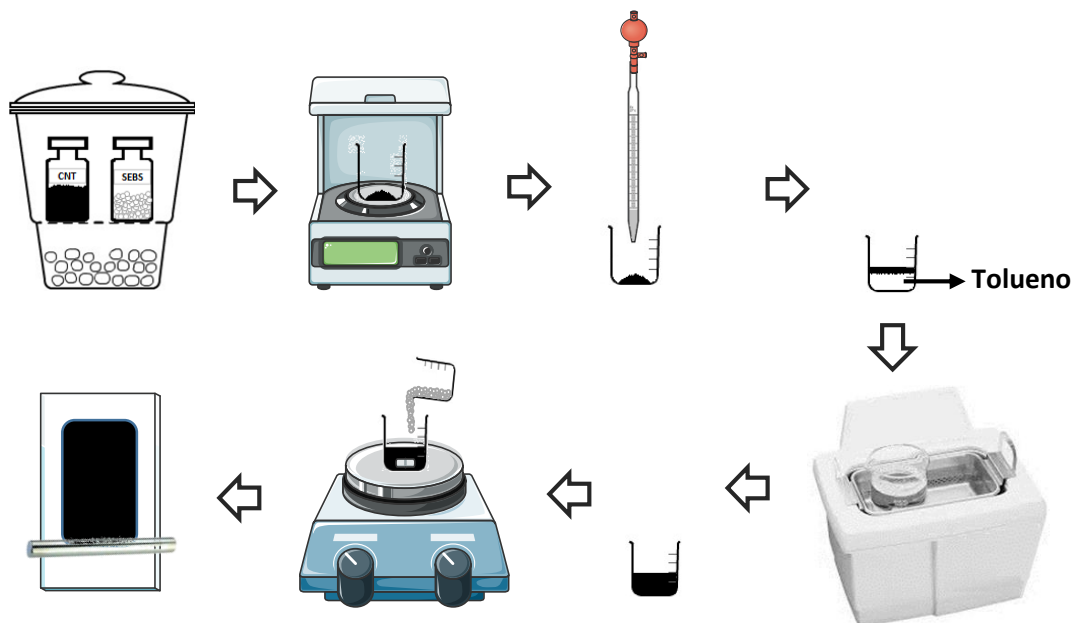


Figura 3.2 Representação esquemática do procedimento seguido para a preparação de compósitos de MWCNT/SEBS/Tolueno.

3.2.2. MWCNT/SEBS/CPME

Sete nanocompósitos de MWCNT/SEBS, com razões de MWCNT/SEBS de 0; 0,5; 1; 2; 4; 5 e 15 %, foram preparados dispersando a respetiva quantidade de MWCNT em

CPME. Na tabela 3.5 encontram-se as quantidades e incertezas associadas de polímero, MWCNT e solvente, utilizados na preparação dos nanocompósitos.

Tabela 3.5 Quantidades e incertezas associadas a massa de polímero e MWCNT e volume de solvente para os nanocompósitos de MWCNT/SEBS/CPME.

$m_{\text{MWCNT}} \pm \Delta$ $m_{\text{MWCNT}} \text{ (g)}$	$m_{\text{SEBS}} \pm \Delta$ m_{SEBS} (g)	% MWCNT/SEBS $\pm$ Δ % MWCNT/SEBS	$V_{\text{CPME}} \pm \Delta$ $V_{\text{CPME}} \text{ (mL)}$	% CPME $\pm \Delta$ %CPME
---	$2,0153 \pm 0,0001$	$0,000 \pm 0,000$	$12,00 \pm 0,05$	$14,08 \pm 0,06$
$0,0131 \pm 0,0001$	$2,1004 \pm 0,0001$	$0,500 \pm 0,004$	$12,00 \pm 0,05$	$14,08 \pm 0,06$
$0,0213 \pm 0,0001$	$2,1343 \pm 0,0001$	$1,000 \pm 0,005$	$12,00 \pm 0,05$	$14,08 \pm 0,06$
$0,0426 \pm 0,0001$	$2,0898 \pm 0,0001$	$2,000 \pm 0,005$	$12,00 \pm 0,05$	$14,08 \pm 0,06$
$0,0810 \pm 0,0001$	$2,0954 \pm 0,0001$	$4,000 \pm 0,005$	$12,00 \pm 0,05$	$14,08 \pm 0,06$
$0,1026 \pm 0,0001$	$2,1003 \pm 0,0001$	$5,000 \pm 0,005$	$12,00 \pm 0,05$	$14,08 \pm 0,06$
$0,1517 \pm 0,0001$	$1,0453 \pm 0,0001$	$15,000 \pm 0,010$	$19,00 \pm 0,07$	$4,98 \pm 0,02$

Os cálculos efetuados para a determinação dos erros associados ao volume de CPME e à percentagem de MWCNT e de CPME encontram-se no Anexo II.

A dispersão dos MWCNT no respetivo solvente, a adição do polímero e a realização dos filmes poliméricos foram efetuadas seguindo o procedimento descrito em 3.2.1.

3.2.3. MWCNT/PVA/H₂O

Foram preparados seis nanocompósitos de MWCNT/PVA/H₂O (2 %) com diferentes espessuras (67,3; 130,3; 156,1; 176,5; 195,1 e 267,8 μm). Os filmes dos nanocompósitos com diferentes espessuras foram obtidos a partir do método *bar-coating* utilizando um extensor que produz filmes com uma espessura de 700 μm e através da utilização de diferentes quantidades de fita-cola (com igual distribuição em ambos os lados do extensor) a fim de obter seis espessuras diferentes dos filmes. Este estudo foi efetuado com o objetivo de verificar a influência das espessuras dos filmes nas propriedades elétricas dos mesmos. Também foram preparados nove nanocompósitos de MWCNT/PVA/H₂O, com propriedades piezoresistivas, com uma

razões de MWCNT/PVA de: 0; 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2; 5; 6 e 8 %. As respectivas massas de MWCNT foram colocadas a dispersar em água ultrapura, respeitando uma % m/V de 17,3 %. Na tabela 3.6 encontram-se as quantidades e incertezas associadas de polímero, MWCNT e solvente, utilizados na preparação dos nanocompósitos.

Tabela 3.6 Quantidades e incertezas associadas a massa de polímero e MWCNT e volume de solvente para o nanocompósito de MWCNT/PVA/H₂O.

$m_{\text{MWCNT}} \pm \Delta$ $m_{\text{MWCNT}} \text{ (g)}$	$m_{\text{PVA}} \pm \Delta$ m_{PVA} (g)	% MWCNT/PVA $\pm$ Δ % MWCNT/PVA	$V_{\text{água}} \pm \Delta$ $V_{\text{água}} \text{ (mL)}$	% água $\pm \Delta$ % água
0,0000 $\pm$ 0,0001	2,1042 $\pm$ 0,0001	0,000 $\pm$ 0,000	10,00 $\pm$ 0,05	17,27 $\pm$ 0,09
0,0102 $\pm$ 0,0001	2,0012 $\pm$ 0,0001	0,500 $\pm$ 0,005	10,00 $\pm$ 0,05	17,27 $\pm$ 0,09
0,0152 $\pm$ 0,0001	2,0321 $\pm$ 0,0001	0,750 $\pm$ 0,005	10,00 $\pm$ 0,05	17,27 $\pm$ 0,09
0,0224 $\pm$ 0,0001	2,0238 $\pm$ 0,0001	1,000 $\pm$ 0,004	10,00 $\pm$ 0,05	17,27 $\pm$ 0,09
0,0314 $\pm$ 0,0001	2,0682 $\pm$ 0,0001	1,500 $\pm$ 0,005	10,00 $\pm$ 0,05	17,27 $\pm$ 0,09
0,0413 $\pm$ 0,0001	2,0570 $\pm$ 0,0001	2,000 $\pm$ 0,005	10,00 $\pm$ 0,05	17,27 $\pm$ 0,09
0,1020 $\pm$ 0,0001	2,0078 $\pm$ 0,0001	5,000 $\pm$ 0,005	10,00 $\pm$ 0,05	17,27 $\pm$ 0,09
0,1223 $\pm$ 0,0001	2,0193 $\pm$ 0,0001	6,000 $\pm$ 0,005	10,00 $\pm$ 0,05	17,27 $\pm$ 0,09
0,1642 $\pm$ 0,0001	2,1023 $\pm$ 0,0001	8,000 $\pm$ 0,005	10,00 $\pm$ 0,05	17,27 $\pm$ 0,09

Os cálculos efetuados para a determinação dos erros associados ao volume de água e à percentagem de MWCNT e de água encontram-se no Anexo II.

A dispersão dos nanotubos, a dissolução do polímero e a realização dos filmes poliméricos foram efetuadas seguindo o procedimento descrito em 3.2.1., com a exceção da temperatura de dissolução do PVA que foi de 90 °C.

3.3. Técnicas experimentais e condições de análise

Apresentam-se neste subtópico as técnicas utilizadas no decorrer de todo o trabalho experimental, encontrando-se divididas em dois grupos: técnicas de caracterização e técnicas de impressão.

A necessidade de selecionar um material com base no seu desempenho, tendo em conta uma determinada aplicação, pode ser satisfeita com a utilização de técnicas de caracterização que avaliam um grande número de propriedades do material.

Após a preparação de nanocompósitos é importante efetuar uma caracterização estrutural e morfológica de forma a serem obtidas informações das ligações químicas formadas bem como da distribuição de determinadas partículas na superfície ou no interior dos materiais. Desta forma, é possível verificar se os materiais apresentam características que vão de encontro com aquilo que é pretendido.

Tendo em conta a aplicação final dos materiais, é também importante efetuar análises de caracterização mecânica, elétrica e eletromecânica pois são reveladas informações relativas ao desempenho destes nanocompósitos e o seu potencial para serem utilizados como sensores de deformação. Uma caracterização física ao nível da viscosidade é fulcral para que a solução de nanocompósito se transforme numa tinta nanocompósito e esta possa ser posteriormente impressa corretamente.

Propriedades químicas, morfológicas, físicas, mecânicas, elétricas e eletromecânicas foram avaliadas neste trabalho através de diferentes técnicas de caracterização. Todas estas técnicas serão apresentadas de seguida, juntamente com uma breve descrição dos fundamentos teóricos e das condições de análise utilizadas.

A impressão de tintas piezoresistivas possibilita o desenvolvimento de sensores flexíveis, pequenos e de baixo custo que são atrativas do ponto de vista industrial e comercial. Neste trabalho experimental foram utilizadas duas técnicas de impressão, a impressão por *spray* e a serigrafia. As condições experimentais utilizadas para estas técnicas serão apresentadas de seguida.

3.3.1. Técnicas de caracterização

a) Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier em modo reflexão total atenuada

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier em modo reflexão total atenuada (FTIR-ATR – do inglês “Attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy”) foi proposta e desenvolvida independentemente por

N. J. Harrick entre 1950-1960 [103]. Esta técnica, tal como o FTIR convencional, permite obter informação estrutural de amostras através da vibração molecular num intervalo de nº de onda entre 4000-400 cm^{-1} . Os principais objetivos desta técnica são a determinação de grupos funcionais presentes nas moléculas e a determinação da estrutura química destas, uma vez que os diferentes grupos funcionais absorvem radiação infravermelha a frequências características [104]. Esta técnica possui aplicações em diversas áreas tais como Biologia, Medicina, Ciência Forense e Química, entre elas a Química Orgânica, Inorgânica e Analítica [105].

FTIR-ATR é uma técnica bastante utilizada atualmente que difere do FTIR convencional na interação da amostra com o feixe. Enquanto no FTIR convencional o feixe atravessa totalmente a amostra, no FTIR-ATR o feixe incide na amostra e é refletido, atingindo apenas uma pequena profundidade, o que fornece uma análise mais superficial da mesma [105]. FTIR-ATR é também uma técnica mais prática uma vez que permite a análise de amostras no estado sólido ou líquido sem ser necessário diluí-las em matrizes tais como o nujol ou o diclorometano [105]. Outras vantagens desta técnica são a maior qualidade dos espectros produzidos, maior rapidez das análises uma vez que não é necessário efetuar uma preparação complexa das amostras e a possibilidade de caracterização de amostras opacas. No entanto, esta técnica possui algumas desvantagens tais como: o elevado custo do equipamento e a fragilidade do cristal ATR (deve ser manuseado com muito cuidado) [105].

Funcionamento e fundamentos da técnica FTIR-ATR

A técnica de FTIR-ATR baseia-se na medição das alterações que ocorrem num feixe de radiação infravermelha (IV) totalmente refletido no interior de um cristal ATR quando entra em contato com uma amostra. Isto é, a amostra é colocada em contato com um cristal ATR, geralmente constituído por diamante, quartzo, seleneto de zinco ou germânio. Um feixe de radiação IV é emitido em direção à amostra seguindo um ângulo superior ao ângulo crítico (θ_c), de forma que a radiação sofra reflexão interna. O feixe atinge o cristal ATR, óticamente denso, produzindo uma onda de radiação IV que é absorvida pela amostra. Nas regiões do espectro em que a amostra absorve energia, a onda é atenuada. Após uma ou várias reflexões internas, o feixe de radiação IV

abandona o cristal e dirige-se para o detetor de IV, dando posteriormente origem ao espectro IV da amostra [103]. Na figura 3.3 apresenta-se o esquema de funcionamento desta técnica.

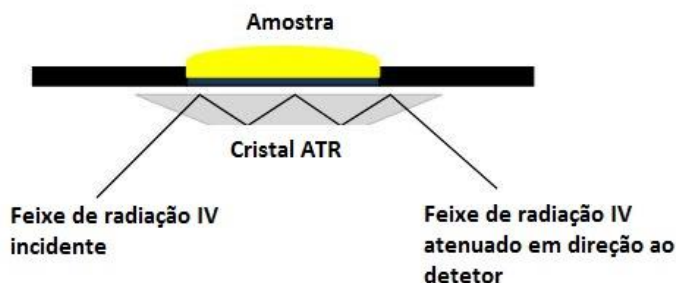


Figura 3.3 Esquema representativo do princípio da técnica de caracterização FTIR-ATR, adaptado de [106].

A qualidade dos espectros de FTIR produzidos por esta técnica depende de fatores como [105]:

- ❖ Índice de refração do cristal ATR e da amostra ($n_{\text{cristal}} > n_{\text{amostra}}$);
- ❖ Ângulo de incidência do feixe de radiação IV;
- ❖ Profundidade de incidência do feixe IV;
- ❖ Comprimento de onda do feixe IV;
- ❖ Número de reflexões do feixe IV;
- ❖ Contato da amostra com o cristal ATR.

Nos espectros de FTIR, de uma determinada amostra, são fornecidas as posições das bandas através do seu número de onda ($\bar{\nu}$) e as intensidades das mesmas através da absorvância (Abs) ou transmitância (T). A radiação IV não possui energia suficiente para provocar transições eletrônicas, mas apenas transições vibracionais que estão associadas a um determinado número de transições rotacionais. Para que as moléculas se tornem ativas na espectroscopia de IV é necessário que estas absorvam radiação IV e sofram uma mudança do momento dipolar durante a vibração molecular. As vibrações moleculares dividem-se em vibrações de alongamento/estiramento e de torção/deformação [104]. Um esquema representativo dos tipos de vibrações moleculares que existem encontra-se na figura 3.4.

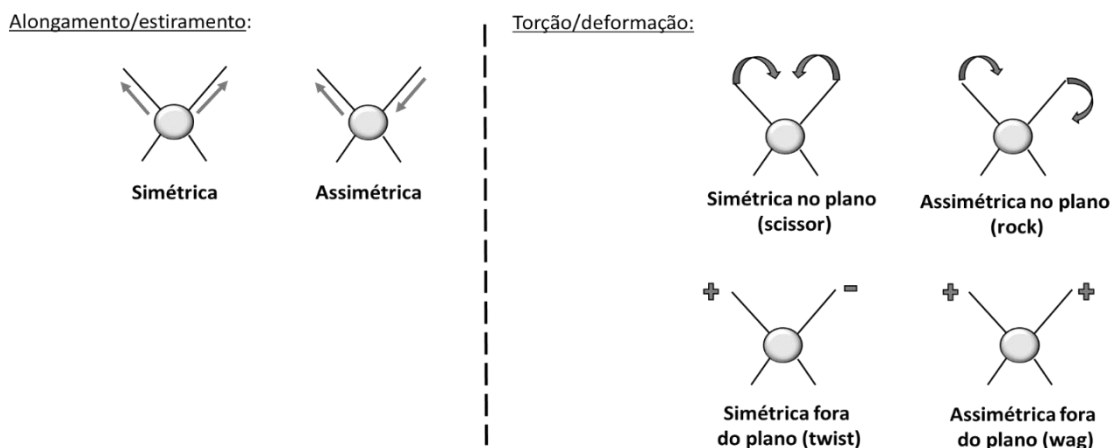


Figura 3.4 Esquema representativo das vibrações moleculares existentes. Os símbolos “+” e “-” representam movimentos moleculares perpendiculares ao plano de observação.

Esta técnica, para além de uma análise qualitativa das amostras pode também fornecer uma análise quantitativa, tendo como base a lei de Lambert-Beer [104].

Condições de análise experimental por ATR-FTIR

Os espectros de FTIR dos polímeros PVA e SEBS foram obtidos através do equipamento Jasco FT/IR-4100 com o uso do modo ATR (*Reflection ATR System*). Os espectros foram registados na região entre 4000 e 600 cm^{-1} (uma vez que todas as bandas de absorção dos materiais a serem estudados se encontram dentro deste intervalo), utilizando 64 varrimentos, uma resolução de 4 cm^{-1} e à temperatura ambiente. Um cristal de quartzo foi utilizado nesta técnica e não foi efetuada qualquer preparação prévia das amostras.

b) Microscopia eletrónica de varrimento

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM – do inglês “Scanning Electron Microscopy”) é uma técnica que utiliza feixes de eletrões para formar imagens de amostras. A utilização de feixes de eletrões permite obter uma resolução de imagem três ordens de grandeza superior quando comparada com a utilização de radiação visível [104]. Esta é uma técnica que permite observar e caraterizar a superfície das amostras de forma a fornecer informações acerca da morfologia microestrutural e da composição

química da amostra. Um feixe de elétrons é focado com o objetivo de formar um pequeno ponto que é controladamente arrastado pela superfície da amostra. A interação do feixe com a superfície provoca a emissão de elétrons que são utilizados para produzir uma imagem cuja resolução é dependente do diâmetro do feixe de elétrons [104]. Qualquer objeto com dimensão inferior ao diâmetro do feixe não pode ser observado. A técnica de SEM só pode ser utilizada para analisar amostras condutoras, no caso de tal característica não se verificar é efetuado um pré-tratamento da amostra. Isto é, as amostras são cobertas por uma superfície condutora, geralmente depositando um filme metálico, com o objetivo de evitar uma acumulação de carga na superfície da amostra que impeça o feixe de elétrons de interagir com a amostra [107].

Funcionamento e fundamentos da técnica SEM

Os componentes básicos que permitem o funcionamento da técnica de SEM são apresentados de seguida, juntamente com as respetivas funções [107]:

- ❖ **Fonte de elétrons**, onde um feixe de elétrons bastante energético é produzido com um potencial de aceleração entre 5 e 30 kV.
- ❖ **Dispositivos eletromagnéticos**, onde o feixe de elétrons é focado através de lentes eletromagnéticas objetivas e condensadoras, aberturas e bobinas defletoras com o objetivo de diminuir a dispersão, diminuindo o diâmetro do feixe de elétrons que será incidido na amostra.
- ❖ **Sistema de vácuo**, onde bombas e válvulas impedem a interação dos elétrons com partículas gasosas que comprometam a análise.
- ❖ **Sistema de deteção**, onde os elétrons são detetados e convertidos em fótons que produzem uma corrente elétrica que é posteriormente amplificada e aplicada ao sistema de imagem.
- ❖ **Sistema de imagem**, onde a imagem final é processada com uma resolução adequada.

Na figura 3.5 apresenta-se um esquema onde se localizam cada um dos componentes básicos descritos anteriormente.

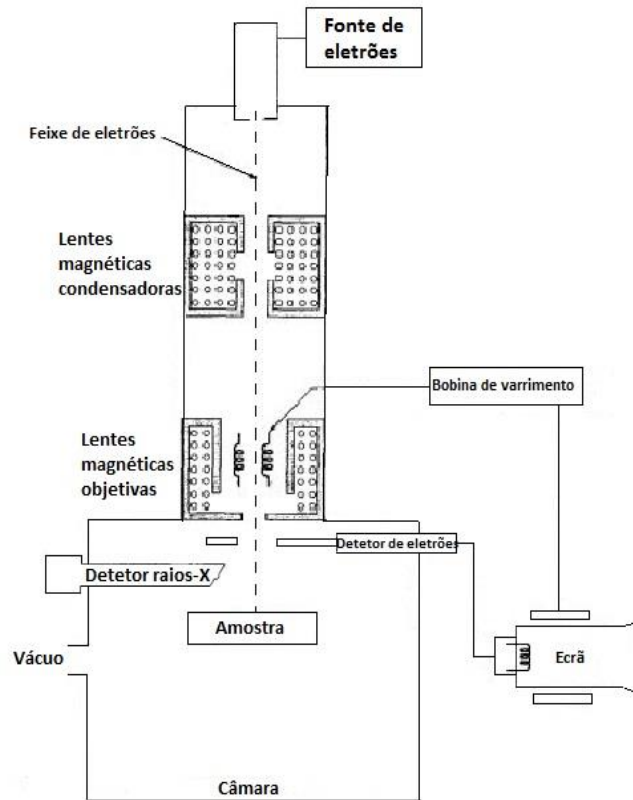


Figura 3.5 Esquema representativo dos componentes básicos de SEM, adaptado de [104].

A incidência de um feixe de elétrons sobre a superfície de uma determinada amostra provoca uma interação que tem como produto a libertação de elétrons por parte da superfície da amostra [104]. A colisão do feixe de elétrons com os núcleos dos átomos da amostra pode ser de dois tipos: elástica e não-elástica [104]. Na colisão elástica, os elétrons libertados sofrem um desvio significativo e uma baixa perda de energia, enquanto na colisão não-elástica os elétrons sofrem pequenos desvios e uma alteração significativa de energia [104]. Diferentes tipos de elétrons são libertados, tais como: elétrons secundários, retrodifundidos, Auger, raios-X e outros fotões. Os elétrons secundários fornecem informações sobre a topografia da amostra, os retrodifundidos sobre o nº atómico e a topografia da amostra, os Auger são sensíveis à superfície e fornecem informação sobre a composição da amostra e os raios-X fornecem informações sobre a composição da amostra através da espessura das mesmas [107]. Na figura 3.6 estão presentes os diferentes tipos de elétrons resultantes da colisão do feixe com a amostra.

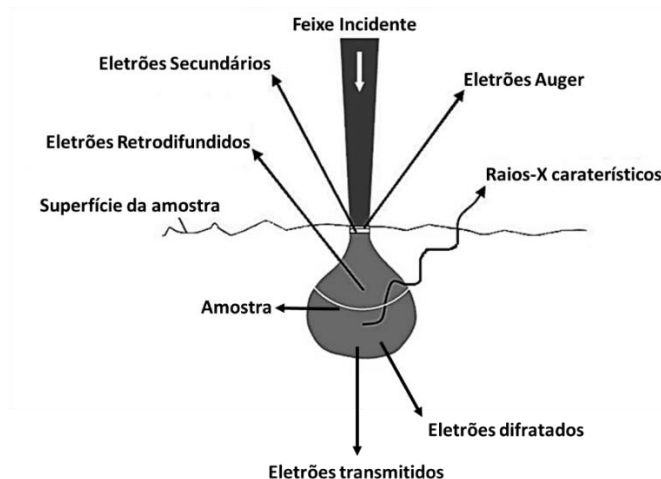


Figura 3.6 Resultado da colisão do feixe de elétrons com a superfície de uma amostra.

Os elétrons resultantes da colisão são detetados e convertidos num sinal que aparecem como pontos com diferentes intensidades numa imagem. A intensidade dos sinais depende da morfologia das amostras isto é, na presença de depressões os sinais são menos intensos, pois o número de elétrons emitidos pela amostra é menor [107]. Quando completada a análise, através da presença de milhares de pontos com diferentes intensidades é possível obter uma informação topográfica da amostra [107].

Condições de análise experimental por SEM

As análises por SEM foram realizadas no microscópio eletrónico JSM-6010 LV da marca JEOL. Foram realizadas análises superficiais e transversais das amostras utilizando tensões de aceleração de 5, 10 e 15 kV e ampliações de 500, 1.500, 3.000, 10.000 e 15.000x. Para as análises superficiais das amostras, estas foram cortadas em pequenos quadrados e coladas num porta-amostras. Para as análises transversais, as amostras foram cortadas em quadrados e partidas rapidamente, com a ajuda de duas pinças, após permanecerem entre 10-40 minutos num banho de azoto, de forma que a temperatura da amostra atinja uma temperatura inferior à temperatura de transição vítrea. Assim, um corte transversal limpo é obtido. Sete nanocompósitos foram selecionados para serem analisados por SEM, entre eles: MWCNT/SEBS/Tolueno (2 %), MWCNT/SEBS/CPME (0; 1 e 5 %) e MWCNT/PVA/H₂O (0; 0,75 e 6 %). Esta seleção foi efetuada tendo em conta a ausência de MWCNT e as baixas e altas percentagens de

MWCNT/Polímero nos nanocompósitos. Através dos resultados obtidos é possível tirar conclusões acerca da microestrutura superficial e transversal da amostra de forma a verificar a dispersão dos MWCNT pela amostra. Através das imagens SEM é também possível verificar a presença ou ausência de poros nas amostras.

c) Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos materiais avaliam o comportamento do material quando este se encontra sujeito a cargas externas (esforços). Esta avaliação é efetuada tendo em conta a capacidade dos materiais de resistir ou transmitir tais esforços sem se fraturarem ou deformarem de forma incontrolada. De seguida apresentam-se as principais propriedades mecânicas dos materiais, acompanhadas de uma breve descrição [108]:

- ❖ **Elasticidade:** capacidade do material retomar a sua forma e dimensões iniciais, após ser aplicada uma força.
- ❖ **Plasticidade:** incapacidade do material retomar a sua forma e dimensões iniciais, após ser aplicada uma força, consequência da ultrapassagem do limite elástico do material.

O comportamento dos materiais quando sujeitos a diferentes tipos de esforços é avaliado através de ensaios mecânicos. Os principais tipos de esforços que podem ser aplicados aos materiais são: tração, compressão, corte, torção e flexão [108]. Na figura 3.7 são apresentados os diferentes tipos de esforços.

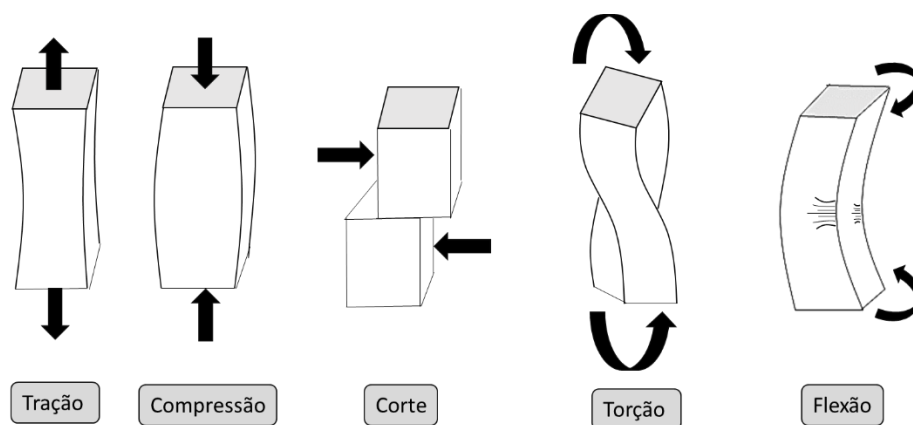


Figura 3.7 Principais tipos de esforços. As setas representam a direção das forças que são aplicadas.

A escolha do ensaio mecânico a ser utilizado deve ser efetuado tendo em conta a propriedade mecânica que se deseja conhecer e a aplicabilidade do material. A resposta do material aos esforços a que é aplicado depende da estrutura química, temperatura, tempo e condições em que o polímero foi processado [108].

Funcionamento e fundamentos das medidas mecânicas

Os ensaios mecânicos de tração são bastante utilizados na indústria com o objetivo de controlar a qualidade da produção e na investigação com o objetivo de comparar e/ou selecionar amostras. Nestes ensaios a amostra do material em estudo é reduzida a um provete com dimensões conhecidas [109]. O provete é posteriormente colocado e preso entre duas garras metálicas. É importante garantir que a amostra está bem fixa de modo a não escorregar durante o ensaio de tração. Na figura 3.8 apresenta-se a representação de um provete e um esquema representativo da posição do provete durante o ensaio de tração.

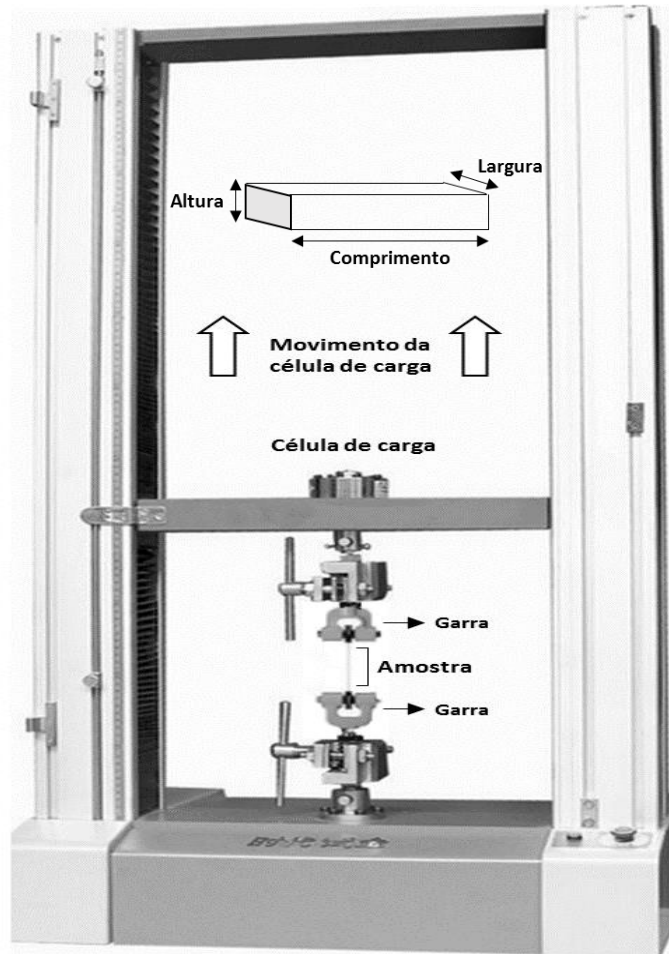


Figura 3.8 Representação esquemática de um ensaio de tração. A inserção revela a representação de um provete com as suas dimensões (comprimento x largura x altura).

Após a fixação do provete nas garras do equipamento, é exercida uma força uniaxial sobre este levando-o até à rutura. Os resultados dos ensaios mecânicos são apresentados através de gráficos de tensão em função da deformação mecânica. Através destes gráficos é possível identificar o comportamento elástico/plástico dos materiais [109]. A figura 3.9 ilustra o comportamento de um material quando submetido a um esforço de tração até à sua rutura.

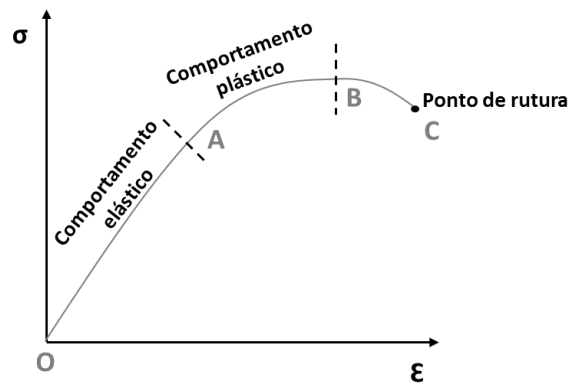


Figura 3.9 Curva típica de tensão-deformação quando é aplicado um esforço de tração sobre um material.

Analisando a figura 3.9 verifica-se a presença de uma proporcionalidade entre a tensão e a deformação do material, desde o ponto inicial (O) até ao ponto (A). Esta linearidade é uma característica do comportamento elástico dos materiais ou seja, toda a deformação até ao ponto A, é reversível [109]. Do ponto A ao ponto B deixa de haver uma proporcionalidade entre as grandezas. Aqui estamos na presença de um comportamento plástico, onde a deformação deixa de ser reversível [109]. A partir do ponto B com a crescente aplicação de tensão há um aumento de deformação até ser atingido o ponto C, o ponto de rutura do material. Na interface entre o comportamento elástico e plástico encontra-se o limite de escoamento ou tensão de cedência, representado pelo ponto A [109].

Quantificação das propriedades mecânicas

Na figura 3.10 apresenta-se um esquema de um material que se encontra a sofrer um esforço do tipo tração.

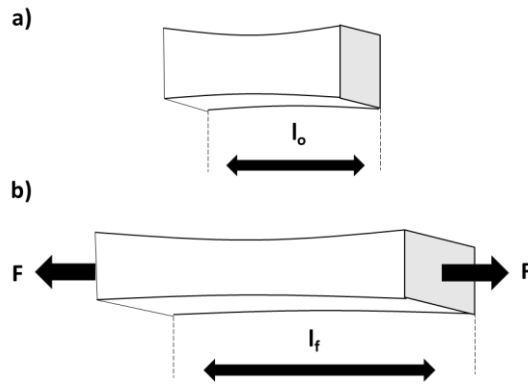


Figura 3.10 Esquema representativo do comportamento de um material a) na forma estática e b) quando se encontra sujeito a uma força (F) de tração.

O material apresentado na figura 3.10 possui um comportamento que respeita a lei de *Hooke* ou seja, a deformação sofrida é diretamente proporcional à tensão aplicada, onde o coeficiente de proporcionalidade é conhecido como o módulo de elasticidade ou módulo de *Young* [110]. O módulo de elasticidade está relacionado com a quantidade de energia necessária para deformar os ângulos e a distância das ligações entre os átomos do material. Esta é uma propriedade intrínseca dos materiais e depende da composição química, da microestrutura e da presença de poros no mesmo. Esta grandeza é calculada através do quociente entre a tensão e a deformação mecânica, como representa a equação 3.1 [110]:

$$E = \frac{\sigma_E}{\varepsilon} \quad \text{Equação 3.1}$$

Onde E representa o módulo de elasticidade (Pa ou N/m²), σ_E representa a tensão (Pa ou N/m²) e ε representa a deformação mecânica. Quanto maior o valor do módulo de elasticidade, maior terá que ser a tensão exercida no material para deformá-lo, ou seja maior a rigidez do material. A tensão é calculada através da equação 3.2 [110]:

$$\sigma_E = \frac{k \Delta l}{S_0} \quad \text{Equação 3.2}$$

Onde k representa a constante elástica do material (N/m), característica de cada material, Δl representa a variação do comprimento do material, diferença entre l_f e l_0 (m) apresentadas na figura 3.9, e S_0 representa a área da secção onde foi exercida a tensão (m²). A deformação pode ser calculada através da equação 3.3 [110]:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad \text{Equação 3.3}$$

Onde l_0 representa o comprimento inicial do material (m).

Como se pode verificar na figura 3.10, com a extensão longitudinal do material ocorre também uma extensão transversal do mesmo, através de um encurtamento transversal da amostra. Este efeito produzido nos materiais é apelidado de efeito de *Poisson* e pode ser quantificado através da equação 3.4 [110]:

$$\nu = \frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_l} \quad \text{Equação 3.4}$$

Onde ν representa o coeficiente de *Poisson*, ε_t representa a deformação transversal (m) e ε_l a deformação longitudinal (m).

Condições de análise experimental das medidas mecânicas

A caracterização mecânica foi efetuada através do uso do equipamento de teste universal Shimadzu model AG-IS, à temperatura ambiente. Todos os ensaios foram efetuados utilizando uma célula de carga de 50 N, a uma velocidade de 5 mm/s e foram efetuadas três medições para cada amostra. O módulo de elasticidade foi calculado de acordo com a equação 3.1, a partir do declive da reta dos gráficos de tensão em função da deformação, para todas as amostras a uma percentagem de deformação de 2 %. As amostras foram cortadas com uma geometria retangular com dimensões entre 3 a 4 cm de comprimento por 8 mm de largura. A distância utilizada entre garras foi de aproximadamente 7 mm para todas as amostras. As espessuras das amostras foram medidas com recurso a um micrómetro digital Fischer Dualscope 603-478, apresentando valores entre 43 e 288 μm . O número de réplicas utilizado na medição das espessuras foi de cinco. O procedimento utilizado foi seguido com base nos descritos em [57, 111, 112]. Na figura 3.11 apresenta-se um exemplo da realização de uma medição das propriedades mecânicas.



Figura 3.11 Exemplo de uma medição mecânica de uma amostra de MWCNT/SEBS/CPME.

d) Propriedades dielétricas

Os materiais que têm a capacidade de transportar cargas elétricas dividem-se em condutores, semicondutores e isoladores. Os condutores têm como característica a fraca ligação dos seus eletrões de valência com o núcleo do átomo. Portanto, quando aplicada uma diferença de potencial ao material em questão haverá uma deslocação dos eletrões de valência e consequentemente uma produção de corrente elétrica no material. Os materiais isoladores, pelo contrário, possuem uma forte ligação entre os eletrões de valência e o núcleo do átomo, não resultando na produção de corrente elétrica. Os semicondutores são materiais que apresentam um comportamento intermediário relativamente aos condutores e isoladores. Estes materiais possuem um nível de condutividade que se situa entre os extremos de um isolador e um condutor [113].

Os materiais dielétricos são materiais isoladores e definem-se como materiais que fornecem uma resistência à passagem de corrente elétrica por um condutor metálico. Normalmente os materiais dielétricos apresentam um *gap* de energia entre as bandas de valência e de condução consideravelmente alto, o que torna bastante difícil a transição dos eletrões de valência entre as bandas quando um campo elétrico é aplicado [113]. A figura 3.12 ilustra três diagramas esquemáticos das bandas de energia de condutores, semicondutores e isoladores.

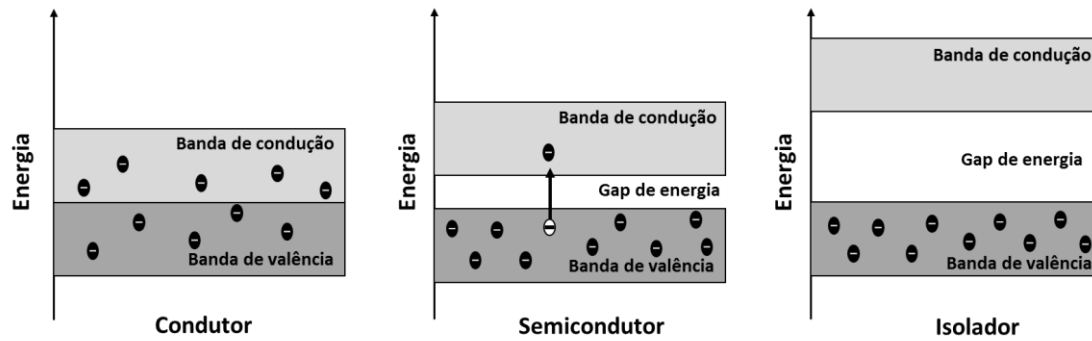


Figura 3.12 Diagramas esquemáticos das bandas de energia de materiais condutores, semicondutores e isoladores.

Um material dielétrico é caracterizado pela habilidade de armazenar energia quando um campo elétrico externo é aplicado. A capacidade de armazenamento de carga é medida por um parâmetro característico do material designado por constante dielétrica, que depende da frequência e da temperatura. A dissipação de energia eletromagnética, em forma de calor, de um material dielétrico é quantificada por um parâmetro denominado de perda dielétrica [113].

Funcionamento das medidas dielétricas

A medição de propriedades dielétricas tais como a constante e a perda dielétrica em materiais sólidos pode ser efetuada através da utilização de um condensador com duas placas condutoras que são colocadas paralelamente. Ao conectar as placas do condensador a um dispositivo de carga (ex: bateria) iniciar-se-á um processo de transferência de carga entre as placas condutoras até que a sua diferença de potencial iguale a diferença de potencial entre os terminais do dispositivo de carga. Ao colocar um material dielétrico entre as duas placas condutoras é possível obter a capacidade do condensador, a perda dielétrica e a constante dielétrica [114].

Quantificação das propriedades dielétricas

Quando um dielétrico se encontra entre duas placas condutoras de um condensador, a capacidade do condensador aumenta por um fator k , ou seja a constante dielétrica. A quantificação da capacidade do condensador é efetuada com base na equação 3.5 [113]:

$$C = \frac{\epsilon' \epsilon_0 A}{s_E} \quad \text{Equação 3.5}$$

Onde, C representa a capacidade do condensador (F), ϵ' representa a constante dielétrica, ϵ_0 representa a permissividade do vácuo ($8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$), A representa a área circular da amostra (m^2) e s_E representa a distância entre as placas (m). Portanto, a expressão que permite quantificar a constante dielétrica é através da equação 3.6:

$$\epsilon' = \frac{C s_E}{\epsilon_0 A} \quad \text{Equação 3.6}$$

As perdas dielétricas são quantificadas com base na equação 3.7 [113]:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad \text{Equação 3.7}$$

Onde $\tan \delta$ significa a fator de perda dielétrica ou fator de dissipação, ϵ'' significa constante dielétrica imaginária e ϵ' significa constante dielétrica real.

Condições de análise experimental das medidas das propriedades dielétricas

A quantificação da capacidade do condensador, da perda dielétrica e da constante dielétrica foi efetuada com recurso ao equipamento *Quadtech 1929 Precision LCR meter*. As análises foram efetuadas à temperatura ambiente e com um intervalo de frequências entre os 20 Hz e 1 MHz. Foi necessária a deposição de elétrodos de ouro em ambas as faces das amostras, por forma a ser obtido um condensador de placas condutoras paralelas. As medições foram efetuadas em três pontos diferentes de cada amostra, tendo sido realizadas cinco medidas em cada um dos pontos, dando um total de quinze réplicas. A capacidade do condensador e a perda dielétrica foram fornecidas pelo equipamento enquanto a constante dielétrica foi calculada através da equação 3.6, onde s_E representa a espessura da amostra e A representa a área do elétrodo de ouro depositado previamente. Na figura 3.13 apresenta-se um exemplo da realização de uma medição.

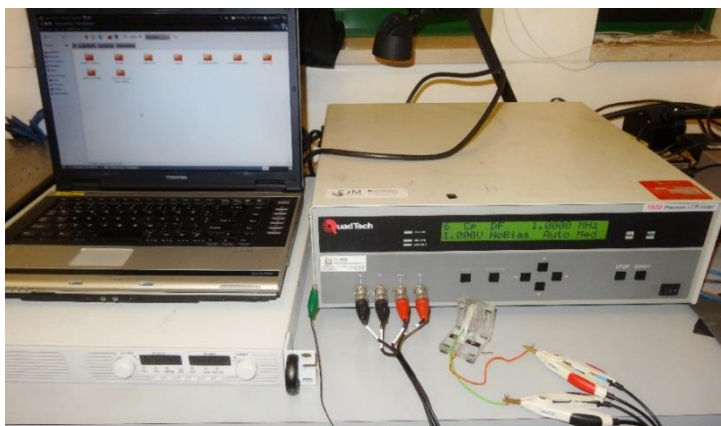


Figura 3.13 Quadtech 1929 Precision LCR meter utilizado na medição de propriedades dielétricas de uma determinada amostra.

A deposição dos elétrodos de ouro nas amostras foi efetuada com a utilização da técnica de pulverização catódica através do equipamento *Polaron SC502 sputter coater*. Para tal, foi utilizada uma máscara metálica onde foram colocadas as amostras. A deposição dos elétrodos foi efetuada a uma pressão de aproximadamente 10 Pa e com uma corrente de plasma entre 18 e 20 mA. Foram efetuadas três deposições de 40 s em cada uma das faces das amostras. A deposição dos elétrodos de ouro permitiu obter placas condutoras com uma geometria circular de 5 mm de diâmetro. O processo de deposição utilizado e a respetiva máscara encontram-se representados na figura 3.14.

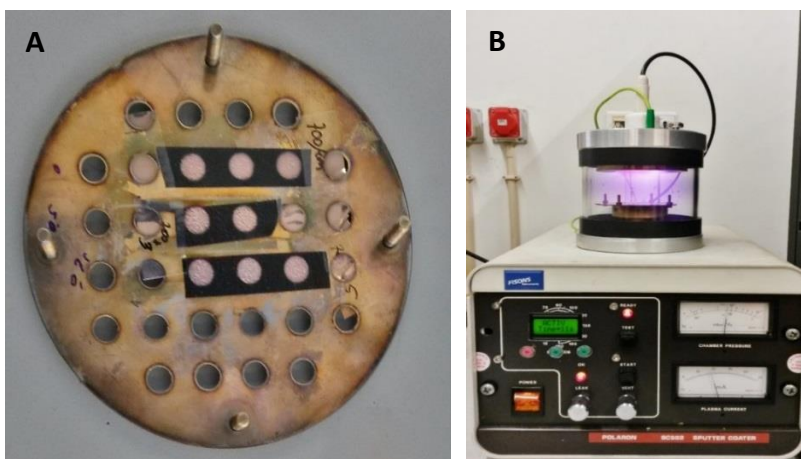


Figura 3.14 Máscara utilizada para deposição de elétrodos de ouro (A); Polaron SC502 sputter coater utilizado para a deposição dos elétrodos de ouro (B).

Uma vez que entre as placas do condensador ou seja, os elétrodos de ouro, estava presente a amostra, a distância entre as placas é dada pela espessura da amostra. As espessuras das amostras foram medidas utilizando micrómetro digital Fischer

Dualscope 603-478. O número de réplicas utilizado na medição das espessuras foi de cinco. O procedimento utilizado foi seguido com base nos descritos em [57, 115].

e) Condutividade elétrica

Um bom material condutor, como por exemplo um metal, possui um bom ordenamento da sua estrutura cristalina bem como a presença de eletrões livres que se podem movimentar através desta. Quando aplicada uma diferença de potencial, os eletrões livres deslocam-se pela estrutura do material podendo colidir entre si ou contra os átomos que constituem o material. Estas colisões constituem uma dificuldade para os eletrões se deslocarem e por isso diz-se que existe uma resistência à passagem de corrente no material condutor. Esta oposição à passagem de corrente elétrica num dado material é designada de resistência e pode ser influenciada por fatores como [113]:

- ❖ Comprimento;
- ❖ Espessura;
- ❖ Resistividade.

Funcionamento das medidas de condutividade elétrica

A medição da resistência elétrica dos materiais é efetuada com recurso a uma fonte elétrica, utilizando baixos valores de potencial, de modo à corrente elétrica poder ser determinada pelo picoamperímetro. A fonte elétrica está conectada ao material que se pretende medir através de eléctrodos condutores que permitam a transmissão de corrente entre a amostra e o equipamento. Este procedimento permite a construção de curvas I-V (curvas de intensidade de corrente elétrica-diferença de potencial) que permitem calcular a resistência e resistividade através das leis de Ohm [113].

Quantificação das medidas de condutividade elétrica

A resistência de um dado material pode ser calculada através da primeira lei de Ohm que se traduz na equação 3.8 [113]:

$$R = \frac{\Delta V}{I}$$

Equação 3.8

Onde R representa a resistência elétrica do material (Ω), ΔV representa o intervalo de potencial elétrico (V) e I representa a intensidade de corrente elétrica (A). Através da segunda lei de Ohm pode-se relacionar a resistência com a resistividade de um dado material, através da equação 3.9 [113]:

$$R = \rho_E \frac{l_E}{A} \quad \text{Equação 3.9}$$

Onde, ρ_E significa resistividade elétrica do material (Ω/m), l_E significa a espessura da amostra (m) e A significa a área da amostra (m^2).

A resistividade elétrica de um material ou resistência elétrica específica é uma propriedade que mede a oposição de um determinado material ao fluxo de corrente elétrica. Portanto, resistividade elétrica é o inverso da condutividade elétrica. Todos os materiais apresentam uma resistividade associada, independentemente de serem condutores, semicondutores ou isoladores. A seguinte equação relaciona a condutividade com a resistividade [113]:

$$\sigma = \frac{1}{\rho_E} \quad \text{Equação 3.10}$$

Onde σ representa a condutividade elétrica do material ($(\Omega/\text{m})^{-1}$).

Condições experimentais das medidas de condutividade elétrica

As medidas de condutividade elétrica a corrente contínua foram efetuadas com recurso à utilização de uma fonte Keitley 487 Picoammeter/Voltage Source, através da aplicação de uma diferença de potencial entre -10 a 10 V, à temperatura ambiente. A resistência elétrica foi obtida a partir do declive das curvas de I-V, após a medição dos eletrodos de ouro previamente depositados nas amostras. Para o nanocompósito com uma percentagem de MWCNT/Polímero de 15 %, as medições de resistência elétrica não foram efetuadas no picoamperímetro, devido à elevada condutividade deste nanocompósito, mas sim através de um multímetro. O cálculo da condutividade elétrica foi efetuado com base nas equações 3.9 e 3.10. As medições foram efetuadas em três pontos diferentes de cada amostra, tendo sido realizadas cinco medidas em cada um dos pontos, dando um total de quinze réplicas. Os eletrodos de ouro foram depositados pela técnica de pulverização catódica através do equipamento *Polaron SC502 sputter*

coater. A geometria dos elétrodos é circular, tendo um diâmetro de 5 mm. As espessuras das amostras foram também medidas por um micrómetro digital Fischer Dualscope 603-478 e apresentavam valores entre 43 e 288 μm . O número de réplicas utilizado na medição das espessuras foi de cinco. O procedimento utilizado foi seguido com base nos descritos em [57, 115]. Na figura 3.15 apresenta-se uma imagem da realização de uma medição.

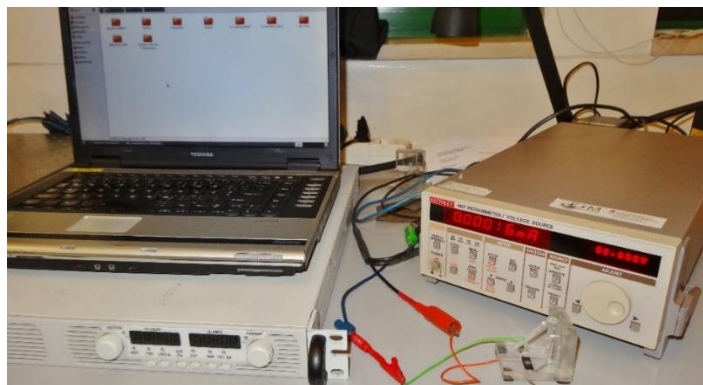


Figura 3.15 Keitley 487 Picoammeter/Voltage Source utilizado na medição da resistência elétrica de uma amostra.

f) Propriedades eletromecânicas

Os ensaios eletromecânicos permitem avaliar a piezoresistividade dos materiais. A piezoresistividade dos materiais, como já foi referido anteriormente no capítulo 2, pode ser quantificada através do parâmetro *Gauge Factor*. Este tipo de ensaios podem ser realizados através da análise simultânea das propriedades elétricas e mecânicas dos materiais.

Condições experimentais das medidas eletromecânicas

Os ensaios eletromecânicos foram efetuados a todos os tipos de nanocompósitos preparados neste trabalho e também aos sensores impressos através da análise das propriedades elétricas e mecânicas, simultaneamente e em tempo real. Para a medição das propriedades mecânicas, utilizou-se o equipamento universal Shimadzu AG-IS, com uma célula de carga de 50 N, de modo a permitir uma sensibilidade otimizada. O cálculo do GF foi efetuado a partir do declive das retas ascendentes dos gráficos de deformação em função da variação da resistência elétrica ao longo do tempo (equação 2.1), obtidas com recurso à equação 2.2. Foram realizados ensaios de tensão-

deformação de dez ciclos a velocidades de 1 e 3 mm/min, dando um total de dez réplicas para cada nanocompósito. Para deformações de 2, 3 e 4 % os nanocompósitos foram analisados a 1 mm/min e para deformações de 5 e 10 % foram analisados a 3 mm/min.

Os nanocompósitos com percentagens de MWCNT/Polímero abaixo de 2 % não puderam ser analisados devido à elevada resistência elétrica apresentada pelos mesmos, que ultrapassa a capacidade de medição do multímetro. As amostras foram deformadas numa direção uniaxial para diferentes percentagens de deformação. Para a medição das propriedades elétricas utilizou-se um multímetro Agilent 34410 A. Para tal, foi necessário depositar duas linhas paralelas de tinta condutora de prata (Agar Scientific, G3790) nas amostras tal como se apresenta na figura 3.16.



Figura 3.16 Amostra com as linhas de tinta condutora pintadas.

A distância entre as duas linhas pintadas com tinta condutora é de aproximadamente 7 mm. Após a deposição da tinta, as amostras secaram durante aproximadamente 30 min e colaram-se fitas condutoras de cobre por cima de forma a possibilitar a transmissão do sinal elétrico. As amostras apresentavam uma geometria retangular com dimensões entre 3 e 4 cm de comprimento por 8 mm de largura. A distância utilizada entre as garras foi de 7 mm para todas as amostras. A espessura das mesmas foi medida com recurso a um multímetro digital *Fischer Dualscope 603-478* e apresentavam valores entre 43 e 288 μm . Na figura 3.17 apresenta-se um exemplo de uma medida de piezoresistividade de um nanocompósito e de um sensor, desenvolvidos neste trabalho.

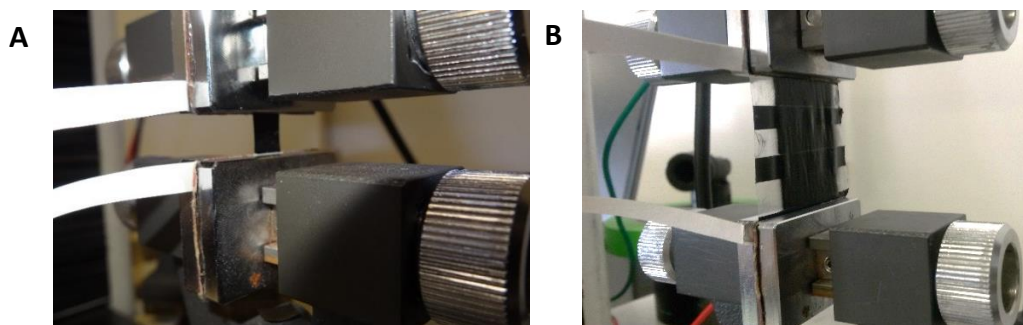


Figura 3.17 Exemplo de uma medição eletromecânica de um nanocompósito de MWCNT/PVA/H₂O (A) e de um sensor piezoresistivo com uma camada piezoresistiva de MWCNT/SEBS/CPME, impresso por *spray* (B).

Também foram efetuados ensaios eletromecânicos no sensor impresso de forma a comprovar a sua funcionalidade. A distância entre garras utilizada para os sensores impressos por *spray* e serigrafia foi de 33 e 11 cm, respetivamente. Foram realizados ensaios de dez ciclos com percentagens de deformação de 2, 3, 4, 5 e 10 %, a velocidades de 1 e 3 mm/min.

Otimização e impressão das tintas

Após a caracterização de todas as amostras ter sido realizada, analisaram-se os resultados e escolheu-se um nanocompósito piezoresistivo entre os nanocompósitos preparados. Esta escolha foi efetuada tendo em conta os resultados que mais se adequam ao objetivo final que é a impressão de sensores piezoresistivos. Após a seleção dos nanocompósitos finais, efetuou-se uma otimização dos mesmos de forma a adaptar as suas viscosidades à sua impressão. A adaptação da viscosidade é um passo importante para ser possível efetuar a impressão das tintas pelas diferentes técnicas de impressão. A impressão dos sensores foi efetuada pelas duas técnicas de impressão para duas tintas piezoresistivas, uma de MWCNT/SEBS/Tolueno e uma de MWCNT/SEBS/CPME, e uma tinta condutora de MWCNT/SEBS/CPME, de forma a comprovar a funcionalidade dos sensores e comparar as técnicas de impressão. O procedimento utilizado foi seguido com base no procedimento descrito em [57].

g) Reologia

A viscosidade de uma solução é uma propriedade física que avalia a resistência interna de um determinado líquido ao fluxo ou ao cisalhamento. Quando se pretende imprimir uma tinta é bastante importante adaptar a sua viscosidade consoante a técnica de impressão utilizada. A viscosidade de uma tinta depende da sua temperatura e é expressa em viscosidade absoluta ou dinâmica e em viscosidade cinemática. A viscosidade dinâmica traduz a força tangencial (tensão de cisalhamento) por unidade de área necessária para fazer deslizar uma determinada camada sobre outra, quando entre estas se encontra o líquido cuja viscosidade se pretende medir. As duas camadas são mantidas a uma determinada distância [116]. Uma vez que a viscosidade de um líquido é definida como a medição da resistência do líquido ao cisalhamento, a viscosidade dinâmica pode ser calculada da seguinte forma [116]:

$$\mu = \tau \frac{dv}{dx} \quad \text{Equação 3.11}$$

Onde μ representa a viscosidade dinâmica do líquido (Pa.s ou P), τ representa a tensão de cisalhamento (Pa), dv representa a velocidade de movimento das camadas (m/s) e dx representa a distância entre as camadas (m). A viscosidade cinemática requer o conhecimento da densidade do líquido a medir e é calculada da seguinte forma [116]:

$$\nu_E = \frac{\mu}{\rho} \quad \text{Equação 3.12}$$

Onde ν_E representa a viscosidade cinemática (m^2/s ou St), μ representa a viscosidade dinâmica e ρ representa a massa volúmica (kg/m^3). Os líquidos podem ser classificados de newtonianos ou não newtonianos. São classificados de newtonianos quando a taxa de deformação do líquido (dx/dv) é diretamente proporcional à tensão de cisalhamento aplicada ou quando a viscosidade do líquido é contante para diferentes taxas de deformação. Nos líquidos não newtonianos as taxas de deformação do líquido não são diretamente proporcionais às taxas de cisalhamento aplicadas e podem depender do tempo de cisalhamento [116]. Na figura 3.18 apresentam-se duas representações gráficas do comportamento newtoniano e não newtoniano de líquidos.

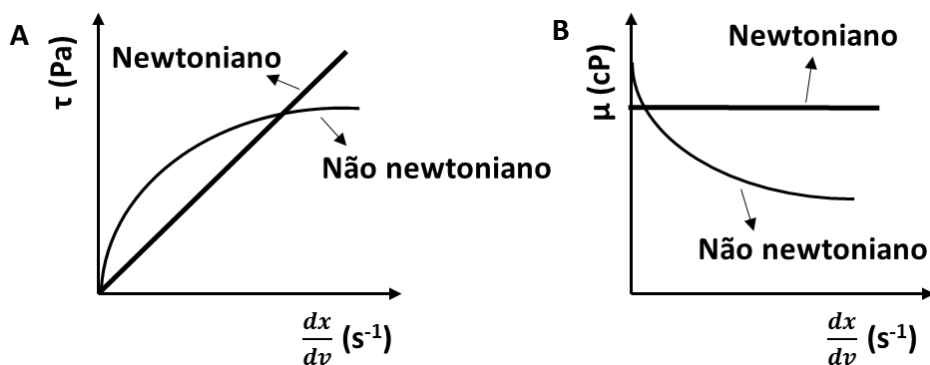


Figura 3.18 Representação gráfica de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação (A) e de viscosidade dinâmica em função da taxa de deformação (B) do comportamento de líquidos newtonianos e não newtonianos.

A impressão das tintas pelas técnicas de *spray* e serigrafia só é corretamente efetuada mediante o controlo da viscosidade de cada uma destas. Para a técnica de impressão por *spray* as tintas devem ter uma viscosidade acima de 1 cP e abaixo de 1.000 cP, dependendo da pistola de impressão e para a técnica de serigrafia acima de 1.000 cP e abaixo de 800.000 cP, dependendo da tela de impressão [117-119].

Funcionamento do viscosímetro

Neste trabalho foi utilizado um viscosímetro rotacional que tem como princípio medir a velocidade de rotação de um objeto sólido num meio viscoso, quando é aplicada uma força conhecida para que se dê a rotação do objeto sólido a uma determinada velocidade angular. Este tipo de viscosímetros medem viscosidades de líquidos newtonianos e não newtonianos. Os viscosímetros rotacionais podem ser de três tipos dependendo da sua geometria, entre eles: cilindros concêntricos, placas paralelas e cone-placa. A geometria de cone-placa consiste no uso de um cone cilíndrico e uma placa, em que o cone cilíndrico gira e a placa permanece estática. O líquido que se pretende medir a viscosidade permanece entre o cone e a placa. Este tipo de viscosímetro é considerado mais preciso, uma vez que a distância entre as placas pode ser considerado zero e sendo assim a taxa de deformação é constante no líquido que se encontra a ser medido entre o cone e a placa. O ângulo do cone não deve ser superior a quatro graus [116]. Na figura 3.19 apresenta-se um esquema representativo deste tipo de viscosímetro rotacional.

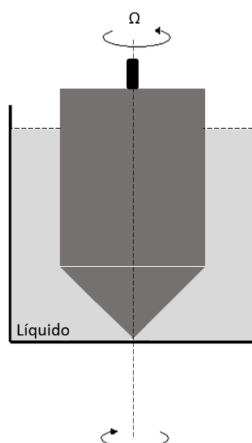


Figura 3.19 Esquema representativo de um viscosímetro rotacional de cone-placa.

Condições de análise do viscosímetro

A determinação das viscosidades das tintas adequadas à impressão de sensores, foi efetuada adicionando, continuamente (1 mL de cada vez), solvente até as mesmas possibilitarem a impressão pelas diferentes técnicas. Após a obtenção das viscosidades adequadas, foram efetuadas as suas medições. As medições foram efetuadas no equipamento da marca Modular Compact Rheometer, modelo Physica MCR 300 à temperatura ambiente (25 °C) para diferentes taxas de deformação, variando esta de forma crescente e decrescente. O volume de solução utilizado nas medições de viscosidade foi de 1 mL. O equipamento apresenta um erro de 5 % sobre os valores obtidos. O viscosímetro fornece os valores da tensão de cisalhamento para diferentes taxas de deformação e de viscosidade dinâmica para diferentes taxas de deformação. Após análise destes resultados é possível concluir o comportamento newtoniano ou não newtoniano das tintas. Na figura 3.20 apresenta-se uma medição da viscosidade de um dos nanocompósitos.



Figura 3.20 Exemplo de uma medição de viscosidade para uma tinta piezoresistiva de MWCNT/SEBS/CPME.

3.3.2. Técnicas de impressão

a) Impressão dos sensores por *spray*

A técnica de impressão por *spray* já referida no capítulo 2 é uma técnica muito prática e simples. Não permite resoluções de impressão tão altas como permite a técnica de serigrafia, mas o nível de complexidade é bastante menor. A necessidade de utilização de máscara para selecionar as áreas de impressão é considerada uma desvantagem desta técnica [120].

O processo de dividir uma grande quantidade de líquido em gotas é apelidado de atomização. No dia-a-dia, o ser humano depara-se com vários exemplos de objetos baseados em processos de atomização, tais como: chuveiro; perfume, desodorizante; laca para cabelo; mangueiras para jardinagem, entre outros. Este é o princípio básico da técnica de impressão por *spray*. A pulverização é um conjunto de gotas de vários tamanhos [121].

A escolha do sistema de pulverização a ser utilizado deve ter em conta os parâmetros do substrato, o tipo de tina e os requisitos da pintura. Existem três principais sistemas de pulverização [122]:

- ❖ Com ar;
- ❖ Sem ar;
- ❖ Eletrostático;

Apesar de haver diferentes sistemas de pulverização o princípio é o mesmo, aplicar mecanicamente revestimentos numa variedade de substratos. O sistema de pulverização com ar é o mais utilizado entre os três anteriormente mencionados. Neste sistema, o ar e o material que se pretende imprimir entram na pistola de pulverização por locais diferentes, e por fim misturam-se e criam um padrão de forma controlada. A distância de impressão, isto é, a distância entre o pulverizador e o substrato, é bastante importante para definir a quantidade de tinta impressa. Deve ser mantida uma distância não muito grande nem muito pequena, de modo a que não exista um excesso de tinta numa determinada zona impressa, nem espaços com falta da mesma [122].

Um fator bastante importante a ter em conta é a viscosidade do líquido a ser atomizado, sendo este o fator determinante no tamanho da gota, que por sua vez afeta diretamente a facilidade do líquido ser atomizado. A viscosidade afeta a capacidade do fluido resistir a agitação, o que leva a evitar a sua separação, e conduz a um tamanho de gotícula médio maior, resultante da atomização. Quanto mais espesso o revestimento, mais difícil é o processo de atomização, logo materiais de viscosidades altas têm características de atomização inferiores, enquanto materiais de viscosidades baixas, têm características de atomização superiores [122], como se pode verificar na figura 3.21.

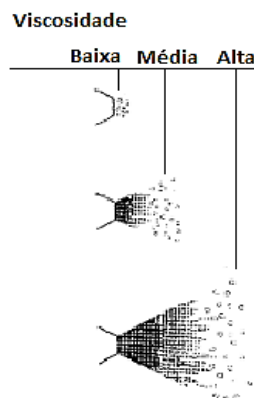


Figura 3.21 Viscosidade, tamanho de gota e o momento de ocorrência da atomização [120].

Condições de impressão por *spray*

As tintas piezoresistivas e condutoras foram impressas sobre substratos de MWCNT/SEBS/CPME e MWCNT/PVA/H₂O de 0 % de MWCNT/Polímero com o objetivo de imprimir sensores piezoresistivos. Os padrões utilizados para a impressão por *spray* apresentam-se na figura 3.22.

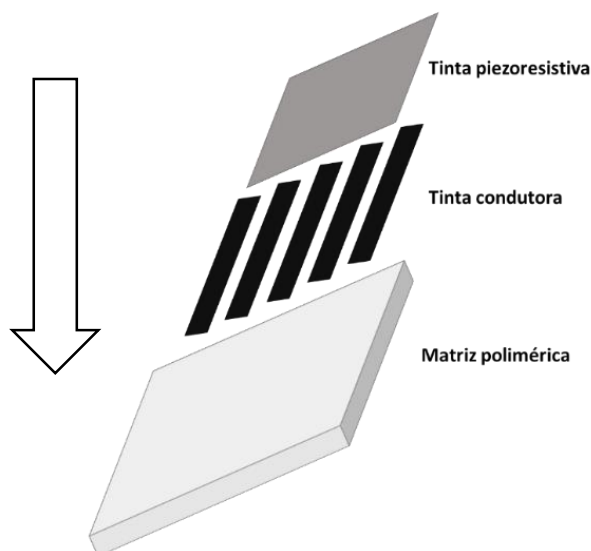


Figura 3.22 Padrão utilizado para a impressão de sensores piezoresistivos por *spray*, onde as linhas condutoras de tinta condutora são impressas sobre a matriz polimérica e onde a tinta piezoresistiva é impressa sobre as duas anteriores.

As impressões foram efetuados através de um pulverizador da marca VEKIT DUO, modelo APOLO 0.35, utilizando uma pressão de aproximadamente 5 bar de um gás inerte, o Árgon. A distância utilizada entre o pulverizador e o substrato foi de aproximadamente 8 cm. Foram impressos dois sensores piezoresistivos de estiramento com as constituições presentes na tabela 3.7.

Tabela 3.7 Composição dos dois sensores piezoresistivos de estiramento impressos pela técnica de *spray*.

	Matriz polimérica	Tinta condutora	Tinta piezoresistiva
Nanocompósito	MWCNT/SEBS/CPME 0 %	MWCNT/SEBS/CPME 15 %	MWCNT/SEBS/CPME 4 %
	MWCNT/PVA/H ₂ O 0 %	MWCNT/SEBS/CPME 15 %	MWCNT/PVA/H ₂ O 6 %

Na figura 3.23 apresenta-se um exemplo de impressão de um dos sensores piezoresistivos por *spray* onde uma tinta piezoresistiva de MWCNT/PVA/H₂O (6 %) se encontra a ser impressa.



Figura 3.23 Impressão por *spray* da tinta piezoresistiva de MWCNT/PVA/H₂O (6 %) do sensor piezoresistivo desenvolvido.

Na figura 3.24 apresentam-se os dispositivos finais, os sensores piezoresistivos com tinta piezoresistiva de MWCNT/SEBS/CPME (4 %) e de MWCNT/PVA/H₂O (6 %), impressos pela técnica de *spray*.

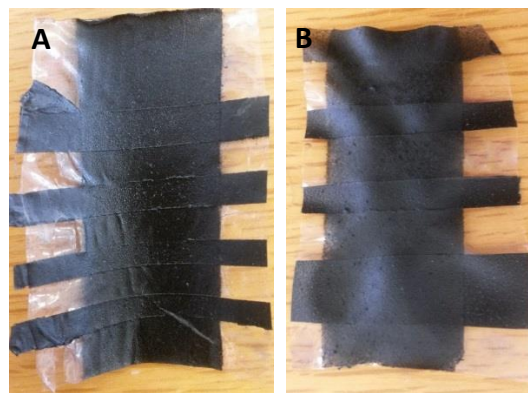


Figura 3.24 Sensores piezoresistivos impressos pela técnica de *spray* com uma tinta piezoresistiva de MWCNT/SEBS/CPME 4 % (A) e MWCNT/PVA/H₂O 6 % (B).

b) Impressão dos sensores por serigrafia

A técnica de impressão por serigrafia já referida anteriormente, no capítulo 2, é uma técnica bastante utilizada na indústria têxtil. Esta é uma técnica simples e de fácil manuseamento que permite a obtenção de sensores flexíveis e pequenos, de elevada resolução [123].

A impressão por serigrafia é uma técnica adequada para superfícies planas ou maioritariamente planas onde podem ser impressos materiais como tecidos, plásticos, metais, vidros, placas de circuito impresso, papel e cartão. Nesta técnica, uma tela geralmente constituída por poliéster ou aço inoxidável é firmemente esticada numa estrutura rígida. Nesta tela encontra-se desenhado o padrão que se quer imprimir e as áreas da tela que não se querem impressas são mascaradas através de líquidos aplicados previamente nesta [124]. Na figura 3.25 apresenta-se um esquema representativo da técnica de impressão por serigrafia.

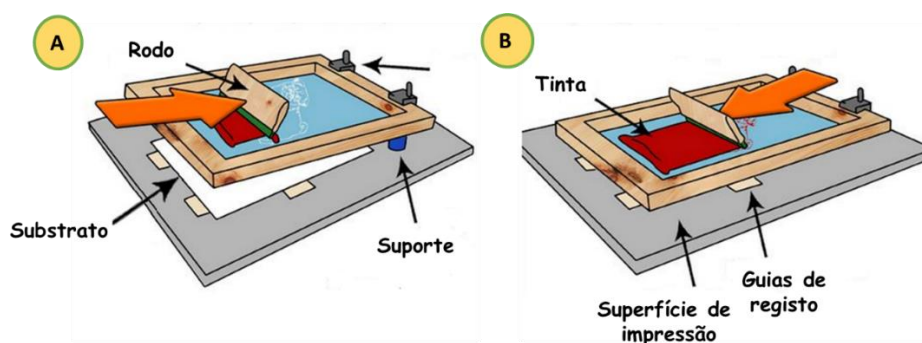


Figura 3.25 Esquema representativo da técnica de impressão por serigrafia. Processo de espalhamento da tinta (A) e processo de impressão da tinta no substrato (B), adaptado de [125].

A impressão é criada posicionando a tela por cima do material a ser impresso, o substrato. No processo da impressão propriamente dito, após ser colocada a tinta a ser impressa sobre a tela, devem ser considerados dois passos. O primeiro passo é o espalhamento da tinta (A) onde é efetuada uma primeira passagem da mesma sobre a tela, sem colocar pressão no rodo. O segundo passo é a impressão (B), onde através da passagem do rodo, com uma determinada pressão de forma que a tela toque no substrato, a tinta passa através da tela, pelas áreas que não foram previamente mascaradas, criando a impressão do padrão desejado. De seguida, o material impresso é submetido a um processo de cura mais comumente por temperatura com o objetivo de evaporar todo o solvente presente na tinta. Este último passo é o passo determinante para que a tinta permaneça impressa no substrato, mesmo quando esta se encontra submetida a condições adversas [126].

A otimização da impressão por serigrafia depende de fatores tais como [126]:

- ❖ Parâmetros da tela;
- ❖ Tensão da tela;
- ❖ Velocidade de impressão;
- ❖ Material que constitui o rodo;
- ❖ Pressão efetuada pelo rodo;
- ❖ Ângulo de contato entre o rodo e a tela.

Esta técnica possui algumas vantagens e desvantagens que se encontram enumeradas na tabela 3.8.

Tabela 3.8 Vantagens e desvantagens da técnica de impressão por serigrafia [89].

Vantagens	Desvantagens
Alto rendimento	Utilização de máscaras especiais de alto custo para as telas
Baixo custo	Libertação de resíduos de tinta
Facilidade de obtenção de camadas espessas	Resolução limitada da impressão
Possibilidade de imprimir diferentes tipos de tintas (mesmo com alta viscosidade) e em vários substratos	

Nesta técnica, bastante dependente da viscosidade da tinta, é necessário ter em atenção a velocidade de impressão da mesma. Isto é, quanto mais viscosa a tinta for, menor deve ser a velocidade de impressão. A distância entre a tela e o substrato também é importante. A distância não deve ser pequena porque durante o espalhamento da tinta esta pode ser transferida para o substrato. Mas também não deve ser grande pois afeta a resolução da impressão [123].

Condições de impressão por serigrafia

Os sensores piezoresistivos foram impressos com tintas condutoras e piezoresistivas. As impressões foram efetuadas numa estrutura base metálica que serviu

de suporte para a tela. A tela com os padrões a serem impressos é da marca Sefar e apresenta 62 fios de poliéster por cm, com uma abertura de 64 μm e uma tensão de 17 N. Foram utilizados filmes poliméricos de MWCNT/SEBS/CPME e MWCNT/PVA/H₂O de 0 %, como substratos para as impressões. A distância utilizada entre a tela e o substrato foi de aproximadamente 1 cm. Após a impressão, os sensores foram deixados a secar à temperatura ambiente durante 24 h de forma a garantir a total evaporação do solvente. Os padrões de impressão utilizados para a tinta condutora e para a tinta piezoresistiva são apresentados na figura 3.26.

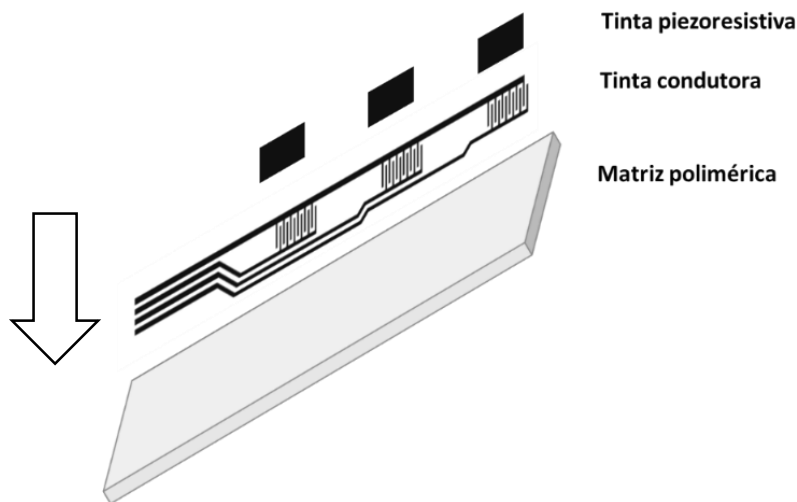


Figura 3.26 Padrões de impressão utilizados pela técnica de serigrafia onde a tinta condutora é impressa sobre a matriz polimérica e a tinta piezoresistiva é impressa sobre as duas anteriores.

Foram impressos dois sensores piezoresistivos de estiramento com as mesmas constituições anteriormente apresentadas na tabela 3.7. Na figura 3.27 apresenta-se a impressão de uma tinta condutora, pela técnica de serigrafia.



Figura 3.27 Impressão por serigrafia da tinta condutora de MWCNT/SEBS/CPME (15 %) do sensor piezoresistivo desenvolvido.

Na figura 3.28 apresentam-se os dispositivos finais, os sensores piezoresistivos, obtidos após todas as impressões.

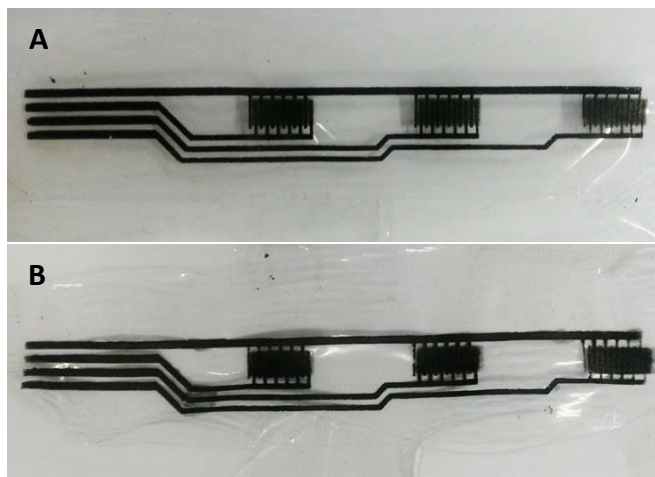


Figura 3.28 Sensores piezoresistivos impressos pela técnica de serigrafia com uma tinta piezoresistiva de MWCNT/PVA/H₂O 6 % (A) e de MWCNT/SEBS/CPME 4 % (B).

Capítulo 4

Resultados e discussão

No presente capítulo apresentam-se os resultados experimentais obtidos no decorrer de toda a atividade experimental. Inicialmente apresentam-se os resultados relativos à caracterização dos nanocompósitos desenvolvidos, seguidos da otimização das tintas para a impressão de sensores piezoresistivos e por fim a impressão de sensores piezoresistivos pelas diferentes técnicas, bem como a avaliação da sua resposta.

4.1. Caracterização dos nanocompósitos

Inicialmente apresentam-se e analisam-se os resultados dos nanocompósitos com MWCNT/SEBS na sua constituição, com o objetivo de compará-los. Posteriormente apresentam-se e analisam-se os resultados obtidos para o nanocompósito de MWCNT/PVA juntamente com o estudo da influência das espessuras dos filmes destes nanocompósitos nas propriedades elétricas dos mesmos.

4.1.1. Nanocompósitos de MWCNT/SEBS

a) Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier em modo reflexão total atenuada

Na figura 4.1 e 4.2 apresentam-se os espectros de FTIR-ATR obtidos para os nanocompósitos de MWCNT/SEBS/Tolueno e MWCNT/SEBS/CPME, respetivamente, onde se pretende verificar a total evaporação do solvente nos nanocompósitos e estudar as ligações químicas do polímero e possíveis alterações químicas estruturais dos nanocompósitos com a introdução dos MWCNT na matriz polimérica.

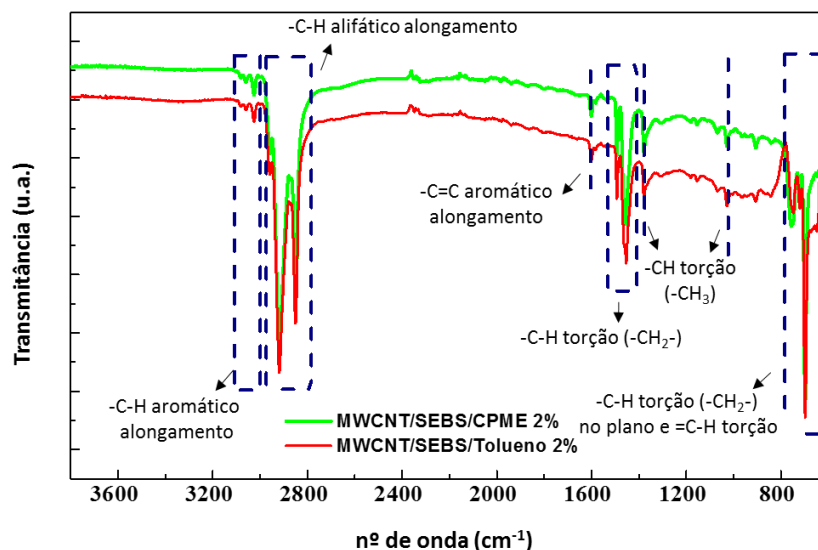


Figura 4.1 Espectro de FITR-ATR obtido para os nanocompósitos de MWCNT/SEBS/Tolueno e MWCNT/SEBS/CPME de 2 %.

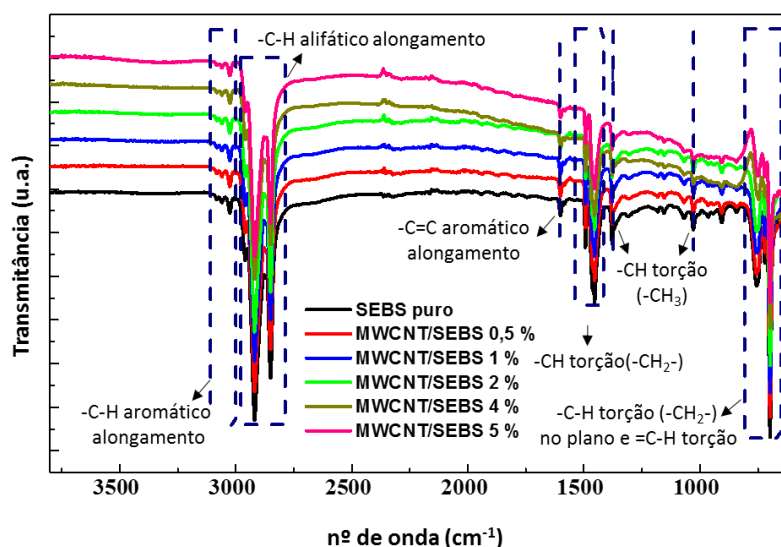


Figura 4.2 Espectros de FITR-ATR obtidos para os nanocompósitos de MWCNT/SEBS/CPME de 0; 0,5; 1; 2; 4 e 5 %.

Após analisadas as figuras 4.1 e 4.2, verifica-se que as principais bandas de absorção características do copolímero SEBS podem ser identificadas. A figura 4.1 permite comprovar a total evaporação dos solventes tolueno e CPME dos nanocompósitos, uma vez que os dois espectros apresentam exatamente as mesmas bandas de absorção. A figura 4.2 permite verificar que o aumento da concentração de MWCNT nos nanocompósitos de MWCNT/SEBS/CPME não provoca diferenças nos espectros de FTIR. Quando analisados por FTIR, estes nanocompósitos apresentam

bandas de absorção saturadas, não sendo deste modo possível identificar os seus grupos funcionais. Por esta razão os respetivos nanocompósitos foram caracterizados pela técnica de FTIR-ATR. No entanto, como as percentagens de MWCNT presentes em cada nanocompósito são relativamente baixas (de 0,5 a 5 %), a intensidade das bandas de absorção é demasiado pequena, não sendo possível distinguir as diferentes percentagens de MWCNT nos diferentes nanocompósitos analisados.

A identificação das ligações químicas específicas do SEBS nos nanocompósitos de MWCNT/SEBS/CPME é efetuada na tabela 4.1, com recurso às bandas de absorção encontradas para o SEBS na literatura [127-130]. A tabela 4.1 está relacionada com a figura 4.3, onde através de cores mostra-se a correspondência das bandas de absorção com os monómeros que constituem o SEBS.

Tabela 4.1 Identificação das ligações químicas do SEBS através das bandas de absorção presentes no espectro de FTIR e de dados encontrados na literatura.

Ligação química	Nº de onda (cm ⁻¹)		Referência
	MWCNT/SEBS/CPME	Literatura	
-CH aromático alongamento	3082 – 3024	3060-3025	[127, 128]
-CH alifático alongamento (-CH ₂ -)	2962 – 2851	2960-2852	[127-129]
-C=C aromático alongamento	1603	1602	[127, 130]
-CH torção (-CH ₂ -)	1492 – 1459	1492-1461	[127-129]
-CH torção (-CH ₃)	1380, 1017	1378, 966	[128, 129]
=C-H torção aromático	759-693	762-700	[129]
-CH torção assimétrica no plano (-CH ₂ -)	719	721	[129]

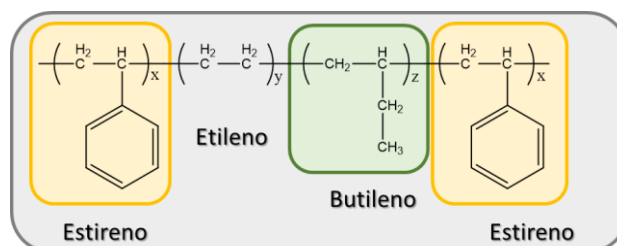


Figura 4.3 Correspondência das bandas de absorção detetadas nos espectros de FTIR com as ligações químicas presentes no SEBS.

Como se pode verificar, pela análise da tabela 4.1 e figura 4.3, todas as bandas de absorção encontradas na literatura para o copolímero SEBS coincidem com as bandas de absorção encontradas nos espectros de FTIR dos nanocompósitos de MWCNT/SEBS/Tolueno e MWCNT/SEBS /CPME.

As bandas de absorção que se encontram no intervalo de nº de onda entre 3082-3024 cm^{-1} correspondem às ligações -C-H de alongamento do anel aromático presente nos monómeros estireno [127, 128]. No intervalo entre 2962- 2851 cm^{-1} encontram-se as bandas relativas às ligações -C-H de alongamento das cadeias alifáticas presentes em todos os monómeros [127-129]. A 1603 cm^{-1} encontra-se uma banda que corresponde à ligação -C=C de alongamento do anel aromático presente nos monómeros estireno [127, 130]. No intervalo de número de onda entre 1492-1459 cm^{-1} encontram-se duas bandas relativas às ligações -C-H de torção (-CH₂-), presentes em todo o copolímero [127-129]. As duas bandas de absorção que se encontram a 1380 e 1017 cm^{-1} estão relacionadas com as ligações -C-H de torção dos grupos metilo terminais presentes no monómero butileno [128, 129]. As bandas encontradas no intervalo entre 759-693 cm^{-1} estão relacionadas com as ligações =C-H de torção da cadeia aromática presentes nos monómeros estireno [127, 129]. Por último, a 719 cm^{-1} encontra-se uma banda correspondente às ligações -C-H de torção assimétrica no plano, presentes nas cadeias alifáticas de todo o copolímero [129].

b) Microscopia eletrónica de varrimento

Na figura 4.4 apresentam-se as imagens de SEM de superfície obtidas para o nanocompósito de MWCNT/SEBS/Tolueno (2 %), com o objetivo de estudar a distribuição dos MWCNT pela matriz polimérica.

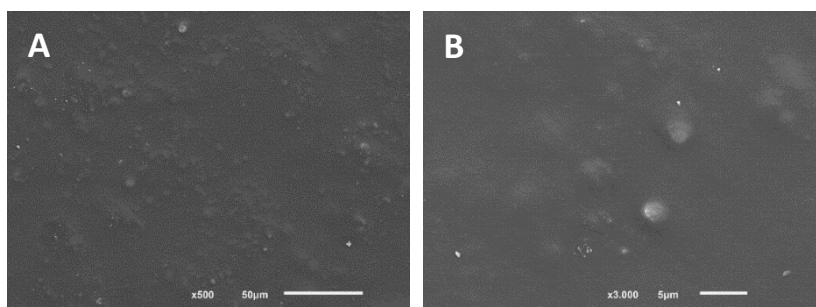


Figura 4.4 Imagens de SEM de superfície do nanocompósito de MWCNT/SEBS/Tolueno 2 % a uma ampliação de 500x (A) e de 3000x (B).

As imagens de SEM de corte do nanocompósito de MWCNT/SEBS/Tolueno (2 %) revelaram a mesma informação que as imagens de SEM de superfície. Na figura 4.5 apresentam-se as imagens de SEM de superfície obtidas para o nanocompósito de MWCNT/SEBS/CPME (0, 1 e 5 %).

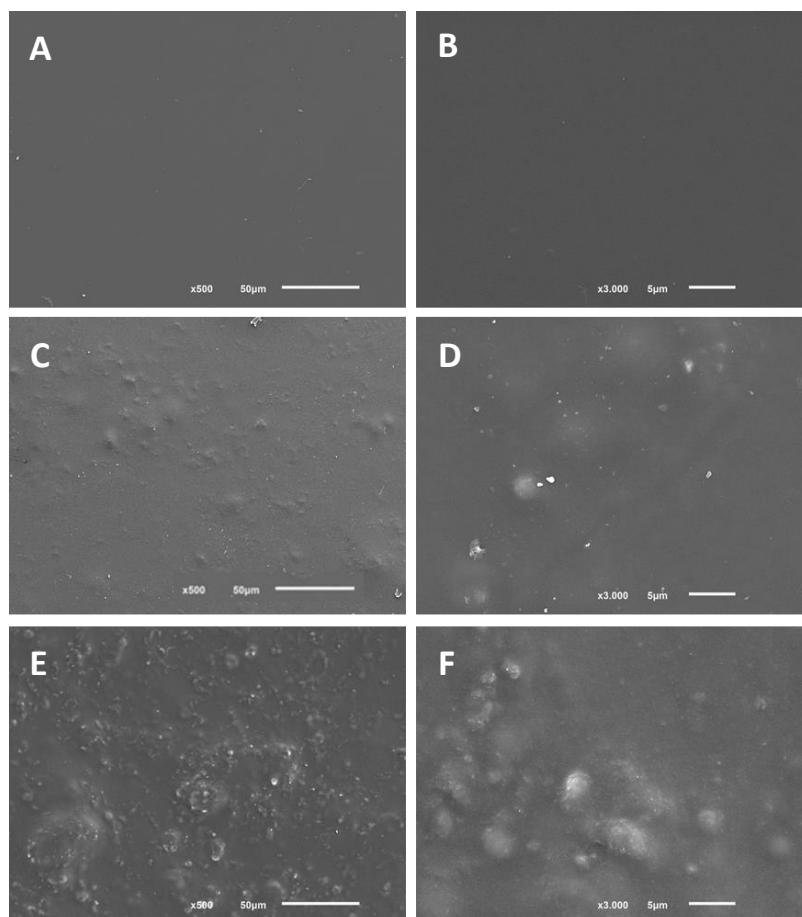


Figura 4.5 Imagens de SEM de superfície dos nanocompósitos de MWCNT/SEBS/CPME a diferentes ampliações: 0 % MWCNT/SEBS a 500x (A) e a 3000x (B); 1 % MWCNT/SEBS a 500x (C) e a 3000x (D); 5 % MWCNT/SEBS a 500x (E) e 3000x (F).

As imagens de SEM de corte dos nanocompósitos de MWCNT/SEBS/CPME de 0, 1 e 5 % revelaram a mesma informação que as imagens de SEM de superfície. Analisando as figuras 4.4 e 4.5 é possível verificar a presença de uma dispersão não homogênea de aglomerados de MWCNT na matriz polimérica dos nanocompósitos de MWCNT/SEBS/Tolueno e MWCNT/SEBS/CPME. É possível ainda constatar através da figura 4.5 o aumento de MWCNT nos nanocompósitos de MWCNT/SEBS/CPME conforme o aumento progressivo da percentagem de MWCNT/SEBS de 0 para 5 %.

c) Propriedades mecânicas

Na figura 4.6 apresenta-se um gráfico de tensão em função da deformação mecânica onde se pretende comparar os comportamentos mecânicos dos nanocompósitos de MWCNT/SEBS/Tolueno e MWCNT/SEBS/CPME de 2 %, obtendo informações relativamente ao limite de escoamento, ponto de rutura e módulo de elasticidade dos mesmos. Na mesma figura encontra-se ainda em inserção um gráfico de tensão em função da deformação mecânica, até 2 % de deformação, de uma das medidas do nanocompósito de MWCNT/SEBS/CPME de 2 %.

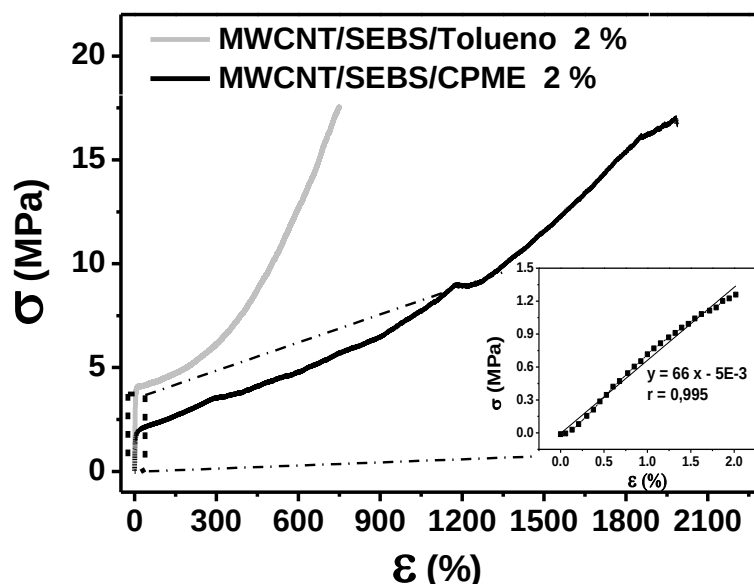


Figura 4.6 Comportamento mecânico apresentado pelos nanocompósitos de MWCNT/SEBS/Tolueno e MWCNT/SEBS/CPME 2 %. A inserção mostra um gráfico de tensão em função da deformação mecânica, até 2 % de deformação obtido pelo nanocompósito de MWCNT/SEBS/CPME (2 %).

Como se pode verificar pela figura 4.6, as duas curvas apresentam comportamentos mecânicos diferentes. Os limites de escoamento obtidos foram de 4 e 2 MPa de tensão para os nanocompósitos de MWCNT/SEBS/Tolueno e MWCNT/SEBS/CPME, respetivamente. Os pontos de rutura obtidos foram de 750 e 2000 % de deformação para os nanocompósitos contendo tolueno e CPME, respetivamente. Tal comportamento permite concluir que o nanocompósito de MWCNT/SEBS/CPME é mais elástico e por isso mecanicamente mais resistente, o que o torna mais adequado para a aplicação desejada. Os restantes nanocompósitos de MWCNT/SEBS/CPME

apresentaram curvas de tensão em função da deformação semelhantes. No entanto, para estes nanocompósitos, os limites de escoamento e os pontos de rutura não seguem estes uma ordem lógica relativamente à percentagem de MWCNT/SEBS. Tal resultado pode também ser explicado pela fraca homogeneidade da dispersão dos MWCNT nos nanocompósitos, já verificada nas imagens de SEM presentes na figura 4.5.

A curva de tensão em função da deformação mecânica apresentada sob a forma de inserção na figura 4.6, demonstra a proporcionalidade direta entre a tensão e a deformação, onde existe um comportamento elástico do nanocompósito. Neste intervalo, calculou-se o módulo de elasticidade para todos os nanocompósitos, de 0 a 2 % de deformação mecânica aplicada, utilizando a equação 3.1. O cálculo foi efetuado para todos os nanocompósitos, tendo em conta três réplicas. O teste de *Grubbs*, para 95 % de probabilidade, foi utilizado com o objetivo de verificar a presença de *outliers* nas réplicas. As incertezas associadas ao módulo de elasticidade foram calculadas para um *t* de *student* de 95 % e para (n-1) graus de liberdade [131]. Os cálculos utilizados na determinação das incertezas encontram-se no Anexo II.

Os nanocompósitos de MWCNT/SEBS/Tolueno e MWCNT/SEBS/CPME de 2 % apresentaram um módulo de elasticidade de 138 ± 7 e 67 ± 7 MPa, respetivamente. Ou seja, o módulo de elasticidade do nanocompósito com tolueno é superior ao do nanocompósito com CPME, como se previa pelas curvas mecânicas apresentadas por ambos.

Na figura 4.7 encontra-se representada graficamente a variação do módulo de elasticidade, com as incertezas associadas, para as diferentes percentagens de MWCNT/SEBS dos nanocompósitos de MWCNT/SEBS/CPME (0; 0,5; 1; 2; 4 e 5 %).

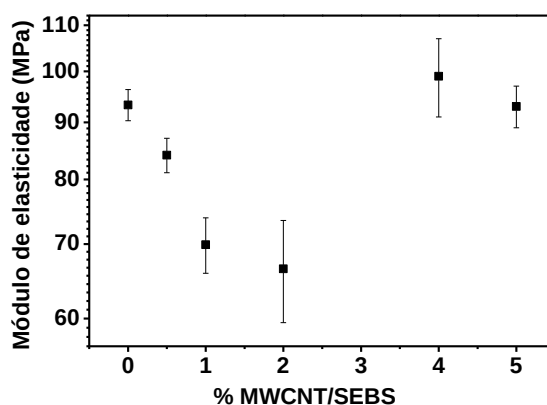


Figura 4.7 Variação do módulo de elasticidade com a percentagem de MWCNT/SEBS dos nanocompósitos de MWCNT/SEBS/CPME (0; 0,5; 1; 2; 4 e 5 %).

Analisando a figura 4.7, verifica-se que o módulo de elasticidade médio não aumenta com o aumento da percentagem de MWCNT/SEBS, ao contrário do que se encontra na literatura [132, 133]. Verifica-se que para percentagens de MWCNT/SEBS de até 2 %, os MWCNT atuam como defeito nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos, mas para percentagens mais altas (4 e 5 %) já atua como reforço, aumentando desta forma o módulo de elasticidade dos mesmos.

Os valores médios de módulo de elasticidade apresentam um intervalo de valores dentro da mesma ordem de grandeza mas ainda assim ligeiramente diferentes dos encontrados na literatura para nanocompósitos contendo SEBS com e sem a introdução de CNT. Para SEBS puro o módulo de elasticidade encontrado na literatura é de aproximadamente 16 MPa, enquanto para nanocompósitos com percentagens de CNT de 5 % é de aproximadamente 76 MPa [132]. Tal diferença pode ser explicada pela fraca homogeneidade das amostras verificada anteriormente pelas imagens de SEM da figura 4.5.

d) Propriedades dielétricas

As medidas das propriedades dielétricas foram efetuadas para todos os nanocompósitos, no entanto para aqueles com percentagens de MWCNT/SEBS altas (4 e 5 %), as constantes e perdas dielétricas não puderam ser determinadas pois ultrapassam o alcance do equipamento. Na figura 4.8 encontra-se representada graficamente a variação da constante dielétrica ao longo da frequência de análise dos nanocompósitos de MWCNT/SEBS/Tolueno (2 %) e MWCNT/SEBS/CPME (0; 0,5; 1 e 2 %).

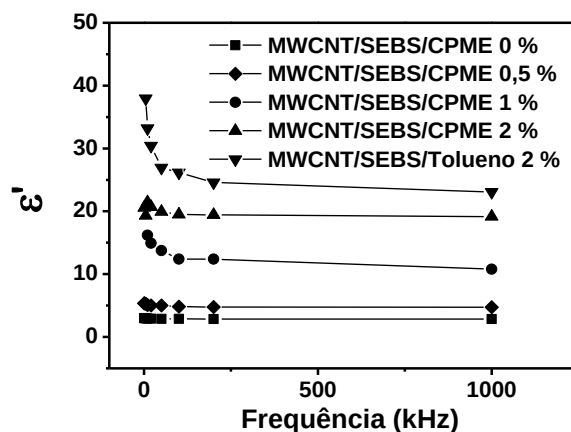


Figura 4.8 Variação da constante dielétrica ao longo do intervalo de frequências a que os nanocompósitos de MWCNT/SEBS/Tolueno (2 %) e MWCNT/SEBS/CPME (0; 0,5; 1 e 2 %) foram analisados.

Pela análise da figura 4.8 é possível constatar uma diminuição da constante dielétrica, ao longo da frequência de análise para todos os nanocompósitos. É possível verificar também que com o aumento da percentagem de MWCNT/SEBS, aumenta a constante dielétrica, como seria de esperar [134, 135]. A proximidade dos valores de constante dielétrica entre os dois nanocompósitos de 2 % contendo tolueno e CPME como solventes, é também visível pela análise do gráfico.

Os valores das quinze réplicas de constantes e perdas dielétricas medidas para cada nanocompósito foram desprezadas, quando necessário, seguindo o teste de *Grubbs*, para uma probabilidade de 95 %. As incertezas associadas às constantes e perdas dielétricas foram calculadas para um *t* de *student* de 95 % de probabilidade e para (n-1) graus de liberdade [131]. Os cálculos efetuados na determinação das incertezas associadas a estas grandezas encontram-se no Anexo II. Na tabela 4.2 apresentam-se os valores médios de constantes e perdas dielétricas obtidos, juntamente com as respectivas incertezas, para os nanocompósitos de MWCNT/SEBS/Tolueno (2 %) e MWCNT/SEBS/CPME (2 %) a uma frequência de 1000 Hz. Apresentam-se a uma frequência de 1000 Hz uma vez que a literatura reporta valores para esta frequência.

Tabela 4.2 Constantes e perdas dielétricas obtidas para o nanocompósito de MWCNT/SEBS/Tolueno (2 %) a uma frequência de 1000 Hz.

Nanocompósito	$\bar{\epsilon}' \pm \Delta\bar{\epsilon}'$	$\overline{\tan \delta} \pm \Delta\overline{\tan \delta}$
MWCNT/SEBS/Tolueno (2 %)	35 ± 7	$(1,8 \pm 0,8) \times 10^4$
MWCNT/SEBS/CPME (2 %)	22 ± 3	$(1,7 \pm 0,3) \times 10^4$

Através da análise da tabela 4.2 é possível verificar que os valores de constante e perda dielétricas dos nanocompósitos de MWCNT/SEBS/Tolueno e MWCNT/SEBS/CPME de 2 % apresentam-se dentro da mesma ordem de grandeza e bastante próximos, comprovando a evaporação do solvente verificada pelos espectros de FTIR, ou seja que a substituição do tolueno por CPME não altera as propriedades dielétricas dos nanocompósitos.

Na figura 4.9 apresenta-se a variação da constante e perda dielétrica, com as incertezas associadas, ao longo da concentração de MWCNT/SEBS para os nanocompósitos de MWCNT/SEBS/CPME (0; 0,5; 1 e 2 %).

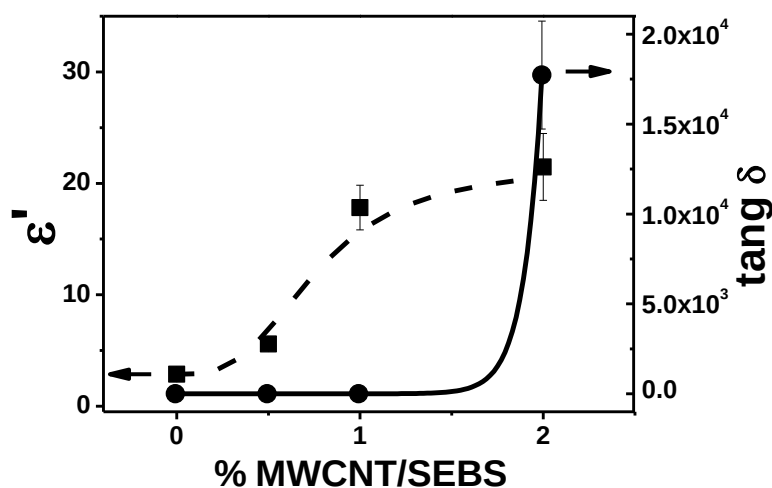


Figura 4.9 Variação da constante e perda dielétrica ao longo da concentração de MWCNT/SEBS para os nanocompósitos de MWCNT/SEBS/CPME (0; 0,5; 1 e 2 %).

Através da figura 4.9 verifica-se claramente o aumento da constante e perda dielétrica com o aumento da percentagem de MWCNT/SEBS nos nanocompósitos, como seria de esperar [134, 135]. Conclui-se então que para nanocompósitos com percentagens de MWCNT/SEBS mais altas, a capacidade de armazenamento de carga e

a dissipação de energia eletromagnética sob a forma de calor são superiores. O valor da constante dielétrica obtido para o nanocompósito de SEBS puro encontra-se bastante perto do valor reportado na literatura, que é 2,1 para uma frequência de 1000 Hz [134]. Relativamente aos valores de perda dielétrica para SEBS puro, verifica-se que o valor obtido $((1,17 \pm 0,06) \times 10^{-2})$ se encontra na mesma ordem de grandeza do valor encontrado na literatura (8×10^{-2}) para 1000 Hz [134].

Quando são adicionados MWCNT aos nanocompósitos, verifica-se que os valores de constante dielétrica sobem dentro da mesma ordem de grandeza do que está reportado na literatura [134, 135]. Para percentagens de CNT de 1 e 2 %, a constante dielétrica reportada é de aproximadamente 10 e 25, respetivamente, o que se aproxima dos valores obtidos para os nanocompósitos de MWCNT/SEBS/CPME de 1 e 2 % preparados neste trabalho. Relativamente à perda dielétrica, na literatura são referidos valores de aproximadamente 1 e 2 para 1 e 2 %, respetivamente. Dos valores obtidos neste trabalho, para os nanocompósitos de MWCNT/SEBS/CPME para uma percentagem de MWCNT/SEBS de 1 %, a perda dielétrica é aproximadamente a mesma, no entanto, para uma percentagem de 2 %, a perda dielétrica apresenta uma grande diferença [134]. Tal comportamento pode ser explicado pela proximidade da percentagem de MWCNT/SEBS (2 %) com o alcance máximo do equipamento de medida.

e) Condutividade elétrica

Na figura 4.10 apresenta-se a relação obtida entre a intensidade de corrente elétrica e a diferença de potencial elétrico do nanocompósito de MWCNT/SEBS/Tolueno (2 %), sendo neste caso sido obtida uma reta.

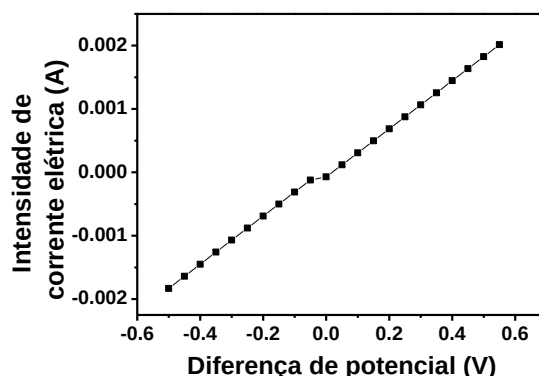


Figura 4.10 Intensidade em função da diferença de potencial para o nanocompósito de MWCNT/SEBS/Tolueno (2 %).

A partir da reta presente na figura 4.10 foi possível calcular a condutividade elétrica. Para o nanocompósito de MWCNT/SEBS/CPME (2 %) obteve-se uma reta semelhante. Os valores dos declives obtidos foram desprezados, se necessário, utilizando o teste de *Grubbs* para 95 % de probabilidade [131]. O cálculo efetuado para a determinação da incerteza associada à condutividade elétrica média encontra-se no Anexo II. Na tabela 4.3 apresentam-se os valores de condutividade elétrica média, em volume, obtidos para os nanocompósitos de MWCNT/SEBS/Tolueno e MWCNT/SEBS/CPME de 2 %.

Tabela 4.3 Valor de condutividade elétrica média obtido para o nanocompósito de MWCNT/SEBS/Tolueno (2 %).

Nanocompósito	$\overline{\sigma_e} \pm \Delta\overline{\sigma_e} \text{ } (\Omega\text{m})^{-1}$
MWCNT/SEBS/Tolueno (2 %)	$(8,4 \pm 0,2) \times 10^{-3}$
MWCNT/SEBS/CPME (2 %)	$(8,8 \pm 0,8) \times 10^{-3}$

Através da análise da tabela acima, verifica-se que a condutividade elétrica dos nanocompósitos de MWCNT/SEBS/Tolueno e MWCNT/SEBS/CPME (2 %) é bastante próxima, o que permite concluir que o CPME pode substituir o tolueno, mantendo a condutividade elétrica dos nanocompósitos.

Na figura 4.11A apresentam-se as retas de intensidade de corrente elétrica em função da diferença de potencial obtidas para os nanocompósitos de

MWCNT/SEBS/CPME (0; 0,5 e 1 %). Na figura 4.11B apresenta-se graficamente a variação da condutividade elétrica média com as incertezas associadas, medida em volume, ao longo da percentagem de MWCNT/SEBS dos nanocompósitos de MWCNT/SEBS/CPME (0; 0,5; 1; 2; 4 e 5 %). Neste gráfico é possível detetar o limite de percolação destes nanocompósitos.

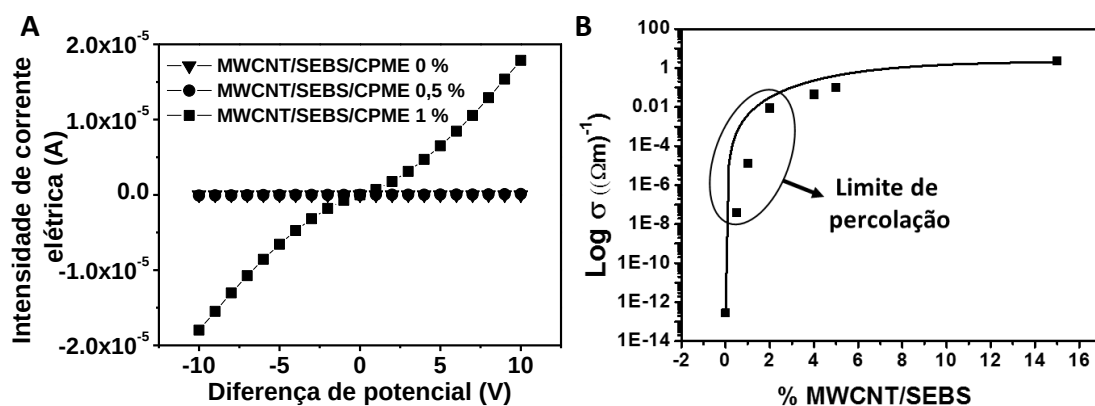


Figura 4.11 Intensidade em função da diferença de potencial para os nanocompósitos de MWCNT/SEBS/CPME (0; 0,5; 1 %) (A); Variação da condutividade elétrica ao longo da percentagem de MWCNT/SEBS dos nanocompósitos de MWCNT/SEBS/CPME (0; 0,5; 1; 2; 4 e 5 %) (B).

A partir das retas apresentadas na figura 4.11A é possível concluir que com o aumento da percentagem de MWCNT/SEBS, aumenta o declive das retas de intensidade em função da diferença de potencial. A mesma tendência se verificou para os nanocompósitos com as restantes percentagens de MWCNT/SEBS (2, 4 e 5 %). Através destas retas calculou-se a condutividade elétrica e verificou-se o efeito das diferentes percentagens de MWCNT/SEBS nos nanocompósitos. As réplicas foram desprezadas, se necessário, utilizando o teste de *Grubbs* para 95 % de probabilidade [131]. O cálculo efetuado para a determinação da incerteza associada à condutividade elétrica média encontra-se no Anexo II.

Através da análise da figura 4.11B conclui-se que com o aumento da percentagem de MWCNT/SEBS nos nanocompósitos, aumenta a condutividade elétrica dos mesmos, como seria de esperar [132]. O limite de percolação obtido para este tipo de nanocompósitos encontra-se entre 0,5 e 2 % MWCNT/SEBS. Verifica-se que a elevada condutividade elétrica demonstrada pelo nanocompósito com uma percentagem de MWCNT/SEBS de 15 % ($2,36 \pm 0,3$ (Ωm)⁻¹) permite-o ser usado como condutor elétrico.

A condutividade elétrica de SEBS puro encontrada na literatura é de aproximadamente $1 \times 10^{-15} (\Omega\text{m})^{-1}$, com vezes inferior à condutividade elétrica obtida neste trabalho. Para nanocompósitos com diferentes percentagens de CNT verifica-se que o limite de percolação encontrado na literatura, entre 1,25 e 2,5 % de CNT, é próximo ao limite de percolação obtido neste trabalho. No entanto, os valores de condutividade teóricos encontrados para 2 e 5 % de CNT (8×10^{-5} e $3 \times 10^{-1} (\Omega\text{m})^{-1}$, respetivamente), são com vezes inferiores [132].

f) Propriedades eletromecânicas

Na figura 4.12 avalia-se a linearidade dos nanocompósitos através da representação gráfica da variação da deformação mecânica em função da variação da resistência elétrica, ao longo do tempo, dos nanocompósitos de MWCNT/SEBS/Tolueno (2 %) e CNT/SEBS/CPME (2 %) para 2 e 5 % de deformação. Os restantes gráficos com percentagens de deformação de 3, 4 e 10 %, para ambos os nanocompósitos, apresentam comportamentos semelhantes.

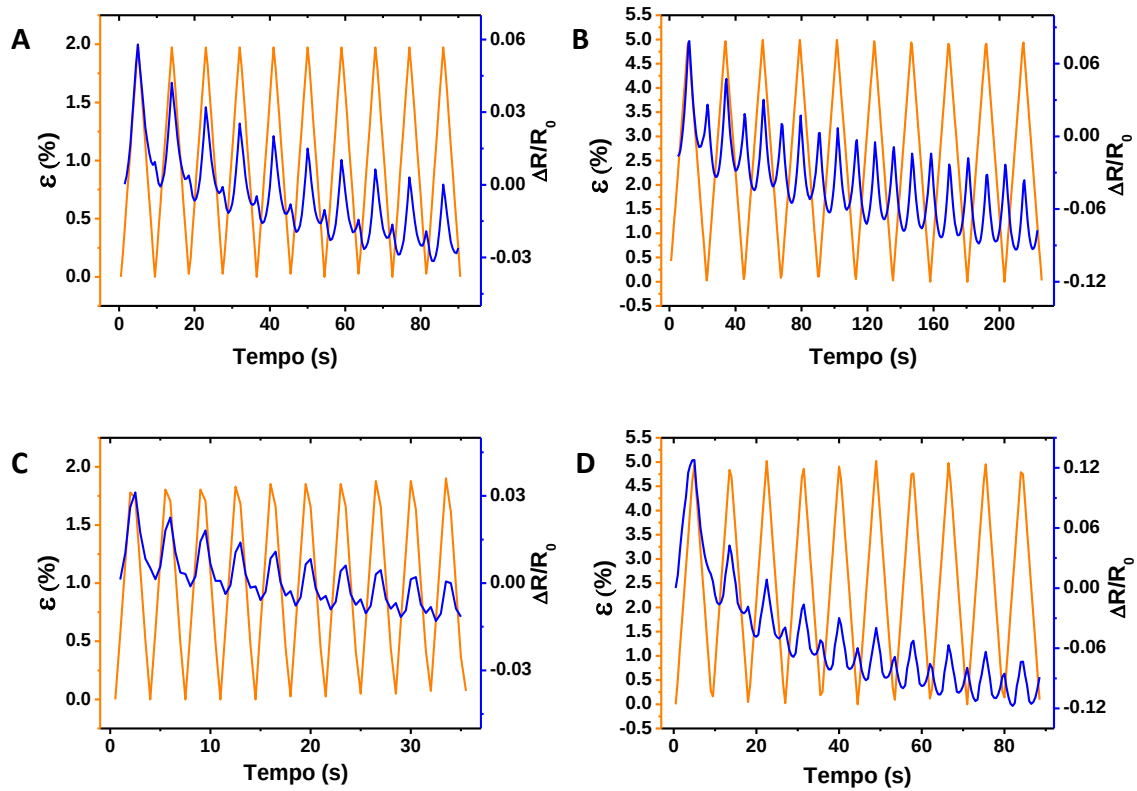


Figura 4.12 Representação gráfica da variação mecânica em função da variação da resistência elétrica dos nanocompósitos de MWCNT/SEBS/Tolueno (2 %) para deformações de 2 % (A) e 5 % (B) e MWCNT/SEBS/CPME (2 %) para deformações de 2 % (C) e 5 % (D).

Através da figura 4.12 verifica-se que para ambos os nanocompósitos, com o aumento da deformação mecânica, aumenta a resistência elétrica e que com a diminuição da deformação mecânica, diminui a resistência elétrica. Ou seja, para ambos os nanocompósitos verifica-se uma boa linearidade entre a deformação mecânica e variação da resistência elétrica, comprovando desta forma o comportamento piezoresistivo dos nanocompósitos desenvolvidos neste estudo. Os valores médios de GF obtidos para os nanocompósitos de MWCNT/SEBS/Tolueno e MWCNT/SEBS/CPME de 2 % permitem avaliar a sensibilidade piezoresistiva destes nanocompósitos. Os valores de GF obtidos foram calculados após desprezo das réplicas, se necessário, utilizando o teste de *Grubbs* para 95 % de probabilidade [131]. O cálculo efetuado para a determinação da incerteza associada ao GF médio encontra-se no Anexo II.

Na figura 4.13 apresenta-se um gráfico que mostra a variação do GF, com as incertezas associadas, ao longo da percentagem de deformação aplicada aos nanocompósitos de MWCNT/SEBS/Tolueno e MWCNT/SEBS/CPME de 2 %, com o objetivo de compara-los.

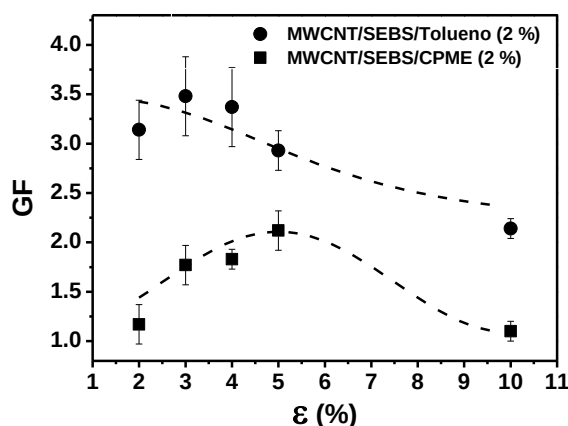


Figura 4.13 Variação do GF ao longo da percentagem de deformação aplicada aos nanocompósitos de MWCNT/SEBS/Tolueno e MWCNT/SEBS/CPME de 2 %.

Através da análise da figura 4.13, verifica-se que o nanocompósito de MWCNT/SEBS/CPME (2 %) apresenta um GF inferior quando comparado ao nanocompósito de MWCNT/SEBS/Tolueno (2 %), ou seja este nanocompósito piezoresistivo com CPME apresenta uma menor sensibilidade.

A inexistente/baixa percentagem de MWCNT/SEBS nos nanocompósitos de 0; 0,5 e 1 % de MWCNT/SEBS/CPME, não permitiu quantificar o GF das mesmas. No entanto, para percentagens superiores de MWCNT/SEBS (2, 4 e 5 %), efetuou-se o cálculo do GF. Na figura 4.14 apresenta-se graficamente a variação da deformação mecânica em função da variação da resistência elétrica, ao longo do tempo, dos nanocompósitos de MWCNT/SEBS/CPME (4 e 5 %) para 2 e 5 % de deformação. Os restantes gráficos com percentagens de deformação de 3, 4 e 10 %, apresentaram comportamentos semelhantes.

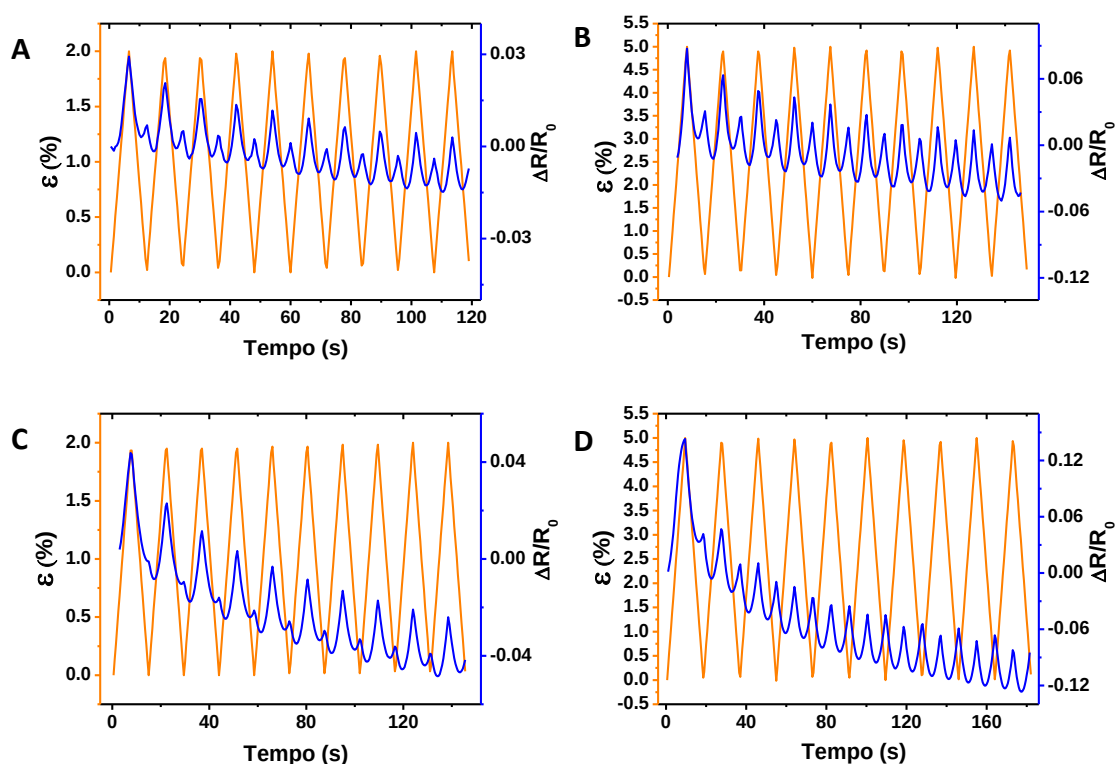


Figura 4.14 Representação gráfica da variação mecânica em função da variação da resistência elétrica dos nanocompósitos de MWCNT/SEBS/CPME (4 %) para deformações de 2 % (A) e 5 % (B) e MWCNT/SEBS/CPME (5 %) para deformações de 2 % (C) e 5 % (D).

Através da figura acima verifica-se para ambos os nanocompósitos um comportamento linear entre a deformação mecânica e a variação da resistência elétrica, comprovando desta forma o efeito piezoresistivo dos nanocompósitos. Os valores obtidos das réplicas (10) de cada uma das deformações para cada um dos nanocompósitos foram desprezados, se necessário, utilizando o teste de *Grubbs* para 95 % de probabilidade [131]. O cálculo efetuado para a determinação da incerteza associada ao GF médio encontra-se no Anexo II.

Na figura 4.15 apresenta-se um gráfico que mostra a variação do GF, com as incertezas associadas, ao longo da percentagem de deformação aplicada aos nanocompósitos de MWCNT/SEBS/CPME (2, 4 e 5 %), com o objetivo de compara-los.

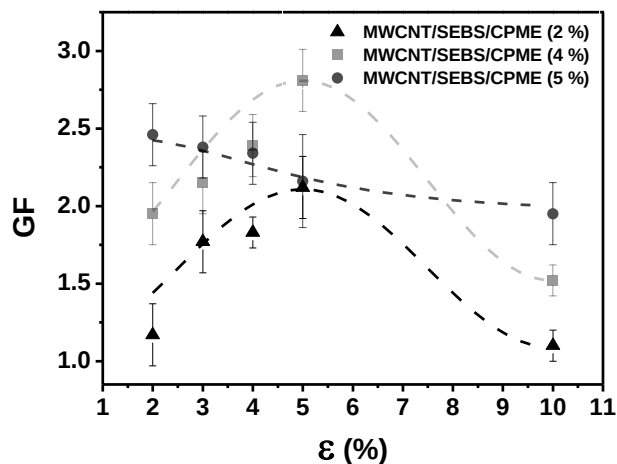


Figura 4.15 Variação do GF ao longo da percentagem de deformação aplicada aos nanocompósitos de MWCNT/SEBS/CPME de 2, 4 e 5 %.

Através da análise da figura 4.15 conclui-se que os nanocompósitos com maior GF são os que apresentam uma percentagem de MWCNT/SEBS de 4 e 5 %. Verifica-se também que para deformações maiores (10 %) o GF diminui, o que leva a concluir que estes nanocompósitos são adequados para sensores piezoresistivos de baixa deformação [136, 137].

Otimização da tinta

Após ter sido efetuada toda a caracterização dos nanocompósitos de MWCNT/SEBS/Tolueno e MWCNT/SEBS/CPME é possível concluir que o CPME pode ser utilizado como solvente alternativo ao tolueno. Conclui-se também que entre todos os nanocompósitos de MWCNT/SEBS/CPME, o que mais se adequa à impressão de sensores piezoresistivos de deformação é o nanocompósito com uma percentagem de MWCNT/SEBS de 4 %, pois para além de apresentar uma boa linearidade entre a variação da resistência elétrica e a deformação mecânica, é o que permite obter valores de GF mais elevados, dando uma maior sensibilidade ao nanocompósito, utilizando uma percentagem de MWCNT relativamente baixa.

g) Reologia

Para se efetuar a impressão do nanocompósito escolhido, pelas técnicas de *spray* e de serigrafia, é necessário ajustar a viscosidade da tinta a ser impressa.

Impressão por *spray*

Os volumes finais de solvente utilizados para a preparação das tintas piezoresistiva e condutora, para serem impressas por *spray*, são de: $8,00 \pm 0,05$ mL e $19,00 \pm 0,07$ mL para 1 g de polímero, respetivamente. As percentagens de solvente finais utilizados para a preparação das tintas piezoresistivas e condutora são de: $10,99 \pm 0,07$ % e $4,97 \pm 0,02$ %, respetivamente. Os cálculos das incertezas associadas aos volumes de solvente e às percentagens de solvente encontram-se no Anexo II.

Na figura 4.16 apresentam-se graficamente os resultados da tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação e da viscosidade dinâmica em função das taxas de deformação, juntamente com as incertezas associadas, para os nanocompósitos piezoresistivo e condutor, respetivamente.

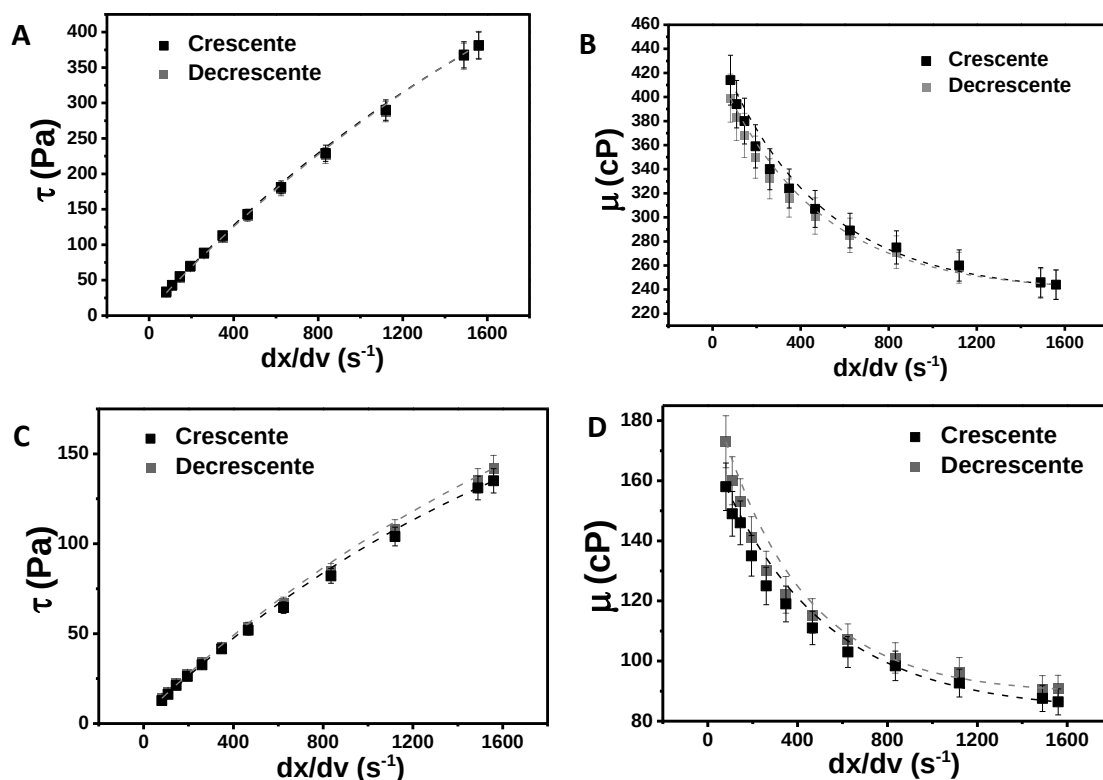


Figura 4.16 Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação (A e C) e viscosidade em função da taxa de deformação (B e D) para os nanocompósitos piezoresistivo de MWCNT/SEBS/CPME (4 %) e condutor de MWCNT/SEBS/CPME (15 %), respetivamente, impressos por *spray*.

Através da análise da figura 4.16 é possível concluir que nenhum dos nanocompósitos apresenta proporcionalidade entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, bem como não apresentam um valor constante de viscosidade dinâmica ao longo da taxa de deformação, logo são classificados como líquidos não newtonianos [116].

As viscosidades dinâmicas medidas para uma variação crescente e decrescente de taxa de deformação entre 81,2 e 1560 s⁻¹ podem ser verificadas na figura 4.16. Foram calculadas as viscosidades dinâmicas médias de cada um dos nanocompósitos para cada taxa de deformação e as incertezas associadas a estas foram calculadas tendo em conta uma incerteza de 5 %. As viscosidades dinâmicas médias obtidas para os nanocompósitos de 4 e 15 % de MWCNT/SEBS foram entre 244-407 e 89-166 cP, respetivamente. Conclui-se que os valores obtidos se encontram dentro do previsto para o intervalo de viscosidades definidos para impressão por *spray* (< 1.000 cP) como já foi referido no capítulo 3.

Impressão por serigrafia

Os volumes finais de solvente utilizados para a preparação das tintas piezoresistiva e condutora, para serem impressas por serigrafia foram de: 6,00 ± 0,05 mL e 13,00 ± 0,05 mL para 1 g de polímero, respetivamente. As percentagens de solvente finais utilizadas para a preparação das tintas piezoresistivas e condutora foram de: 14,1 ± 0,1 % e 7,09 ± 0,03 %, respetivamente. Os cálculos das incertezas associadas aos volumes de solvente e às percentagens de solvente encontram-se no Anexo II.

Na figura 4.17 apresentam-se graficamente os resultados da tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação e da viscosidade dinâmica em função das taxas de deformação para os nanocompósitos piezoresistivo e condutor, respetivamente.

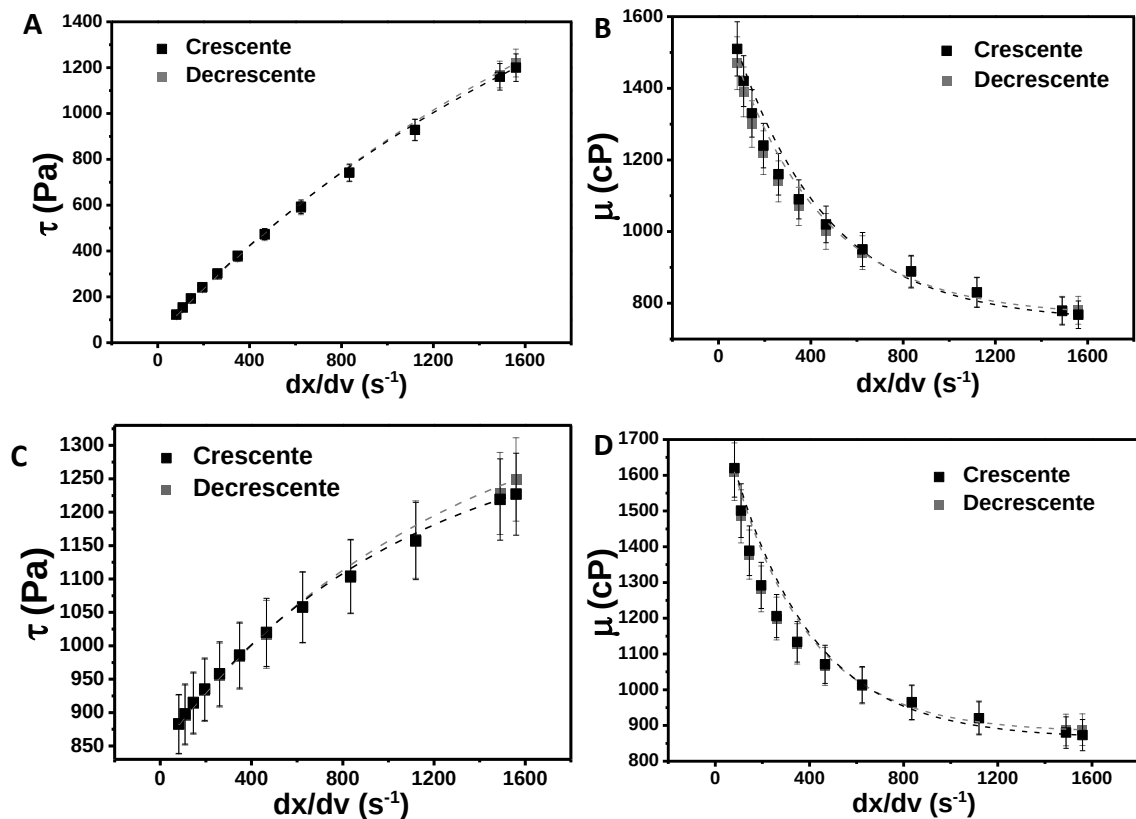


Figura 4.17 Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação (A e C) e viscosidade em função da taxa de deformação (B e D) para os nanocompósitos piezoresistivo de MWCNT/SEBS/CPME (4 %) e condutor de MWCNT/SEBS/CPME (15 %), impressos por serigrafia.

Após análise dos gráficos acima conclui-se que não existe proporcionalidade entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação para nenhum dos nanocompósitos. Verifica-se também a ausência de um valor constante de viscosidade dinâmica ao longo da taxa de deformação. Tal comportamento permite classificar estas tintas como líquidos não newtonianos [116].

As viscosidades dinâmicas medidas para uma variação crescente e decrescente de taxa de deformação entre 81,2 e 1560 s^{-1} podem ser verificadas na figura 4.17. Calcularam-se as viscosidades dinâmicas médias de cada um dos nanocompósitos para cada taxa de deformação e as incertezas associadas a estas foram calculadas tendo em conta uma incerteza de 5 %. As viscosidades dinâmicas médias obtidas para os nanocompósitos de 4 e 15 % de MWCNT/SEBS foram entre 774-1490 e 881-1615 cP, respetivamente. Conclui-se que os valores obtidos se encontram dentro do previsto para o intervalo de viscosidades definidos para impressão por serigrafia (1.000 - 800.000 cP) como referido anteriormente no capítulo 3.

4.1.1.1. Caracterização dos sensores impressos

Impressão por *spray*

Após a impressão do sensor piezoresistivo pela técnica de *spray* com a tinta piezoresistiva de MWCNT/SEBS/CPME (4 %), avaliou-se a sua linearidade, através de ensaios eletromecânicos. Na figura 4.18 apresenta-se graficamente a variação da deformação mecânica em função da variação da resistência elétrica, ao longo do tempo, sensor obtido, para 2 e 5 % de deformação. Os gráficos para as restantes deformações (3, 4 e 10 %) apresentaram um comportamento semelhante.

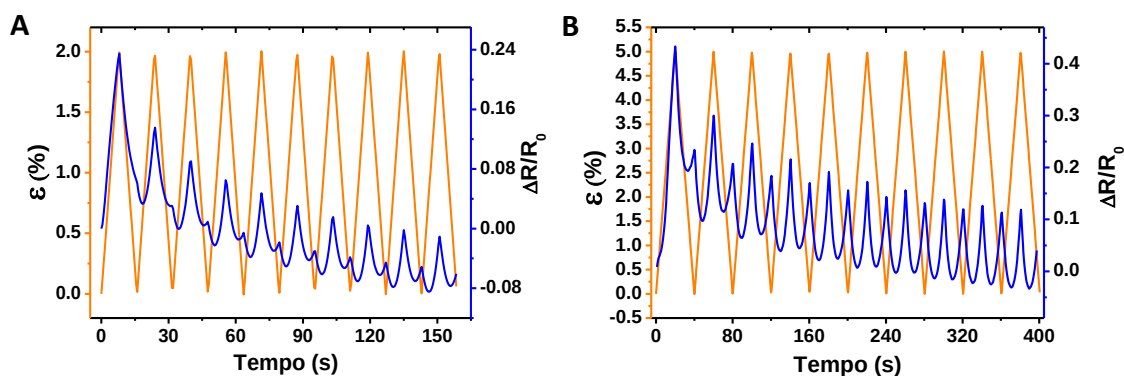


Figura 4.18 Representação gráfica da variação mecânica em função da variação da resistência elétrica do sensor impresso por *spray* com uma tinta piezoresistiva de MWCNT/SEBS/CPME (4 %) para deformações de 2 % (A) e 5 % (B).

A partir da figura 4.18 é possível verificar que com o aumento da deformação mecânica, aumenta a resistência elétrica e que com a diminuição da deformação mecânica, diminui a resistência elétrica. Estes gráficos comprovam o comportamento piezoresistivo do sensor.

Os valores de GF obtidos para este sensor são da mesma ordem de grandeza do GF obtido para o nanocompósito de CNT/SEBS/CPME (4 %) caracterizado em forma de filme.

Impressão por serigrafia

Após a impressão do sensor piezoresistivo pela técnica de serigrafia com a tinta piezoresistiva de MWCNT/SEBS/CPME (4 %), avaliou-se a sua linearidade, através de

ensaios eletromecânicos. Na figura 4.19 apresenta-se graficamente a variação da deformação mecânica em função da variação da resistência elétrica, ao longo do tempo, sensor obtido, para 2 e 5 % de deformação. Os gráficos para as restantes deformações (3, 4 e 10 %) apresentaram um comportamento semelhante.

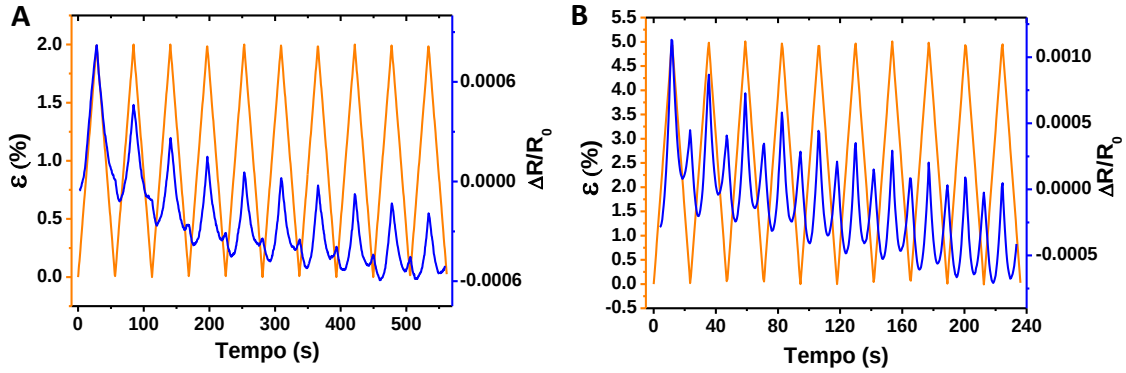


Figura 4.19 Representação gráfica da variação mecânica em função da variação da resistência elétrica do sensor impresso por serigrafia com uma tinta piezoresistiva de MWCNT/SEBS/CPME (4 %) para deformações de 2 % (A) e 5 % (B).

A partir da figura 4.19 é possível verificar um comportamento linear entre variação da deformação mecânica e da resistência elétrica dos sensores, o que comprova a possibilidade de serem utilizados como sensores piezoresistivos.

4.1.2. Nanocompósitos de MWCNT/PVA

a) Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier em modo reflexão total atenuada

Na figura 4.20 apresentam-se os espectros de FTIR-ATR obtidos para os nanocompósitos de MWCNT/PVA/H₂O de 0; 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2; 5; 6 e 8 %.

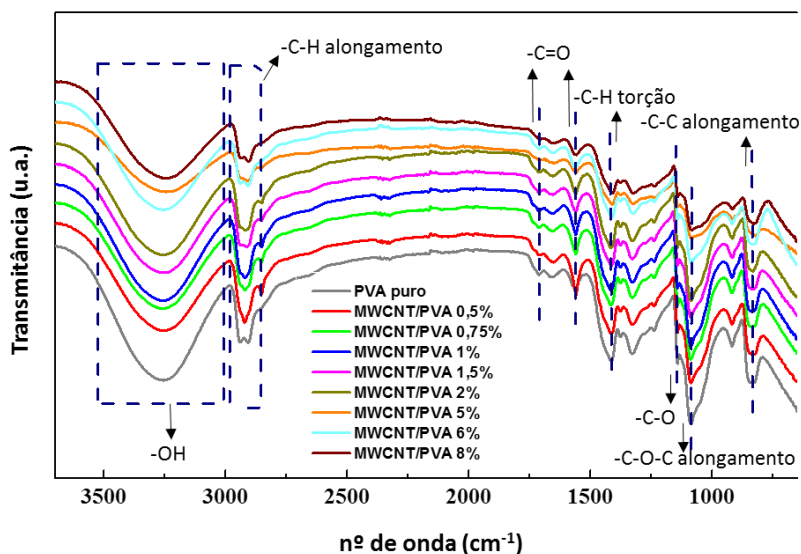


Figura 4.20 Espectros de FTIR-ATR obtidos para os nanocompósitos de MWCNT/PVA/H₂O de 0; 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2; 5; 6 e 8 %.

A partir dos espectros de FTIR apresentados na figura acima é possível identificar os principais grupos químicos presentes no polímero utilizado no nanocompósito, o PVA. É possível também concluir acerca da presença ou evaporação do solvente nos nanocompósitos e ainda estudar as possíveis alterações químicas estruturais dos nanocompósitos com a introdução dos MWCNT na matriz polimérica.

Pela mesma razão apresentada na análise dos nanocompósitos de MWCNT/SEBS/CPME, não é possível verificar diferenças nas bandas de absorção dos espectros apresentados pelos nanocompósitos de MWCNT/PVA/H₂O com diferentes percentagens de MWCNT. Na tabela 4.4 apresenta-se a identificação das ligações químicas específicas do PVA nos nanocompósitos de MWCNT/PVA/H₂O efetuada com recurso à informação na literatura [138-144]. Esta tabela encontra-se relacionada com a figura 4.21, onde através de cores mostra-se a correspondência das bandas de absorção com as ligações químicas do PVA.

Tabela 4.4 Identificação das ligações químicas do PVA através das bandas de absorção presentes no espectro de FTIR e de dados encontrados na literatura.

Ligação química	Nº de onda (cm ⁻¹)		Referência
	MWCNT/PVA/H ₂ O	Literatura	
-OH alongamento	3550-3200	3600-3000	[138, 139]
-CH alongamento	2938-2912	2969-2919	[139, 140]
-C=O	1708 , 1558	1712 , 1570	[139, 141]
-CH torção (-CH ₂ -)	1420	1430	[140]
-C-O	1142	1142	[142, 143]
-C-O alongamento	1091	1093	[140]
-C-C alongamento	838	849	[140, 144]

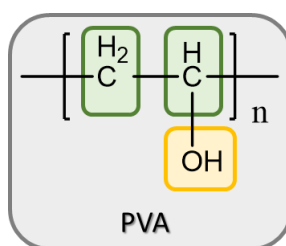


Figura 4.21 Correspondência das bandas de absorção detetadas nos espectros de FTIR com as ligações químicas presentes no PVA.

Como se pode verificar, pela análise da tabela 4.4 e figura 4.21, todas as bandas de absorção encontradas na literatura para o PVA coincidem com as bandas de absorção encontradas nos nanocompósitos de MWCNT/PVA/H₂O. Através da análise dos espectros de FTIR verifica-se a presença de uma banda de absorção grande e larga entre 3350-3200 cm⁻¹ que corresponde à ligação -OH do PVA [138, 139]. A presença de água residual pode também contribuir para um aumento da banda, uma vez que não foi utilizada uma secagem do solvente a vácuo [138]. Também associada à presença de água residual encontra-se uma banda de pequena intensidade a 1656 cm⁻¹ [138]. As duas bandas que se encontram entre 2938-2912 cm⁻¹ estão associadas às ligações -C-H de alongamento presentes no PVA [139, 140]. A ligação -C=O que aparece a 1708 e 1558 cm⁻¹ sob a forma de duas pequenas bandas é proveniente do grupo acetato residual criado a partir da hidrólise do poli(acetato de vinilo) na síntese do PVA (ver reação química na figura 2.10) [139, 141]. Ainda proveniente do acetato residual, encontra-se uma banda a 1091 cm⁻¹

que corresponde à ligação -C-O de alongamento do grupo éter [140]. As ligações -C-H de torção (-CH₂-) presentes no polímero encontram-se a um nº de onda de 1420 cm⁻¹ [140]. A 1328 e 1232 cm⁻¹ encontram-se duas bandas de absorção que estão associadas às ligações -CH₂- e -CH de torção assimétrica fora do plano, respetivamente [140]. A banda de absorção que se encontra a 1142 cm⁻¹ está associada à ligação -C-O de alongamento, esta é uma banda característica do polímero que está associada à medição do grau de cristalinidade do polímero [142, 143]. A banda de absorção correspondente às ligações -CH₂- de torção assimétrica no plano encontra-se a 912 cm⁻¹ [140, 144]. Por último, a banda de absorção presente a 838 cm⁻¹ corresponde às ligações -C-C de alongamento presentes na cadeia polimérica [140, 144].

b) Microscopia eletrónica de varrimento

Na figura 4.22 e apresentam-se as imagens de SEM de superfície obtidas para o nanocompósito de MWCNT/PVA/H₂O (0; 0,75 e 6 %).

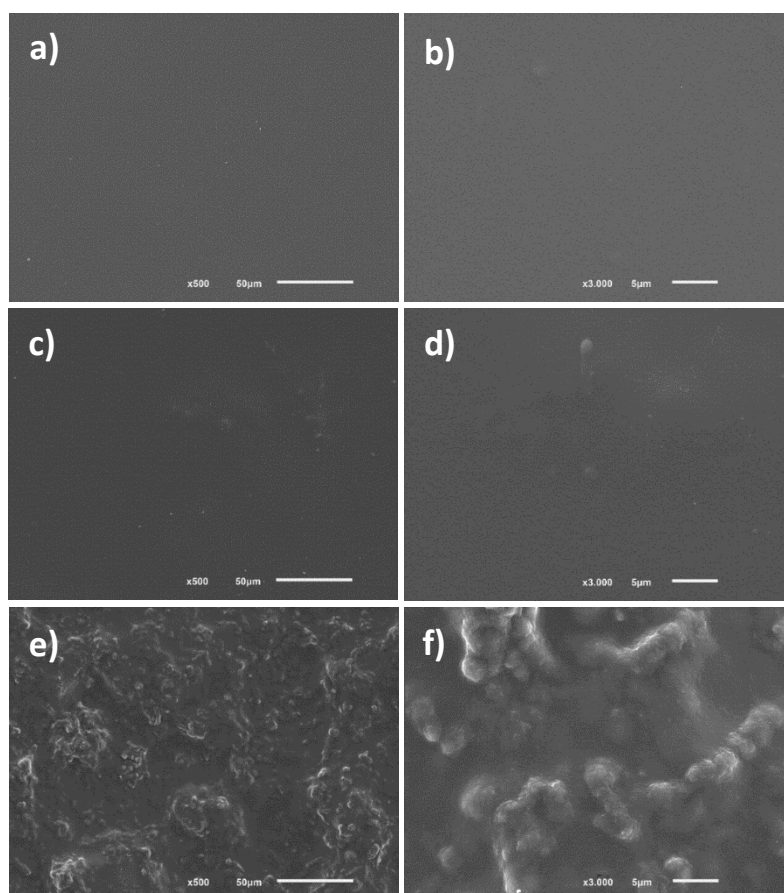


Figura 4.22 Imagens de SEM de superfície dos nanocompósitos de MWCNT/PVA/H₂O a diferentes ampliações a) 0 % MWCNT/PVA a 500x e b) a 3000x; c) 0,75 % MWCNT/PVA a 500x e d) a 3000x; e) 6 % MWCNT/PVA a 500x e f) 3000x.

As imagens de SEM de corte dos nanocompósitos de MWCNT/PVA/H₂O revelaram a mesma informação que as imagens de SEM de superfície. Através das imagens de SEM de todos os nanocompósitos é possível constatar que existe uma dispersão de aglomerados de MWCNT não homogênea. Consegue-se também constatar que com o aumento da percentagem de MWCNT/Polímero, aumenta a quantidade de aglomerados de MWCNT visíveis nas imagens de SEM.

c) Propriedades mecânicas

Na figura 4.23 apresenta-se um gráfico de tensão em função da deformação onde se compara o comportamento mecânico dos nanocompósitos de MWCNT/PVA/H₂O de 0; 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2; 5; 6 e 8 %. Na mesma figura encontra-se ainda em inserção um gráfico de tensão em função da deformação mecânica, até 2 % de deformação, de uma das medidas do nanocompósito de MWCNT/PVA/H₂O de 2 %.

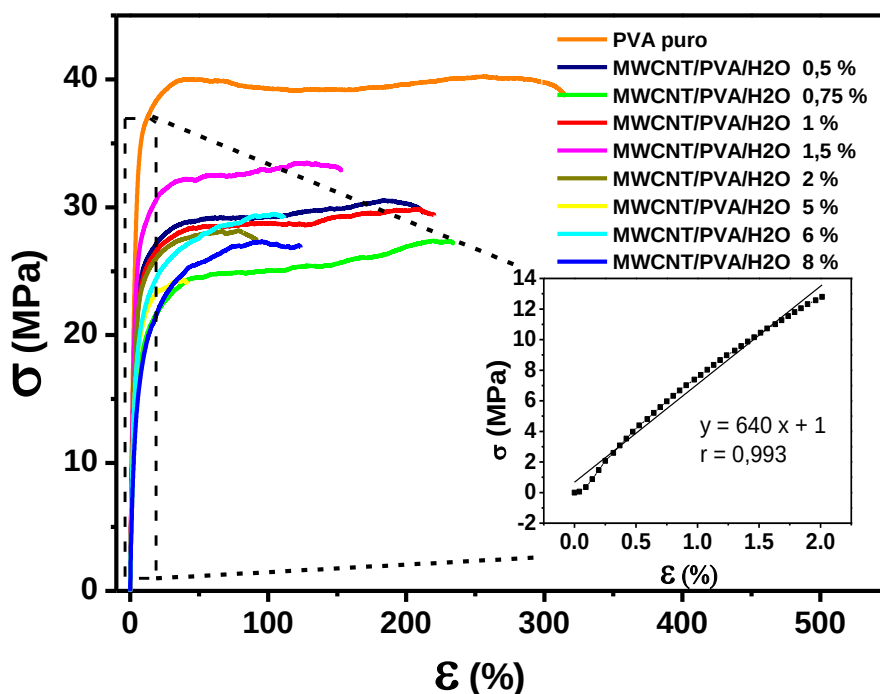


Figura 4.23 Comportamento mecânico apresentado pelos nanocompósitos de MWCNT/PVA/H₂O de 0; 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2; 5; 6 e 8 % e em inserção a reta de tensão em função da deformação mecânica, obtida para o nanocompósito de MWCNT/PVA/H₂O (2 %).

Através da figura 4.23 verifica-se que os limites de escoamento e os pontos de rutura dos nanocompósitos não apresentam uma ordem lógica relativa à percentagem de MWCNT/PVA nas mesmas, como seria de esperar [145]. Tal comportamento pode ser explicado pela fraca homogeneidade das amostras, comprovada pelas imagens de SEM apresentadas anteriormente na figura 4.22. Na mesma figura, em inserção, é possível verificar um exemplo de um gráfico de tensão em função da deformação, até 2 % de deformação. As retas obtidas para os restantes nanocompósitos apresentaram um comportamento semelhante. Através do declive destas retas calculou-se o módulo de elasticidade de cada um dos nanocompósitos. As incertezas associadas ao módulo de elasticidade foram calculadas para um *t* de *student* de 95 %, para (n-1) graus de liberdade [131]. Os cálculos utilizados na determinação das incertezas encontram-se no Anexo II.

Na figura 4.24 encontra-se representada graficamente a variação do módulo de elasticidade com a percentagem de MWCNT/PVA, juntamente com a incerteza associada, dos nanocompósitos de MWCNT/PVA/H₂O (0; 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2; 5; 6 e 8 %).

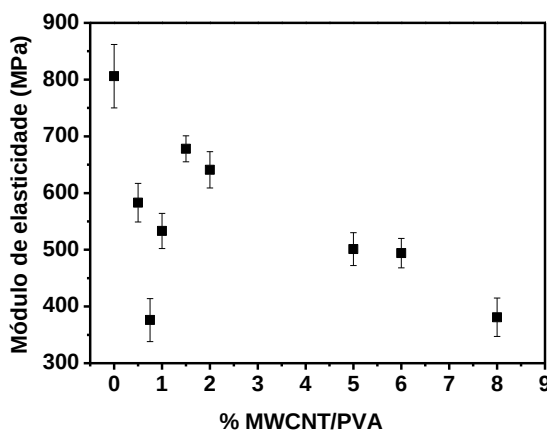


Figura 4.24 Variação do módulo de elasticidade com a percentagem de MWCNT/PVA dos nanocompósitos de MWCNT/PVA/H₂O (0; 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2; 5; 6 e 8 %).

Com a análise da figura acima verifica-se que o módulo de elasticidade não aumenta com a percentagem de MWCNT/PVA nos nanocompósitos, como seria de esperar [145]. Observa-se, de uma maneira geral, que os MWCNT atuam como defeito nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos de MWCNT/PVA/H₂O. Relativamente ao módulo de elasticidade do nanocompósito de PVA puro, este encontra-se dentro da mesma ordem de grandeza quando comparado com o valor encontrado na literatura

(1,4 GPa) [145]. Para os nanocompósitos com percentagens de MWCNT/PVA diferentes de zero, os valores de módulo de elasticidade sobem, segundo se encontra descrito na literatura, tal não se sucedeu neste trabalho e pode ser explicado pela fraca homogeneidade das amostras, comprovada pelas imagens de SEM da figura 4.22. Segundo a literatura, os valores triplicaram comparando os nanocompósitos com e sem CNT, o que não se verifica neste trabalho [145].

d) Propriedades dielétricas

Com o objetivo de estudar o efeito da espessura dos filmes dos nanocompósitos nas propriedades dielétricas dos mesmos, foram medidas as propriedades dielétricas de nanocompósitos de MWCNT/PVA/H₂O de 2 % com diferentes espessuras. Na figura 4.25A encontra-se representada graficamente a variação da constante dielétrica ao longo da frequência de análise dos nanocompósitos de MWCNT/PVA/H₂O (2 %) com diferentes espessuras. Na figura 4.25B apresenta-se a variação da constante e perda dielétrica, juntamente com as incertezas associadas, ao longo das diferentes espessuras dos nanocompósitos de MWCNT/PVA/H₂O (2 %) de diferentes espessuras, a uma frequência de 1000 Hz. Os cálculos utilizados na determinação das incertezas associadas às constantes e perdas dielétricas encontram-se no Anexo II.

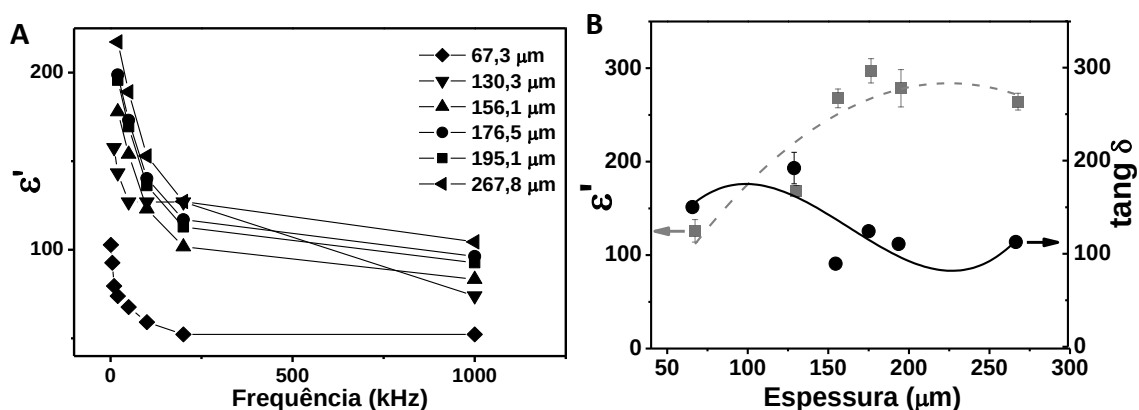


Figura 4.25 Variação da constante dielétrica ao longo do intervalo de frequências a que os nanocompósitos de MWCNT/PVA/H₂O (2 %) de diferentes espessuras foram analisados (A); Variação da constante e perda dielétrica ao longo da espessura dos nanocompósitos de MWCNT/PVA/H₂O (2 %) (B).

Através da análise da figura 4.25A, verifica-se que ao longo da frequência de análise existe uma diminuição da constante dielétrica. Analisando os valores das constantes dielétricas das diferentes espessuras, através da figura 4.25B, verifica-se que

com a exceção da menor espessura, estas pouco variam. Já para as perdas dielétricas existe uma pequena variação entre as diferentes espessuras.

De seguida apresentam-se os resultados obtidos das constantes e perdas dielétricas para os nanocompósitos de MWCNT/PVA/H₂O de 0; 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2; 5; 6 e 8 %. Para os nanocompósitos com percentagens de MWCNT/PVA altas (8 %), não puderam ser determinadas as constantes e perdas dielétricas, uma vez que ultrapassam o alcance do equipamento. Na figura 4.26A encontra-se representada graficamente a variação da constante dielétrica ao longo da frequência de análise dos nanocompósitos de MWCNT/PVA/H₂O (0; 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2; 5 e 6 %). Na figura 4.26B apresenta-se a variação da constante e perda dielétrica, juntamente com as incertezas associadas, para diferentes percentagens de MWCNT/PVA dos nanocompósitos de MWCNT/PVA/H₂O (0; 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2; 5 e 6 %), a uma frequência de 1000 Hz.

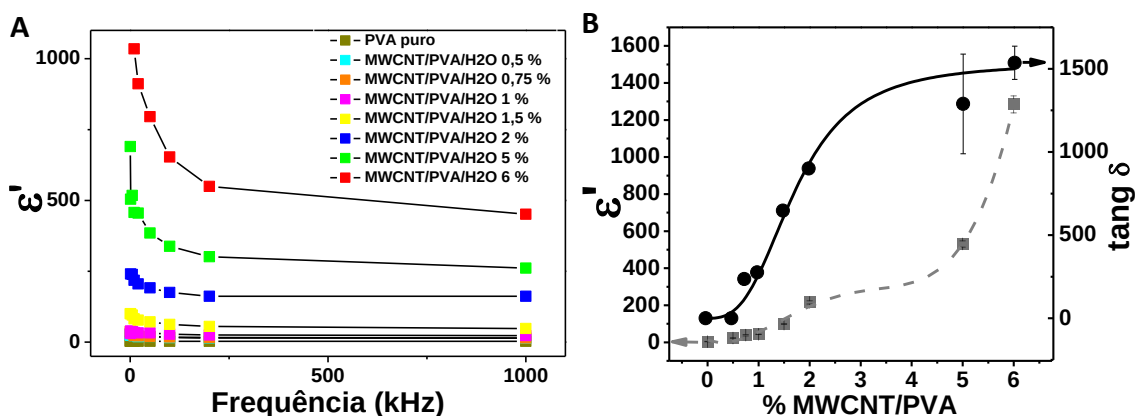


Figura 4.26 Variação da constante dielétrica ao longo do intervalo de frequências a que os nanocompósitos de MWCNT/PVA/H₂O (0; 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2; 5 e 6 %) foram analisados (A); Variação da constante e perda dielétrica ao longo da concentração de MWCNT/PVA para os nanocompósitos de MWCNT/PVA/H₂O (0; 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2; 5 e 6 %) (B).

Através da análise da figura 4.26A, verifica-se que ao longo da frequência de análise existe uma diminuição da constante dielétrica, como seria de esperar [146]. Analisando a figura 4.26B, verifica-se com o aumento da percentagem de MWCNT nos nanocompósitos, aumenta a constante e perda dielétricas dos mesmos, como seria também de esperar [146]. Ou seja, quanto mais alta a percentagem de MWCNT/PVA nos nanocompósitos, maiores são a capacidade de armazenamento de carga e a dissipação de energia eletromagnética sob a forma de calor. Na literatura é reportada uma constante dielétrica de 3,5 para o PVA puro, o que se encontra próximo do valor

obtido experimentalmente (3 ± 1) [147]. Com a presença de CNT nos nanocompósitos é encontrado na literatura uma constante dielétrica de 11 e 25 para 0,5 % e 5 % de CNT, respetivamente [146]. Para 0,5 % de MWCNT/PVA foi obtido um valor similar neste trabalho (22 ± 1), no entanto para 5 % observa-se uma constante dielétrica superior. Quanto à perda dielétrica é reportado um valor de 6×10^{-1} para SEBS puro, que se apresenta relativamente próximo ao valor obtido [148]. Para os nanocompósitos com CNT foi encontrado na literatura uma perda dielétrica de aproximadamente 8×10^{-1} e de 1×10^4 para 0,5 e 5 % de CNT, respetivamente [146]. Para 0,5 % de CNT obteve-se experimentalmente neste trabalho um valor aproximado ($(1,25 \pm 0,07) \times 10^{-1}$) ao encontrado na literatura, no entanto para 5 % de MWCNT/PVA obteve-se um valor dez vezes inferior. Este facto pode estar relacionado com a elevada percentagem de MWCNT/PVA do nanocompósito e portanto com a proximidade do alcance máximo do equipamento de medida.

e) Condutividade elétrica

A condutividade elétrica dos nanocompósitos de MWCNT/PVA/H₂O (2%) com diferentes espessuras foi medida, com o objetivo de estudar o efeito da espessura dos filmes nesta propriedade. Na figura 4.27A apresenta-se a relação obtida entre a intensidade de corrente elétrica e a diferença de potencial elétrico dos nanocompósitos de MWCNT/PVA/H₂O de diferentes espessuras. Na figura 4.27B apresenta-se a variação da condutividade elétrica média, medida em volume, com as incertezas associadas, ao longo da espessura dos nanocompósitos de MWCNT/PVA/H₂O (2 %).

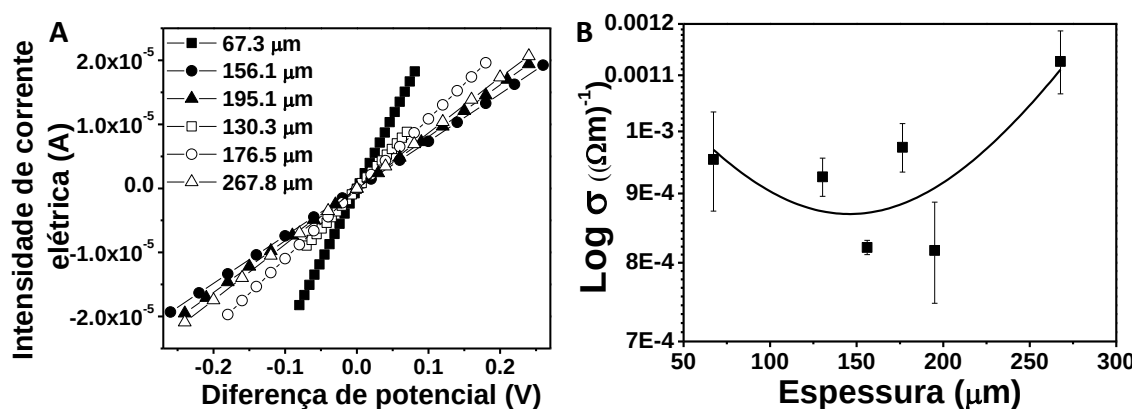


Figura 4.27 Intensidade em função da diferença de potencial para o nanocompósito de MWCNT/PVA/H₂O (2 %) de diferentes espessuras (A); Variação da condutividade elétrica ao longo da espessura dos nanocompósitos de MWCNT/PVA/H₂O (2 %) (B).

A partir das retas presentes na figura 4.27A calculou-se a condutividade elétrica. Os valores dos declives obtidos para as diferentes réplicas (15) foram desprezados, se necessário, utilizando o teste de *Grubbs* para 95 % de probabilidade [131]. O cálculo efetuado para a determinação das incertezas associadas à condutividade elétrica média encontra-se no Anexo II. Através da figura 4.27B verifica-se que para as diferentes espessuras dos nanocompósitos, a condutividade elétrica se encontra dentro da mesma ordem de grandeza (entre $8,2 \times 10^{-4}$ e $1,13 \times 10^{-3} (\Omega m)^{-1}$). Logo, a espessura dos nanocompósitos não influencia significativamente a condutividade elétrica dos mesmos.

Na figura 4.28A apresentam-se as retas de intensidade de corrente elétrica em função da diferença de potencial obtidas para os nanocompósitos de MWCNT/PVA/H₂O (0,75; 1; 1,5; 2 e 5%). Na figura 4.28B apresenta-se graficamente a variação da condutividade elétrica, juntamente com as incertezas associadas, ao longo da percentagem de MWCNT/PVA dos nanocompósitos de MWCNT/PVA/H₂O (0; 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2; 5; 6 e 8 %). Neste gráfico é possível detetar o limite de percolação destes nanocompósitos.

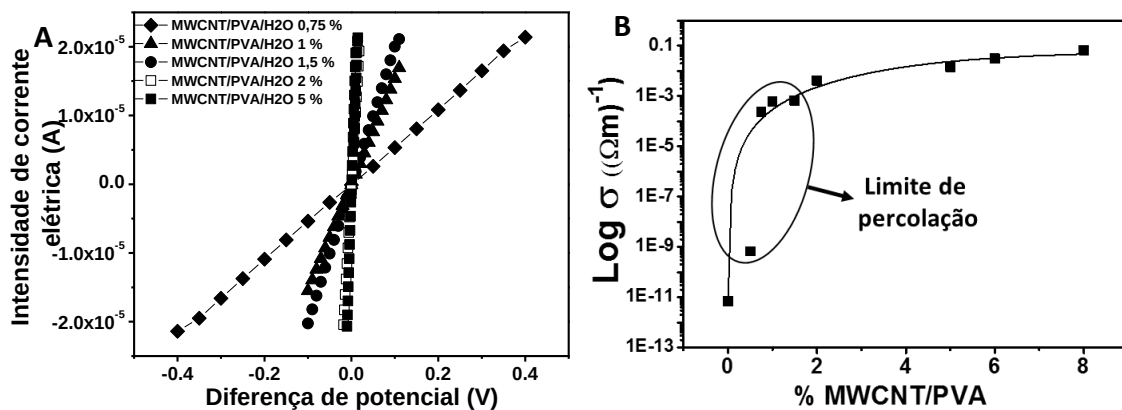


Figura 4.28 Intensidade de corrente elétrica em função da diferença de potencial para os nanocompósitos de MWCNT/PVA/H₂O de 0,75; 1; 1,5 e 2 % (A); Variação da condutividade elétrica ao longo da percentagem de MWCNT/PVA dos nanocompósitos de MWCNT/PVA/H₂O (0; 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2; 4; 5; 6 e 8 %) (B).

As retas de intensidade de corrente elétrica em função da diferença de potencial dos restantes nanocompósitos seguem a mesma tendência. A partir da análise das retas presentes na figura 4.28A é possível concluir que com o aumento da percentagem de MWCNT/PVA, aumenta o declive das retas de intensidade de corrente elétrica em função da diferença de potencial. A partir dos declives destas retas foi possível calcular

a condutividade elétrica. Foi efetuado o desprezo de determinados pontos (se necessário), para as diferentes réplicas conforme apresentado no Anexo II. Para a determinação das condutividades elétricas foram desprezados, se necessário, alguns *outliers* utilizando o teste de *Grubbs* para 95 % de probabilidade [131]. O cálculo efetuado para a determinação das incertezas associadas à condutividade elétrica média encontra-se no Anexo II.

Através da análise da figura 4.28B conclui-se que com o aumento da percentagem de MWCNT/PVA nos nanocompósitos, aumenta a condutividade elétrica dos mesmos, como seria de esperar. O limite de percolação obtido para este tipo de nanocompósitos encontra-se entre 0,5 e 1,5 % MWCNT/PVA. A condutividade elétrica de PVA puro encontrada na literatura é de aproximadamente $1 \times 10^{-13} (\Omega\text{m})^{-1}$, valor próximo de condutividade elétrica obtida neste trabalho ($(7,2 \pm 0,5) \times 10^{-12} (\Omega\text{m})^{-1}$) [149]. Para nanocompósitos com diferentes percentagens de CNT verifica-se que o limite de percolação encontrado na literatura, entre 0,6 e 1 % CNT, é próximo ao limite de percolação obtido neste trabalho [146]. Os valores de condutividade teóricos encontrados para amostras com 1 e 3 % de CNT foram de $5,7 \times 10^{-4}$ e $6,7 \times 10^{-4} (\Omega\text{m})^{-1}$, respetivamente [149]. Para 1 % de MWCNT este valor encontra-se bastante próximo ($(6,0 \pm 0,6) \times 10^{-4} (\Omega\text{m})^{-1}$), no entanto para uma percentagem superior de 3 % encontra-se de dez a cem vezes superior.

f) Propriedades eletromecânicas

Na figura 4.29 apresenta-se graficamente a variação da deformação mecânica em função da variação da resistência elétrica, ao longo do tempo, dos nanocompósitos de MWCNT/PVA/H₂O (2, 5, 6 e 8 %) para 2 e 5 % de deformação. Os restantes gráficos com percentagens de deformação de 3, 4 e 10, apresentam um comportamento similar.

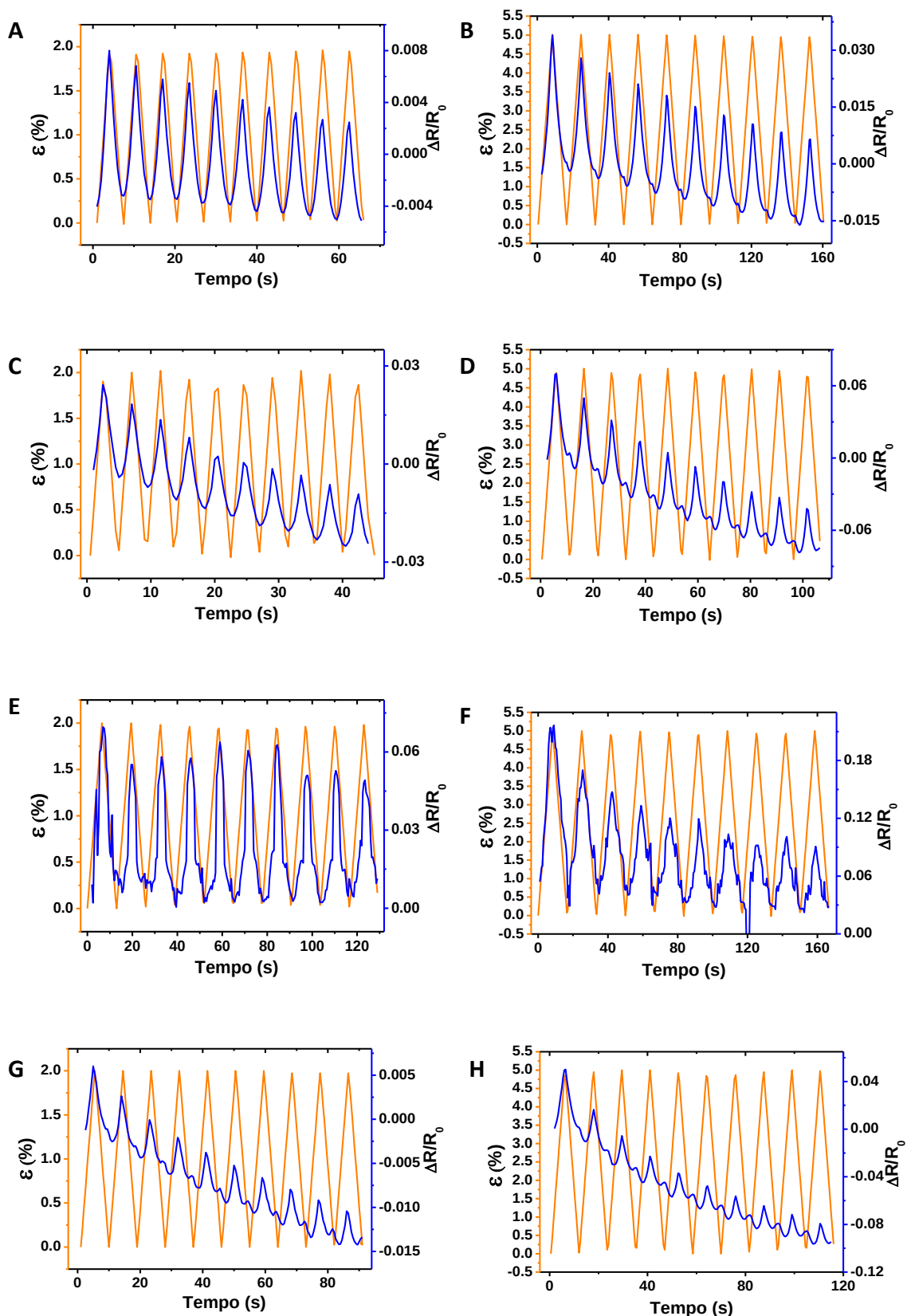


Figura 4.29 Representação gráfica da variação mecânica em função da variação da resistência elétrica dos nanocompósitos de MWCNT/PVA/H₂O (2 %) para deformações de 2 % (A) e 5 % (B), de MWCNT/PVA/H₂O (5 %) para deformações de 2 % (C) e 5 % (D), de MWCNT/PVA/H₂O (6 %) para deformações de 2 % (E) e 5 % (F) e de MWCNT/PVA/H₂O (8 %) para deformações de 2 % (G) e 5 % (H).

A partir da figura 4.29 é possível verificar que com o aumento da deformação mecânica, aumenta a variação da resistência elétrica e que quando a deformação mecânica diminui, a variação da resistência elétrica também diminui. Ou seja, verifica-se uma relação linear entre a deformação mecânica e a variação da resistência elétrica, o que evidencia o comportamento piezoresistivo dos nanocompósitos [34].

A inexistente/baixa percentagem de MWCNT/PVA nos nanocompósitos de 0; 0,5 e 0,75 e 1 % de MWCNT/PVA/H₂O, não permitiu quantificar o GF das mesmas. O cálculo do GF foi efetuado apenas para os nanocompósitos com percentagens de MWCNT/PVA de 2, 5, 6 e 8 %. Os valores obtidos das réplicas (10) de cada uma das deformações para cada um dos nanocompósitos foram desprezadas, se necessário, utilizando o teste de *Grubbs* para 95 % de probabilidade [131]. O cálculo efetuado para a determinação da incerteza associada ao GF médio encontra-se no Anexo II.

Na figura 4.30 apresenta-se um gráfico que mostra a variação do GF, juntamente com as incertezas associadas, ao longo da percentagem de deformação aplicada aos nanocompósitos de MWCNT/PVA/H₂O (2, 5, 6 e 8 %), com o objetivo de compara-los.

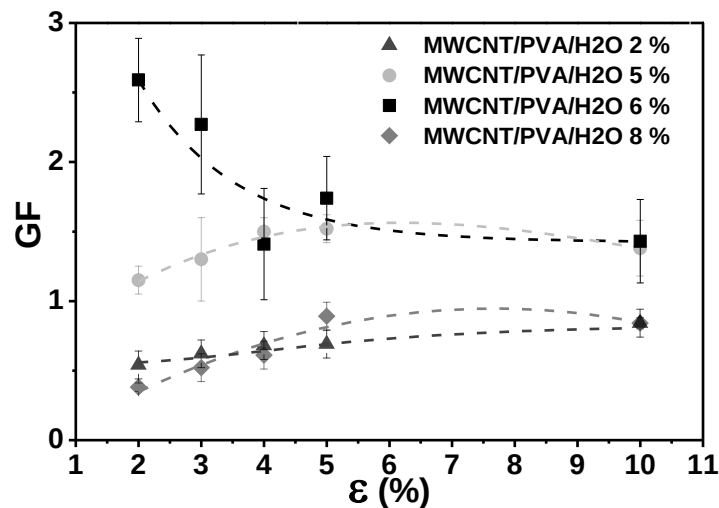


Figura 4.30 Variação do GF ao longo da percentagem de deformação aplicada aos nanocompósitos de MWCNT/PVA/H₂O de 2, 5, 6 e 8 %.

Após a análise da figura 4.30 conclui-se que o GF aumenta, para a maioria dos nanocompósitos, até 5 % de deformação e diminui entre 5 e 10 % de deformação [136, 137]. É possível concluir também que o nanocompósito que apresenta maior GF (entre 1,4-2,6) é o que contém uma percentagem de MWCNT/PVA de 6 %.

Otimização da tinta

Após efetuada toda a caracterização dos nanocompósitos de MWCNT/PVA/H₂O conclui-se que entre todos os nanocompósitos o que mais se adequa à impressão de sensores piezoresistivos de deformação é o nanocompósito com uma percentagem de MWCNT/PVA de 6 %, pois para além de demonstrar linearidade entre a variação da resistência elétrica e a deformação mecânica, é o que permite obter valores de GF mais elevados, dando uma maior sensibilidade ao sensor a ser desenvolvido.

g) Reologia

Para a impressão do nanocompósito escolhido, pelas técnicas de *spray* e de serigrafia, é necessário ajustar a sua viscosidade.

Impressão por *spray*

A tinta condutora utilizada para a impressão do sensor piezoresistivo por *spray* foi a de MWCNT/SEBS/CPME 15 %, utilizada anteriormente. O volume de solvente final utilizado para a preparação da tinta piezoresistiva para ser impressa por *spray*, é de: $5,00 \pm 0,05$ mL para 1 g de polímero. A percentagem de solvente final utilizada para a preparação da tinta piezoresistiva é de: $17,3 \pm 0,2$ %. Os cálculos das incertezas associadas ao volume de solvente e à percentagem de solvente encontram-se no Anexo II. Na figura 4.31 apresentam-se graficamente os resultados da tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação e da viscosidade dinâmica em função das taxas de deformação para o nanocompósito piezoresistivo.

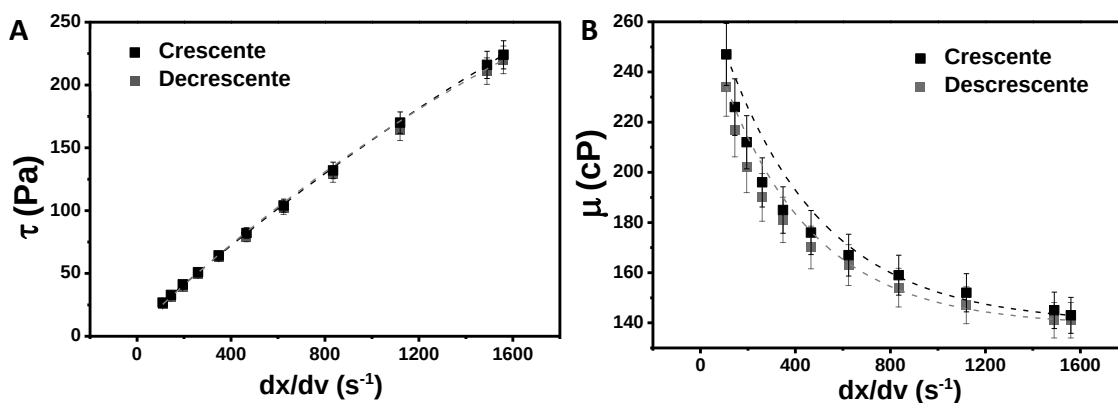


Figura 4.31 Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação (A) e de viscosidade em função da taxa de deformação (B) para o nanocompósito piezoresistivo de MWCNT/PVA/H₂O (6 %), impresso por *spray*.

Através da análise da figura 4.31 conclui-se que o nanocompósito não apresenta proporcionalidade entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, bem como não apresenta um valor constante de viscosidade dinâmica ao longo da taxa de deformação, logo é um líquido não newtoniano.

As viscosidades dinâmicas medidas para uma variação crescente e decrescente de taxa de deformação entre 81,2 e 1560 s⁻¹ podem ser verificadas na figura 4.31B. Foram calculadas as viscosidades dinâmicas médias de cada um dos nanocompósitos para cada taxa de deformação e as incertezas associadas a estas foram calculadas tendo em conta uma incerteza de 5 %. As viscosidades dinâmicas médias obtidas para o nanocompósito de 6 de MWCNT/PVA foram entre 142-241 cP. Conclui-se que os valores obtidos se encontram dentro do previsto para o intervalo de viscosidades definidos para impressão por *spray* (< 1.000 cP) como já foi referido anteriormente no capítulo 3.

Impressão por serigrafia

A impressão do sensor piezoresistivo por serigrafia foi efetuada utilizando uma tinta condutora de MWCNT/SEBS/CPME 15 %, utilizada anteriormente. O volume de solvente final utilizado para a preparação da tinta piezoresistiva para ser impressa por serigrafia, é de: 5,00 ± 0,05 mL para 1 g de polímero. A percentagem de solvente final utilizada para a preparação da tinta piezoresistiva é de: 17,3 ± 0,2 %. Os cálculos das incertezas associadas aos volumes de solvente e às percentagens de solvente encontram-se no Anexo II. Na figura 4.32 apresentam-se graficamente os resultados da tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação e da viscosidade dinâmica em função da taxa de deformação para o nanocompósito piezoresistivo MWCNT/PVA/H₂O (6%).

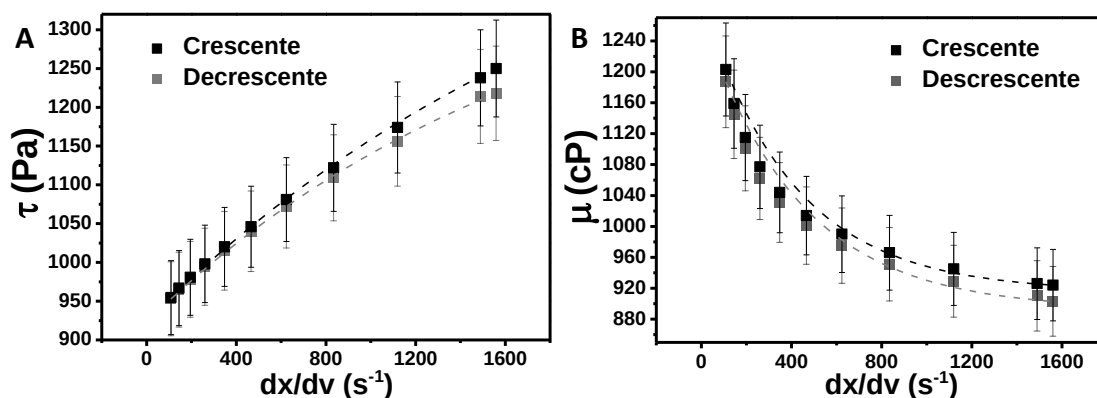


Figura 4.32 Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação (A) e de viscosidade em função da taxa de deformação (B) para o nanocompósito piezoresistivo de MWCNT/PVA/H₂O (6 %) impresso por serigrafia.

Através da análise do gráfico acima é possível verificar que o nanocompósito não apresenta proporcionalidade entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, bem como não apresenta um valor constante de viscosidade dinâmica ao longo da taxa de deformação. Tal comportamento permite concluir que a tinta piezoresistiva é um líquido não newtoniano.

As viscosidades dinâmicas medidas para uma variação crescente e decrescente de taxa de deformação entre 81,2 e 1560 s^{-1} podem ser verificadas na figura 4.32B. Calcularam-se as viscosidades dinâmicas médias de cada um dos nanocompósitos para cada taxa de deformação e as incertezas associadas a estas foram calculadas tendo em conta uma incerteza de 5 %. As viscosidades dinâmicas médias obtidas para o nanocompósito de 6 % de MWCNT/PVA foram entre 914-1195 cP. Conclui-se que os valores obtidos se encontram dentro do previsto para o intervalo de viscosidades definidos para impressão por serigrafia (1.000 - 800.000 cP) como referido anteriormente no capítulo 3.

4.1.2.1. Caraterização dos sensores impressos

Impressão por *spray*

Após a impressão do sensor piezoresistivo pela técnica de *spray* com uma tinta piezoresistiva de MWCNT/PVA/H₂O (6 %), avaliou-se a sua linearidade, através de ensaios eletromecânicos. Na figura 4.33 apresenta-se graficamente a variação da

deformação mecânica em função da variação da resistência elétrica, ao longo do tempo, sensor obtido, para 2 e 5 % de deformação. Os gráficos para as restantes deformações (3, 4 e 10 %) apresentaram o mesmo comportamento.

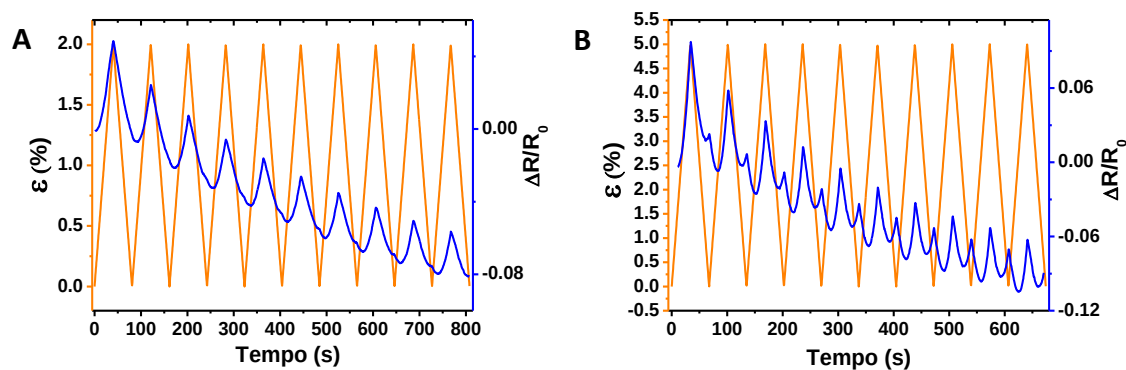


Figura 4.33 Representação gráfica da variação mecânica em função da variação da resistência elétrica do sensor impresso por *spray* com uma tinta piezoresistiva de MWCNT/PVA/H₂O (6 %) para deformações de 2 % (A) e 5 % (B).

A partir da figura 4.33 é possível constatar a linearidade entre a variação da resistência elétrica e a deformação mecânica do sensor, pois com o aumento da deformação mecânica, aumenta a resistência elétrica e que com a diminuição da deformação mecânica, diminui a resistência elétrica. Estes gráficos comprovam o comportamento piezoresistivo do sensor.

Os valores obtidos de GF para este sensor apresentam-se dentro da mesma ordem de grandeza dos obtidos para o nanocompósito piezoresistivo de MWCNT/PVA/H₂O (6 %) em forma de filme cuja caracterização foi efetuada anteriormente.

Impressão por serigrafia

Após a impressão do sensor piezoresistivo pela técnica de serigrafia com uma tinta piezoresistiva de MWCNT/PVA/H₂O (6 %), avaliou-se a sua linearidade, através de ensaios eletromecânicos. Na figura 4.34 apresenta-se graficamente a variação da deformação mecânica em função da variação da resistência elétrica, ao longo do tempo, sensor obtido, para 2 e 5 % de deformação. Os gráficos para as restantes deformações (3, 4 e 10 %) apresentaram um comportamento semelhante.

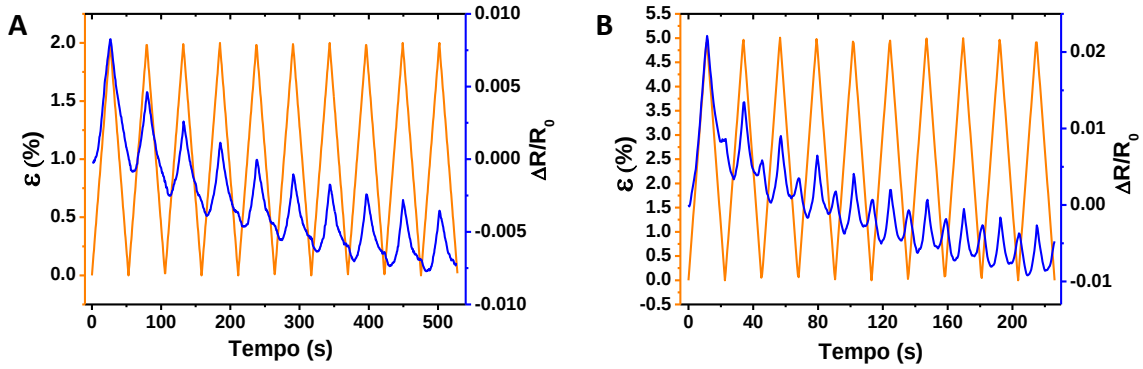


Figura 4.34 Representação gráfica da variação mecânica em função da variação da resistência elétrica do sensor impresso por serigrafia com uma tinta piezoresistiva de MWCNT/PVA/H₂O (6 %) para deformações de 2 % (A) e 5 % (B).

A partir da figura 4.34 é possível verificar que com o aumento da deformação mecânica, aumenta a resistência elétrica e que com a diminuição da deformação mecânica, diminui a resistência elétrica. Estes gráficos mostram a boa linearidade existente entre a variação da resistência elétrica e a deformação mecânica que evidencia o comportamento piezoresistivo do sensor.

Capítulo 5

Conclusão e trabalhos futuros

Neste trabalho foram desenvolvidos três nanocompósitos piezoresistivos de base polimérica utilizando MWCNT como material de reforço. A substituição de um solvente tóxico, utilizado no desenvolvimento do nanocompósito de CNT/SEBS/Tolueno, por um solvente “verde”, desenvolvendo o nanocompósito de CNT/SEBS/CPME era um dos objetivos deste trabalho.

As técnicas de caracterização utilizadas na análise dos nanocompósitos revelaram que ambos apresentavam propriedades estruturais e morfológicas muito semelhantes.

Através da análise das propriedades mecânicas, verificou-se, para a mesma percentagem de MWCNT/SEBS (2%), um módulo de elasticidade inferior (67 MPa) e um ponto de rutura superior (2000 %) para o nanocompósito com CPME quando comparado com o nanocompósito com tolueno (137 MPa e 750 %, respetivamente). Tal resultado levou a concluir que este nanocompósito é mais elástico e portanto mais adequado para a sua utilização como material piezoresistivo.

Relativamente às propriedades dielétricas, as constantes e as perdas dielétricas obtidas foram semelhantes para os dois nanocompósitos contendo 2 % de MWCNT/SEBS, onde obteve-se uma constante e perda dielétrica de 35 e $1,8 \times 10^4$, respetivamente para o nanocompósito contendo tolueno e de 22 e $1,7 \times 10^4$, respetivamente para o nanocompósito contendo CPME.

As condutividades elétricas obtidas para os nanocompósitos com tolueno e CPME de 2 % foram bastante aproximadas, sendo de $8,4 \times 10^{-3}$ e $8,8 \times 10^{-3} (\Omega m)^{-1}$, respetivamente.

Quanto às propriedades eletromecânicas, o GF obtido com tolueno foi ligeiramente superior (GF entre 2,2-3,5) ao obtido com CPME (GF entre 1,1-2,1), para a mesma percentagem de MWCNT/SEBS (2 %).

Todos os resultados anteriormente apresentados permitem concluir que o tolueno pode ser substituído pelo CPME, sem perda de propriedades importantes à sua utilização como sensor. De todos os nanocompósitos de MWCNT/SEBS/CPME com diferentes percentagens de MWCNT/SEBS, concluiu-se que o nanocompósito com

melhores propriedades para ser impresso (linearidade entre a deformação mecânica e a variação da resistência elétrica e GF entre 1,5-2,8) é o de 4 % de MWCNT/SEBS.

O ajuste da viscosidade deste nanocompósito (entre 244-407 cP e 774-1490 cP para *spray* e serigrafia, respetivamente) permitiu obter uma tinta piezoresistiva que juntamente com uma tinta condutora de MWCNT/SEBS/CPME de 15 % levou à impressão de um sensor piezoresistivo funcional.

Foram ainda desenvolvidos nanocompósitos de MWCNT/PVA/H₂O, com diferentes percentagens de MWCNT/PVA, sendo que aquele que mostrou propriedades mais adequadas à sua utilização como sensor (linearidade entre a deformação mecânica e a variação da resistência elétrica e GF entre 1,4-2,6) foi o de 6 %. Estruturalmente este nanocompósito apresentou as bandas de absorção características da matriz polimérica e morfologicamente apresentou uma dispersão de aglomerados de MWCNT não homogênea. Quanto às propriedades mecânicas, obteve-se um módulo de elasticidade de 494 MPa, superior aos obtidos com os nanocompósitos com o termoplástico elastómero SEBS, como seria de esperar. Em relação às propriedades dielétricas e elétricas, o nanocompósito apresentou uma constante e perda dielétrica de 1284 e 1,6 x 10³, respetivamente e uma condutividade elétrica de 4,2 x 10⁻³ (Ωm)⁻¹. Por último, as propriedades eletromecânicas obtidas por este nanocompósito foram bastante satisfatórias, obtendo-se uma boa linearidade entre a deformação mecânica e a variação da resistência elétrica e ainda uma sensibilidade entre 1,4 e 2,6, semelhante ao obtido com o nanocompósito de MWCNT/SEBS/CPME de 4 %. O ajuste da viscosidade do nanocompósito de MWCNT/PVA/H₂O de 6 % (entre 142–241 cP e 914–1195 cP para *spray* e serigrafia, respetivamente) permitiu obter uma tinta piezoresistiva que quando impressa juntamente com uma tinta piezoresistiva condutora de MWCNT/SEBS/CPME de 15 %, levou ao desenvolvimento de um sensor piezoresistivo funcional.

Globalmente, este trabalho permitiu o desenvolvimento de dois sensores piezoresistivos, um com base num solvente “verde” e outro com base em água, impressos por *spray* e serigrafia, funcionais, estando aptos para serem utilizados nas mais diversas aplicações. Conclui-se por fim que todos os objetivos propostos inicialmente neste trabalho foram atingidos.

Como trabalhos futuros propõem-se a adaptação da viscosidade da tinta para ser impressa por outras técnicas de impressão como por exemplo a impressão por jato de tinta. É ainda importante o estudo da linearidade e sensibilidade dos sensores piezoresistivos em função da temperatura. Propõem-se também a impressão de sensores piezoresistivos em têxteis ou outros substratos que possibilitem a monitorização de movimentos humanos.

Referências

1. Pyo, S., et al., *Development of a flexible three-axis tactile sensor based on screen-printed carbon nanotube-polymer composite*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2014. **24**(7): p. 1-9.
2. Kanoun, O., et al., *Flexible carbon nanotube films for high performance strain sensors*. Sensors (Switzerland), 2014. **14**(6): p. 10042-10071.
3. Eaton, W.P. and J.H. Smith, *Micromachined pressure sensors: Review and recent developments*. Smart Materials and Structures, 1997. **6**(5): p. 530-539.
4. Pham, G.T., et al., *Processing and modeling of conductive thermoplastic/carbon nanotube films for strain sensing*. Composites Part B: Engineering, 2008. **39**(1): p. 209-216.
5. Liu, C.X. and J.W. Choi, *An Embedded PDMS Nanocomposite Strain Sensor toward Biomedical Applications*. Annual International Conference of the Ieee Engineering in Medicine and Biology Society, 2009: p. 6391-6394.
6. Kang, I., et al., *A carbon nanotube strain sensor for structural health monitoring*. Smart Materials and Structures, 2006. **15**(3): p. 737-748.
7. Arends, I., Sheldon, R., Hanefeld, U., Green Chemistry and Catalysis, Wiley-VCH, 2007.
8. Hargreaves, C.R., Manley, J. B., ACS GCI Pharmaceutical Roundtable: Collaboration to Deliver a Solvent Selection Guide for the Pharmaceutical Industry, American Chemical Society, 2008.
9. Barlian, A.A., et al., *Review: Semiconductor piezoresistance for microsystems*. Proceedings of the IEEE, 2009. **97**(3): p. 513-552.
10. Stassi, S., et al., *Flexible tactile sensing based on piezoresistive composites: A review*. Sensors (Switzerland), 2014. **14**(3): p. 5296-5332.
11. Zhang, Z., et al., *Design, simulation and fabrication of triaxial mems high shock accelerometer*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2015. **15**(4): p. 2952-2957.
12. Roy, A.L., et al., *A high precision SOI MEMS-CMOS $\pm 4g$ piezoresistive accelerometer*. Sensors and Actuators, A: Physical, 2014. **210**: p. 77-85.
13. Singh, K., et al., *Fabrication of electron beam physical vapor deposited polysilicon piezoresistive MEMS pressure sensor*. Sensors and Actuators A: Physical, 2015. **223**(0): p. 151-158.
14. Walther, A., et al. *3-Axis gyroscope with Si nanogage piezo-resistive detection*. in *Proceedings of the IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*. 2012.
15. Thanh-Vinh, N., et al., *High-sensitivity triaxial tactile sensor with elastic microstructures pressing on piezoresistive cantilevers*. Sensors and Actuators A: Physical, 2014. **215**(0): p. 167-175.
16. Li, C.S., et al., *A low-voltage CMOS-microelectromechanical systems thermal-piezoresistive resonator with $Q > 10000$* . IEEE Electron Device Letters, 2015. **36**(2): p. 192-194.
17. Soltanian, S., et al., *Highly piezoresistive compliant nanofibrous sensors for tactile and epidermal electronic applications*. Journal of Materials Research, 2015. **30**(01): p. 121-129.
18. Park, J., et al., *Giant Tunneling Piezoresistance of Composite Elastomers with Interlocked Microdome Arrays for Ultrasensitive and Multimodal Electronic Skins*. ACS Nano, 2014. **8**(5): p. 4689-4697.
19. Pandya, H.J., et al., *Accurate characterization of benign and cancerous breast tissues: Aspecific patient studies using piezoresistive microcantilevers*. Biosensors and Bioelectronics, 2015. **63**(0): p. 414-424.

20. Lanata, A., et al., *Complexity index from a personalized wearable monitoring system for assessing remission in mental health*. IEEE Journal of Biomedical and Health Informatics, 2015. **19**(1): p. 132-139.
21. Svatos, V., et al., *Design and fabrication of fully implantable MEMS cochlea*. Energy Procedia, 2015. **100**: p. 1224-1231.
22. Khemthongcharoen, N., et al., *Piezoresistive microcantilever-based DNA sensor for sensitive detection of pathogenic Vibrio cholerae O1 in food sample*. Biosensors and Bioelectronics, 2015. **63**: p. 347-353.
23. Nicu, L., et al. *Integrative technology-based approach of microelectromechanical systems (MEMS) for biosensing applications*. in *Proceedings of the Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society, EMBS*. 2012.
24. Huang, L.S., et al., *Detection of the antiepileptic drug phenytoin using a single free-standing piezoresistive microcantilever for therapeutic drug monitoring*. Biosensors and Bioelectronics, 2014. **59**: p. 233-238.
25. Pandya, H.J., et al., *Mechanical phenotyping of breast cancer using MEMS: A method to demarcate benign and cancerous breast tissues*. Lab on a Chip - Miniaturisation for Chemistry and Biology, 2014. **14**(23): p. 4523-4532.
26. Reddy, C.V.B., et al., *Piezoresistive SU-8 cantilever with Fe(III)porphyrin coating for CO sensing*. IEEE Transactions on Nanotechnology, 2012. **11**(4): p. 701-706.
27. Ray, P., S. Pandey, and V. Ramgopal Rao, *Development of graphene nanoplatelet embedded polymer microcantilever for vapour phase explosive detection applications*. Journal of Applied Physics, 2014. **116**(12): p. 124902.
28. Sinha, R., et al. *An optimized piezoresistive microcantilever arsenic(III) sensor with CMOS-compatible active readout: Towards in-situ subsurface characterization using microsystems technology*. in *14th IEEE International Conference on Nanotechnology, IEEE-NANO 2014*. 2014.
29. Tee, B.C.K., et al., *An electrically and mechanically self-healing composite with pressure- and flexion-sensitive properties for electronic skin applications*. Nature Nanotechnology, 2012. **7**(12): p. 825-832.
30. Chen, J., et al., *All switched-capacitor realized piezoresistive pressure sensor interface chip for automotive TPMS*. IEICE Electronics Express, 2013. **10**(1): p. 1-6.
31. Guo, L., et al., *Design of a garment-based sensing system for breathing monitoring*. Textile Research Journal, 2013. **83**(5): p. 499-509.
32. Orenco, G., et al. *Evaluating strain sensor performance for motion analysis*. in *BIODEVICES 2011 - Proceedings of the International Conference on Biomedical Electronics and Devices*. 2011.
33. Sun, M.-q., et al., *Development of cement-based strain sensor for health monitoring of ultra high strength concrete*. Construction and Building Materials, 2014. **65**(0): p. 630-637.
34. Yang, S. and N. Lu, *Gauge Factor and Stretchability of Silicon-on-Polymer Strain Gauges*. Sensors, 2013. **13**(7): p. 8577-8594.
35. Costa, P., S. Ribeiro, and S. Lanceros-Mendez, *Mechanical vs. electrical hysteresis of carbon nanotube/styrene-butadiene-styrene composites and their influence in the electromechanical response*. Composites Science and Technology, 2015. **109**: p. 1-5.
36. Pereira, J.N., et al., *Piezoresistive effect in spin-coated polyaniline thin films*. Journal of Polymer Research, 2012. **19**(2): p. 1-7.
37. Barlian, A.A., et al., *Review: Semiconductor Piezoresistance for Microsystems*. Proceedings of the IEEE. Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2009. **97**(3): p. 513-552.
38. Arshak, K.I., D. Collins, and F. Ansari, *New high gauge-factor thick-film transducer based on a capacitor configuration*. International Journal of Electronics, 1994. **77**(3): p. 387-399.

39. Kamiński, M., *Homogenization with uncertainty in Poisson ratio for polymers with rubber particles*. Composites Part B: Engineering, 2015. **69**(0): p. 267-277.
40. Wang, Z. and X. Ye, *An investigation on piezoresistive behavior of carbon nanotube/polymer composites: II. Positive piezoresistive effect*. Nanotechnology, 2014. **25**(28).
41. Lu, N., et al., *Highly Sensitive Skin-Mountable Strain Gauges Based Entirely on Elastomers*. Advanced Functional Materials, 2012. **22**(19): p. 4044-4050.
42. Grimaldi, C., P. Ryser, and S. Strässler, *Gauge factor enhancement driven by heterogeneity in thick-film resistors*. Journal of Applied Physics, 2001. **90**(1): p. 322-327.
43. Hu, N., et al., *Tunneling effect in a polymer/carbon nanotube nanocomposite strain sensor*. Acta Materialia, 2008. **56**(13): p. 2929-2936.
44. Ramaratnam, A. and N. Jalili, *Reinforcement of piezoelectric polymers with carbon nanotubes: Pathway to next-generation sensors*. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 2006. **17**(3): p. 199-208.
45. Obitayo, W. and T. Liu, *Effect of orientation on the piezoresistivity of mechanically drawn single walled carbon nanotube (SWCNT) thin films*. Carbon, 2015. **85**(0): p. 372-382.
46. Zetina-Hernández, O., et al., *Coupled electro-mechanical properties of multiwall carbon nanotube/polypropylene composites for strain sensing applications*. Journal of Materials Science, 2013. **48**(21): p. 7587-7593.
47. Avilés, F., et al., *Influence of carbon nanotube on the piezoresistive behavior of multiwall carbon nanotube/polymer composites*. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 2014: p. 1-12.
48. Lee, D., et al., *A prototype high sensitivity load cell using single walled carbon nanotube strain gauges*. Sensors and Actuators, A: Physical, 2012. **180**: p. 120-126.
49. Beeby, S., MEMS Mechanical Sensors, Artech House, 2004.
50. Botelho, G., Apontamentos da Unidade Curricular: Química, Tecnologia e novos materiais, Universidade do Minho, 2011/2012.
51. Alamusi, et al., *Piezoresistive strain sensors made from carbon nanotubes based polymer nanocomposites*. Sensors, 2011. **11**(11): p. 10691-10723.
52. Spitalsky, Z., et al., *Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties*. Progress in Polymer Science, 2010. **35**(3): p. 357-401.
53. Mittal, G., et al., *A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015. **21**: p. 11-25.
54. Tasis, D., et al., *Chemistry of Carbon Nanotubes*. Chemical Reviews, 2006. **106**(3): p. 1105-1136.
55. Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, 1991. **354**(6348): p. 56-58.
56. Banerjee, S., T. Hemraj-Benny, and S.S. Wong, *Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes*. Advanced Materials, 2005. **17**(1): p. 17-29.
57. Carvalho, M.F., Desenvolvimento de matrizes de sensores piezoresistivos para aplicações avançadas, Tese de Mestrado, Universidade do Minho, 2014.
58. Guldi, D.M., Martin, N., Carbon Nanotubes and Related Structures: Synthesis, Characterization, Functionalization, and Applications. Wiley-VCH, 2010.
59. Costa, P., et al., *Mechanical, electrical and electro-mechanical properties of thermoplastic elastomer styrene-butadiene-styrene/multiwall carbon nanotubes composites*. Journal of Materials Science, 2013. **48**(3): p. 1172-1179.
60. Cardoso, P., et al., *The influence of the dispersion method on the electrical properties of vapor-grown carbon nanofiber/epoxy composites*. Nanoscale Research Letters, 2011. **6**: p. 1-5.

61. Loh, K.J., et al., *Tailoring piezoresistive sensitivity of multilayer carbon nanotube composite strain sensors*. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 2008. **19**(7): p. 747-764.
62. Wichmann, M.H.G., et al., *Direction sensitive bending sensors based on multi-wall carbon nanotube/epoxy nanocomposites*. Nanotechnology, 2008. **19**(47).
63. Yin, G., et al., *A carbon nanotube/polymer strain sensor with linear and anti-symmetric piezoresistivity*. Journal of Composite Materials, 2011. **45**(12): p. 1315-1323.
64. Oliva-Avilés, A.I., F. Avilés, and V. Sosa, *Electrical and piezoresistive properties of multi-walled carbon nanotube/polymer composite films aligned by an electric field*. Carbon, 2011. **49**(9): p. 2989-2997.
65. Park, M., H. Kim, and J.P. Youngblood, *Strain-dependent electrical resistance of multi-walled carbon nanotube/polymer composite films*. Nanotechnology, 2008. **19**(5).
66. Obitayo, W. and T. Liu, *A review: Carbon nanotube-based piezoresistive strain sensors*. Journal of Sensors, 2012. **2012**.
67. Koo, J.H., Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization and Applications, McGraw-Hill Professional, 2006.
68. <http://www.plasticseurope.org/home.aspx>, acedido a 10/06/2015.
69. www.design-meets-polymers.com, acedido a 10/06/2015.
70. <http://www.educa.fc.up.pt/index.php>, acedido a 17/06/2015.
71. Yi, W., et al., *Investigation of carbon black/silicone elastomer/dimethylsilicone oil composites for flexible strain sensors*. Polymer Testing, 2012. **31**(5): p. 677-684.
72. <http://www.chem2chem.wordpress.com/>, acedido a 10/06/2015.
73. Kadajji, V.G. and G.V. Betageri, *Water Soluble Polymers for Pharmaceutical Applications*. Polymers, 2011. **3**(4): p. 1972-2009.
74. <http://www.quarzwerte.com/en/sales/overview-of-industries/plastics-elastomers/thermosets>, acedido a 10/06/2015.
75. Shanks, R. and I. Kong, *General Purpose Elastomers: Structure, Chemistry, Physics and Performance*, in *Advances in Elastomers I*. 2013, Springer Berlin Heidelberg.
76. Costa, P., et al., *Effect of butadiene/styrene ratio, block structure and carbon nanotube content on the mechanical and electrical properties of thermoplastic elastomers after UV ageing*. Polymer Testing, 2015. **42**: p. 225-233.
77. Juárez, D., et al., *Improvement of thermal inertia of styrene-ethylene/butylene-styrene (SEBS) polymers by addition of microencapsulated phase change materials (PCMs)*. European Polymer Journal, 2011. **47**(2): p. 153-161.
78. Deng, H., et al., *Progress on the morphological control of conductive network in conductive polymer composites and the use as electroactive multifunctional materials*. Progress in Polymer Science, 2014. **39**(4): p. 627-655.
79. Loh, K.J., et al., *Multifunctional layer-by-layer carbon nanotube-polyelectrolyte thin films for strain and corrosion sensing*. Smart Materials and Structures, 2007. **16**(2): p. 429-438.
80. Bartholome, C., et al., *Influence of surface functionalization on the thermal and electrical properties of nanotube-PVA composites*. Composites Science and Technology, 2008. **68**(12): p. 2568-2573.
81. Haweel, C.K. and S.H. Ammar, *Preparation of Polyvinyl Alcohol from Local Raw Material*. Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering, 2008. **9** (1): p. 15-21.
82. Fukumori, T. and T. Nakaoki, *Significant Improvement of Mechanical Properties for Polyvinyl Alcohol Film Prepared from Freeze/Thaw Cycled Gel*. Open Journal of Organic Polymer Materials, 2013. **3**(4): p. 110-116.
83. Baker, M.I., et al., *A review of polyvinyl alcohol and its uses in cartilage and orthopedic applications*. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2012. **100B**(5): p. 1451-1457.

84. Kadajji, V.G. and G.V. Betageri, *Water Soluble Polymers for Pharmaceutical Applications*. Polymers, 2011. **3**(4): p. 1972.
85. Xue, P., et al., *Electrically conductive yarns based on PVA/carbon nanotubes*. Composite Structures, 2007. **78**(2): p. 271-277.
86. DeMerlis, C.C. and D.R. Schoneker, *Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA)*. Food and Chemical Toxicology, 2003. **41**(3): p. 319-326.
87. Victor C. Li, S.W. and W. Cynthia, *Tensile Strain-Hardening Behavior of Polyvinyl Alcohol Engineered Cementitious Composite (PVA-ECC)*. Materials Journal, 2001. **98**(6): p. 483-492.
88. Ando, B. and S. Baglio, *Inkjet-printed sensors: a useful approach for low cost, rapid prototyping [Instrumentation Notes]*. Instrumentation & Measurement Magazine, IEEE, 2011. **14**(5): p. 36-40.
89. Goldberg, H.D., et al., *Screen printing: a technology for the batch fabrication of integrated chemical-sensor arrays*. Sensors and Actuators B: Chemical, 1994. **21**(3): p. 171-183.
90. Robert, C., J.F. Feller, and M. Castro, *Sensing Skin for Strain Monitoring Made of PC-CNT Conductive Polymer Nanocomposite Sprayed Layer by Layer*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012. **4**(7): p. 3508-3516.
91. Nijs, J., et al., *Recent improvements in the screenprinting technology and comparison with the buried contact technology by 2D-simulation*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1996. **41-42**(0): p. 101-117.
92. Canali, C., et al., *Piezoresistive effects in thick-film resistors*. Journal of Applied Physics, 1980. **51**(6): p. 3282-3288.
93. Arshak, K.I., et al., *An analysis of polymeric thick-film resistors as pressure sensors*. Sensors and Actuators A: Physical, 1995. **49**(1-2): p. 41-45.
94. Luo, S. and T. Liu, *Structure-property-processing relationships of single-wall carbon nanotube thin film piezoresistive sensors*. Carbon, 2013. **59**(0): p. 315-324.
95. Grabowski, K., Zbyrad, P., Wilmanski, A., Tadeusz U., *Strain Sensors Based on Carbon Nanotube - Polymer Coatings*, EWSHM - 7 European Workshop on Structural Health Monitoring, 2014, Nantes, France. .
96. Grabowski, K., P. Zbyrad, and T. Uhl, *Development of the strain sensors based on CNT/epoxy using screen printing*, in *Key Engineering Materials* 2014. p. 84-90.
97. Janczak, D., et al., *Screen printed resistive pressure sensores fabricated from polymer composites with carbon nanotubes*. Nanotechnologies and Materials, 2012. **3**(4): p. 14-19.
98. Kerton, F.M., *Alternative Solvents for Green Chemistry*, RSC Publishing, 2009.
99. Anastas, P.T., Crabtree, R. H., *Handbook of Green Chemistry, Green Catalysis, Heterogeneous Catalysis*, John Wiley & Sons, vol. 2, 2014.
100. ACS Green Chemistry Institute, P.R.S.S.G., 2011.
101. J., C.M., et al., *Cyclopentyl methyl ether: A green co-solvent for the selective dehydration of lignocellulosic pentoses to furfural*. Bioresource Technology, 2012. **126**(0): p. 321-327.
102. *Greener Solvent Alternatives: Supporting the Advancement of Chemistry through Sound Environmental*, S.F.R., Sigma-Aldrich Chemistry, **2010**.
103. Dhoot, G., *Estimation of Eugenol Diffusion Coefficient in LLDPE Using FTIR-ATR Flow Cell and HPLC Techniques*, ProQuest, 2008.
104. Skoog, D.A., *Principles of Instrumental Analysis*, Brooks Cole, 6^a ed. 1998.
105. Ramer, G., *Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy in Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
106. <http://www.jascoinc.com/spectroscopy/ftir-spectrometers>, acedido a 4/5/2015.
107. Zhou, W., *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, Springer New York, 2007.
108. Canevarolo, S., *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, Artliber Editora Ltda., vol. 2, 2006

109. Menard, K.P., *Dynamical Mechanical Analysis: a practical introduction*, CRC Press LLC, 1999
110. Roylance, D., *Mechanical Properties of Materials*, MIT, 2008.
111. Sencadas, V., *Preparação de PVDF em diversas condições*, Tese de Mestrado, Universidade do Minho, 2005.
112. Costa, P., *Estudo das Propriedades Mecânicas, Eléctricas e Térmicas do Compósito Poli(Fluoreto de vinilideno)/Nanotubos de Carbono*, Tese de Mestrado, Universidade do Minho, 2009.
113. Kasap, S.O., *Principles of Electronic Materials and Devices*, McGraw-Hill, 3ª ed., 2006.
114. Tipler, P., Mosca, G., *Física: Eletricidade e Magnetismo, Ótica*, LTC, 5ª ed., vol 3., 2006.
115. Gonçalves, R., *Desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos de PVDF/Zeólitos para aplicações tecnológicas*, Tese de Mestrado, Universidade do Minho, 2011.
116. Viswanathan, D.S., *Viscosity of Liquids: Theory, Estimation, Experiment and Data*, Springer, 2007.
117. Gilleo, K., *Rheology and surface chemistry for screen printing*. Screen Print Magazine, 1989: p. 128-132.
118. Terpstra, R.A., *Ceramic Processing*, Chapman & Hall, 1995.
119. Tracton, A., *Coating Technology: Fundamentals, Testing and Processing Techniques*, CRC Press, 2006.
120. Gonçalves, B.F., *Desenvolvimento de tintas para impressão de sensores*, UC de Seminário I do mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química, 2014.
121. Crewdson, F.M., *Spray Painting: Industrial and Commercial*, F. J. Drake & Co., 2007.
122. *North American Office*. ABC's of Spray Painting, DeVILBISS, 2002.
123. Licari, J.J., Swanson, D.W., *Adhesives Technology for Electronic Applications: Materials, Processing, Reliability*, Elsevier, 2ªed., 2011.
124. Kipphan, T., *Handbook of Print Media: Technologies and Production Methods*, Springer Berlin Heidelberg, 2001.
125. <http://www.pinterest.com/suzannebond/screen-printing-made-easy/>, acessado a 10/06/2015.
126. Romano, F.J., *Professional Prepress, Printing & Publishing*, Prentice Hall PTR, 1999
127. Müller, F., et al., *New Sulfonated Polystyrene and Styrene–Ethylene/Butylene–Styrene Block Copolymers for Applications in Electrodialysis*. The Journal of Physical Chemistry B, 2012. **116**(38): p. 11767-11779.
128. Zeng, Q.H., et al., *Anion exchange membranes based on quaternized polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene for direct methanol alkaline fuel cells*. Journal of Membrane Science, 2010. **349**(1–2): p. 237-243.
129. Zhou, T., et al., *Molecular Chain Movements and Transitions of SEBS above Room Temperature Studied by Moving-Window Two-Dimensional Correlation Infrared Spectroscopy*. Macromolecules, 2007. **40**(25): p. 9009-9017.
130. Barra, G.M.O., et al., *Processing, characterization and properties of conducting polyaniline-sulfonated SEBS block copolymers*. European Polymer Journal, 2004. **40**(9): p. 2017-2023.
131. Geraldo, D., *Apontamentos da Unidade Curricular: Controlo de Qualidade e Validação de Métodos Analíticos*, Universidade do Minho, 2013/2014.
132. Li, Y. and H. Shimizu, *Toward a Stretchable, Elastic, and Electrically Conductive Nanocomposite: Morphology and Properties of Poly[styrene-b-(ethylene-co-butylene)-b-styrene]/Multiwalled Carbon Nanotube Composites Fabricated by High-Shear Processing*. Macromolecules, 2009. **42**(7): p. 2587-2593.
133. McNally, T., Potschke, P., *Polymer-Carbon Nanotube Composites: Preparation, Properties and Applications*, Elsevier, 2011.
134. Yadav, S.K., S.S. Mahapatra, and J.W. Cho, *Tailored dielectric and mechanical properties of noncovalently functionalized carbon nanotube/poly(styrene-b-(ethylene-co-*

- butylene)-b-styrene) nanocomposites*. Journal of Applied Polymer Science, 2013. **129**(4): p. 2305-2312.
135. Yadav, S.K., et al., *Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes with Poly(styrene-b-(ethylene-co-butylene)-b-styrene) by Click Coupling*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(26): p. 11395-11400.
 136. Costa, P., et al., *Electro-mechanical properties of triblock copolymer styrene-butadiene-styrene/carbon nanotube composites for large deformation sensor applications*. Sensors and Actuators A: Physical, 2013. **201**: p. 458-467.
 137. Costa, P., et al., *Extruded thermoplastic elastomers styrene-butadiene-styrene/carbon nanotubes composites for strain sensor applications*. Composites Part B: Engineering, 2014. **57**: p. 242-249.
 138. Daniliuc, L. and C. David, *Intermolecular interactions in blends of poly(vinyl alcohol) with poly(acrylic acid): 2. Correlation between the states of sorbed water and the interactions in homopolymers and their blends*. Polymer, 1996. **37**(23): p. 5219-5227.
 139. Nkhwa, S., et al., *Poly(vinyl alcohol): Physical Approaches to Designing Biomaterials for Biomedical Applications*. Conference Papers in Science, 2014: p. 7.
 140. Krimm, S., C.Y. Liang, and G.B.B.M. Sutherland, *Infrared spectra of high polymers. V. Polyvinyl alcohol*. Journal of Polymer Science, 1956. **22**(101): p. 227-247.
 141. Costa, H.S., et al., *Engineered Hybrid Scaffolds of Poly(vinyl alcohol)/Bioactive Glass for Potential Bone Engineering Applications: Synthesis, Characterization, Cytocompatibility, and Degradation*. Journal of Nanomaterials, 2012. **2012**: p. 16.
 142. Mallapragada, S.K. and N.A. Peppas, *Dissolution mechanism of semicrystalline poly(vinyl alcohol) in water*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1996. **34**(7): p. 1339-1346.
 143. Mansur, H.S., R.L. Oréfice, and A.A.P. Mansur, *Characterization of poly(vinyl alcohol)/poly(ethylene glycol) hydrogels and PVA-derived hybrids by small-angle X-ray scattering and FTIR spectroscopy*. Polymer, 2004. **45**(21): p. 7193-7202.
 144. Tsukada, M., G. Freddi, and J.S. Crighton, *Structure and compatibility of poly(vinyl alcohol)-silk fibroin (PVA/SA) blend films*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1994. **32**(2): p. 243-248.
 145. Bin, Y., et al., *Morphology and mechanical and electrical properties of oriented PVA-VGCF and PVA-MWNT composites*. Polymer, 2006. **47**(4): p. 1308-1317.
 146. Zhang, J., et al., *Electrical and dielectric behaviors and their origins in the three-dimensional polyvinyl alcohol/MWCNT composites with low percolation threshold*. Carbon, 2009. **47**(5): p. 1311-1320.
 147. Devi, C.U., A.K. Sharma, and V.V.R.N. Rao, *Electrical and optical properties of pure and silver nitrate-doped polyvinyl alcohol films*. Materials Letters, 2002. **56**(3): p. 167-174.
 148. Singh, K.P. and P.N. Gupta, *Study of dielectric relaxation in polymer electrolytes*. European Polymer Journal, 1998. **34**(7): p. 1023-1029.
 149. Zamri, M., et al., *Improved electrical conductivity of polyvinyl alcohol/multiwalled carbon nanotube nanofibre composite films with MnO₂ as filler synthesised using the electrospinning process*. International Journal of Engineering & Technology, 2011. **11**(6): p. 20-26.

Anexos

Anexo I – Significado das siglas de perigo e precaução

Frases de perigo:

H225: Líquidos e vapores altamente inflamáveis.

H302: Tóxico por ingestão.

H304: Pode ser fatal se ingerido ou se entrar pelas vias respiratórias.

H315: Causa irritação cutânea.

H319: Causa séria irritação ocular.

H336: Pode causar sonolência e tonturas.

H361d: Suspeito de afetar o feto durante gravidez.

H373: Pode causar danos aos órgãos através de exposição prolongada ou repetida.

Frases de precaução:

P210: Manter afastado de fontes de calor, faísca, chama, superfícies quentes e cigarros.

P261: Evitar respirar poeiras/fumos/gases/névoas/vapores/aerossóis.

P281: Utilizar equipamento de proteção individual.

P301+310: Se ingerido: contatar imediatamente um centro de informação antivenenos ou um médico.

P305 + 351 + 338: Se entrar em contato com os olhos: Lavar cuidadosamente com água durante vários minutos. Retirar as lentes de contato se presentes e continuar a enxaguar.

P331: Não induzir o vômito.

Anexo II – Exemplos de cálculos efetuados no decorrer do trabalho

Determinação do erro associado à percentagem da razão entre nanotubos de carbono e polímero:

$$\%MWCNT/Pol = \frac{m_{CNT}}{m_{Pol}} * 100$$

Onde:

$\%MWCNT/Pol$ = percentagem da razão entre nanotubos de carbono e polímero (%);

m_{MWCNT} = massa de nanotubos de carbono pesada (g);

m_{Pol} = massa de polímero pesada (g).

$$\frac{\sigma' \%MWCNT/Pol}{\%MWCNT/Pol} = \sqrt{\left(\frac{\sigma' m_{MWCNT}}{m_{MWCNT}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma' m_{Pol}}{m_{Pol}}\right)^2}$$

Onde:

$\sigma' \%MWCNT/Pol$ = erro associado à percentagem da razão entre nanotubos de carbono e polímero (%).

$\sigma' m_{MWCNT}$ = erro associado à massa de nanotubos de carbono pesada (g).

$\%MWCNT/Pol$ = percentagem da razão entre nanotubos de carbono e polímero (%).

$\sigma' m_{MWCNT}$ = erro associado à massa de nanotubos de carbono pesada (g).

m_{MWCNT} = massa de nanotubos de carbono pesada (g);

$\sigma' m_{Pol}$ = erro associado à massa de polímero pesada (g);

m_{Pol} = massa de polímero pesada (g).

Determinação do erro associado ao volume de solvente:

$$V_{sol} = V_{pip1} + V_{pip2}$$

Onde:

V_{sol} = Volume de solvente medido (mL);

V_{pip1} = Volume da pipeta graduada utilizada (1) (mL);

V_{pip2} = Volume da pipeta graduada utilizada (2) (mL).

$$\sigma'_{V_{sol}} = \sqrt{(\sigma'_{V_{pip1}})^2 + (\sigma'_{V_{pip2}})^2}$$

Onde:

$\sigma'_{V_{sol}}$ = erro associado ao volume de solvente medido (mL);

$\sigma'_{V_{pip1}}$ = erro associado à pipeta graduada utilizada (1) (mL);

$\sigma'_{V_{pip2}}$ = erro associado à pipeta graduada utilizada (2) (mL);

Na tabela 1 apresentam-se as pipetas utilizadas com o erro correspondente para cada uma das soluções.

Tabela 2 Pipetas utilizadas na medição dos volumes utilizados durante toda a atividade experimental, juntamente com os erros associados.

Volume de solvente (mL)	Pipetas $\pm \Delta$ pipeta (mL)
14	10 ($\pm 0,05$) + 5 ($\pm 0,05$)
12	10 ($\pm 0,05$) + 2 ($\pm 0,015$)
19	10 ($\pm 0,05$) + 10 ($\pm 0,05$)
10	10 ($\pm 0,05$)

Determinação do erro associado à percentagem utilizada de solvente:

$$\%Sol = \frac{m_{Pol}}{V_{Sol} + \frac{m_{Pol}}{\rho_{Pol}}} * 100$$

Onde:

%Sol = percentagem de solvente (%);

m_{Pol} = massa de polímero pesada (g);

ρ_{Pol} = densidade do polímero utilizado (g/cm³);

V_{Sol} = Volume de solvente utilizado (mL).

$$\frac{\sigma'_{\%Sol}}{\%Sol} = \sqrt{\left(\frac{\sigma'_{m_{Pol}}}{m_{Pol}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma'_{V_{Sol}}}{V_{Sol}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma'_{m_{Pol}}}{m_{Pol}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma'_{\rho_{Pol}}}{\rho_{Pol}}\right)^2}$$

Onde:

$\sigma'_{\%Sol}$ = erro associado à percentagem de solvente (%);

%Sol = percentagem de solvente (%);

$\sigma'_{m_{Pol}}$ = erro associado à massa de polímero pesada (g).

m_{Pol} = massa de polímero pesada (g);

$\sigma'_{V_{Sol}}$ = erro associado ao volume de solvente utilizado (mL);

V_{Sol} = Volume de solvente utilizado (mL).

$\sigma'_{\rho_{Pol}}$ = erro associado à densidade do polímero (g/cm³).

ρ_{Pol} = densidade do polímero utilizado (g/cm³);

Determinação da incerteza associada ao módulo de elasticidade:

Para cada réplica da medição do módulo de elasticidade foi verificada a presença de pontos que pudessem ser desprezados. Estes pontos foram desprezados tendo em conta a seguinte condição:

Se o valor de $|y_i - \hat{y}_i|$ for superior a $2 \times s_{y/x}$, o ponto em causa deve ser desprezado, caso contrário não deve ser desprezado. O desvio padrão dos pontos experimentais à reta ($s_{y/x}$) é calculado a partir da seguinte equação:

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}}$$

Onde:

$s_{y/x}$ = Desvio padrão dos pontos experimentais à reta;

y_i = Ponto experimental da reta;

$\hat{y}_i$ = Ponto obtido após interpolação do respetivo valor de x na equação da reta;

n = número de pontos experimentais.

Após desprezados os valores, se necessário, calculou-se a média do módulo de elasticidade das diferentes réplicas (3). De forma a verificar a presença de *outliers* nas réplicas utilizou-se o teste de *Grubbs*. O teste de *Grubbs* efetuou-se através da seguinte equação.

$$G = \frac{|x_s - \bar{x}|}{s}$$

Onde:

G = Valor experimental G;

x_s = Valor da réplica suspeita de ser um *outlier*;

$\bar{x}$ = Valor médio das réplicas;

s = Desvio padrão associado à réplicas obtidas de módulo de elasticidade.

Após o cálculo do G experimental, verificou-se o valor crítico de G (tabelado) para 95 % de probabilidade e n graus de liberdade. Quando o G experimental apresentou um valor inferior ao G crítico, o valor da réplica suspeita de ser um *outlier* não é desprezada. Caso contrário é desprezada.

Após desprezados os *outliers*, se necessário, foi calculado o desvio padrão da média do módulo de elasticidade, através da seguinte fórmula:

$$s = \sqrt{\frac{\sum(\bar{x} - x_i)^2}{n - 1}}$$

Onde:

s = Desvio padrão associado à réplicas obtidas de módulo de elasticidade;

$\bar{x}$ = Valor médio das réplicas de módulo de elasticidade obtidas;

x_i = Valor de cada réplica de módulo de elasticidade obtida;

n = Número de réplicas.

A incerteza da média do módulo de elasticidade foi calculada através da seguinte equação:

$$\Delta = t \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Onde:

Δ = Incerteza;

t = t de *student*, obtido a partir de uma tabela t de *student* bicaudal para 95 % de probabilidade e $n-1$ graus de liberdade;

s = Desvio padrão associado às réplicas obtidas de módulo de elasticidade;

n = Número de réplicas.

Determinação da incerteza associada à constante e perda dielétrica:

Primeiro efetuou-se o teste de *Grubbs* com o objetivo de detetar possíveis *outliers* para posteriormente despreza-los. Após desprezar, se necessário, todos os *outliers* calculou-se, novamente, o desvio padrão através da seguinte equação:

$$s = \sqrt{\frac{\sum(\bar{x} - x_i)^2}{n - 1}}$$

Para o cálculo da incerteza associada à constante/perda dielétrica, utilizou-se o seguinte cálculo:

$$\Delta = t \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Este cálculo foi efetuado para um *t* de *student* para 95 % de probabilidade e (n-1) graus de liberdade.

Determinação da incerteza associada à condutividade elétrica:

Para cada réplica da medição da resistência elétrica foi verificada a presença de pontos que pudessem ser desprezados. Estes pontos foram desprezados tendo em conta a seguinte condição: se o valor de $|y_i - \hat{y}|$ for superior a $2 \times s_{y/x}$, o ponto em causa deve ser desprezado, caso contrário não deve ser desprezado.

Após desprezados os valores, se necessário, calculou-se a média da resistência elétrica das diferentes réplicas (15). De forma a verificar a presença de *outliers* nas réplicas utilizou-se o teste de *Grubbs*, para 95 % de probabilidade. Após desprezados os *outliers*, se necessário, foi calculado o desvio padrão da média da resistência elétrica, através da seguinte fórmula:

$$s = \sqrt{\frac{\sum(\bar{x} - x_i)^2}{n - 1}}$$

O cálculo da incerteza associada à média da resistência elétrica foi efetuado da seguinte forma (utilizando um *t* de *student* para 95 % de probabilidade e n-1 graus e liberdade):

$$\Delta = t \frac{s}{\sqrt{n}}$$

O cálculo da resistividade elétrica dos nanocompósitos foi efetuado a partir da seguinte fórmula:

$$\rho_E = R \frac{l}{A}$$

Então, o cálculo da incerteza associada à resistividade elétrica foi efetuado com base na seguinte equação:

$$\frac{\sigma' \rho_E}{\rho_E} = \sqrt{\left(\frac{\sigma' R}{R}\right)^2 + \left(\frac{\sigma' A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\sigma' l_E}{l_E}\right)^2}$$

Onde:

$\Sigma' \rho_E$ = Incerteza associada à resistividade elétrica (Ω/m);

ρ_E = Resistividade elétrica (Ω/m);

$\sigma' R$ = Incerteza associada à resistência elétrica (Ω);

R = Resistência elétrica (Ω);

$\sigma' A$ = Incerteza associada à área do eletrodo circular de ouro (m^2);

A = Área do eletrodo circular de ouro (m^2);

$\sigma' l_E$ = Incerteza associada à espessura do nanocompósito (m);

l_E = Espessura do nanocompósito (m).

A incerteza associada à área dos eletrodos de ouro foi efetuada através da seguinte equação:

$$\frac{\sigma' A}{A} = \sqrt{\left(\frac{\sigma' r}{r}\right)^2 + \left(\frac{\sigma' r}{r}\right)^2}$$

Onde:

$\sigma' r$ = Incerteza associada ao raio do eletrodo circular de ouro (m);

r = raio do eletrodo circular de ouro (m).

A incerteza associada à espessura das amostras foi efetuada através da seguinte equação:

$$\Delta = t \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Calculado para um t de *student* de 95 % de probabilidade e (n-1) graus de liberdade.

A condutividade elétrica foi calculada através da seguinte equação:

$$\sigma = \frac{1}{\rho_E}$$

Então, a incerteza associada à condutividade elétrica foi calculada da seguinte forma:

$$\frac{\sigma' \sigma}{\sigma} = \sqrt{\left(\frac{\sigma' \rho_E}{\rho_E}\right)^2}$$

Onde:

σ' σ = Incerteza associada à condutividade elétrica $((\Omega/m)^{-1})$;

σ = Condutividade elétrica $((\Omega/m)^{-1})$;

Determinação da incerteza associada ao GF:

Para cada réplica da medição do GF foi verificada a presença de pontos que pudessem ser desprezados. Estes pontos foram desprezados tendo em conta a seguinte condição: se o valor de $|y_i - \hat{y}|$ for superior a $2 \times s_{y/x}$, o ponto em causa deve ser desprezado, caso contrário não deve ser desprezado.

Após desprezados os valores, se necessário, calculou-se a média do GF das diferentes réplicas (10). De forma a verificar a presença de *outliers* nas réplicas utilizou-se o teste de *Grubbs*, para 95 % de probabilidade. Após desprezados os *outliers*, se necessário, foi calculado o desvio padrão da média do GF, através da seguinte fórmula:

$$s = \sqrt{\frac{\sum(\bar{x} - x_i)^2}{n - 1}}$$

O cálculo da incerteza associada à média do GF foi efetuado da seguinte forma (utilizando um t de *student* para 95 % de probabilidade e n-1 graus de liberdade):

$$\Delta = t \frac{s}{\sqrt{n}}$$