

Universidade do Minho
Escola de Ciências

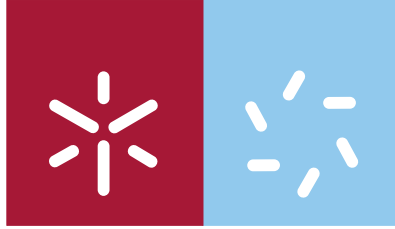
João Pedro Nunes Pereira **Efeito piezoresistivo em polímeros condutores em substrato flexível**

João Pedro Nunes Pereira

**Efeito piezoresistivo em polímeros condutores
em substrato flexível**

UMinho | 2009

Setembro de 2009



Universidade do Minho
Escola de Ciências

João Pedro Nunes Pereira

Efeito piezoresistivo em polímeros condutores em substrato flexível

Tese de Mestrado em Física
Área de Especialização em Ensino

Trabalho efectuado sob a orientação do
Professor Doutor Senentxu Lanceros-Méndez
e do
Professor Doutor José Gerardo Vieira Rocha

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

Universidade do Minho, / /

Assinatura: _____

Aos meus pais, a quem dedico este trabalho!

AGRADECIMENTOS

Ao Doutor Senentxu Lanceros-Méndez e ao Doutor José Gerardo Vieira Rocha pela excelente orientação, apoio, disponibilidade e pelo grande incentivo que sempre me deram em todos os momentos deste trabalho.

À avó Trindade pela serenidade e sabedoria transmitidas a todo o instante.

À Madi, ao Daniel, à Ritinha e à Sarinha pela amizade e carinho, pela força e coragem transmitidas e pelos conselhos sempre oportunos em todos os momentos.

À Anita pelo carinho, ajuda, incentivo e boa disposição sempre presente em todos os momentos.

À Cátia e ao Vítor pela ajuda, presença constante e amizade demonstradas durante todo o meu trabalho.

A todos os colegas do laboratório que me apoiaram e contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Os materiais poliméricos têm vindo a substituir outros materiais nas mais variadas aplicações, desde estruturais até electrónicas. Em particular, desde a descoberta dos polímeros condutores por Hideki Shirakawa na década de 1970, e desde o início do fabrico de compósitos condutores com fibras de carbono e *carbon black* (CB), tem-se assistido a uma crescente utilização destes materiais na fabricação de componentes electrónicos, visores tácteis, telas de televisão, sensores, baterias recarregáveis, geradores de fotocorrente, músculos artificiais, entre outras aplicações.

Um tipo de sensores, com grande potencial de aplicação, por exemplo, em monitorização estrutural ou aplicações biomédicas, é os piezoresistivos.

Com esta dissertação pretende-se estudar o efeito piezoresistivo de polímeros condutores e compósitos baseados em fibras de carbono.

Para tal, foram preparados filmes do polímero condutor polianilina (PANI) por *spin coating*, compósitos de polipropileno (PP) *Pro-fax 6301* com as nano fibras de carbono (NFC's) *Pyrograf®-III* por extrusão e prensagem e compósitos do composto comercial *PRE-ELEC® PP 1384* por prensagem. Seguidamente, foi analisada a dependência da sua resposta eléctrica com as condições de preparação e mediu-se a resposta eléctrica a solicitações mecânicas.

Os resultados obtidos permitiram caracterizar a resposta piezoresistiva presente nos diferentes tipos de amostras, assim como a sua dependência com as condições de preparação.

Os valores de *gauge factor* (GF) obtidos para os diferentes materiais, da ordem de 1,7 - 2,7 para o polímero condutor e 0,8 - 2,4 para os compósitos de carbono, permitem afirmar a viabilidade destes materiais como sensores piezoresistivos em diferentes aplicações.

ABSTRACT

The polymeric materials have been replacing other materials in various applications, from structural to electronic. In particular, since the discovery of conducting polymers by Hideki Shirakawa in the 1970s and the beginning of the manufacture of conducting composites with carbon fibers and carbon black (CB), has been a growing use of these materials in the manufacture of electronic components, tactile displays, television screens, sensors, batteries, generators photocurrent, artificial muscles, among other applications.

A type of sensors with great potential for application, for example, in structural monitoring or biomedical applications, are piezoresistive.

The aim of this dissertation is to study the piezoresistive effect of conductive polymers and composites based on carbon fibers.

With this purpose, the films were prepared conducting polymer polyaniline (PANI) by spin coating, composites of polypropylene (PP) Pro-fax 6301 with the nanocarbonfibers (NCF's) Pyrograf®-III by extrusion and pressing of composites and composite commercial PRE -ELEC® PP 1384 by pressing. Next, I examined the dependence of their electrical response to the conditions of preparation and measured the electrical response to mechanical stress.

The results allowed the characterization of piezoresistive response present in different types of samples, as well as its dependence on the preparation conditions.

The gauge factor (GF) values obtained for the different materials, in order from 1,7 to 2,7 for the conducting polymer and 0,8 to 2,4 for carbon composites, enable to affirm the viability of these materials as piezoresistive sensors for different applications.

LISTA DE ABREVIATURAS

CB - Carbon Black

PANI - Polianilina

PP - Polipropileno

NFC - Nano fibra de carbono

PIC - Polímero intrinsecamente condutor

PEDT - Polyethylenedioxythiophene

PR-19 - Pyrograf[®]-III-19 LHT

PR-24 - Pyrograf[®]-III-24 LHT

GF - Gauge factor

PET - Politereftalato

SEM - Microscopia electrónica de varrimento

ÍNDICE

1 - APRESENTAÇÃO DO ESTUDO	1
1.1 Introdução	2
1.2 Objectivo do estudo	3
1.3 Importância do estudo	4
1.4 Organização do estudo	4
Referências Bibliográficas	6
2 - PIEZORESISTIVIDADE	8
2.1 O fenómeno	9
2.2 O <i>gauge factor</i>	10
2.3 A piezoresistividade de alguns materiais	11
2.3.1 <i>Os semicondutores</i>	12
2.3.2 <i>Polímeros intrinsecamente condutores</i>	15
2.3.3 <i>Polímeros compósitos com fibras de carbono</i>	17
2.3.4 <i>Polímeros compósitos com carbon black</i>	19
2.4 Sensores piezoresistivos	20
2.4.1 <i>Sensores baseados em semicondutores</i>	21
2.4.2 <i>Sensores compósitos em matrizes de cimento</i>	24
Referências Bibliográficas	26
3 - MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	32
3.1 Compostos utilizados na preparação de amostras	33
3.1.1 <i>Amostras de polianilina</i>	33
3.1.2 <i>Compósitos de polipropileno com nano fibras de carbono</i>	33
3.1.3 <i>Compósitos de polipropileno com carbon black</i>	34

3.2	Preparação de amostras por <i>spin coating</i>	34
3.2.1	<i>Spin Coating</i>	34
3.2.2	<i>Procedimento e material</i>	36
3.3	Preparação de amostras por extrusão de polímeros	37
3.3.1	<i>Extrusão de polímeros</i>	37
3.3.2	<i>Procedimento e material</i>	38
3.4	Preparação de amostras na prensa hidráulica	39
3.5	Deposição de eléctrodos por <i>sputtering</i>	41
3.7	Síntese da preparação de amostras	45
3.8	Determinação da espessura das amostras de polianilina	47
3.8.1	<i>Microscopia electrónica de varrimento – SEM</i>	47
3.8.2	<i>Procedimento experimental</i>	48
3.9	Medidas de resistência	49
3.10	Ensaio piezoresistivos	50
3.11	Cálculo da resistividade	52
3.12	Cálculo da piezoresistividade	52
	Referências Bibliográficas	54
4	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	57
4.1	Espessura das amostras de polianilina	58
4.2	Resistividade	60
4.2.1	<i>Amostras de polianilina</i>	60
4.2.2	<i>Compósitos de polipropileno com nano fibras de carbono</i>	62
4.2.3	<i>Compósitos de polipropileno com carbon black</i>	68
4.3	Piezoresistividade	69
4.3.1	<i>Amostras de polianilina</i>	69
4.3.2	<i>Compósitos de polipropileno com nano fibras de carbono</i>	81

4.3.3 <i>Compósitos de polipropileno com carbon black</i> _____	104
4.4 Síntese e comparação dos resultados _____	107
Referências Bibliográficas _____	109
5 - CONCLUSÃO _____	110
5.1 Conclusões _____	111
5.2 Trabalhos futuros _____	112

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 2.1:** Representação esquemática de um *strain gauge* constituído por uma folha metálica fina. _____ 9
- Figura 2.2:** Gráfico do deslocamento (*z-displacement*) em função do tempo (*time*) (linha vermelha) e resistência (R_{sensor}) em função do tempo (linha preta) obtidos em testes de flexão de 4 pontos. _____ 13
- Figura 2.3:** Gráfico da variação relativa da resistência ($\Delta R/R_0$) em função da deformação longitudinal aplicada (ϵ) e respectivas rectas de ajuste. _____ 14
- Figura 2.4:** Gráfico da resistência (R) da PANI em função do tempo (*time*). As zonas azuis correspondem aos intervalos de tempo em que é aplicada uma tensão, as zonas brancas correspondem a intervalos de tempo em que não é aplicada tensão. _____ 15
- Figura 2.5:** Gráfico da variação relativa da resistência $\Delta R/R$ em função da deformação ϵ . _____ 16
- Figura 2.6:** Gráfico da variação relativa da resistência ($\Delta R/R$) em função da deformação aplicada (*strain*). _____ 17
- Figura 2.7:** Gráficos da resistividade (*resistivity*) em função do tempo (*time*) (linha grossa) e da deformação (*strain*) em função do tempo (linha fina) obtidos nos testes de tracção das duas amostras. _____ 18
- Figura 2.8:** Gráfico da variação relativa da resistência (*relative resistance change*) em função da tensão compressiva aplicada (*compression stres*). _____ 20
- Figura 2.9:** Representação esquemática de um compensador de temperatura de um *strain gauge* semiconductor. _____ 22
- Figura 2.10:** Representação esquemática de um sensor baseado em silício amorfo. _____ 23
- Figura 2.11:** Representação esquemática de um sensor de micro-torque. ____ 24
- Figura 3.1:** Representação esquemática das várias etapas do processo de *spin coating*. _____ 35
- Figura 3.2:** Fotografia do *spin coater* utilizado na preparação das amostras de PANI. _____ 36
- Figura 3.3:** Fotografia de uma lâmina de PET com aproximadamente 60×20 mm e 2,2 mm de espessura. _____ 36

Figura 3.4: Representação esquemática do processo de extrusão de polímeros. _____	38
Figura 3.5: Fotografia da mini-extrusora utilizada no processo de extrusão. _	38
Figura 3.6: Fotografia da prensa hidráulica utilizada na preparação de amostras. _____	40
Figura 3.7: Fotografia da placa metálica com moldes utilizada na prensagem e ampliação do molde com as respectivas dimensões. _____	41
Figura 3.8: Representação esquemática do processo de <i>sputtering</i> . _____	42
Figura 3.9: Fotografia do <i>sputter coater</i> utilizado na deposição dos eléctrodos. _____	42
Figura 3.10: Representação esquemática de eléctrodos depositados segundo a configuração A. _____	43
Figura 3.11: Representação esquemática de eléctrodos depositados segundo a configuração B. _____	43
Figura 3.12: Fotografia da máscara utilizada na deposição de eléctrodos por <i>sputtering</i> e ampliação do molde utilizado com as respectivas dimensões. ____	44
Figura 3.13: Fotografias das amostras de PANI ao longo das várias etapas do processamento: _____	46
Figura 3.14: Fotografias das amostras do compósito de <i>Pro-fax 6301</i> com <i>PR-19</i> e <i>PR-24</i> e do compósito <i>PRE-ELEC® PP 1384</i> ao longo das várias etapas do processamento: _____	46
Figura 3.15: Esquema de uma coluna de SEM. _____	48
Figura 3.16: Fotografia da montagem utilizada nas medições de resistência. _	49
Figura 3.17: Fotografia do equipamento utilizado na realização dos testes de flexão de 4 pontos. _____	50
Figura 3.18: Fotografia de uma amostra em deformação durante um teste de flexão de 4 pontos. _____	51
Figura 3.19: Representação esquemática de um teste de flexão de 4 pontos. ____	53
Figura 4.1: Imagem de SEM da amostra de PANI-1000. _____	58
Figura 4.2: Imagem de SEM da amostra de PANI-2000. _____	58
Figura 4.3: Imagem de SEM da amostra de PANI-3000. _____	59

Figura 4.4: Imagem de SEM da amostra de PANI-4000.	_____	59
Figura 4.5: Imagem de SEM da amostra de PANI-5000.	_____	59

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: Síntese das condições de preparação de amostras por <i>spin coating</i> .	37
Tabela 3.2: Resumo das condições experimentais utilizadas na preparação de amostras por extrusão.	39
Tabela 3.3: Síntese das condições de deposição de eléctrodos para cada tipo de amostra.	44
Tabela 3.4: Síntese das amostras preparadas com indicação da espessura (t) e quantidade, e comprimento (ℓ) e largura (w) quando existentes.	45
Tabela 4.1: Espessura das amostras de PANI medidas por SEM para cada velocidade de preparação.	59
Tabela 4.2: Resistividade superficial das amostras de PANI.	61
Tabela 4.3: Resistividade superficial (ρ_s) das amostras do compósito de <i>Pro-fax 6301</i> com <i>PR-19</i>	62
Tabela 4.4: Resistividade volumétrica (ρ_v) das amostras do compósito de <i>Pro-fax 6301</i> com <i>PR-19</i> .	63
Tabela 4.5: Resistividade superficial (ρ_s) das amostras do compósito de <i>Pro-fax 6301</i> com <i>PR-24</i>	65
Tabela 4.6: Resistividade volumétrica (ρ_v) das amostras do compósito de <i>Pro-fax 6301</i> com <i>PR-24</i> .	65
Tabela 4.7: Resistividade superficial (ρ_s) das amostras do compósito <i>PRE-ELEC® PP 138</i> .	68
Tabela 4.8: Resistividade volumétrica (ρ_v) das amostras do compósito <i>PRE-ELEC® PP 1384</i> .	68
Tabela 4.9: Registo dos <i>gauge factors</i> calculados para as 3 amostras de PANI-1000.	71
Tabela 4.10: Registo dos <i>gauge factors</i> calculados para as 3 amostras de PANI-2000.	73
Tabela 4.11: Registo dos <i>gauge factors</i> calculados para as 3 amostras de PANI-3000.	76

Tabela 4.12: Registo dos <i>gauge factors</i> calculados para as 3 amostras de PANI-4000.	78
Tabela 4.13: Registo dos <i>gauge factors</i> calculados para as 3 amostras de PANI-5000.	79
Tabela 4.14: Registo dos <i>gauge factors</i> calculados para as 3 amostras de <i>Pro-fax</i> 6301 com 2% de PR-19.	83
Tabela 4.15: Registo dos <i>gauge factors</i> calculados para as 3 amostras de <i>Pro-fax</i> 6301 com 3% de PR-19.	86
Tabela 4.16: Registo dos <i>gauge factors</i> calculados para as 3 amostras de <i>Pro-fax</i> 6301 com 4% de PR-19.	88
Tabela 4.17: Registo dos <i>gauge factors</i> calculados para as 3 amostras de <i>Pro-fax</i> 6301 com 5% de PR-19.	90
Tabela 4.18: Registo dos <i>gauge factors</i> calculados para as 3 amostras de <i>Pro-fax</i> 6301 com 1% de PR-24.	93
Tabela 4.19: Registo dos <i>gauge factors</i> calculados para as 3 amostras de <i>Pro-fax</i> 6301 com 2% de PR-24.	95
Tabela 4.20: Registo dos <i>gauge factors</i> calculados para as 3 amostras de <i>Pro-fax</i> 6301 com 3% de PR-24.	98
Tabela 4.21: Registo dos <i>gauge factors</i> calculados para as 3 amostras de <i>Pro-fax</i> 6301 com 4% de PR-24.	100
Tabela 4.22: Registo dos <i>gauge factors</i> calculados para as 3 amostras de <i>Pro-fax</i> 6301 com 5% de PR-24.	102
Tabela 4.23: Registo dos <i>gauge factors</i> calculados para as 3 amostras de PRE-ELEC® PP 1384.	106
Tabela 4.24: Resumo da resistividade superficial média, resistividade volumétrica média e <i>GF's</i> médios obtidos para todas as amostras analisadas.	107

ÍNDICE DE GRÁFICOS

- Gráfico 4.1:** Gráfico da espessura (nm) em função da velocidade de rotação (rpm), na preparação por *spin coating*, das amostras de PANI. _____ 60
- Gráfico 4.2:** Gráfico da resistividade superficial (ρ_s) em função da velocidade de rotação (rpm), na preparação por *spin coating*, das amostras de PANI. _____ 61
- Gráfico 4.3:** Gráfico da resistividade superficial média (ρ_s) em função da percentagem da NFC PR-19 presente na amostra, para quantidades superiores a 1%. _____ 64
- Gráfico 4.4:** Gráfico da resistividade volumétrica média (ρ_v) em função da percentagem da NFC PR-19 presente na amostra, para quantidades superiores a 1%. _____ 64
- Gráfico 4.5:** Gráfico da resistividade superficial média (ρ_s) em função da percentagem da NFC PR-24 presente na amostra, para quantidades superiores a 1%. _____ 66
- Gráfico 4.6:** Gráfico da resistividade volumétrica média (ρ_v) em função da percentagem da NFC PR-24 presente na amostra, para quantidades superiores a 1%. _____ 67
- Gráfico 4.7:** Gráfico do deslocamento vertical (z) em função do tempo (s) (linha preta) e da resistência (R) em função do tempo (t) (linha azul) para a amostra 2 de PANI-1000. _____ 70
- Gráfico 4.8:** Gráfico da variação relativa da resistência ($\Delta R/R_0$) em função da deformação longitudinal (ϵ) ajustado à função $\Delta R/R_0 = GF\epsilon$ por regressão linear, para o 3.º ciclo ascendente da amostra 2 de PANI-1000. _____ 71
- Gráfico 4.9:** Gráfico do deslocamento vertical (z) em função do tempo (s) (linha preta) e da resistência (R) em função do tempo (t) (linha azul) para a amostra 3 de PANI-2000. _____ 73
- Gráfico 4.10:** Gráfico do deslocamento vertical (z) em função do tempo (s) (linha preta) e da resistência (R) em função do tempo (t) (linha azul) para a amostra 3 de PANI-3000. _____ 75
- Gráfico 4.11:** Gráfico do deslocamento vertical (z) em função do tempo (s) (linha preta) e da resistência (R) em função do tempo (t) (linha azul) para a amostra 2 de PANI-4000. _____ 77

Gráfico 4.12: Gráfico do deslocamento vertical (z) em função do tempo (s) (linha preta) e da resistência (R) em função do tempo (t) (linha azul) para a amostra 2 de PANI-5000. _____	79
Gráfico 4.13: Gráfico do $GF_{\text{médio}}$ de cada amostra em função da velocidade de rotação utilizada na preparação das amostras por <i>spin coating</i> . _____	80
Gráfico 4.14: Gráfico do deslocamento vertical (z) em função do tempo (s) (linha preta) e da resistência (R) em função do tempo (t) (linha azul) para a amostra 1 de <i>Pro-fax 6301</i> com 2% de <i>PR-19</i> . _____	82
Gráfico 4.15: Gráfico da variação relativa da resistência ($\Delta R/R_0$) em função da deformação longitudinal (ϵ) ajustado à função $\Delta R/R_0 = GF\epsilon$ por regressão linear, para o 4.º ciclo ascendente da amostra 1 de <i>Pro-fax 6301</i> com 2% de <i>PR-19</i> . _____	83
Gráfico 4.16: Gráfico do deslocamento vertical (z) em função do tempo (s) (linha preta) e da resistência (R) em função do tempo (t) (linha azul) para a amostra 2 de <i>Pro-fax 6301</i> com 3% de <i>PR-19</i> . _____	85
Gráfico 4.17: Gráfico do deslocamento vertical (z) em função do tempo (s) (linha preta) e da resistência (R) em função do tempo (t) (linha azul) para a amostra 3 de <i>Pro-fax 6301</i> com 4% de <i>PR-19</i> . _____	87
Gráfico 4.18: Gráfico do deslocamento vertical (z) em função do tempo (s) (linha preta) e da resistência (R) em função do tempo (t) (linha azul) para a amostra 2 de <i>Pro-fax 6301</i> com 5% de <i>PR-19</i> . _____	89
Gráfico 4.19: Gráfico do $GF_{\text{médio}}$ de cada amostra em função da % de <i>PR-19</i> presente no compósito. _____	91
Gráfico 4.20: Gráfico do deslocamento vertical (z) em função do tempo (s) (linha preta) e da resistência (R) em função do tempo (t) (linha azul) para a amostra 3 de <i>Pro-fax 6301</i> com 1% de <i>PR-24</i> . _____	92
Gráfico 4.21: Gráfico do deslocamento vertical (z) em função do tempo (s) (linha preta) e da resistência (R) em função do tempo (t) (linha azul) para a amostra 1 de <i>Pro-fax 6301</i> com 2% de <i>PR-24</i> . _____	94
Gráfico 4.22: Gráfico do deslocamento vertical (z) em função do tempo (s) (linha preta) e da resistência (R) em função do tempo (t) (linha azul) para a amostra 1 de <i>Pro-fax 6301</i> com 3% de <i>PR-24</i> . _____	97
Gráfico 4.23: Gráfico do deslocamento vertical (z) em função do tempo (s) (linha preta) e da resistência (R) em função do tempo (t) (linha azul) para a amostra 1 de <i>Pro-fax 6301</i> com 4% de <i>PR-24</i> . _____	99

Gráfico 4.24: Gráfico do deslocamento vertical (z) em função do tempo (s) (linha preta) e da resistência (R) em função do tempo (t) (linha azul) para a amostra 3 de *Pro-fax 6301* com 5% de *PR-24*. _____ 101

Gráfico 4.25: Gráfico do $GF_{\text{médio}}$ de cada amostra em função da % de *PR-24* presente no compósito. _____ 103

Gráfico 4.26: Gráfico do deslocamento vertical (z) em função do tempo (s) (linha preta) e da resistência (R) em função do tempo (t) (linha azul) para a amostra 1 de *PRE-ELEC® PP 1384*. _____ 104

Gráfico 4.27: Gráfico da variação relativa da resistência ($\Delta R/R_0$) em função da deformação longitudinal (ε) ajustado à função $\Delta R/R_0 = GF\varepsilon$ por regressão linear, para o 2.º ciclo ascendente da amostra 1 de *PRE-ELEC® PP 1384*. ____ 105

1 – APRESENTAÇÃO DO ESTUDO

Neste capítulo é feita uma apresentação global do estudo. Começa-se por fazer uma introdução abordando o tema dos polímeros condutores, desde a sua descoberta até à sua utilização em aplicações actuais. Apresenta-se o objectivo central do estudo, indicam-se os aspectos que o revestem de alguma importância bem como a estrutura organizativa do trabalho.

1.1 Introdução

A utilização de polímeros por parte do Homem é conhecida desde longa data. Muitos dos polímeros que actualmente se conhecem foram utilizados primeiramente na sua forma não condutora [1], pois uma grande maioria é incapaz de conduzir electricidade [2]. Na verdade, as propriedades isoladoras dos plásticos são amplamente utilizadas na indústria electrónica [2].

A tentativa de associação das propriedades mecânicas destes materiais às propriedades eléctricas dos metais é recente, ocorreu por volta da década de 1950, através da incorporação de cargas condutoras neste tipo de materiais, dando assim origem aos chamados polímeros condutores extrínsecos [3].

A condutividade de compósitos de base polimérica isoladora, com partículas condutoras dispersas, tem sido alvo de grande estudo [4]. A condutividade destes compósitos é conseguida através da incorporação de partículas condutoras como *CB*, fibras de carbono, pó de grafite, micro partículas e metais, na matriz polimérica isoladora [5].

Na década de 1970, surge a primeira síntese de polímeros com capacidade de conduzir electricidade, sem que para isso fosse necessária a incorporação de cargas condutoras – polímeros intrinsecamente condutores (PIC's) [3,6].

Esta descoberta foi feita de forma acidental em Tóquio no laboratório de Hideki Shirakawa, quando um estudante seu, devido a um erro nas quantidades de um reagente na síntese de poliacetileno, originou um material orgânico condutor [3]

Mais tarde, num esforço de colaboração entre o grupo de Shirakawa e o grupo de Heeger/McDiarmid chegou-se à conclusão de que o poliacetileno apresenta um significativo aumento da sua condutividade quando tratado com quantidades controladas de cloro, bromo ou iodo e pentaflureto de arsénio [6,7]. Este tratamento origina um composto orgânico com óptimas propriedades condutoras, isto é, um polímero condutor [1,6].

Esta descoberta criou um novo campo de investigação na fronteira entre a química e a física da matéria condensada, originando um elevado número de oportunidades para novas aplicações [8].

Exemplos de aplicações baseadas em polímeros condutores e compósitos poliméricos com fibras de carbono ou *CB* são os sensores de força e deformação. Estes dispositivos funcionam, frequentemente, com base numa propriedade característica destes materiais, a piezoresistividade. Esta propriedade, apresentada pelos compostos referidos, tem sido estudada e comprovada em alguns trabalhos como os de Lillemose et. al. [9] com polianilina (PANI), de Mateiu et. al. [10] com o *Polyethylenedioxythiophene (PEDT)*, de D.A. Gordon et. al. [11] com compósitos comerciais com fibras de carbono e de S. Wang et. al. [12] com borracha de silicone com *CB*.

A construção de sensores de força e deformação com base em polímeros condutores e polímeros compósitos com fibras de carbono ou *CB* têm sido alvo de atenção de vários investigadores. Como exemplos referem-se os trabalhos de E.P. Scilingo et. al. [13] e Lorussi et. al. [14], com a finalidade de fabricar um sensor piezoresistivo baseado em *polypyrrole (PPY)*, com aplicações em vestuário humano para controlar funções vitais; o trabalho de I. Kang et al. [15,16] com o objectivo de construir um sensor para monitorização de estruturas, baseados em compósitos poliméricos com nano tubos de carbono e o trabalho de C. Cochrane et. al. [17], que reporta a produção de sensores de deformação flexíveis, à base de compósitos poliméricos com *CB*, para aplicações têxteis.

1.2 Objectivo do estudo

Este trabalho tem como principal objectivo o estudo do efeito piezoresistivo de polímeros condutores e compósitos poliméricos com *NFC's* e *CB*.

Para concretizar esta intenção prepararam-se filmes piezoresistivos, com base em polímeros condutores e compósitos com NFC's e CB, analisou-se a dependência da sua resposta eléctrica com as condições de preparação e mediu-se a resposta eléctrica a diferentes solicitações mecânicas.

1.3 Importância do estudo

Os sensores piezoresistivos têm um grande potencial na área têxtil e na electrónica flexível, especialmente quando utilizados como sensores de força e deformação. Embora o sinal electromecânico deste tipo de materiais tenha sido provado em ambiente laboratorial, é necessário avaliar a resposta dos materiais em condições semelhantes às de utilização, assim como a estabilidade e fadiga do sinal.

Pelo disposto, o presente trabalho assume alguma importância nesta área, pois poderá dar um importante contributo no sentido de novos passos serem dados com vista a uma melhor monitorização destes materiais para novas aplicações.

1.4 Organização do estudo

Este trabalho está dividido em cinco capítulos.

No presente capítulo contextualiza-se o estudo, introduzindo a noção de polímero condutor e compósitos com NFC's e CB, fazendo referência à sua piezoresistividade e a aplicações decorrentes desta característica. São identificados os objectivos do estudo e referidos alguns aspectos que lhe conferem importância.

O capítulo 2 contém considerações gerais sobre o fenómeno da piezoresistividade, com alusões à sua descoberta e à evolução da interpretação do conceito até aos dias de hoje. São descritas as equações fundamentais da

piezoresistividade e algumas relações matemáticas importantes. Descrevem-se alguns aspectos fundamentais de estudos sobre a piezoresistividade de diversos materiais utilizados neste estudo e algumas aplicações baseadas neste conceito. Por fim, são indicados diversos sensores de força e deformação que funcionam com base nesta propriedade.

No capítulo 3 são identificados todos os materiais e procedimentos experimentais realizados na preparação de amostras. São descritos os ensaios realizados às amostras para determinar a sua resistividade bem como os testes de flexão de 4 pontos para aferir a piezoresistividade das mesmas. Neste capítulo são também descritos os métodos de tratamento dos dados recolhidos experimentalmente.

No capítulo 4 são apresentados, descritos, analisados e discutidos todos os dados recolhidos durante o estudo. Os resultados relativos à resistividade e piezoresistividade das amostras são apresentados em forma de tabelas e diferentes tipos de gráficos.

No capítulo 5 são apresentadas todas as conclusões e implicações, possíveis, resultantes do estudo e algumas propostas de trabalhos futuros.

Referências Bibliográficas

- [1] P. Chandrasekhar, *Conducting polymers, fundamentals and applications: a practical approach*. Norwell: Kluwer Academic Publishers, 1999.
- [2] Y. Osada and D.E. de Rossi, *Polymer Sensors and Actuators*. Germany: Springer, 2000.
- [3] R. Faez, C. Reis, P.S. Freitas, O.K. Kosima, G. Ruggeri and M.A. Paoli, "Polímeros Condutores," *Química Nova na Escola*, no. 11, pp. 13-15, Maio 2000.
- [4] F. Carmona, R. Canet and P. Delhaes, "Piezoresistivity of heterogeneous solids," *Journal of Applied Physics*, vol. 61, 1987.
- [5] M. Knite, V. Teteris, A. Kiploka and J. Kaupuzs, "Polyisoprene-carbon black nanocomposites as tensile strain and pressure sensor materials," *Sensors and Actuators A*, vol. 110, p. 142-149, 2004.
- [6] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, C.S. Gau and A.G. McDiarmid, "Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene," *Physical Review Letters*, vol. 39, no. 17, p. 1098, Outubro 1977.
- [7] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. McDiarmid, C.K. Chiang and A.J. Heeger, "Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x," *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, pp. 578-580, 1977.
- [8] A.J. Heeger, "Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials," *Synthetic Materials*, no. 125, p. 23, 2002.
- [9] M. Lillemose, M. Spieser, N.O. Christiansen, A. Christensen and A. Boisen, "Intrinsically conductive polymer thin film piezoresistors," *Microelectronic Engineering*, vol. 85, pp. 969-971, 2008.
- [10] R. Mateiu, M. Lillemose, T.S. Hansen, A. Boisen and O. Geschke, "Reliability of poly 3,4-ethylenedioxythiophene strain gauge," *Microelectronic Engineering*, vol. 84, pp. 1270-1273, 2007.

- [11] D.A. Gordon, S. Wang and D.D.L. Chung, "Piezoresistivity in unidirectional continuous carbon fiber polymer matrix composites - single-lamina composite versus two lamina composite," *Composite Interfaces*, vol. 11, pp. 95-103, 2004.
- [12] P. Wang, T. Ding and S. Wang, "Piezoresistivity of Silicone-Rubber/Carbon Black Composites Excited by AC Electrical Field," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 113, p. 337-341, 2009.
- [13] E.P. Scilingo, F. Lorussi, A. Mazzoldi and D. De Rossi, "Strain-Sensing Fabrics for Wearable Kinaesthetic-Like Systems," *IEEE Sensors Journal*, vol. 3, no. 4, pp. 460-467, 2003.
- [14] F. Lorussi, W. Rocchia, E.P. Scilingo, A. Tognetti and D. De Rossi, "Wearable, Redundant Fabric-Based Sensor Arrays for Reconstruction of Body Segment Posture," *IEEE Sensors Journal*, vol. 4, no. 6, pp. 807-818, 2004.
- [15] I. Kang, M.J. Schulz, J.H. Kim, V. Shanov and D. Shi, "A carbon nanotube strain sensor for structural health monitoring," *Smart Materials and Structures*, vol. 15, p. 737-748, 2006.
- [16] I. Kang, Y.Y. Heung, J.H. Kim, J.W. Lee, R. Gollapudi, S. Subramaniam, S. Narasimhadevara, D. Hurd, G.R. Kirikera, V. Shanov, M.J. Schulz, D. Shi, J. Boerio, S. Mall and M. Ruggles-Wren, "Introduction to carbon nanotube and nanofiber smart materials," *Composites: Part B*, vol. 37, p. 382-394, 2006.
- [17] C. Cochrane, V. Koncar, M. Lewandowski and C. Dufour, "Design and Development of a Flexible Strain Sensor for Textile Structures Based on a Conductive Polymer Composite," *Sensors*, vol. 7, pp. 473-492, 2007.

2 - PIEZORESISTIVIDADE

Este capítulo desenvolve-se em torno do conceito de piezoresistividade. Faz-se uma referência à descoberta do fenómeno, à sua utilidade e à sua abordagem física e matemática que permite qualificá-lo.

Apresentam-se também alguns materiais com propriedades piezoresistivas, por intermédio de estudos na área. Por fim apresentam-se um conjunto de dispositivos que operam com base na piezoresistividade de alguns materiais.

2.1 O fenómeno

A palavra piezoresistividade é oriunda do grego, deriva da palavra *piezin*, que significa pressionar [1,2,3]. O fenómeno da piezoresistividade consiste na alteração da resistência de um material quando sobre ele é aplicada uma determinada tensão mecânica [1,2,4,5,6,7,8].

A descoberta deste fenómeno deve-se ao matemático, físico e engenheiro britânico Lord Kelvin, que em 1856 verificou que a resistência de fios de cobre e ferro aumentava quando sobre eles era aplicada uma determinada tensão mecânica [1,2,7,8].

Cerca de 75 anos mais tarde, na década de 1930, começam a surgir as primeiras aplicações resultantes desta descoberta, os *strain gauges* – sensores de deformação. Inicialmente, os primeiros sensores eram baseados em fios metálicos. A evolução destes dispositivos, levou a que, actualmente, a maior parte destes sensores sejam constituídos por uma folha metálica fina assente num material de suporte isolador (figura 2.1, adaptada de [1]) [1].

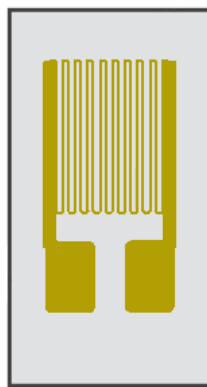


Figura 2.1: Representação esquemática de um *strain gauge* constituído por uma folha metálica fina, adaptada de [1].

A resistência de um material piezoresistivo altera-se quando este é sujeito a uma tensão mecânica. Aplicando-lhe uma diferença de potencial pode medir-se a sua resistência e relacionar estas alterações com as deformações provocadas no material pela tensão aplicada [5].

Os *strain gauges* são utilizados para determinar a piezoresistividade de outros materiais, dado que sofrem alterações da sua resistência quando sobre

eles é aplicada uma tensão mecânica. Para obter medidas piezoresistivas os *strain gauges* são, frequentemente, colados directamente em cima das amostras [1].

2.2 O *gauge factor*

A sensibilidade dos materiais piezoresistivos pode ser caracterizada pelo que se designa de *gauge factor* (*GF*) dos *strain gauges* - factor de sensibilidade [1,6,9]. O *GF*, que se define como a variação fraccionária da resistência por unidade de deformação [10], traduz as alterações na resistência do material em função das deformações provocadas pela tensão mecânica aplicada [11,9]. Este parâmetro pode calcular-se da seguinte forma:

$$GF = \frac{\text{variação relativa da resistência}}{\text{deformação aplicada}} = \frac{\Delta R / R_0}{\Delta L / L} = \frac{\Delta R / R_0}{\varepsilon} \quad (2.1)$$

onde R_0 é a resistência do material antes da deformação, ΔR é a variação da resistência provocada pela deformação e o termo $\Delta L / L$ corresponde à deformação unitária aplicada, que se representa por ε e é adimensional [1].

Uma deformação num dado material exercida ao longo de uma determinada direcção, provoca sempre alterações nas restantes direcções. Por exemplo, quando um objecto é esticado ao longo do seu comprimento (ℓ) provoca uma diminuição da sua largura (w) e espessura (t). A relação destas variações é dada pela razão de Poisson do material (ν). As deformações unitárias do comprimento, da largura e da espessura representam-se por ε_ℓ , ε_w e ε_t respectivamente [1].

Considerando o exemplo de um bloco, em forma de paralelepípedo, constituído por um material condutor, a sua resistência é dada por:

$$R = \frac{\rho \ell}{A} = \frac{\rho \ell}{wt} \quad (2.2)$$

onde $\rho = (1/\sigma)$ é a resistividade do material (Ωcm), ℓ é o comprimento e A é área transversal do bloco (o produto da largura w e a espessura t).

Diferenciando a equação 2.2 obtém-se:

$$dR = \frac{\ell}{wt} d\rho + \frac{\rho}{wt} d\ell + \frac{\rho\ell}{w^2t} dw + \frac{\rho\ell}{wt^2} dt \quad (2.3)$$

por conseguinte:

$$\frac{dR}{R} = \frac{d\rho}{\rho} + \frac{d\ell}{\ell} + \frac{dw}{w} + \frac{dt}{t} \quad (2.4)$$

Por definição $\varepsilon_\ell = d\ell/\ell$, logo as equações seguintes assumem que as variações são muito pequenas. Deste modo $d\ell = \Delta\ell$, $dw = \Delta w$ e $dt = \Delta t$:

$$\frac{dw}{w} = \varepsilon_w = -v\varepsilon_\ell \quad \text{e} \quad \frac{dt}{t} = \varepsilon_t = -v\varepsilon_\ell \quad (2.5)$$

onde v é a razão de Poisson. O sinal menos significa que a largura e a espessura diminuem.

A partir das equações 2.4 e 2.5 tem-se

$$\frac{dR}{R} = \frac{d\rho}{\rho} + \varepsilon_\ell + v\varepsilon_\ell + v\varepsilon_\ell \quad (2.6)$$

da equação 2.1 pode escrever-se que

$$GF = \frac{dR/R}{\varepsilon_\ell} = \frac{d\rho/\rho}{\varepsilon_\ell} + (1+2v) \quad (2.7)$$

Na equação 2.7 pode ver-se que há dois efeitos distintos a contribuir para o GF , o efeito piezoresistivo $((d\rho/\rho)/\varepsilon_\ell)$ e o efeito geométrico $(1+2v)$ [1].

2.3 A piezoresistividade de alguns materiais

Existe uma grande diversidade de materiais que apresentam características piezoresistivas, e associados a eles, uma grande disparidade de factores de medição. Em alguns materiais o efeito piezoresistivo prevalece

relativamente ao efeito geométrico, como são exemplo os semicondutores, ao passo que em outros materiais ocorre o inverso como no caso dos filmes finos metálicos [1].

De entre a gama de materiais que apresentam características piezoresistivas, destacam-se de seguida alguns pela sua relevância no campo das aplicações.

2.3.1 Os semicondutores

Os semicondutores são materiais piezoresistivos frequentemente usados no fabrico de sensores de deformação. Os sensores baseados neste tipo de materiais apresentam GF 's bastante elevados. Nos semicondutores o efeito piezoresistivo prevalece relativamente ao efeito geométrico, este último pode até ser desprezado passando a piezoresistividade a ser dada por [1]:

$$\frac{d\rho}{\rho} = \pi_l \sigma_l + \pi_t \sigma_t$$

onde π_l e π_t são os coeficientes piezoresistivos longitudinal e transversal e σ_l e σ_t são as tensões aplicadas correspondentes [1,12]. Estes coeficientes dependem da orientação do cristal e da temperatura [1].

Um dos semicondutores mais usados em sensores piezoresistivos é o silício, devido ao fácil fabrico e alta linearidade [13].

Desde que C. Smith descobriu e relatou, no seu estudo publicado em 1954 [14], os coeficientes piezoresistivos do silício houve um crescente número de aplicações baseadas neste material.

Uma aplicação possível do silício é descrita em P. Alpuim et al. [15]. Este estudo descreve a construção de uma membrana piezoresistiva fina sensível a deformações e a miniaturização de densos conjuntos de sensores baseados em silício nanocristalino hidrogenado do tipo n (nc-Si:H) depositados em substratos flexíveis de poliimida.

A piezoresistividade destes dispositivos foi verificada em testes de flexão de 4 pontos (*4-point bending tests*). Os resultados destes ensaios estão expressos no gráfico da figura 2.2 [15].

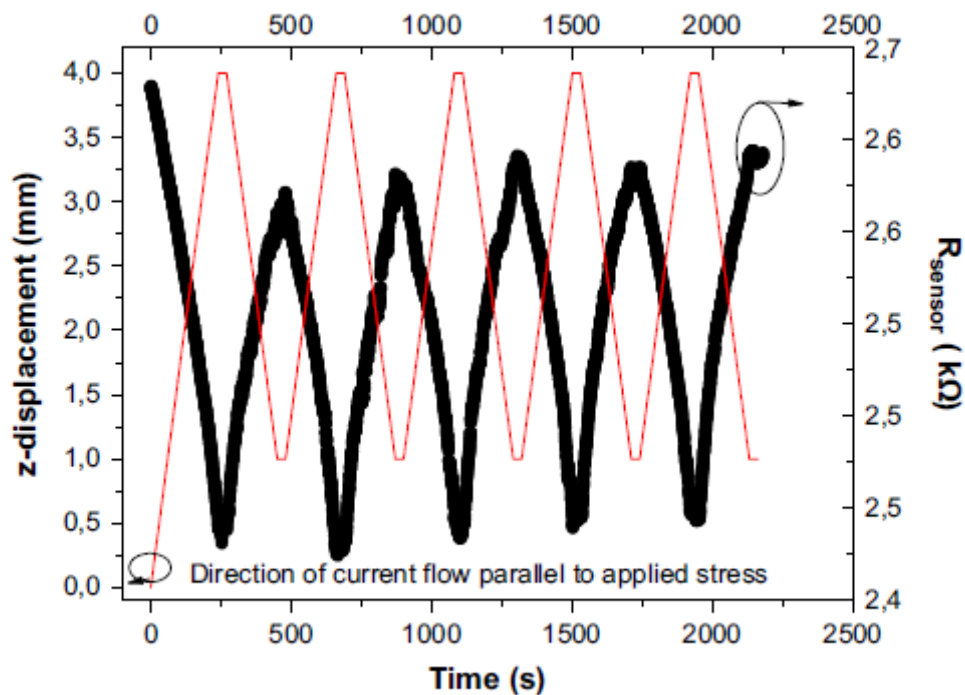


Figura 2.2: Gráfico do deslocamento (*z-displacement*) em função do tempo (*time*) (linha vermelha) e resistência (R_{sensor}) em função do tempo (linha preta) obtidos em testes de flexão de 4 pontos [15].

Para calcular o *GF* das amostras foi feito o gráfico da variação relativa da resistência ($\Delta R/R_0$) em função da deformação longitudinal (ϵ) à função, e ajustado por regressão linear à função $\frac{\Delta R}{R_0} = GF\epsilon$ (figura 2.3 [15]).

O cálculo da deformação longitudinal foi efectuada a partir da seguinte expressão:

$$\varepsilon = \frac{3dz}{5a^2} \quad (2.8) [15]$$

onde \underline{d} representa a espessura da amostra, \underline{z} o deslocamento vertical das barras de carga da máquina de testes e \underline{a} a distância entre o 1.º e 2.º pontos de carga da máquina de testes.

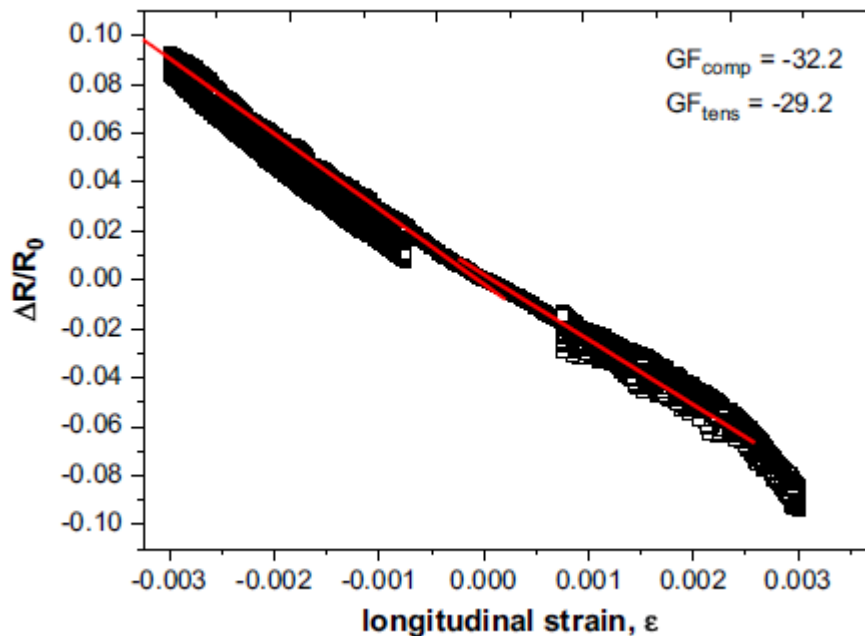


Figura 2.3: Gráfico da variação relativa da resistência ($\Delta R/R_0$) em função da deformação longitudinal aplicada (ε) e respectivas rectas de ajuste [15].

Os valores de GF obtidos estão indicados no gráfico da figura 2.3.

A piezoresistividade do silício tem sido, recentemente, amplamente estudada e demonstrada [16,17,18,19,20,21,22,23], quer seja em uso simples ou combinado com outros materiais.

Outras aplicações piezoresistivas baseadas em silício têm sido apresentadas, como são exemplo sensores flexíveis destinados a implantes ósseos [24], sensores baseados em *microcantilevers* para a detecção química e biomolecular [25], sensores de micro-torque usados na indústria relojoeira [26], sensores de força para transdutores [27], sensores de força para a construção de

pinças minúsculas destinadas a manipular materiais à micro escala [28] e inúmeros sensores de força e torque com diversas aplicações [29].

2.3.2 Polímeros intrinsecamente condutores

A polianilina (PANI) é um polímero intrinsecamente condutor (PIC) que apresenta um efeito piezoresistivo estável, com GF 's aproximadamente iguais a 5 [30].

No estudo de M. Lillemose et. al. [30], realizado com o intuito de analisar a piezoresistividade da PANI, construiu-se um *chip* baseado neste polímero, e com ele realizaram-se alguns testes.

Inicialmente a amostra foi submetida a testes de flexão de 2 pontos - *2-point bending*. Os ensaios realizaram-se com tensões da ordem dos 160 MPa em intervalos de 2 minutos com sucessivas deformações e relaxações. Isto é, 2 minutos sujeito a tensão (*stress*), 2 minutos sem tensão (*no stress*), e assim sucessivamente. Os resultados obtidos, expressos no gráfico da figura 2.4, comprovam a piezoresistividade da PANI.

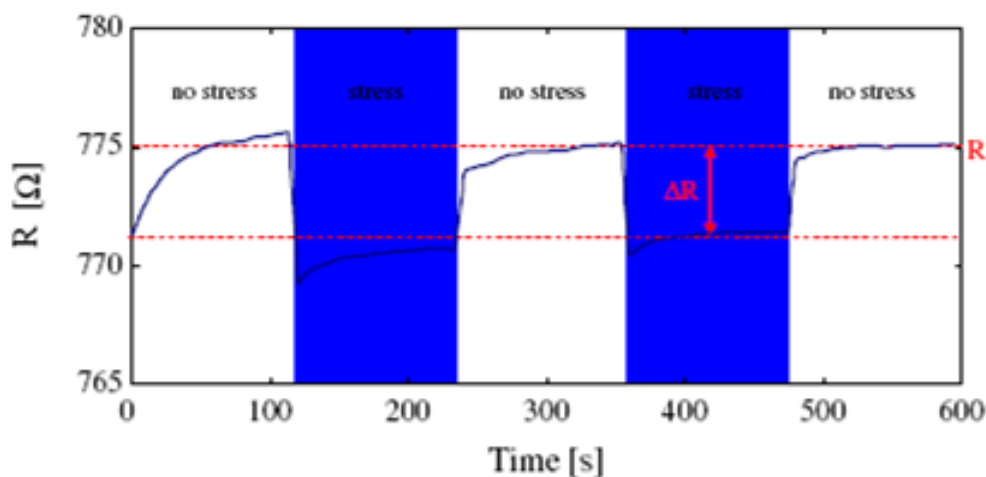


Figura 2.4: Gráfico da resistência (R) da PANI em função do tempo (time). As zonas azuis correspondem aos intervalos de tempo em que é aplicada uma tensão, as zonas brancas correspondem a intervalos de tempo em que não é aplicada tensão [30].

Usando a Lei de Hook e a expressão $\frac{\Delta R}{R} = GF\varepsilon$, foram calculados os GF 's

da PANI a partir dos valores do gráfico da figura 2.4.

Considerando que um ciclo completo corresponde a um momento de tensão seguido de um momento de relaxamento, podem considerar-se dois ciclos completos no gráfico. Neste ensaio obtiveram-se valores de $GF_1 = -4,9$ e $GF_2 = -4,1$, para o primeiro e segundo ciclo, respectivamente. Os valores dos GF 's são negativos uma vez que a resistência da amostra diminui quando é deformada.

Neste estudo foram também realizados testes de flexão de 4 pontos - *4-point bending*. As amostras foram sujeitas a 3 ciclos de 30 minutos, com 10 variações de tensão entre os 0 e os 70 MPa. Com os resultados obtidos traçaram-se as curvas da variação relativa da resistência ($\Delta R/R$) em função da deformação (ϵ), para cada ciclo (figura 2.5 [30]).

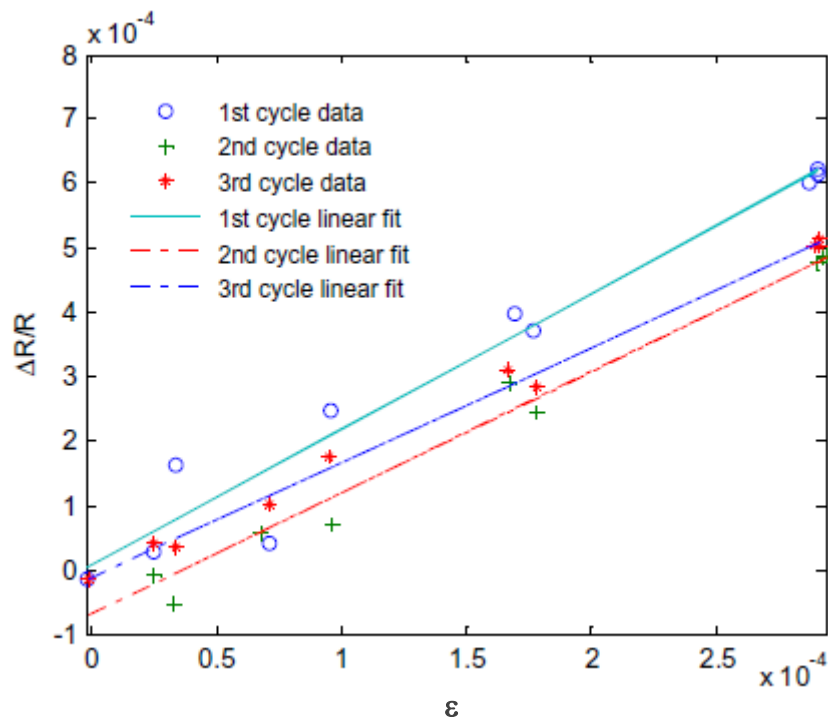


Figura 2.5: Gráfico da variação relativa da resistência $\Delta R/R$ em função da deformação ϵ [30].

Foi feito o cálculo dos GF 's para cada ciclo, ajustando os pontos do gráfico à função $\frac{\Delta R}{R} = GF\epsilon$, por regressão linear.

Obtiveram-se os valores de $GF_1 = -2,1$; $GF_2 = -1,9$ e $GF_3 = -1,8$ para o 1.º, 2.º e 3.º ciclo respectivamente. Os valores de GF obtidos são negativos porque os testes de flexão de 4 pontos foram realizados em compressão.

Em outro estudo de R. Mateiu et. al. [11] foi construído um *chip* baseado no polímero condutor *3,4-ethylenedioxythiophene*. Este trabalho tinha como objectivo analisar a fiabilidade do efeito piezoresistivo do polímero, em aplicações em ambientes secos e líquidos. Para tal, sujeitou-se a amostra a testes de flexão de 4 pontos. Com os valores obtidos construiu-se o gráfico da variação relativa da resistência ($\Delta R/R$) em função da deformação aplicada (*strain*), figura 2.6 [11]:

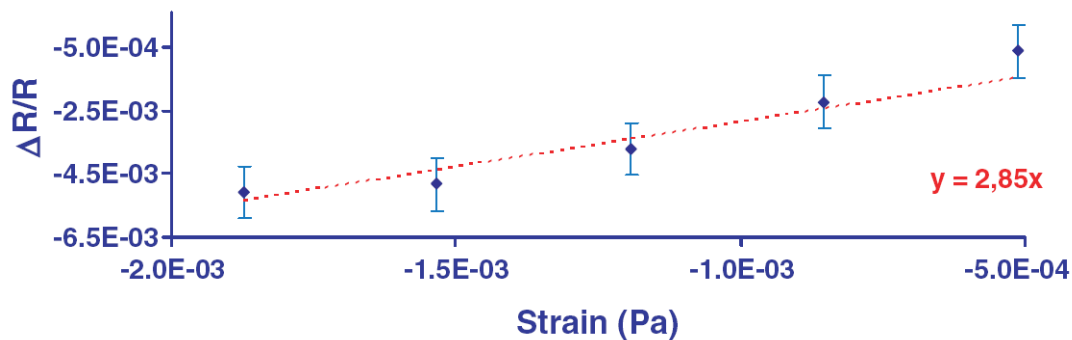


Figura 2.6: Gráfico da variação relativa da resistência ($\Delta R/R$) em função da deformação aplicada (*strain*) [11].

O *GF* foi calculado ajustando os pontos do gráfico à função $\frac{\Delta R}{R} = GF\varepsilon$, por regressão linear; o valor obtido foi de 2,85.

2.3.3 Polímeros compósitos com fibras de carbono

Os materiais compósitos de matriz polimérica com fibras de carbono são materiais que apresentam propriedades piezoresistivas [31,32,33].

No trabalho de D.A. Gordon et. al. [31], desenvolvido com o intuito de estudar o efeito piezoresistivo de dois compósitos comerciais com fibras de carbono em base polimérica, realizaram-se testes de carga e descarga em tracção a estas duas amostras. A resposta eléctrica dos compósitos durante os testes, comprovou a existência de propriedades piezoresistivas.

Na figura 2.7 [31] estão representados dois gráficos com os resultados dos testes de tracção.

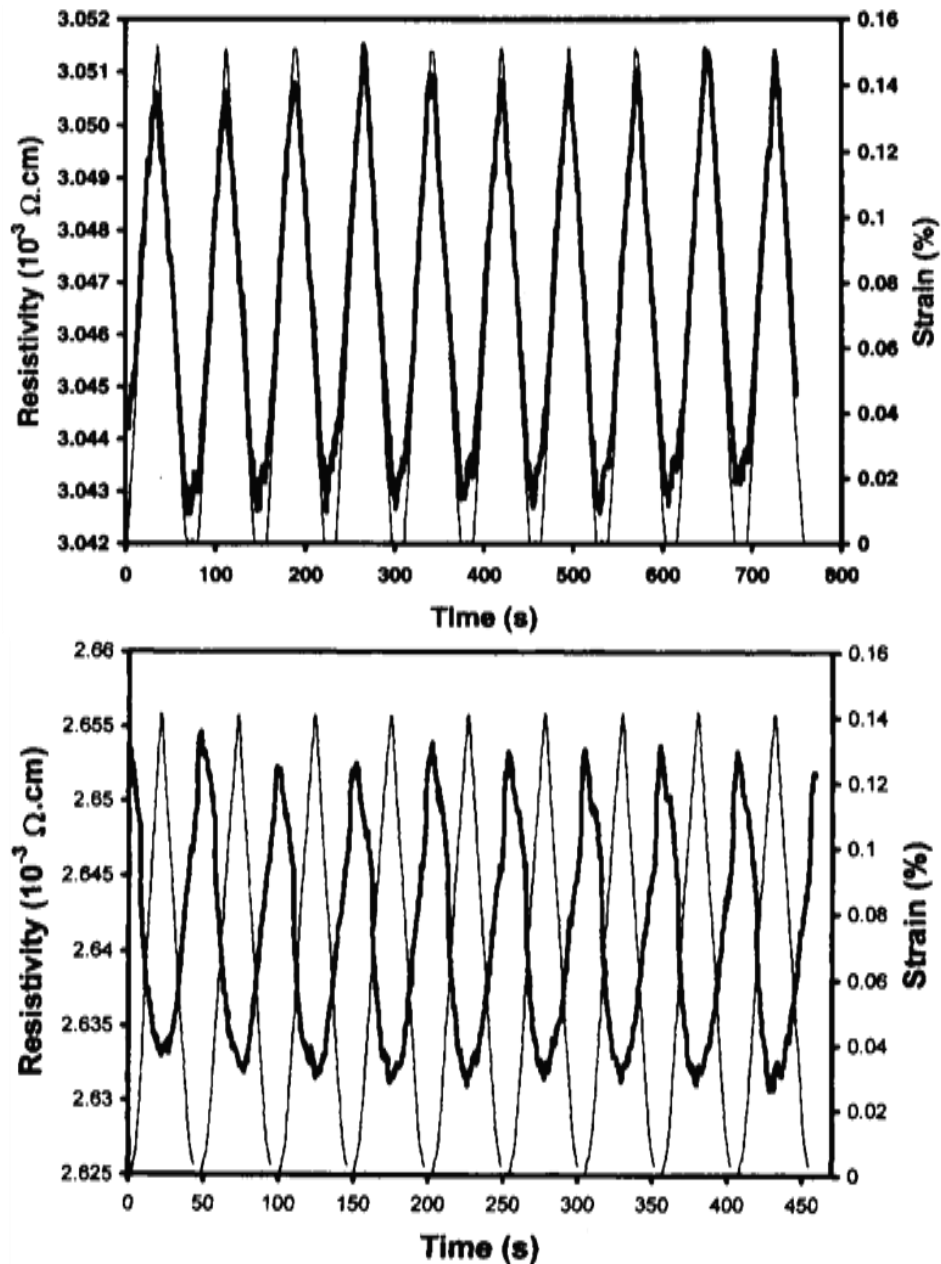


Figura 2.7: Gráficos da resistividade (*resistivity*) em função do tempo (*time*) (linha grossa) e da deformação (*strain*) em função do tempo (linha fina) obtidos nos testes de tracção das duas amostras [31].

No primeiro gráfico observa-se um aumento da resistência quando o compósito é sujeito a uma deformação, o que resulta num GF positivo de aproximadamente 2. No segundo gráfico verifica-se que a resistência diminui

quando o compósito é sujeito a uma deformação, o que resulta num GF negativo de cerca de 6.

As propriedades piezoresistivas dos compósitos poliméricos com fibras de carbono têm sido alvo de estudos com vista à criação de aplicações baseadas nestes materiais. São exemplo os sensores de deformação de compósitos de borracha nitrílica com fibras de carbono [34], sensores de deformação na forma de revestimentos para betão, à base de epóxidas reforçadas com fibras de carbono [35].

O efeito piezoresistivo das fibras de carbono tem sido também alvo de estudo, como o trabalho desenvolvido por J.K. Kim et. al. [36], que reporta a medição do GF de fibras de carbono, produzidas a partir de *polyactylonitrile* (*PAN*), com vista a aplicações em sensores ressonantes. O GF obtido para estas fibras foi entre 100 e 400.

2.3.4 Polímeros compósitos com carbon black

O *carbon black* (*CB*) é um composto muito próximo do carbono puro e elementar sob a forma de partículas coloidais. Estas partículas são produzidas pela combustão incompleta ou decomposição térmica de hidrocarbonetos em condições controladas [37]. Os compósitos poliméricos que possuem este composto na sua constituição apresentam propriedades piezoresistivas.

Em O.J. Aldraihem et. al. [38], trabalho realizado com o intuito de viabilizar uma pintura funcional como sensor de monitorização de vibrações e acústica de sistemas estruturais básicos, foi preparado um compósito em forma de tinta à base de resinas epóxidas com nano partículas de *CB*. Construiu-se um sensor revestido com este material (*paint sensor*) que foi sujeito, entre outros, a testes de compressão a fim de avaliar a sua piezoresistividade. Com os resultados traçou-se o gráfico da variação relativa da resistência (*Relative resistance change*) em função da compressão aplicada (*Compression stress*), figura 2.8 [38].

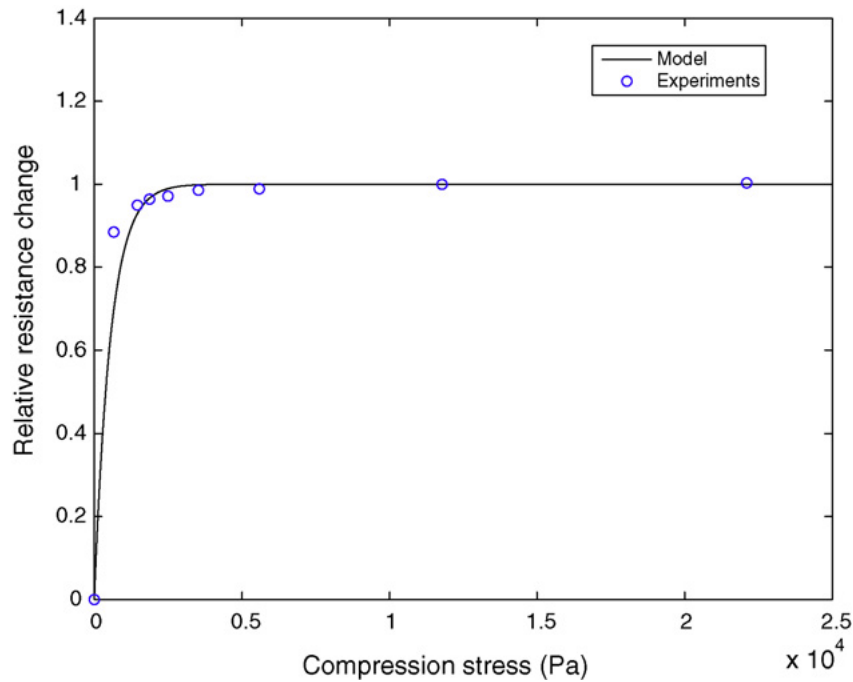


Figura 2.8: Gráfico da variação relativa da resistência (*relative resistance change*) em função da tensão compressiva aplicada (*compression stress*) [38].

O gráfico mostra que a resistência variou devido à tensão aplicada sobre o sensor, o que demonstra a existência de propriedades piezoresistivas neste tipo de compósitos.

Outros estudos têm sido realizados no sentido de apresentar aplicações várias de compósitos com *CB* em matrizes poliméricas. São exemplo os sensores de deformação flexíveis para aplicações têxteis [39] e os sensores de compressão e extensão, flexíveis e de grandes dimensões, destinados à detecção de deformações e vibrações em peças de veículos automóveis [40].

2.4 Sensores piezoresistivos

No mundo tecnológico e altamente mecanizado actual, medir e quantificar as grandezas força e torque é algo realmente importante [41,42,43,44]. O controlo destas grandezas é fundamental em aplicações de motores do ramo automóvel e aeroespacial, em dispositivos de máquinas de

pesagem e células de carga, em rolhas de aperto de garrafas hospitalares, em chaves de aperto de porcas e parafusos, em diversas aplicações industriais e retalhistas, entre outros [29].

Existem vários métodos para mensurar forças. Frequentemente estas são medidas a partir de alterações das dimensões dos materiais. Nestes casos, a conversão dessas deformações em unidades de força é feita com o auxílio de sensores, por exemplo, piezoresistivos. Não é de estranhar, portanto, que uma grande parte das medições de força e torque sejam obtidas a partir de dispositivos que funcionam com base nas alterações de resistência de *strain gauges* [29]. Maioritariamente os sensores piezoresistivos são essencialmente *strain gauges* semicondutores com elevados valores de GF [45].

De um modo geral, qualquer que seja o tipo de sensor utilizado, existem algumas características que estes dispositivos devem possuir: tamanho diminuto, baixo consumo de energia, elevada largura de banda, grande compatibilidade com sistemas microelectrónicos digitais, entre outras. Por vezes é também necessário que estes materiais funcionem na ausência de baterias e em sistema de comunicação sem fios (*wireless*) [29].

Em seguida far-se-á alusão a alguns tipos de sensores de força de grande utilização.

2.4.1 Sensores baseados em semicondutores

Os *strain gauges* baseados em materiais semicondutores, como o silício, são dispositivos de grande utilização. Estes dispositivos são mais caros e mais difíceis de aplicar em algumas superfícies do que os *strain gauges* baseados em metais. No entanto, apresentam como grande vantagem o facto de possuírem elevados GF 's. Esta característica permite-lhes medir alterações provocadas por pequenas deformações. É de realçar que os sensores baseados em semicondutores possuem GF 's por volta dos ± 130 , ao passo que o mesmo tipo de sensores baseados em metais possuem GF 's na ordem dos 2 [29].

Nos *strain gauges* baseados em semicondutores a maior parte das alterações de resistência resultam de efeitos piezoresistivos [46]. Isto implica que os GF 's dos sensores variem bastante com as deformações. Por exemplo, para um sensor sujeito a uma deformação de 0,2% o GF é de 130, enquanto que para uma deformação de 0,4% é de 112 [29].

A temperatura também influencia bastante os GF 's dos sensores semicondutores. A variação causada pela temperatura é da ordem dos - 0,15%/°C, o que é cerca de dez vezes superior do que para os sensores metálicos. Este efeito da temperatura pode ser compensado usando dois *strain gauges*, cada um constituído por duas secções de material semiconductor com GF 's de valor absoluto praticamente igual, mas de sinal contrário. Os dois sensores devem ser montados sobre a estrutura a ser deformada, de modo a que os seus eixos formem um ângulo específico (figura 2.9, adaptada de [47]) [29].

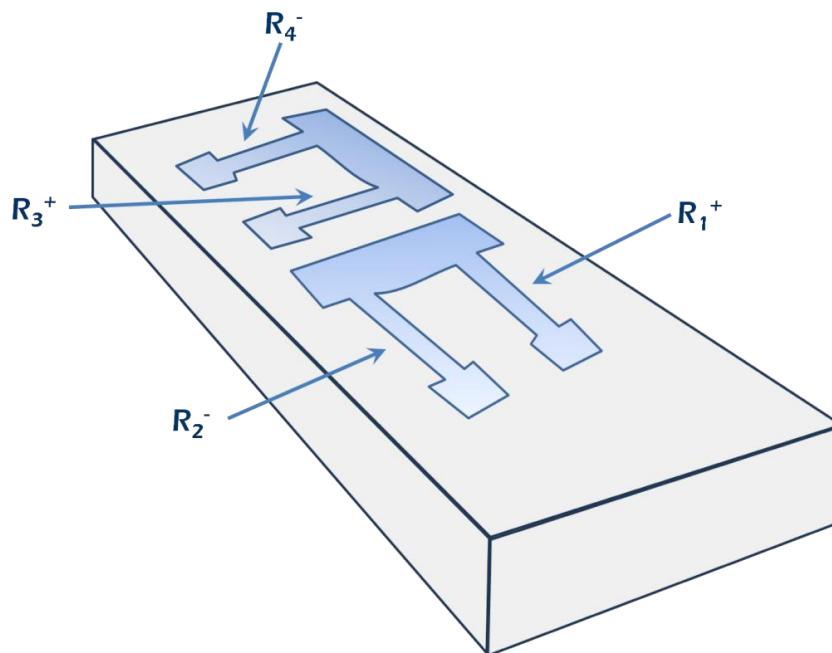


Figura 2.9: Representação esquemática de um compensador de temperatura de um *strain gauge* semicondutor, adaptada de [47].

Para além dos *strain gauges* mais convencionais, existem outros tipos de sensores baseados em semicondutores, como é o caso dos sensores de fita - *strip strain gauges*. São sensores muito pequenos, variam normalmente entre 0,7 e 7 mm de comprimento e têm uma largura de aproximadamente um décimo da

largura da amostra. Estes dispositivos são particularmente úteis para medir deformações muito localizadas [29].

O silício assume também um lugar de destaque no fabrico de sistemas Micro-Electro-Mecânicos (MEMS) devido às suas excelentes propriedades mecânicas, pois é um material que permite o fabrico de dispositivos de pequena dimensão em larga escala [48,49].

O silício amorfo pode ser depositado directamente em substratos flexíveis. Na figura 2.10 (adaptada de [50]) está representado um sensor com esta estrutura. Uma fina camada de silício amorfo actua como área sensível com quatro contactos metálicos. Dois destes contactos são usados para aplicar uma corrente fixa ao elemento sensível, enquanto os outros dois, perpendiculares aos dois primeiros, fornecem uma voltagem de saída proporcional à tensão mecânica. Quando uma tensão mecânica é aplicada ocorre uma alteração anisotrópica da resistividade.

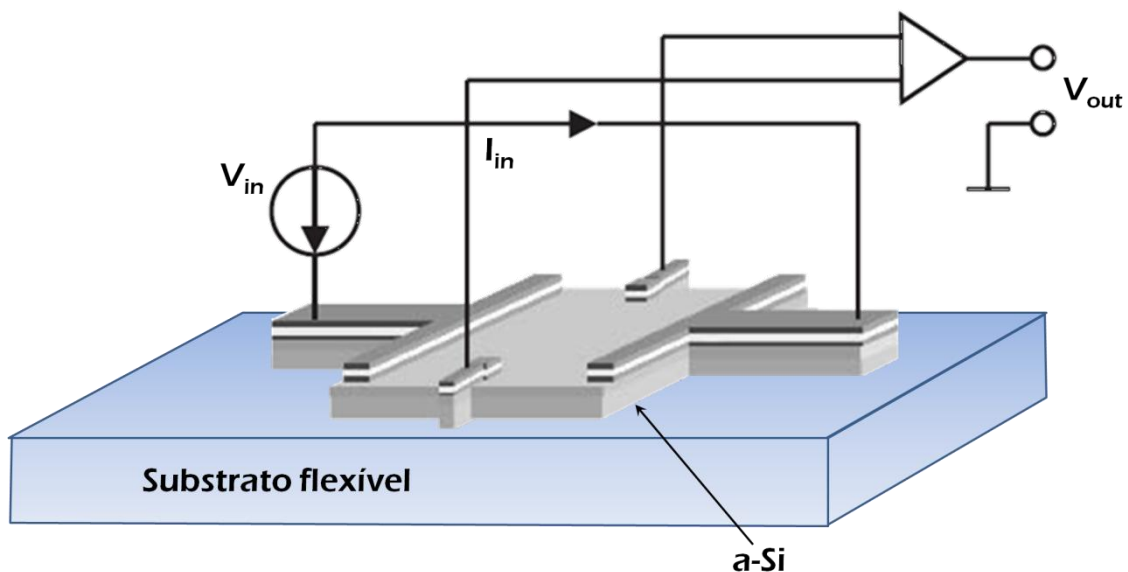


Figura 2.10: Representação esquemática de um sensor baseado em silício amorfo, adaptada de [50].

Por vezes há dispositivos que incorporam simultaneamente silício em formatos diferentes, micromaquinado e incorporado em estruturas miniaturizadas de alta precisão [29]. Um exemplo desta combinação são os sensores de micro-torque (figura 2.11, adaptada de [26]) usados na indústria relojoeira.

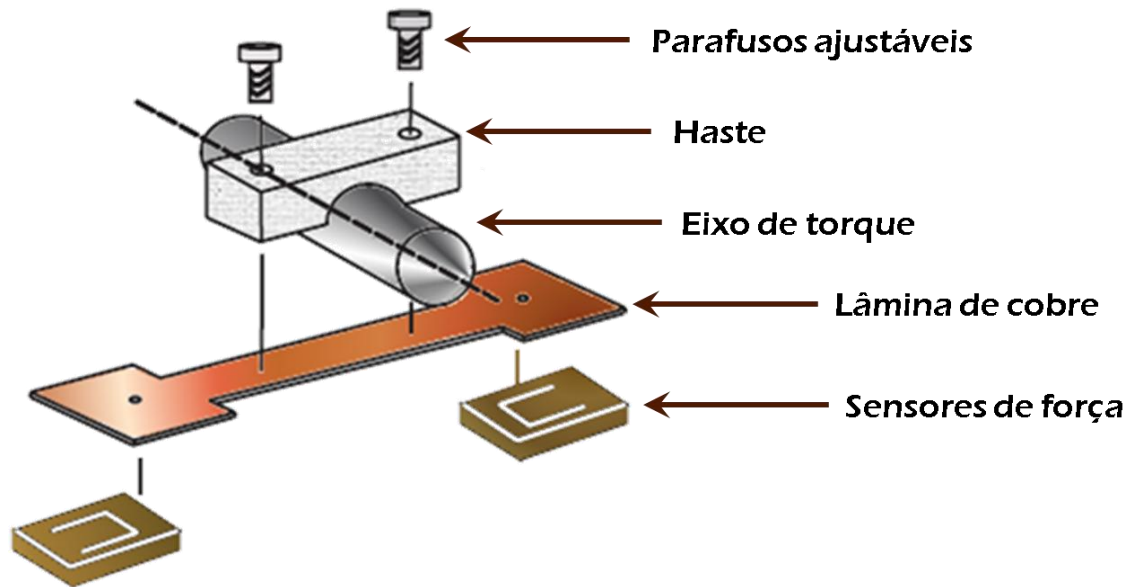


Figura 2.11: Representação esquemática de um sensor de micro-torque, adaptada de [26].

A base de funcionamento destes dispositivos são dois sensores piezoresistivos. Uma lâmina de cobre montada perpendicularmente ao eixo de torque converte o torque numa força que actua sobre os dois sensores de força. Uma haste montada perpendicularmente sobre o eixo de torque actua sobre a lâmina por meio de dois parafusos ajustáveis. A lâmina actua num ponto em cada um dos sensores. O torque aplicado sobre o eixo aumenta a pressão num dos sensores e diminui a pressão no outro [29].

As células de carga são sensores de força usados em equipamentos de pesagem [43]. Na maioria dos casos o elemento flector destes dispositivos é feito de aço ou alumínio. Como o silício é um elemento que não sofre de histerese e fluência constitui, logo constitui uma boa alternativa aos dispositivos feitos de aço [29].

2.4.2 Sensores compósitos em matrizes de cimento

Há muito tempo que os cimentos têm vindo a ser utilizados como materiais estruturais. Na verdade, podem também ser usados como materiais

electrónicos na forma de elementos de circuitos eléctricos, de sensores ou de dispositivos termoeléctricos [10].

Devido à sua grande utilização, os materiais estruturais têm um custo reduzido e geralmente apresentam boas propriedades mecânicas, ao invés do que, frequentemente, acontece com os semicondutores [10].

As matrizes compósitas baseadas em cimentos englobam o betão, as argamassas, o cimento cola, o betão armado, etc. A estas misturas são frequentemente adicionados outros componentes com o intuito de melhorar as propriedades do compósito. De entre alguns materiais que são adicionados destacam-se o látex, a sílica de fumo, pequenas fibras como polímeros, aço, fibras de carbono ou vidro, ou até mesmo líquidos como agentes de redução de água ou soluções aquosas de metilcelulose [10].

Às matrizes compósitas baseadas em cimentos, destinadas a componentes electrónicos, nomeadamente sensores de deformação e temperatura, são adicionadas fibras de carbono. Estes compósitos têm vindo a ganhar importância. Este facto deve-se à diminuição do custo das fibras e à melhoria das propriedades funcionais e estruturais que a adição das fibras proporciona [10].

No caso concreto de sensores de deformação baseados em betão com fibras de carbono, a resistência altera-se reversivelmente de modo a que o GF atinge valores na ordem dos 700 sob compressão ou tensão. A resistência aumenta reversivelmente sob tensão e diminui reversivelmente sob compressão [10].

A piezoresistividade dos compósitos em matrizes de cimento tem sido amplamente estudada [51,52,53,54], assim como a sua aplicação destes mesmos materiais em diversos dispositivos [55,56].

Referências Bibliográficas

- [1] S. Beeby, G. Ensell, M. Kraft and N. White, *MEMS mechanical sensors*. Boston: Artech House, 2004.
- [2] N. Maluf and K. Williams, *An Introduction to Microelectromechanical Systems Engineering*, 2nd ed. Boston, U.S.A.: Artech House, 2004.
- [3] F.T. Ulaby, *Electromagnetismo para Engenheiros*. Porto Alegre, Brasil: Bookman Companhia Editora Ltda, 2007.
- [4] J. Schwizer, M. Mayer and O. Brand, *Force Sensors for Microelectronic Packaging Applications*. New York, U.S.A.: Springer, 2005.
- [5] S.M. Sze, *Semiconductor sensors*. New York, USA: Wiley, 2000.
- [6] R.E. Newnham, *Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure*. New York, USA: Oxford University Press Inc., 2005.
- [7] I.J. Busch-Vishniac, *Electromechanical Sensors and Actuators*. New York, U.S.A.: Springer, 1999.
- [8] M.A. Baker, "Semiconductor Strain Gauges," in *Strain Gauge Technology*, 2nd ed. Great Britain: Elsevier Science Publishers Ltd, 1992, ch. 7, pp. 275-277.
- [9] T.V. Papakostas and N.M. White, "Influence of substrate on the gauge factor of polymer thick-film resistors," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 33, pp. 73-75, 2000.
- [10] D.D.L. Chung, *Applied Materials Science: Applications of Engineering Materials in Structural, Electronics, Thermal, and Other Industries*. USA: CRC Press LLC, 2001, ch. 5.
- [11] R. Mateiu, M. Lillemoose, T.S. Hansen, A. Boisen and O. Geschke, "Reliability of poly 3,4-ethylenedioxythiophene strain gauge," *Microelectronic Engineering*, vol. 84, pp. 1270-1273, 2007.
- [12] X. Yu, Q. Tang, H. Zhang, T. Li and W. Wang, "Design of high sensitivity cantilever and its monolithic integration with CMOS circuits," *IEEE Sens. J.*, vol. 7, pp. 489-495, 2007.

- [13] S. Marco, J. Samitier, O. Ruiz, J.R. Morante and J.E. Steve, "High performance piezoresistive pressure sensors for biomedical applications using very thin structured membranes," *Meas. Sci. Technol*, vol. 7, pp. 1195-1203, 1996.
- [14] C. Smith, "Piezoresistance Effect in Germanium and Silicon," *Physical Review*, vol. 94, no. 1, pp. 42-49, Abril 1954.
- [15] P. Alpuim, E.S. Marins, P.F. Rocha, I.G. Trindade, M.A. Carvalho and S. Lanceros-Méndez, "Ultra-sensitive shape sensor test structures based on piezoresistive doped nanocrystalline silicon," *Vacuum*, vol. 83, p. 1279-1282, 2009.
- [16] M. Karmarkar, G. Singh, S. Shah, R.L. Mahajan and S. Priya, "Large piezoresistivity phenomenon in SiCN - (La,Sr) MnO₃ composites," *Applied Physics Letters*, vol. 94, pp. 072902 - 072902-3, February 2009.
- [17] F. Rochette, M. Cassé, M. Mouis, A. Haziot, T. Pioger, G. Ghibaudo and F. Boulanger, "Piezoresistance effect of strained and unstrained fully-depleted silicon-on-insulator MOSFETs integrating a HfO₂/TiN gate stack," *Solid-State Electronics - Elsevier*, vol. 53, p. 392-396, 2009.
- [18] C. Shi, X. Liu and R. Chuai, "Piezoresistive Sensitivity, Linearity and Resistance Time Drift of Polysilicon Nanofilms with Different Deposition Temperatures," *Sensors*, vol. 9, pp. 1141-1166, February 2009.
- [19] Z. Jia-Hong, H. Qing-An, Y. Hong and L. Shuang-Ying, "Theoretical study of electromechanical property in a p-type silicon nanoplate for mechanical sensors," *Chinese Physical Society and IOP Publishing Ltd*, vol. 17, no. 11, pp. 4292-4298, November 2008.
- [20] K. Nakamura, Y. Isono and T. Toriyama, "First-Principles Study on Piezoresistance Effect in Silicon Nanowires," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 47, no. 6, pp. 5132-5138, January 2008.
- [21] J.G. Pedersen, J. Richter, M. Brandbyge, E.V. Thomsen and O. Hansen, "Engineering piezoresistivity using biaxially strained silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 93, pp. 263501-3, 2008.

- [22] P. Alpuim, M. Andrade, V. Sencadas, M. Ribeiro, S.A. Filonovich and S. Lanceros-Méndez, "Piezoresistive properties of nanocrystalline silicon thin films deposited on plastic substrates by hot-wire chemical vapor deposition," *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 7658-7661, 2007.
- [23] C. Pramanik, S. Banerjee, H. Saha and C.K. Sarkar, "Piezoresistivity of silicon quantum well wire," *Institute os Physics Publishing*, vol. 17, pp. 3209-3214, 2006.
- [24] P. Alpuim, S.A. Filonovich, C.M. Costa, P.F. Rocha, M.I. Vasilevsky, S. Lanceros-Méndez, C. Frias, A. Marques, A. Torres, R. Soares and C. Costa, "Fabrication os a strain sensor for bone implant failure detection based on piezoresistive doped nanocrystalline silicon," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, pp. 2585-2589, 2008.
- [25] M. S. K. Mutyala, D. Bandhanadham, L. Pan, V. R. Pendyala and H. Ji, "Mechanical and electronic approaches to improve the sensitivity of microcantilever sensors," *The Chinese Society of Theoretical and Applied Mechanics and Springer-Verlag*, vol. 25, pp. 1-12, 2008.
- [26] V. Gass, B.H. van der Schoot, S. Jeanneret and N.F. de Rooij, "Micro-Torque Sensor Based on Differential Force Measurement," in *Proceedings IEEE Workshop on Micro Electro Mechanical Systems*, Oiso, Japan, January 25–28, 1994, p. 241–244.
- [27] A. Hachol and R. Dzik, "Metrological Properties Study of a Planatic Tonometric Transducer," in *Conference Optoelectronic and Electronic*, vol. 3054, Szczyrk, Poland, May 13–16, 1996, p. 104–110.
- [28] T.C. Duc, J.K. Lau, J.F. Creemer and P.M. Sarro, "Electrothermal Microgripper With Large Jaw Displacement and Integrated Force Sensors," *Journal orf Microelectromechanical Systems*, vol. 17, no. 6, pp. 1546-1555, 2008.
- [29] B.E. Jones and T. Yan, "Force and Torque Sensors," in *MEMS Mechanical Sensors*. Boston: Artech House, Inc., 2004, ch. 7, pp. 153-172.

- [30] M. Lillemose, M. Spieser, N.O. Christiansen, A. Christensen and A. Boisen, "Intrinsically conductive polymer thin film piezoresistors," *Microelectronic Engineering*, vol. 85, pp. 969-971, 2008.
- [31] D.A. Gordon, S. Wang and D.D.L. Chung, "Piezoresistivity in unidirectional continuous carbon fiber polymer-matrix composites: single-lamina composite versus two-lamina composite," *Composites Interfaces*, vol. 11, no. 1, pp. 95-103, 2004.
- [32] S. Wen, S. Wang and D.D.L. Chung, "Piezoresistivity in continuous carbon fiber polymer-matrix and cement-matrix composites," *Journal of Materials Science*, vol. 35, pp. 3669-3675, 2000.
- [33] S. Wang and D.D.L. Chung, "Piezoresistivity in continuous carbon fiber polymer-matrix composite," *Polymer Composites*, vol. 21, no. 1, pp. 13-19, 2000.
- [34] P.K. Pramanik, D. Khastgir, S.K. De and T.N. Saha, "Pressure-sensitive electrically conductive nitrile rubber composites filled with particulate carbon black and short carbon fibre," *Journal of Materials Science*, vol. 25, 3848-3853 1990.
- [35] X. Wang and D.D.L. Chung, "Short carbon fiber reinforced epoxy coating as a piezoresistive strain sensor for cement mortar," *Sensors and Actuators*, vol. 71, pp. 208-212, 1998.
- [36] J.K. Kim, C.S. Park, D.W. Lee, S.M. Cho and C.R. Han, "Measurement of the gauge factor of carbon fiber and its application to sensors," *Microelectronic Engineering*, vol. 85, p. 787-791, 2008.
- [37] International Carbon Black Association. Consultado em Agosto de 2009. [Online]. http://www.carbon-black.org/what_is.html
- [38] O.J. Aldraihem, W.N. Akl and A.M. Baz, "Nanocomposite functional paint sensor for vibration and noise monitoring," *Sensors and Actuators A*, vol. 149, pp. 233-240, 2009.

- [39] C. Cochrane, V. Koncar, M. Lewandowski and C. Dufour, "Design and Development of a Flexible Strain Sensor for Textile Structures Based on a Conductive Polymer Composite," *Sensors*, vol. 7, pp. 473-492, 2007.
- [40] M. Knite, V. Teteris, A. Kiploka and J. Kaupuzs, "Polyisoprene-carbon black nanocomposites as tensile strain and pressure sensor materials," *Sensors and Actuators A*, vol. 110, p. 142-149, 2004.
- [41] R. Schiker and G. Wegener, *Measuring Torque Correctly*. Germany: Hottinger Baldwin Messtechnik (HBM) GmbH, 2002.
- [42] I.J. Garshelis, "Torque and Power Measurement," in *The Mechatronics Handbook*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2002, pp. 19.48-19.61.
- [43] *Guide to the Measurement of Force*. London, England: The Institute of Measurement and Control, 1998.
- [44] *Resistance Strain Gauge Load Cells NMP7*. Watford, England: Ttraining Publications Ltd, 2002.
- [45] B.G. Lipták, *Instrument Engineers' Handbook: Process measurement and analysis*, fourth edition ed. USA: CRC Press LLC, 2003, vol. one.
- [46] Y. Kanda, "A Graphical Representation of the Piezoresistance Coefficients in Silicon," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. ED-29, no. 1, pp. 64-70, Janeiro 1982.
- [47] B.E. Jones, *Instrumentation, Measurement, and Feedback*. New York : McGraw-Hill , 1977.
- [48] M. Elwenspoek and R. Wiegerink, *Mechanical Microsensors*. Berlin, Germany: Springer Verlag, 2001.
- [49] W.N. Sharpe, "Mechanical Properties of MEMS Materials," in *The MEMS Handbook*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2002, p. 3.6-3.16.
- [50] L. Biagiotti, M. Gavesi, C. Melchiorri and B. Riccó, "A New Stress Sensor for Force/Torque Measurements," in *Proc. IEEE Int. Conf. on Robotics and Automation*, vol. 2, Washington, D.C., May 11-15, 2002, p. 1655-1660.

- [51] S. Wen, S. Wang and D.D.L. Chung, "Piezoresistivity in continuous carbon fiber polymer-matrix and cement-matrix composites," *Journal of Materials Science*, vol. 35, p. 3669 - 3675, 2000.
- [52] D.D.L. Chung, "Cement reinforced with short carbon fibers: a multifunctional material," *Composites*, vol. 31, pp. 511-526, 2000.
- [53] S. Wen and D.D.L. Chung, "Piezoresistivity in continuous carbon fiber cement-matrix composite," *Cement and Concrete Research*, vol. 29, p. 445-449, 1999.
- [54] S.Zhu and D.D.L.Chung, "Theory of piezoresistivity for strain sensing in carbon fiber reinforced cement under flexure," *Journal Mater Science*, vol. 42, pp. 6222-6233, 2007.
- [55] B. Han, X. Guan and J. Ou, "Electrode design, measuring method and data acquisition system of carbon fiber cement paste piezoresistive sensors," *Sensors and Actuators A*, vol. 135, p. 360-369, 2007.
- [56] X. Wang and D.D.L. Chung, "Short carbon fiber reinforced epoxy coating as a piezoresistive strain sensor cement mortar," *Sensors and Actuators A*, vol. 71, pp. 208-212, 1998.

3 - MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são indicados os compostos que foram utilizados na preparação de amostras e descritos os procedimentos experimentais utilizados na preparação e caracterização das mesmas.

São referidos os nomes comerciais, características e fabricantes de cada composto.

Descrevem-se também as técnicas experimentais utilizadas, os procedimentos adoptados em cada preparação e os materiais envolvidos nas mesmas.

São descritos os ensaios mecânicos e eléctricos realizados com vista à caracterização das amostras.

Por fim, apresentam-se as equações fundamentais usadas no tratamento dos dados.

3.1 Compostos utilizados na preparação de amostras

3.1.1 Amostras de polianilina

As amostras de polianilina (PANI) foram preparadas a partir do composto comercial *PANIPOL[®]T*, produzido pela empresa *Panipol OY*. [1].

O *PANIPOL[®]T* é um composto baseado no polímero condutor polianilina dissolvido em tolueno. Na sua constituição apresenta menos de 15% de polianilina e mais de 85% de tolueno [2]. É um composto muito utilizado em revestimentos e tintas para produzir superfícies condutoras [1,2].

3.1.2 Compósitos de polipropileno com nano fibras de carbono

Os compósitos de polipropileno (PP) dopados de nano fibras de carbono (NFC's) foram preparados com base em dois compostos comerciais: o PP *Pro-fax 6301* [3] da empresa *LyondellBasell* [4] e a NFC *Pyrograf[®]-III* fornecida pela *Applied Sciences, Inc.* [5].

O *Pro-fax 6301* é uma resina de polipropileno homopolímero. Este material está disponível na forma de partículas esféricas, pois este formato é adequado para misturar com pigmentos ou outros aditivos. É uma resina que possui uma estabilização baixa, o que lhe confere amplas possibilidades de modelação na concepção de compósitos. O *Pro-fax 6301* atende às exigências da *U.S. Food and Drug Administration* (FDA), entidade que assegura a segurança e higiene dos alimentos nos E.U.A., o que permite a sua utilização em embalagens de produtos alimentares [3].

As NFC's *Pyrograf[®]-III* são produtos patenteados e com baixo custo de produção. As suas características conferem-lhe propriedades muito idênticas às da grafite. São fibras com um grau de pureza elevadíssimo e baixíssimas concentrações de metais. Têm uma estrutura tubular com flancos angulados compostos por folhas de grafite. Conferem condutividades elevadas aos compósitos quando adicionadas em baixas quantidades [6].

Existem dois tipos de nano fibras de carbono *Pyrograf*[®]-III em pó seco – as NFC's *Pyrograf*[®]-III-19 LHT (PR-19) e *Pyrograf*[®]-III-24 LHT (PR-24). A fibra PR-19 tem um diâmetro médio de 150 nm, enquanto que na fibra PR-24 o diâmetro médio é de 100 nm [6].

3.1.3 Compósitos de polipropileno com carbon black

Os compósitos de polipropileno (PP) com *carbon black* (CB) foram preparados a partir do compósito comercial *PRE-ELEC*[®] PP 1384 [7], produzido pela *Premix* [8].

Este compósito é um termoplástico condutor baseado em PP dopado com CB. As propriedades condutoras que possui resultam da presença de CB na sua estrutura. Para além de ter uma resistividade volumétrica baixa, aproximadamente 10 Ωcm , este compósito possui também óptimas propriedades mecânicas e pode ser facilmente extrudido. Apresenta uma cor preta e é vendido em grão [7].

É um material com inúmeras aplicações, por vezes utilizado em substituição de metais na indústria automóvel, química, electrónica e mineira. É também utilizado em aplicações médicas, no manuseamento de mercadorias perigosas, cabos especiais, elementos de aquecimento, entre outras [8].

3.2 Preparação de amostras por *spin coating*

3.2.1 *Spin Coating*

A técnica de *spin coating* é muito utilizada para preparar amostras com aplicações de filmes finos [9]. Este processo consiste na deposição de pequenas quantidades de fluidos em cima de substratos e a sua posterior rotação a grandes velocidades [9,10]. O material é depositado no centro do substrato manualmente ou através de um braço robótico [10]. Seguidamente, a rotação

provoca a dispersão do fluido e a formação de filmes finos em cima do substrato [9]. As características dos filmes formados dependem do equilíbrio entre as forças centrífugas, controladas pela velocidade de rotação e as forças viscosas, que dependem da natureza do solvente [9,10]. Uma característica importante do *spin coating* é a reprodutibilidade dos resultados, o que permite reproduzir facilmente amostras sob as mesmas condições experimentais, nomeadamente no que respeita à sua espessura, pois esta é inversamente proporcional à velocidade e ao tempo de rotação [9]. Na figura 3.1, adaptada de [11], estão esquematizadas as principais etapas do processo de *spin coating*.

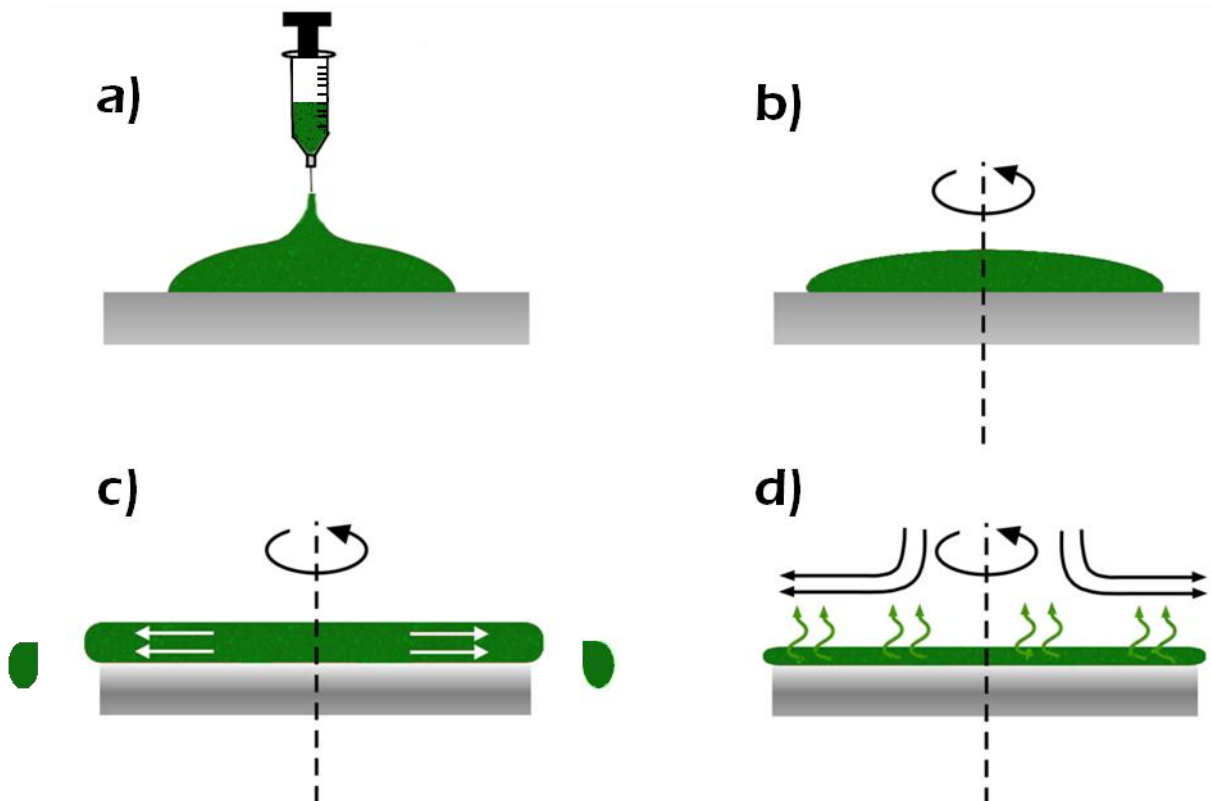


Figura 3.1: Representação esquemática das várias etapas do processo de *spin coating*, adaptada de [11]:

- Deposição do fluido sobre o substrato;
- Início do movimento de rotação da amostra (substrato + fluido);
- Dispersão do fluido ao longo do substrato;
- Evaporação do solvente.

3.2.2 Procedimento e material

A técnica de *spin coating* foi utilizada para preparar as amostras de polianilina. Para tal, utilizou-se um *spin coater* da marca *Laurell Technologies Corporation* [12] modelo *WS-650S-6NPP/A1/AR2* (figura 3.2).



Figura 3.2: Fotografia do *spin coater* utilizado na preparação das amostras de PANI.

O substrato utilizado foi politereftalato (PET) (figura 3.3), cortado em lâminas com aproximadamente 60×20 mm e 2,2 mm de espessura.

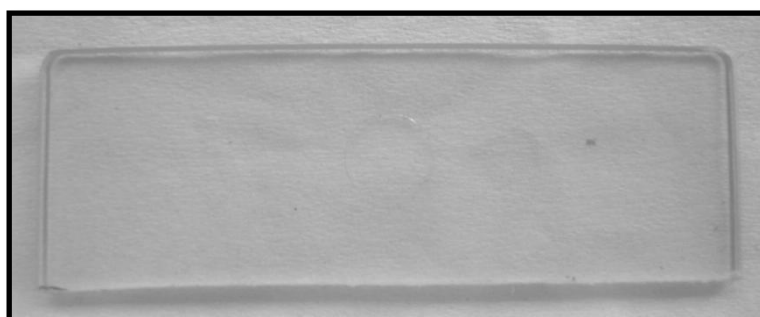


Figura 3.3: Fotografia de uma lâmina de PET com aproximadamente 60×20 mm e 2,2 mm de espessura.

O composto comercial, *PANIPOL®T*, foi diluído em tolueno na razão de 1:2 e depositado por *spin coating* nas lâminas PET.

No procedimento da deposição foram efectuadas duas etapas: na primeira foram depositadas 20 gotas do composto sobre o substrato, nesta altura o substrato deve estar em cima do prato do *spin coater* para que se possa colocar amostra em rotação logo que termine a deposição, evitando assim uma evaporação excessiva do solvente; na segunda etapa liga-se o motor do *spin coater* e inicia-se a rotação, previamente programado para uma velocidade de rotação entre as 1000 e as 5000 rpm, com acelerações entre as 500 e as 2500 rpm/s durante 60 s. Foram produzidas 3 amostras para cada velocidade de rotação da segunda etapa, o que resultou num total de 15 amostras. A tabela 3.1 resume as condições experimentais de preparação dos dois tipos de amostras.

Composto	Etapa	Velocidade (rpm)	Aceleração (rpm/s)	Tempo (s)	Quantidade
PANI	1	-	-	-	20 gotas
	2	1000 a 5000*	500 a 2500**	60	-

* foram produzidas 3 amostras para cada um dos seguintes valores de velocidade: 1000, 2000, 3000, 4000 e 5000 rpm.
 ** a aceleração tinha metade do valor numérico da velocidade utilizada.

Tabela 3.1: Síntese das condições de preparação de amostras por *spin coating*.

3.3 Preparação de amostras por extrusão de polímeros

3.3.1 Extrusão de polímeros

A extrusão de polímeros é um processo de fabrico de filamentos poliméricos longos com uma área de secção transversal constante. Para obter estas estruturas introduz-se o polímero, geralmente em forma de grão, dentro da extrusora através de um funil de carga. Em seguida o polímero é encaminhado até ao parafuso e forçado a passar através da embocadura que lhe confere um formato contínuo. Os elementos de aquecimento presentes no cilindro servem para amaciar e derreter o polímero. A temperatura do material ao longo do processo é controlada por termopares. Na figura 3.4, adaptada de [13], está esquematizado o processo descrito.

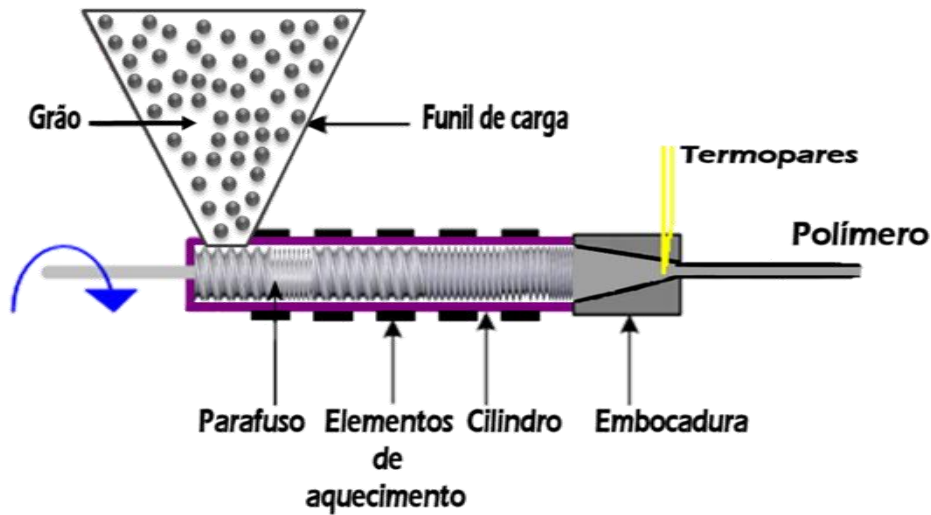


Figura 3.4: Representação esquemática do processo de extrusão de polímeros, adaptada de [13].

3.3.2 Procedimento e material

O processo de extrusão foi utilizado para preparar os compósitos de PP *Prof-fax 6301* com as NFC's *PR-19* e *PR-24*.

Os compósitos referidos foram preparados numa mini-extrusora co-rotativa com dois parafusos, construída em laboratório, com uma razão entre comprimento e diâmetro (*L/D ratio*) de 26 (figura 3.5 [14]). O parafuso utilizado foi desenhado para proporcionar uma alta tensão de corte.



Figura 3.5: Fotografia da mini-extrusora utilizada no processo de extrusão [14].

O processo de extrusão foi realizado a uma taxa de alimentação constante de 150 g/h de PP utilizando uma unidade de dosagem volumétrica *Moretto DVM 18 L*. As NFC's foram colocadas dentro da extrusora na vertical por gravimetria, de forma a obter compósitos com quantidades entre 0,5 e 5% de NFC's. O parafuso foi mantido a uma velocidade constante de 50 rpm e todos os elementos de aquecimento foram mantidos à temperatura de 190 °C.

As condições de preparação dos compósitos por extrusão estão resumidas na tabela 3.2.

PP	NFC	Temperatura da extrusora (°C)	Velocidade de rotação do parafuso (rpm)
<i>Pro-fax 6301</i>	<i>PR-19*</i>	190	50
<i>Pro-fax 6301</i>	<i>PR-24*</i>	190	50

* foram produzidas amostras com 1%, 2%, 3%, 4% e 5% de NFC's *PR-19* e *PR-24*.

Tabela 3.2: Resumo das condições experimentais utilizadas na preparação de amostras por extrusão.

3.4 Preparação de amostras na prensa hidráulica

3.4.1 Prensa hidráulica

A prensa hidráulica é um dispositivo que funciona baseado no Princípio de Pascal, segundo o qual a pressão aplicada a um fluido fechado num recipiente transmite-se uniformemente em todas as direcções. Numa prensa hidráulica a força aplicada num êmbolo pequeno cria uma pressão que é transmitida através de um fluido até um êmbolo grande, que por sua vez prensa a amostra.

A prensa hidráulica permite controlar a força exercida pelo êmbolo na prensagem da amostra, bem como a temperatura a que ocorre o processo.

3.4.2 Procedimento e material

Na prensa hidráulica da marca Metalgado, Lda [15] (figura 3.6) foram preparadas as amostras do compósito de PP com CB e as amostras do compósito de PP e NFC's.



Figura 3.6: Fotografia da prensa hidráulica utilizada na preparação de amostras.

As condições de prensagem foram iguais para os dois tipos de amostras. Ambas foram prensadas a uma temperatura de 190 °C, com uma pressão de 50 bar durante 5 min. Para efectuar a prensagem colocou-se o grão do compósito dentro de uma placa metálica com moldes rectangulares com 50×10 mm² e 1 mm de espessura (figura 3.7).

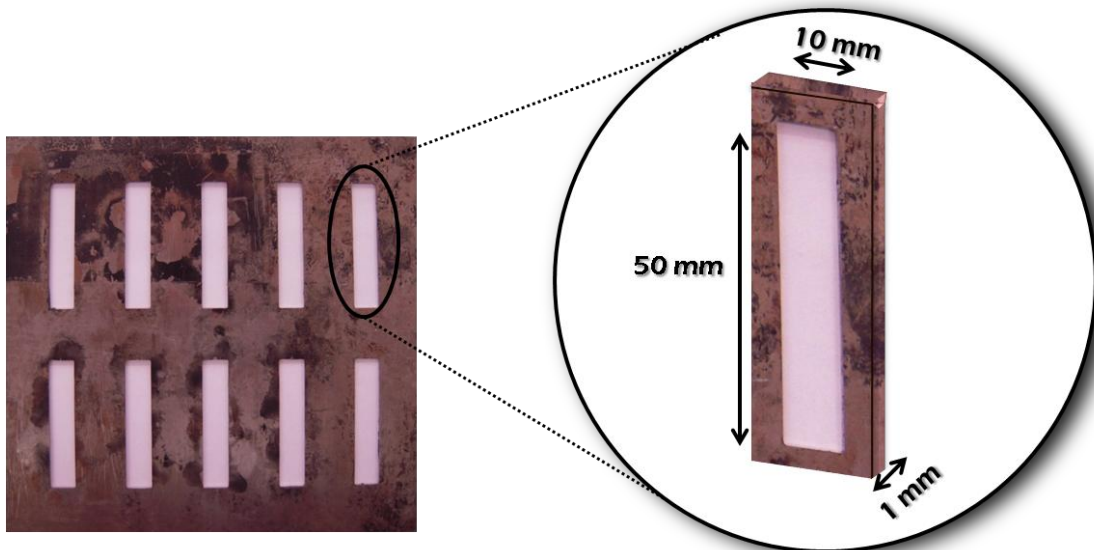


Figura 3.7: Fotografia da placa metálica com moldes utilizada na prensagem e ampliação do molde com as respectivas dimensões.

Relativamente às amostras de PP com NFC's, foram produzidas 3 amostras para cada percentagem de NFC's indicada, o que resultou num total de 30 amostras de PP *Pro-fax* 6301 com as NFC's *PR-19* e *PR-24*. Para o compósito de PP com *CB* produziram-se 3 amostras.

3.5 Deposição de eléctrodos por *sputtering*

3.5.1 *Sputtering*

A técnica de *sputtering*, esquematizada na figura 3.8, é um processo que se utiliza para depositar filmes finos de um determinado material sobre superfícies. Este processo desenrola-se dentro de uma câmara com vácuo, onde é criado um plasma gasoso de um determinado gás (árgon na figura 3.8) e onde existe um alvo com o material que se pretende depositar (ouro na figura 3.8). Os iões do plasma (a verde na figura 3.8), frequentemente designados por iões energéticos, são acelerados contra o alvo e ejectam partículas neutras como átomos, *clusters* de átomos ou moléculas do material a depositar. As partículas ejectadas viajam até encontrarem a superfície de deposição (substrato na figura

3.8). O substrato ao ser colocado no caminho destas partículas ficará revestido com uma fina película do material constituinte do alvo [16,17,18].

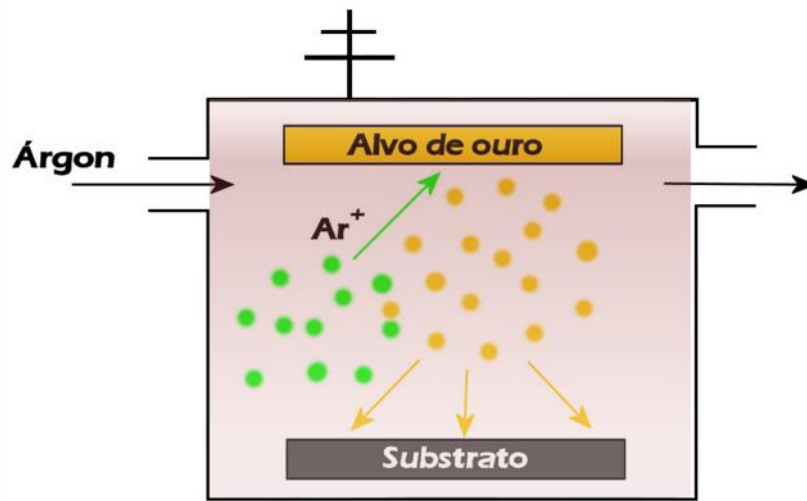


Figura 3.8: Representação esquemática do processo de *sputtering*.

3.5.2 Procedimento e material

Em todas as amostras preparadas foram depositados eléctrodos por *sputtering*. Para tal, utilizou-se um *sputter coater* da marca *Fisions Instruments* modelo *Polaron SC502* com alvo de ouro (figura 3.9).



Figura 3.9: Fotografia do *sputter coater* utilizado na deposição dos eléctrodos.

Nas amostras do compósito de PP e NFC's e do compósito de PP com CB foram depositados eléctrodos segundo dois procedimentos.

No primeiro, para determinar a resistividade superficial das amostras e efectuar medidas piezoresistivas, depositou-se um par de eléctrodos na mesma face, paralelos e de formato rectangular, com 6×2 mm de dimensão e à distância de 1 mm um do outro. Ao longo do estudo, para facilitar a interpretação, esta disposição de eléctrodos será designada por **configuração A** (figura 3.10).

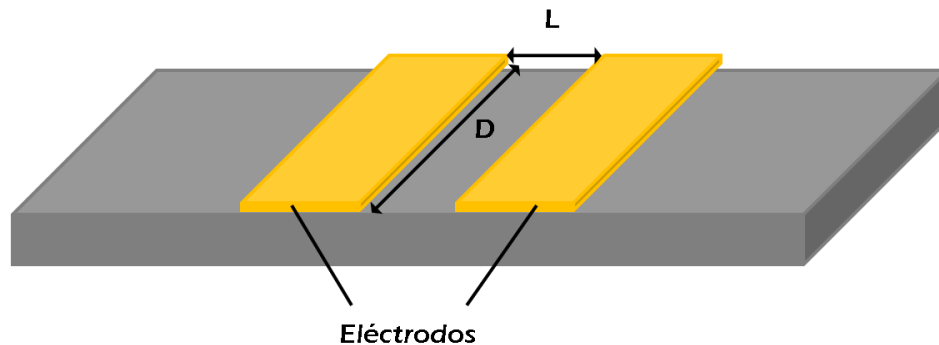


Figura 3.10: Representação esquemática de eléctrodos depositados segundo a configuração A.

No segundo procedimento, para determinar a resistividade volumétrica, depositou-se um eléctrodo na face e outro no verso da amostra, diametralmente opostos, com 6×2 mm de dimensão. Esta disposição de eléctrodos será designada por **configuração B** (figura 3.11).

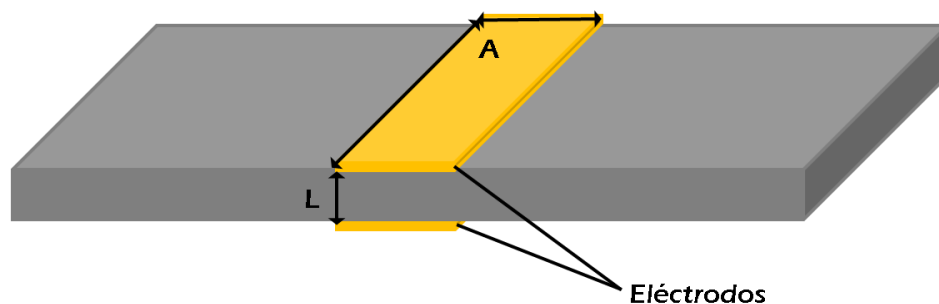


Figura 3.11: Representação esquemática de eléctrodos depositados segundo a configuração B.

Nas amostras de polianilina foram apenas depositados eléctrodos segundo a configuração A.

Na deposição dos eléctrodos segundo a configuração A colocaram-se as amostras entre duas máscaras metálicas, com os moldes dos eléctrodos pretendidos (figura 3.12). Em seguida colocou-se o conjunto, máscaras e amostras, dentro do *sputter coater* indicado e procedeu-se à deposição dos

referidos eléctrodos em ouro. A deposição foi feita durante 6 min (2×3 min) a uma pressão de ≈ 2 mbar com uma intensidade de corrente de plasma de ≈ 20 mA.

A deposição dos eléctrodos segundo a configuração B foi semelhante, simplesmente foi necessário tapar um dos moldes da máscara utilizada (figura 3.12) e repetir o procedimento para a face e para o verso das amostras.

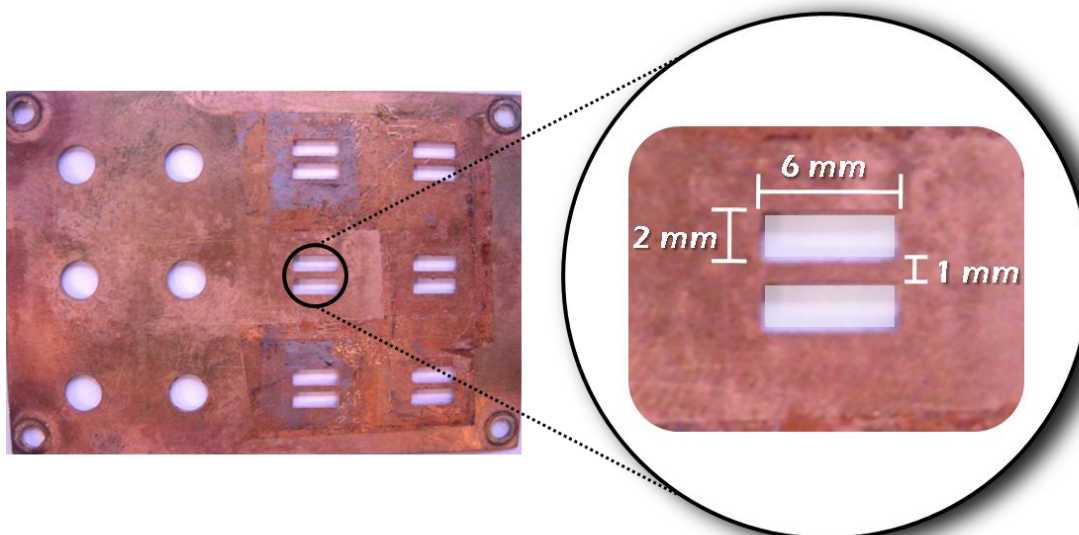


Figura 3.12: Fotografia da máscara utilizada na deposição de eléctrodos por *sputtering* e ampliação do molde utilizado com as respectivas dimensões.

Por fim colou-se em cima de cada eléctrodo de ouro um fio de contacto em cobre da marca *Good Fellow*, com 0,125 mm de diâmetro. Para colar o fio utilizou-se laca de prata da marca *Agar scientific*. Antes da colagem foi necessário aquecer e raspar o fio de cobre para lhe retirar a resina isoladora.

A tabela 3.3 resume as condições de deposição para cada tipo de amostra.

Amostra	Material	Dimensões (mm)	Plasma	Tempo (min)	Intensidade de corrente de plasma (mA)	Pressão (mbar)	Observações
PANI	Ouro	6×2	Árgon	2×3	≈ 20	≈ 2	Configuração A
PP e NFC	Ouro	6×2	Árgon	2×3	≈ 20	≈ 2	Configurações A e B
PP e CB	Ouro	6×2	Árgon	2×3	≈ 20	≈ 2	Configurações A e B

Tabela 3.3: Síntese das condições de deposição de eléctrodos para cada tipo de amostra.

3.7 Síntese da preparação de amostras

Neste subcapítulo apresenta-se uma tabela que resume as amostras preparadas neste estudo, bem como uma sequência de imagens que ilustra a sua evolução ao longo da preparação.

Na tabela 3.4 estão resumidas as amostras preparadas, com indicação das respectivas dimensões e quantidade produzida.

Amostra	Dimensões $t^*(\text{nm}) / \ell \times w \times t \text{ (mm)}$	Quantidade
PANI-1000	1150*	3
PANI-2000	711,1*	3
PANI-3000	658,6*	3
PANI-4000	518,7*	3
PANI-5000	186,5*	3
<i>Pro-fax 6301 + PR-19_1%</i>	50×10×1	3
<i>Pro-fax 6301 + PR-19_2%</i>	50×10×1	3
<i>Pro-fax 6301 + PR-19_3%</i>	50×10×1	3
<i>Pro-fax 6301 + PR-19_4%</i>	50×10×1	3
<i>Pro-fax 6301 + PR-19_5%</i>	50×10×1	3
<i>Pro-fax 6301 + PR-24_1%</i>	50×10×1	3
<i>Pro-fax 6301 + PR-24_2%</i>	50×10×1	3
<i>Pro-fax 6301 + PR-24_3%</i>	50×10×1	3
<i>Pro-fax 6301 + PR-24_4%</i>	50×10×1	3
<i>Pro-fax 6301 + PR-24_5%</i>	50×10×1	3
<i>PRE-ELEC[®] PP 1384</i>	50×10×1	3

* esta medida corresponde à espessura do filme de PANI depositado sobre lâminas de PET com 60×20×2,2 mm. O valor da espessura do filme de PANI foi medido por SEM (capítulo 4.1).

Tabela 3.4: Síntese das amostras preparadas com indicação da espessura (t) e quantidade, e comprimento (ℓ) e largura (w) quando existentes.

A figura 3.13 ilustra a evolução das amostras de PANI durante o seu processamento.

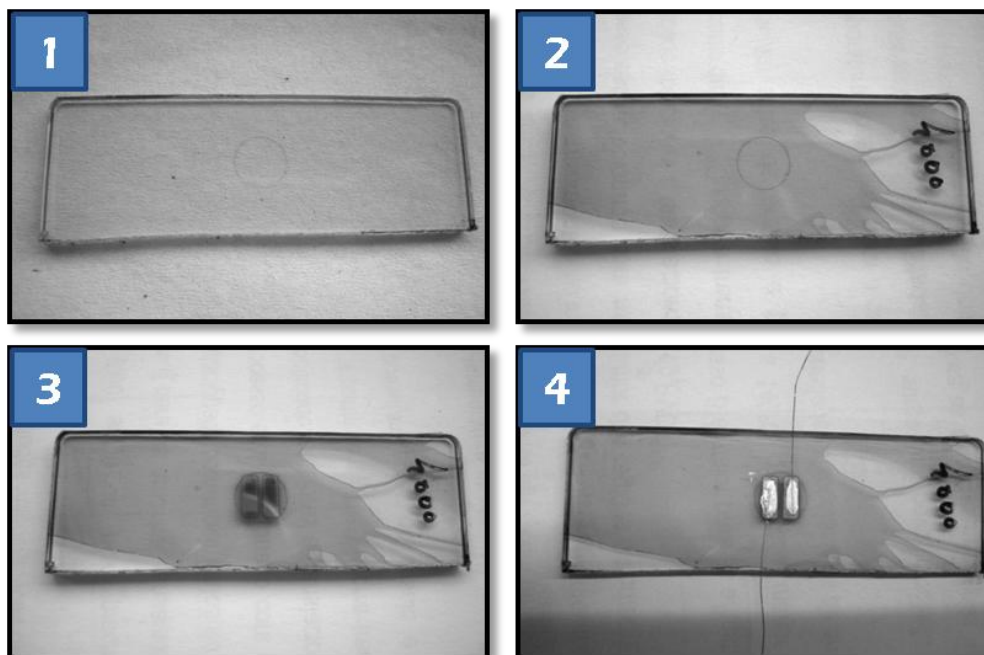


Figura 3.13: Fotografias das amostras de PANI ao longo das várias etapas do processamento: 1 - Substrato (PET); 2 - Substrato com PANI depositada por *spin coating*; 3 - Substrato com PANI e eléctrodos depositados por *sputtering*; 4 - Amostra final após colagem dos fios de contacto em cobre com laca de prata.

A figura 3.14 ilustra a evolução das amostras dos compósitos de *Pro-fax 6301* com *PR-19* e *PR-24* e do compósito *PRE-ELEC® PP 1384* durante o seu processamento.

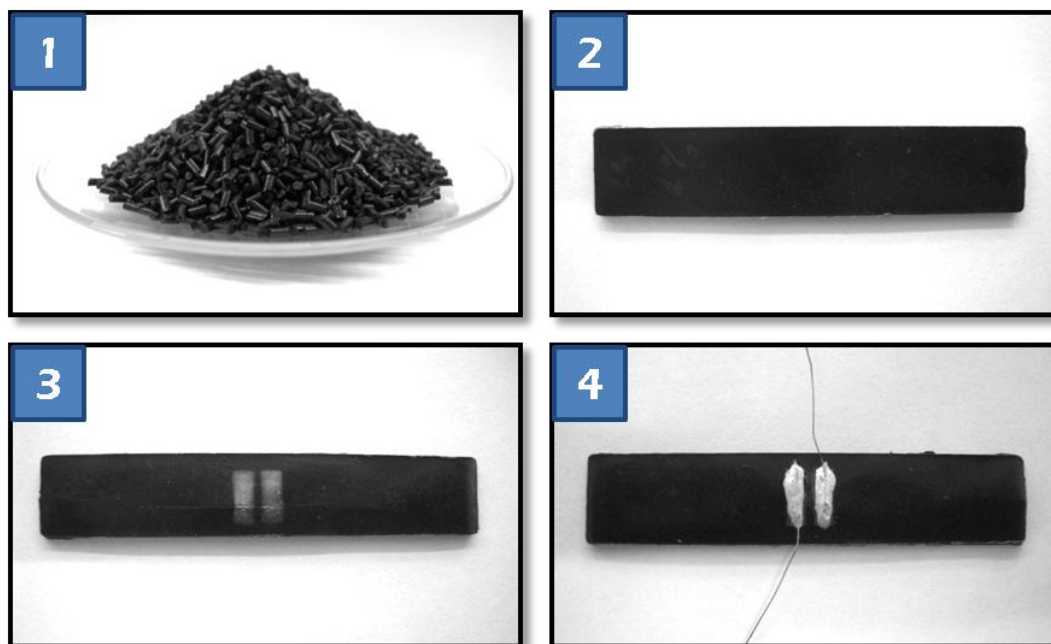


Figura 3.14: Fotografias das amostras do compósito de *Pro-fax 6301* com *PR-19* e *PR-24* e do compósito *PRE-ELEC® PP 1384* ao longo das várias etapas do processamento: 1 - Compósito em grão; 2 - Compósito após prensagem do grão; 3 - Compósito após deposição de eléctrodos por *sputtering*; 4 - Compósito final após colagem dos fios de contacto em cobre com laca de prata.

3.8 Determinação da espessura das amostras de polianilina

3.8.1 Microscopia electrónica de varrimento – SEM

A microscopia electrónica de varrimento (SEM) é uma técnica poderosa que permite a observação e caracterização de materiais heterogéneos, orgânicos e inorgânicos [19]. A grande popularidade do SEM provém da sua capacidade de obter imagens tridimensionais de superfícies de uma grande variedade de materiais [20].

No SEM, a amostra a ser analisada é irradiada com um feixe de electrões finamente focalizado, que pode fazer o varrimento da amostra para obter uma imagem ou ficar estático para analisar uma posição [20].

O instrumento utilizado para realizar a técnica de SEM é o microscópio electrónico de varrimento (figura 3.15, adaptada de [21]). Este instrumento é genericamente constituído por [22]:

- um canhão electrónico que produz feixes de electrões com energias cinéticas que podem variar entre as centenas de eV e as dezenas de KeV. A energia é seleccionada em função das características da amostra e o modo de observação;
- um sistema óptico electromagnético constituído por um conjunto de lentes convergentes, que permite obter, ao nível da amostra, um feixe de diâmetro muito reduzido, que pode atingir em alguns equipamentos o valor de um nanómetro;
- dois conjuntos de bobinas deflectoras que permitem a deflexão do feixe electrónico de forma a efectuar o varrimento da região de interesse;
- uma platina que suporta a amostra e possibilita o seu deslocamento por rotação, inclinação e translação, segundo os três eixos;
- um conjunto de deflectores adaptados aos diferentes modos de observação.

As condições de vácuo são asseguradas por uma bomba rotativa e uma bomba difusora [22].

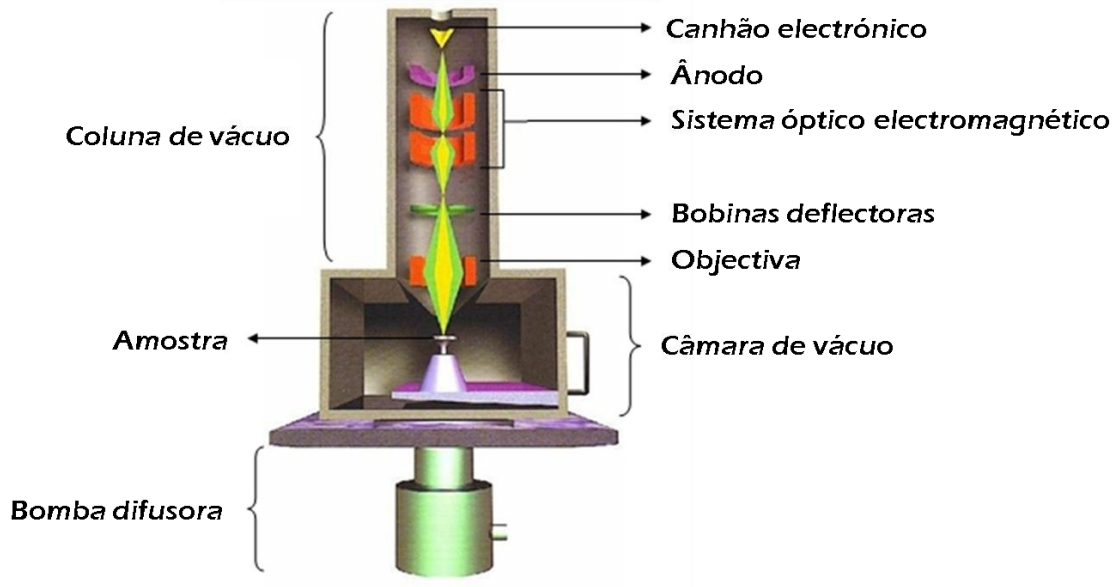


Figura 3.15: Esquema de uma coluna de SEM, adaptada de [21].

3.8.2 Procedimento experimental

Para obter imagens na direcção da espessura do filme de PANI foi necessário partir primeiro as amostras, segundo um procedimento que não deformasse o material.

Para este fim, introduziram-se as amostras em azoto líquido durante aproximadamente 10 minutos. Ao fim deste tempo retiraram-se as amostras do banho de azoto e quebraram-se de imediato.

Em seguida, revestiram-se as amostras a ouro, a fim de as tornar superficialmente condutoras e efectuou-se a análise num microscópio electrónico de varrimento de ultra resolução *Nova Nano SEM 200* da empresa *FEI*, com sistema integrado *EDS/EBSD Modelo Pegasus X4M* da *EDAX*.

3.9 Medidas de resistência

Para efectuar as medidas de resistência utilizou-se um multímetro da marca *Fluke* modelo 185 (figura 3.16 - 2). Para diminuir os efeitos de campos eléctricos da vizinhança, introduziram-se as amostras dentro de uma gaiola de Faraday (figura 3.16 - 1). Ligou-se o par de eléctrodos ao multímetro através de cabos de ligação com crocodilos (figura 3.16 - 3 e 4) e efectuou-se a leitura do valor da resistência, após a estabilização do mesmo.

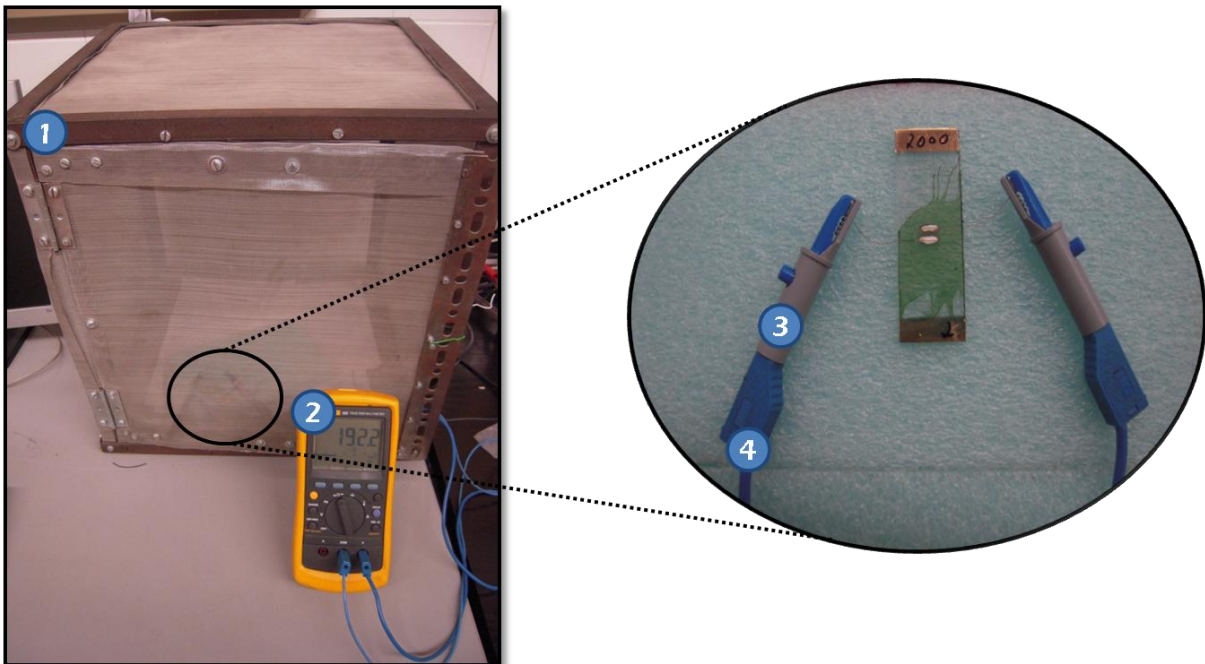


Figura 3.16: Fotografia da montagem utilizada nas medições de resistência.
1 - Gaiola de Faraday; 2 - Multímetro *Fluke* 185; 3 - Crocodilos; 4 - Cabos de ligação.

Nas amostras de PANI ligaram-se os dois cabos com crocodilos aos eléctrodos segundo a configuração A, para medir a resistência na superfície da amostra.

Nas amostras dos compósitos de PP com NFC's e PP com CB fizeram-se duas medições: primeiro ligaram-se os dois cabos com crocodilos aos eléctrodos segundo a configuração A, para medir resistência na superfície das amostras; em seguida ligaram-se os cabos com crocodilos aos eléctrodos segundo a configuração B, para medir a resistência volumétrica das amostras.

3.10 Ensaio piezoresistivos

Todas as amostras preparadas foram submetidas a ensaios piezoresistivos. Para tal, foram utilizados dois aparelhos distintos: uma máquina de testes universal da marca *Shimadzu* [23] modelo *AG-IS 500 N* (figura 3.17 - 1), para efectuar deformações mecânicas, e simultaneamente, um multímetro digital da marca *Agilent* [24] modelo *34401A* (figura 3.17 - 2), para registar as variações de resistência da amostra. Os dados foram recolhidos em dois computadores (figura 3.17 - 3). Os dados mecânicos foram obtidos através do software *Tapezium2* e os eléctricos através do software *Lab View™ 8*.

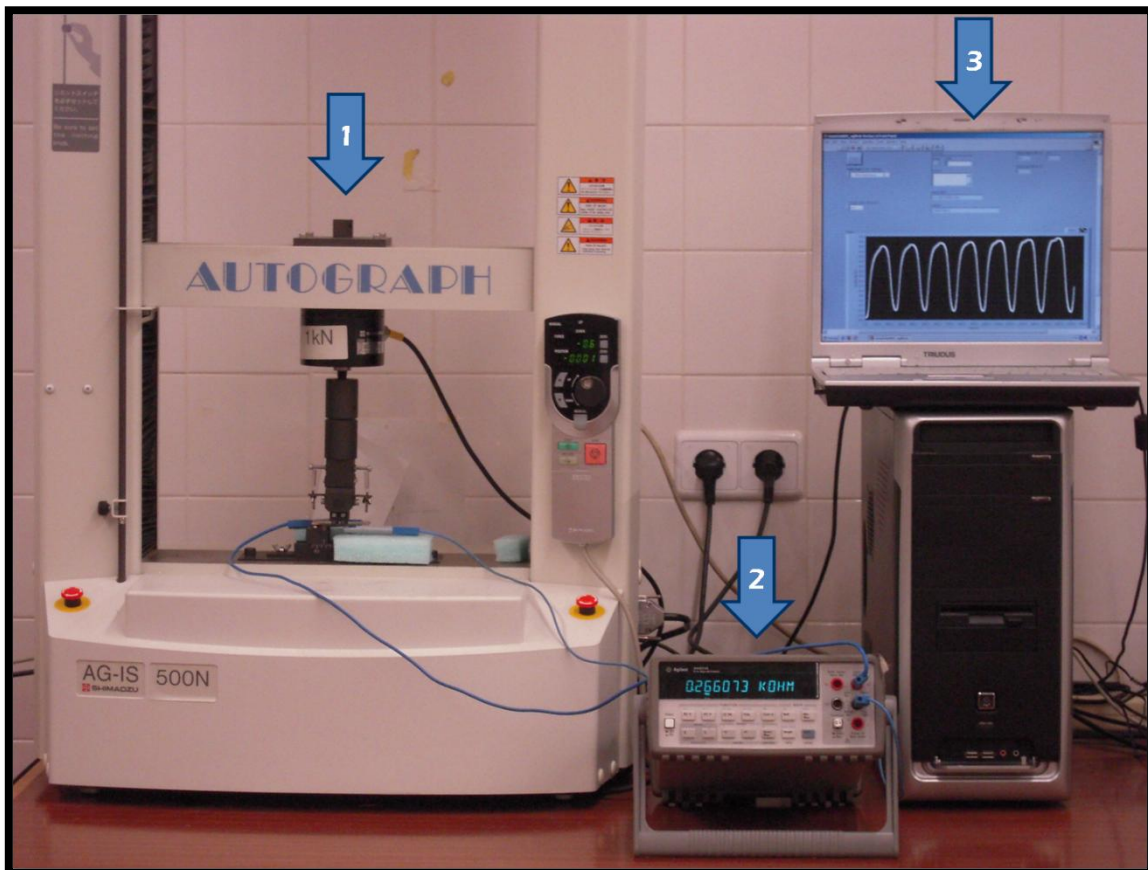


Figura 3.17: Fotografia do equipamento utilizado na realização dos testes de flexão de 4 pontos.
1 - Máquina de testes universal *Shimadzu* - *AG-IS 500 N*;
2 - Multímetro digital *Agilent* - *34401A*; 3 - Computadores para recolha de dados.

Para realizar os ensaios colocaram-se as amostras na máquina de testes universal com a face que continha os eléctrodos segundo a configuração A virada para baixo, e com os eléctrodos centrados relativamente aos pontos de

carga da máquina. Ligou-se o par de eléctrodos da configuração A ao multímetro digital através de dois cabos de ligação com crocodilos – figura 3.18. Acrescenta-se que nas amostras que tinham eléctrodos segundo as configurações A e B em simultâneo, ainda não tinham sido colados os fios de contacto em cobre sobre os eléctrodos da configuração B.

Programou-se a máquina de testes universal, através do *software* de controlo *Trapezium 2*, para realizar testes de flexão de 4 pontos com uma velocidade de 2 mm/min e deslocamentos verticais máximos de 2 mm para as amostras de PANI e velocidade de 1 mm/min e deslocamentos verticais máximos de 1 mm para as amostras dos compósitos de PP com NFC's e PP com CB. As distâncias características na zona de aplicação de força eram de 10 e 30 mm para os pontos interiores e exteriores de carga, respectivamente. Cada teste era composto por quatro ciclos com a duração de 2 min cada. Um ciclo engloba o movimento descendente (deformação) e ascendente (relaxação). Iniciaram-se os testes (figura 3.18) e recolheram-se os dados nos dois computadores.

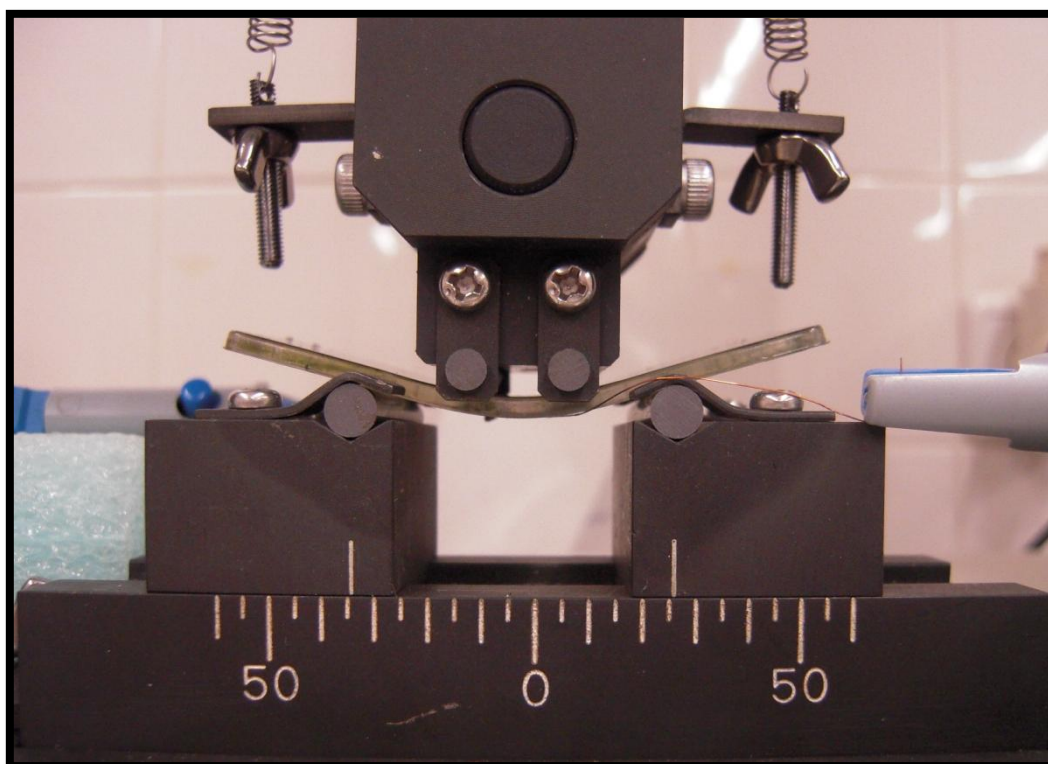


Figura 3.18: Fotografia de uma amostra em deformação durante um teste de flexão de 4 pontos.

3.11 Cálculo da resistividade

A resistividade superficial (ρ_s), em Ohm *per square* (Ω/sq), foi determinada através da seguinte expressão [25]:

$$\rho_s = R \frac{D}{L} \quad (3.1) [25]$$

onde \underline{R} é a resistência em Ω , \underline{D} é a largura dos eléctrodos em cm e \underline{L} é a distância entre os eléctrodos em cm. As grandezas \underline{D} e \underline{L} estão representadas no esquema da figura 3.10.

A resistividade volumétrica (ρ_v), em Ohm centímetro (Ωcm), foi determinada pela seguinte expressão [26]:

$$\rho_v = R \frac{A}{L} \quad (3.2) [26]$$

onde \underline{R} é a resistência em Ω , \underline{A} é a área dos eléctrodos em cm^2 e \underline{L} é a distância entre os eléctrodos em cm. As grandezas \underline{A} e \underline{L} estão representadas no esquema da figura 3.11.

Nas amostras de PANI determinou-se a resistividade superficial. Nas amostras do compósito de PP com NFC's e do compósito de PP com CB determinou-se a resistividade superficial e a resistividade volumétrica.

3.12 Cálculo da piezoresistividade

Para quantificar o efeito piezoresistivo das amostras preparadas efectuaram-se testes de flexão de 4 pontos, onde se mediu a variação da resistência das amostras à medida que iam sendo deformadas. Traçaram-se, no mesmo referencial no *software OriginPro8*, os gráficos do deslocamento vertical (z) em função do tempo (t) e da resistência (R) em função do tempo (t), para observar o comportamento piezoresistivo das amostras.

Em seguida determinou-se o valor da deformação longitudinal (ε) de cada amostra segundo a expressão 2.8, apresentada no capítulo 2:

$$\varepsilon = \frac{3dz}{5a^2} s \quad [27]$$

onde \underline{d} corresponde à espessura da amostra em mm, \underline{z} é o deslocamento vertical das barras de carga em mm e \underline{a} é a distância entre o 1.º e o 2.º pontos de carga em mm (figura 3.19).

Por fim traçaram-se, no *software Microsoft Office Excel 2007*, as curvas de variação relativa da resistência ($\Delta R/R_0$) em função da deformação longitudinal (ε) para os quatro ciclos ascendentes de cada teste. Efectuou-se o ajuste destas curvas à função $\frac{\Delta R}{R_0} = GF\varepsilon$ (expressão 2.1, capítulo 2) através de uma regressão linear e determinou-se o declive de cada uma delas. O declive destas curvas corresponde ao GF das amostras. Para as curvas referentes à PANI o ajuste foi efectuado segundo [28].

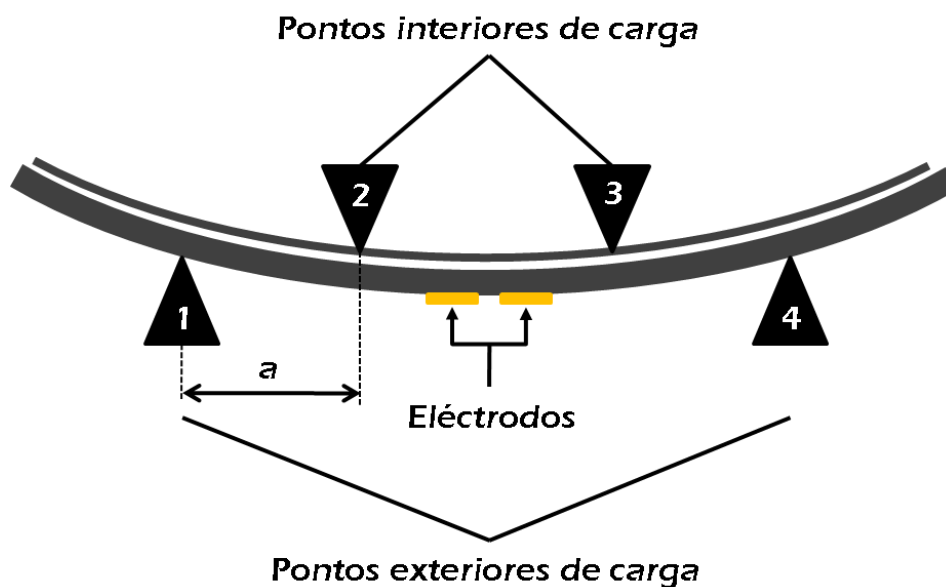


Figura 3.19: Representação esquemática de um teste de flexão de 4 pontos.

Referências Bibliográficas

- [1] Panipol OY. Consultado em Agosto de 2009.
[Online]. <http://www.panipol.com/>
- [2] Cornelius. Consultado em Agosto de 2009. [Online].
[http://www.cornelius.co.uk/Documents/MSDS/Panipol_T/\\$File/MSDS_Panipol%20T.pdf](http://www.cornelius.co.uk/Documents/MSDS/Panipol_T/$File/MSDS_Panipol%20T.pdf)
- [3] IDES. Consultado em Agosto de 2009.
[Online]. <http://www.ides.com/grades/ds/E40149.htm>
- [4] LyondellBasell. Consultado em Agosto de 2009.
[Online]. <http://polymers.lyondellbasell.com/portal/site/basell/>
- [5] ASI - Applied Sciences Inc. Consultado em Agosto de 2009.
[Online]. <http://www.apsci.com/home.html>
- [6] Pyrograf Products, Inc. Consultado em Agosto de 2009.
[Online]. http://pyrografproducts.com/carbon_nanofiber/index.html
- [7] MatWeb. Consultado em Agosto de 2009. [Online].
<http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=a1979db2431040ffa6058d95d66e4140&ckck=1>
- [8] Premix. Consultado em Agosto de 2009.
[Online]. <http://www.premix.fi/eng/home/>
- [9] Brewer Science. Consultado em Agosto de 2009.
[Online]. <http://www.brewerscience.com/research/processing-theory/spin-coater-theory/>
- [10] IEEE Components, Packaging and Manufacturing Technology.
Consultado em Agosto de 2009.
[Online]. http://www.cpmt.org/mm/pkglab/theory/spin_theory.html
- [11] S.L. Hellstrom. (2007) Basic Models of Spin Coating. Consultado em Agosto de 2009.
[Online]. <http://large.stanford.edu/courses/ph210/hellstrom1/>

- [12] Laurell Technologies Corporation. Consultado em Agosto de 2009.
[Online]. <http://www.laurell.com/index.asp>
- [13] SubsTech - Substances & Technologies. Consultado em Agosto de 2009.
[Online].
http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=extrusion_of_polymers
- [14] J.A. Covas and P. Costa, "A miniature extrusion line for small scale processing studies," *Polymer Testing*, vol. 23, pp. 763-773, Abril 2004.
- [15] Metalgado, Lda. Consultado em Agosto de 2009.
[Online]. <http://www.metalgado.pt/>
- [16] READE. Consultado em Agosto de 2009.
[Online]. <http://www.reade.com/products/123-sputtering-target-materials-cvd-pvd/740-sputtering-targets>
- [17] AJA International, Inc. Consultado em Agosto de 2009.
[Online]. <http://www.ajaint.com/whatis.htm>
- [18] Angstrom Sciences. Consultado em Agosto de 2009.
[Online]. <http://www.angstromsciences.com/technology/sputtering-technology/>
- [19] A.M.S. Silva, M.M. Salta and M.O.B. Reis, *Microscopia electrónica de varrimento e microanálise de raios X por dispersão de energia*. Lisboa: LNEC, 1994.
- [20] J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer and J. Michael, *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*, 3rd ed. New York, U.S.A.: Springer Science + Business Media, Inc., 2003.
- [21] Internet para todos. Consultado em Agosto de 2009.
[Online]. <http://internetparatodos.blogs.sapo.pt/142930.html>
- [22] C.P.M. Sá, *Introdução à microscopia electrónica de varrimento e microanálise de raios x*. Porto: Curso promovido pelo CEUMP, 1991.

- [23] SHIMADZU. Consultado em Agosto de 2009.
[Online]. <http://www.shimadzu.com/>
- [24] Agilent. Consultado em Agosto de 2009.
[Online].
<http://www.home.agilent.com/agilent/home.jsp?cc=US&lc=eng>
- [25] W.A. Maryniak, T. Uehara and M.A. Noras, *Surface Resistivity and Surface Resistance Measurements Using a Concentric Ring Probe Technique.*: Trek, Inc., 2003.
- [26] J. Yeager and M.A. Hrusch-Tupta, *Low Level Measurements - Precision DC Current, Voltage and Resistance Measurements*, 5th ed.: Keithley.
- [27] P. Alpuim, E.S. Marins, P.F. Rocha, I.G. Trindade, M.A. Carvalho and S. Lanceros-Méndez, "Ultra-sensitive shape sensor test structures based on piezoresistive doped nanocrystalline silicon," *Vacuum*, vol. 83, p. 1279–1282, 2009.
- [28] M. Lillemose, M. Spieser, N.O. Christiansen, A. Christensen and A. Boisen, "Intrinsically conductive polymer thin film piezoresistors," *Microelectronic Engineering*, vol. 85, pp. 969-971, 2008.

4 – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados, analisados e discutidos os resultados obtidos neste trabalho segundo os procedimentos descritos no capítulo anterior.

Para todas as amostras preparadas são apresentados os valores da resistividade e os GF 's determinados. São também apresentados, para algumas amostras, os gráficos que ilustram a variação da resistência com as deformações aplicadas durante os testes de flexão de 4 pontos, as respectivas curvas de ajuste à função $\frac{\Delta R}{R_0} = GF\varepsilon$ para alguns ciclos ascendentes e outro tipo de gráficos pertinentes para a análise dos resultados. Para as amostras de PANI apresentam-se as espessuras obtidas por SEM e um gráfico da espessura em função da velocidade de rotação na preparação das amostras.

No final da apresentação e análise dos resultados de cada tipo de amostra é feita a respectiva discussão.

4.1 Espessura das amostras de polianilina

As imagens seguintes, obtidas por SEM, são referentes às amostras de PANI. Apresenta-se uma imagem para cada uma das velocidades de rotação utilizadas na preparação por *spin coating*, com o respectivo valor de espessura medido. Apresenta-se também uma tabela com a síntese das espessuras medidas por SEM. Uma vez que estas amostras foram preparadas por *spin coating*, que é uma técnica de deposição que tem como característica a reprodutibilidade de resultados para as mesmas condições de preparação, assumiu-se que a espessura das amostras para uma determinada velocidade de preparação é idêntica. Por fim apresenta-se um gráfico da espessura em função da velocidade de preparação das amostras.

As figuras seguintes ilustram as imagens obtidas por SEM das amostras de PANI, para cada uma das velocidades de rotação usadas na preparação de amostras por *spin coating*.

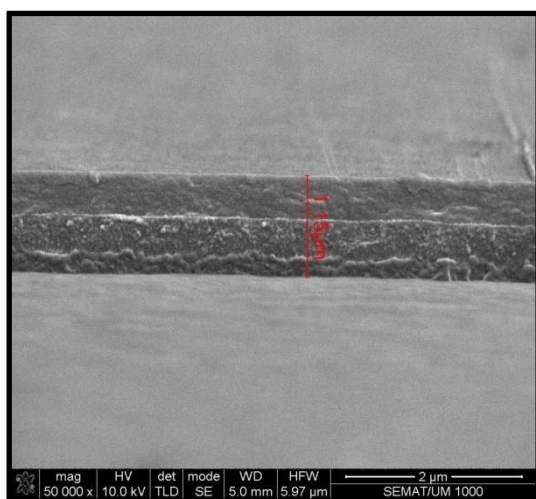


Figura 4.1: Imagem de SEM da amostra de PANI-1000.

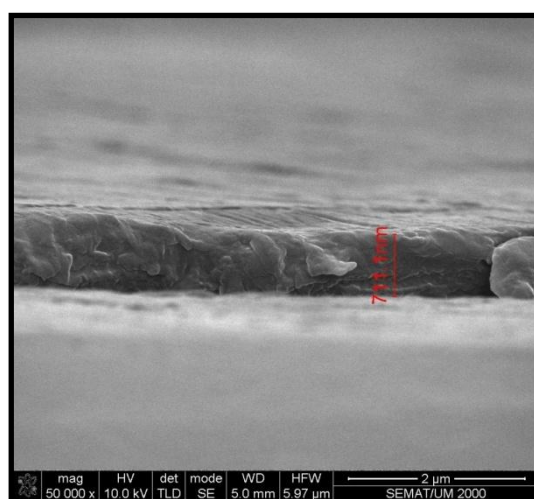


Figura 4.2: Imagem de SEM da amostra de PANI-2000.

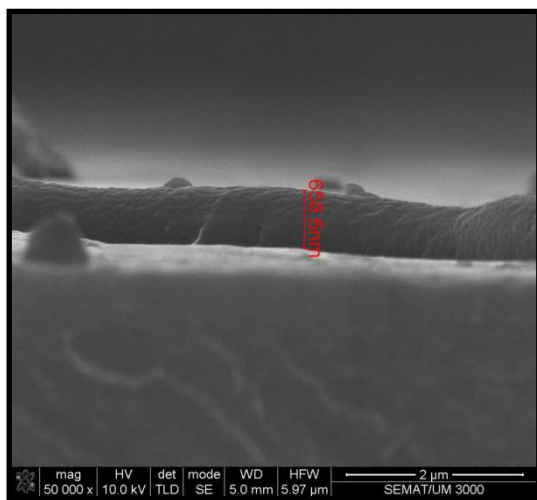


Figura 4.3: Imagem de SEM da amostra de PANI-3000.

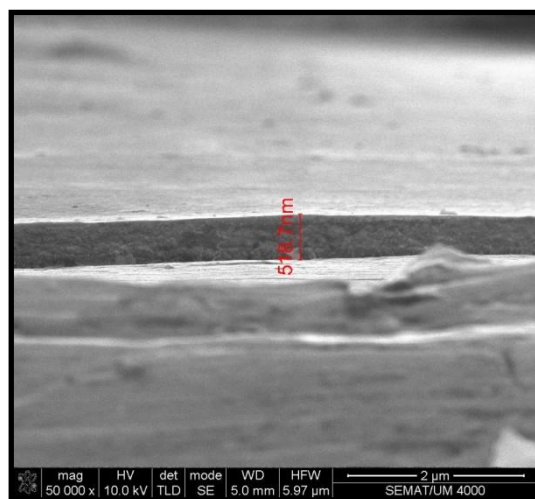


Figura 4.4: Imagem de SEM da amostra de PANI-4000.

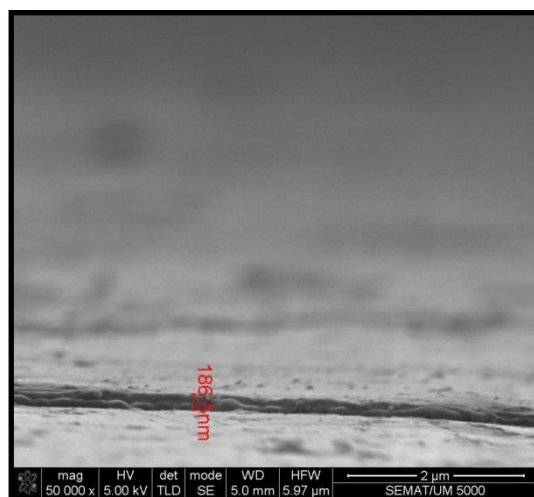


Figura 4.5: Imagem de SEM da amostra de PANI-5000.

Na tabela 4.1 apresentam-se os valores da espessura das amostras de PANI obtidas por SEM.

Amostra	Espessura (nm)
PANI-1000	1150
PANI-2000	711,1
PANI-3000	658,6
PANI-4000	518,7
PANI-5000	186,5

Tabela 4.1: Espessura das amostras de PANI medidas por SEM para cada velocidade de preparação.

No gráfico 4.1 representa-se a espessura das amostras em função da velocidade de rotação utilizada na preparação por *spin coating*.

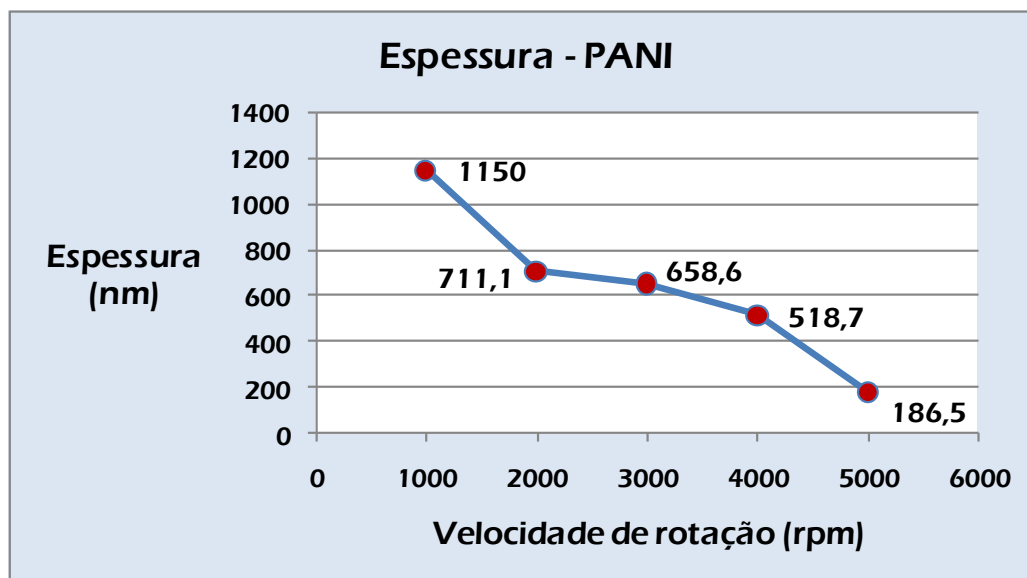


Gráfico 4.1: Gráfico da espessura (nm) em função da velocidade de rotação (rpm), na preparação por *spin coating*, das amostras de PANI.

Pela análise da tabela e do gráfico observa-se que a espessura das amostras de PANI diminui com o aumento da velocidade de rotação na preparação por *spin coating*. Para velocidades mais elevadas a diferença entre espessuras é menor.

É notório que existe uma dependência entre a velocidade de rotação utilizada na deposição por *spin coating* e a espessura das amostras resultantes.

4.2 Resistividade

Nas tabelas seguintes apresentam-se valores de resistividade, obtidos de todas as amostras preparadas neste estudo. Para algumas amostras é também apresentado um gráfico da resistividade em função das condições experimentais de preparação. O cálculo dos valores de resistividade foi efectuado de acordo com o descrito no ponto 3.11 do capítulo anterior.

4.2.1 Amostras de polianilina

Para as amostras de PANI são apresentadas tabelas com os valores da resistividade superficial (ρ_s) obtidos para cada velocidade de rotação, durante a deposição. Apresentam-se também gráficos da resistividade superficial média em função da velocidade de rotação.

Na tabela 4.2 estão registados os valores da resistividade superficial determinados para as amostras de PANI.

PANI	ρ_s (Ω/sq)			Média	Desvio Padrão
	amostra 1	amostra 2	amostra 3		
1000	$9,01 \times 10^2$	$7,37 \times 10^2$	$9,04 \times 10^2$	$8,47 \times 10^2$	$9,59 \times 10^1$
2000	$8,62 \times 10^2$	$1,26 \times 10^3$	$1,21 \times 10^3$	$1,11 \times 10^3$	$2,17 \times 10^2$
3000	$1,45 \times 10^3$	$1,40 \times 10^3$	$1,40 \times 10^3$	$1,42 \times 10^3$	$2,56 \times 10^1$
4000	$2,49 \times 10^3$	$2,25 \times 10^3$	$2,04 \times 10^3$	$2,26 \times 10^3$	$2,25 \times 10^2$
5000	$2,73 \times 10^3$	$2,50 \times 10^3$	$3,94 \times 10^3$	$3,05 \times 10^3$	$7,76 \times 10^2$

Tabela 4.2: Resistividade superficial das amostras de PANI.

No gráfico 4.2 está representada a resistividade superficial (ρ_s) em função da velocidade de rotação utilizada na preparação das amostras por *spin coating*.

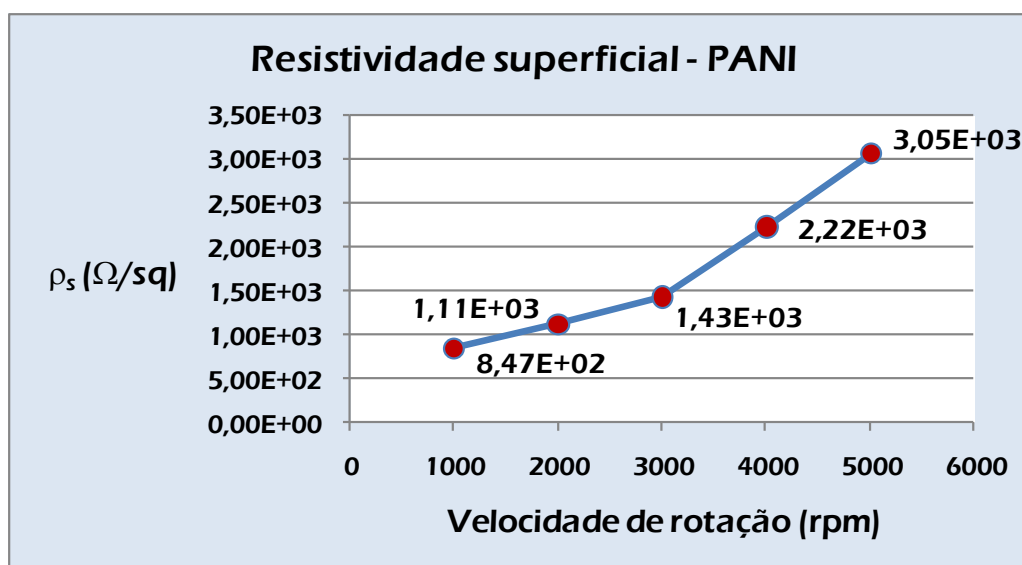


Gráfico 4.2: Gráfico da resistividade superficial (ρ_s) em função da velocidade de rotação (rpm), na preparação por *spin coating*, das amostras de PANI.

A observação da tabela e do gráfico permite verificar que é possível estabelecer uma relação directa entre a velocidade de rotação de preparação das

amostras e o valor da resistividade. Ao aumento da velocidade de rotação corresponde um aumento da resistividade das amostras.

A diferença entre as resistividades médias, para dois valores consecutivos de velocidade, vai aumentando progressivamente ao longo do gráfico.

Verifica-se também que existem diferenças de cerca de uma ordem de grandeza entre o valor máximo e mínimo obtido.

4.2.2 Compósitos de polipropileno com nano fibras de carbono

Para as amostras dos compósitos do PP *Pro-fax 6301* com as NFC's *PR-19* e *PR-24* apresentam-se tabelas com os valores da resistividade superficial (ρ_s) e resistividade volumétrica (ρ_v) obtidas para cada amostra com diferentes percentagens de NFC. São também apresentados gráficos da resistividade, superficial e volumétrica médias, em função da percentagem de NFC's dos compósitos.

Dada a concordância existente entre os valores da resistividade superficial e resistividade volumétrica das amostras dos dois compósitos, optou-se por fazer uma análise conjunta destes valores.

Na tabela 4.3 estão os registos da resistividade superficial das amostras do compósito do PP *Prof-fax 6301* com a NFC *PR-19*.

% de <i>PR-19</i>	ρ_s (Ω/sq)			Média	Desvio Padrão
	amostra 1	amostra 2	amostra 3		
0 (<i>Pro-fax 6301</i>)	$3,98 \times 10^9$	$4,76 \times 10^9$	$4,23 \times 10^9$	$4,32 \times 10^9$	$3,98 \times 10^8$
1	$1,43 \times 10^9$	$1,47 \times 10^9$	$1,33 \times 10^9$	$1,41 \times 10^9$	$7,21 \times 10^7$
2	$4,14 \times 10^2$	$5,23 \times 10^2$	$6,84 \times 10^2$	$5,28 \times 10^2$	$1,17 \times 10^2$
3	$3,56 \times 10^1$	$3,71 \times 10^1$	$4,17 \times 10^1$	$1,81 \times 10^1$	$8,01 \times 10^0$
4	$2,91 \times 10^1$	$1,95 \times 10^1$	$1,96 \times 10^1$	$2,61 \times 10^1$	$1,13 \times 10^1$
5	$9,50 \times 10^0$	$9,53 \times 10^0$	$8,25 \times 10^0$	$9,09 \times 10^0$	$7,31 \times 10^{-1}$

Tabela 4.3: Resistividade superficial (ρ_s) das amostras do compósito de *Pro-fax 6301* com *PR-19*

Na tabela 4.4 estão os registos da resistividade volumétrica das amostras dos compósitos do PP *Prof-fax 6301* com a NFC *PR-19*.

% de <i>PR-19</i>	ρ_v (Ωcm)			Média	Desvio Padrão
	amostra 1	amostra 2	amostra 3		
0 (<i>Pro-fax 6301</i>)	$5,46 \times 10^9$	$5,74 \times 10^9$	$5,59 \times 10^9$	$5,60 \times 10^9$	$1,40 \times 10^8$
1	$2,20 \times 10^9$	$2,21 \times 10^9$	$2,14 \times 10^9$	$2,18 \times 10^9$	$3,79 \times 10^7$
2	$4,88 \times 10^2$	$6,27 \times 10^2$	$7,51 \times 10^2$	$6,22 \times 10^2$	$1,32 \times 10^2$
3	$4,28 \times 10^1$	$4,96 \times 10^1$	$5,49 \times 10^1$	$4,91 \times 10^1$	$6,07 \times 10^0$
4	$2,17 \times 10^1$	$2,52 \times 10^1$	$2,35 \times 10^1$	$2,35 \times 10^1$	$1,75 \times 10^0$
5	$7,19 \times 10^0$	$9,21 \times 10^0$	$9,55 \times 10^0$	$8,65 \times 10^0$	$1,28 \times 10^0$

Tabela 4.4: Resistividade volumétrica (ρ_v) das amostras do compósito de *Pro-fax 6301* com *PR-19*.

A análise dos valores das duas tabelas permite verificar que o valor médio para a resistividade superficial das amostras é inferior ao valor médio da resistividade volumétrica. Observa-se ainda que existe uma grande concordância entre os valores das duas grandezas.

Pela análise dos valores das duas tabelas verifica-se uma diminuição da resistividade superficial e volumétrica do compósito com o aumento da percentagem da NFC *PR-19*.

A resistividade superficial e volumétrica do PP *Pro-fax 6301* é elevada, o que é característico de um material não condutor. Para a amostra com 1% de NFC *PR-19* o valor da resistividade superficial e volumétrica continua a ser elevado, pelo que o compósito resultante não é condutor.

A partir da percentagem de 2% de NFC *PR-19*, o compósito passa a ter valores de resistividade consideravelmente menores, sete ordens de grandeza inferior, um valor característico para materiais condutores.

Naturalmente, as amostras com 3%, 4% e 5% de NFC *PR-19*, têm resistividades mais baixas.

É notório que, para cada percentagem de *PR-19*, os valores da resistividade são próximos entre si, o que resulta em desvios padrão baixos.

O gráfico 4.3 ilustra a resistividade superficial média (ρ_s) em função da percentagem da NFC *PR-19* na amostra

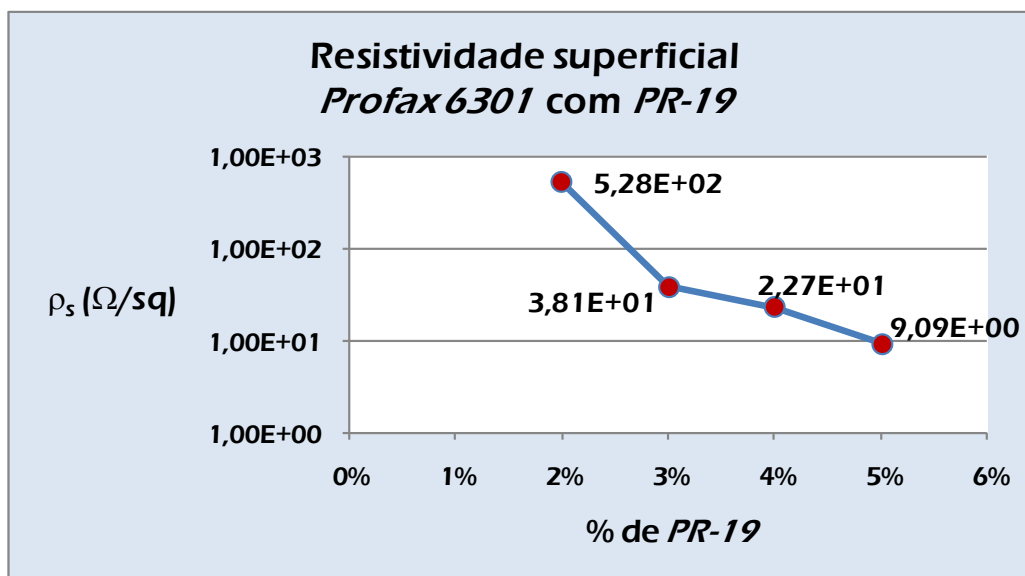


Gráfico 4.3: Gráfico da resistividade superficial média (ρ_s) em função da percentagem da NFC *PR-19* presente na amostra, para quantidades superiores a 1%.

O gráfico 4.4 ilustra a resistividade volumétrica média (ρ_v) em função da percentagem da NFC *PR-19* na amostra.

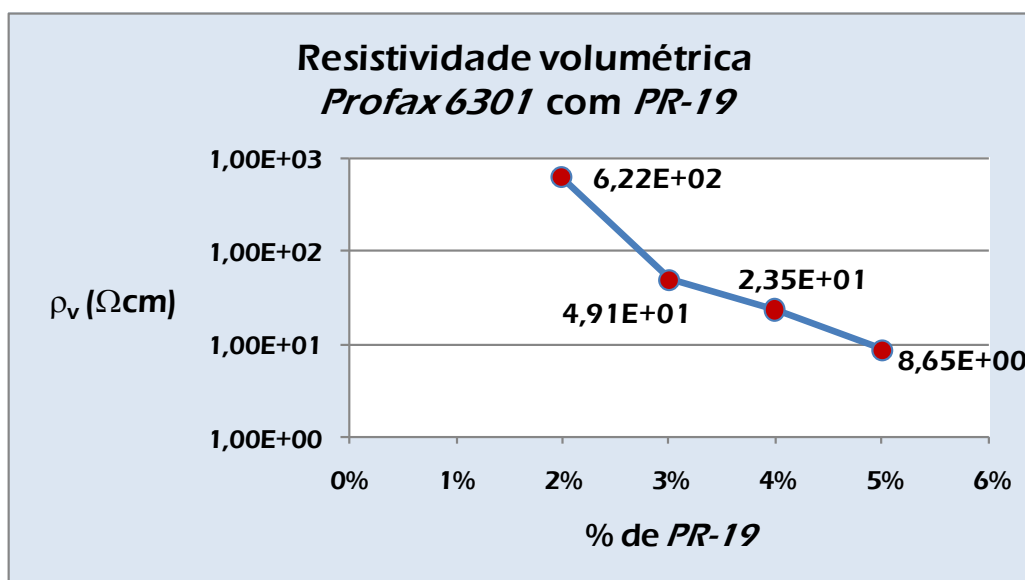


Gráfico 4.4: Gráfico da resistividade volumétrica média (ρ_v) em função da percentagem da NFC *PR-19* presente na amostra, para quantidades superiores a 1%.

A leitura dos gráficos permite verificar que existe uma dependência entre as resistividades superficial e volumétrica e a quantidade de NFC's presentes no compósito.

O aumento da quantidade de PR-19 presente na amostra provoca uma diminuição das resistividades superficial e volumétrica. Na transição dos 3% para os 4% de NFC's a diminuição é bastante acentuada, situação que não se verifica na transição dos 2 para os 3% e dos 4 para os 5% de NFC's.

Em nenhum dos gráficos é feita referência às amostras sem NFC's e com 1% de NFC's uma vez que não são condutoras.

Na tabela 4.5 está registada a resistividade superficial das amostras do compósito do PP *Pro-fax 6301* com a NFC PR-24.

% de PR-24	ρ_s (Ω/sq)			Média	Desvio Padrão
	amostra 1	amostra 2	amostra 3		
0 (<i>Pro-fax 6301</i>)	$3,98 \times 10^9$	$4,76 \times 10^9$	$4,23 \times 10^9$	$4,32 \times 10^9$	$3,98 \times 10^8$
1	$1,96 \times 10^3$	$1,76 \times 10^3$	$2,09 \times 10^3$	$1,94 \times 10^3$	$1,66 \times 10^2$
2	$8,96 \times 10^1$	$9,34 \times 10^1$	$9,51 \times 10^1$	$9,27 \times 10^1$	$2,82 \times 10^0$
3	$2,32 \times 10^1$	$1,75 \times 10^1$	$1,97 \times 10^1$	$2,01 \times 10^1$	$2,87 \times 10^0$
4	$1,01 \times 10^1$	$1,06 \times 10^1$	$1,10 \times 10^1$	$1,06 \times 10^1$	$4,51 \times 10^{-1}$
5	$5,56 \times 10^0$	$5,67 \times 10^0$	$6,13 \times 10^0$	$7,01 \times 10^0$	$1,91 \times 10^{-1}$

Tabela 4.5: Resistividade superficial (ρ_s) das amostras do compósito de *Pro-fax 6301* com PR-24

Na tabela 4.6 está registada a resistividade volumétrica das amostras do compósito do PP *Pro-fax 6301* com a NFC PR-24.

% de PR-24	ρ_v (Ωcm)			Média	Desvio Padrão
	amostra 1	amostra 2	amostra 3		
0 (<i>Pro-fax 6301</i>)	$5,46 \times 10^9$	$5,74 \times 10^9$	$5,59 \times 10^9$	$5,60 \times 10^9$	$1,40 \times 10^8$
1	$2,62 \times 10^3$	$1,94 \times 10^3$	$2,69 \times 10^3$	$2,42 \times 10^3$	$4,14 \times 10^2$
2	$1,06 \times 10^2$	$1,33 \times 10^2$	$1,65 \times 10^2$	$1,35 \times 10^2$	$2,95 \times 10^1$
3	$2,72 \times 10^1$	$2,01 \times 10^1$	$2,41 \times 10^1$	$2,38 \times 10^1$	$3,56 \times 10^0$
4	$1,10 \times 10^1$	$1,25 \times 10^1$	$1,21 \times 10^1$	$1,19 \times 10^1$	$7,77 \times 10^{-1}$
5	$6,89 \times 10^0$	$6,91 \times 10^0$	$7,23 \times 10^0$	$7,01 \times 10^0$	$1,91 \times 10^{-1}$

Tabela 4.6: Resistividade volumétrica (ρ_v) das amostras do compósito de *Pro-fax 6301* com PR-24.

A análise dos valores das duas tabelas permite verificar que o valor médio para a resistividade superficial das amostras é inferior ao valor médio da resistividade volumétrica. Observa-se ainda que existe uma grande concordância entre os valores das duas grandezas.

Analisando os valores das duas tabelas verifica-se uma diminuição da resistividade superficial e volumétrica com o aumento da percentagem da NFC *PR-24* do compósito.

As resistividades do PP *Pro-fax 6301* são elevadas, pelo que se trata de um material não condutor. A partir da percentagem de 1% em NFC's, o compósito torna-se condutor, observando-se uma diminuição gradual dos valores de resistividade das amostras com o aumento da quantidade de NFC's.

É de notar que para cada percentagem de NFC's, as três amostras apresentam resistividades próximas entre si. Como resultado, os desvios padrão são baixos.

O gráfico 4.5 ilustra a resistividade superficial média (ρ_s) em função da percentagem da NFC *PR-24* na amostra

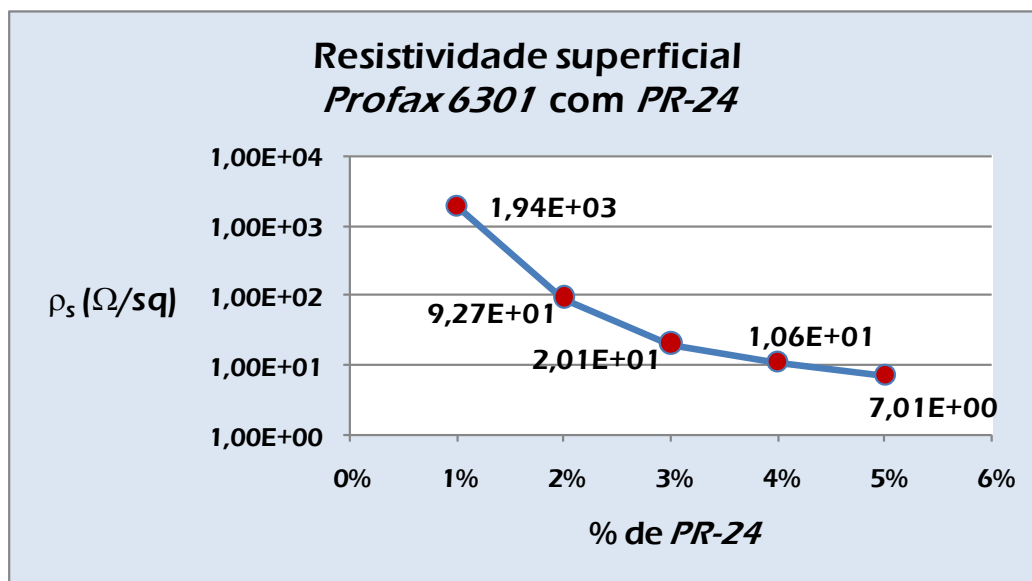


Gráfico 4.5: Gráfico da resistividade superficial média (ρ_s) em função da percentagem da NFC *PR-24* presente na amostra, para quantidades superiores a 1%.

No gráfico 4.6 está representada a resistividade volumétrica média (ρ_v) em função da percentagem da NFC *PR-24* na amostra.

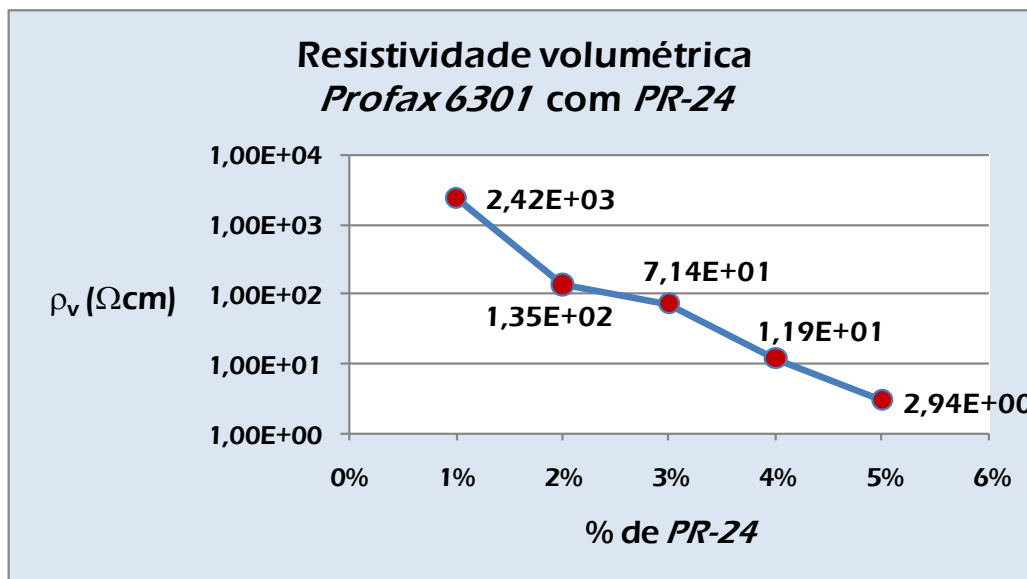


Gráfico 4.6: Gráfico da resistividade volumétrica média (ρ_v) em função da percentagem da NFC *PR-24* presente na amostra, para quantidades superiores a 1%.

Analisando o gráfico verifica-se, mais uma vez, que existe uma relação de dependência entre as resistividades superficial e volumétrica e a quantidade de NFC's presentes no compósito.

O aumento da percentagem de *PR-24* provoca uma diminuição dos valores das resistividades. É notório que existe uma diferença acentuada entre as resistividades para a percentagem de 1% e as restantes. A partir dos 2% de NFC's, as diferenças entre os valores de resistividade são menos acentuadas, com tendência a esbaterem-se com o aumento gradual da quantidade de NFC's no compósito.

4.2.3 Compósitos de polipropileno com carbon black

Para as amostras do compósito de PP com CB é apresentada uma tabela com o valor da resistividade volumétrica (ρ_v) obtida para cada amostra.

A tabela 4.7 apresenta os registos da resistividade superficial do compósito comercial PRE-ELEC® PP 1384.

PRE-ELEC® PP 1384	ρ_s (Ωcm)
amostra 1	$3,11 \times 10^0$
amostra 2	$3,53 \times 10^0$
amostra 3	$3,53 \times 10^0$

Tabela 4.7: Resistividade superficial (ρ_s) das amostras do compósito PRE-ELEC® PP 1384.

A tabela 4.8 apresenta os registos da resistividade volumétrica do compósito comercial PRE-ELEC® PP 1384.

PRE-ELEC® PP 1384	ρ_v (Ωcm)
amostra 1	$7,50 \times 10^1$
amostra 2	$2,30 \times 10^1$
amostra 3	$1,70 \times 10^1$

Tabela 4.85: Resistividade volumétrica (ρ_v) das amostras do compósito PRE-ELEC® PP 1384.

Os valores obtidos para a resistividade superficial são todos da mesma ordem de grandeza, sendo a resistividade das amostras 2 e 3 iguais.

Para a resistividade volumétrica obtiveram-se três valores da mesma ordem de grandeza. Comparando os valores obtidos com a resistividade indicada pelo fabricante (aproximadamente $10 \Omega\text{cm}$) verifica-se que embora sejam da mesma ordem de grandeza, são superiores ao valor teórico.

4.3 Piezoresistividade

Neste subcapítulo são apresentados os gráficos que ilustram a variação da resistência das amostras durante os testes de flexão de 4 pontos. Para alguns gráficos é apresentada uma curva de ajuste efectuado para um dos ciclos ascendentes do ensaio. Os GF 's determinados, segundo os ajustes descritos no ponto 3.12, estão indicados numa tabela onde constam os valores de todas as amostras estudadas.

Para as amostras de PANI é apresentado um gráfico do GF médio em função da velocidade de rotação na preparação das amostras.

Para as amostras dos compósitos de PP com NFC's são apresentados dois gráficos do GF médio em função da percentagem de NFC's na amostra.

Durante a análise e tratamento de dados houve necessidade de desprezar os valores dos GF 's do 1.º ciclo para todas as amostras, devido à discrepância entre estes valores e os GF 's dos restantes ciclos. A discrepância constatada pode dever-se ao facto de as medições, no 1.º ciclo, estarem afectadas pelo historial de preparação da amostra, o que leva a que no início do teste esta esteja ainda a retomar os seus parâmetros normais. A existência de cargas residuais na amostra no início dos testes pode também constituir uma justificação para a discrepância dos referidos valores.

Dado que estes aspectos se verificam em todas as amostras, não serão abordados novamente na análise individual de cada amostra. Deste modo, serão considerados, na análise, o 2.º, 3.º e 4.º ciclos de cada ensaio.

4.3.1 Amostras de polianilina

Para as amostras de PANI apresentam-se os gráficos do deslocamento vertical em função do tempo e da resistência em função do tempo para uma amostra de cada velocidade. É também apresentado um gráfico da variação relativa da resistência em função da deformação longitudinal unitária ajustado

à função $\frac{\Delta R}{R_0} = GF\varepsilon$ por regressão linear para uma amostra, bem como um gráfico do valor médio do GF em função velocidade de preparação da amostra. Para cada tipo de amostra é apresentada uma tabela com os valores dos GF 's das três amostras, obtidos nos quatro ciclos do ensaio.

No gráfico 4.7 está representado o deslocamento vertical em função do tempo e a resistência em função do tempo para a amostra 2 de PANI-1000.

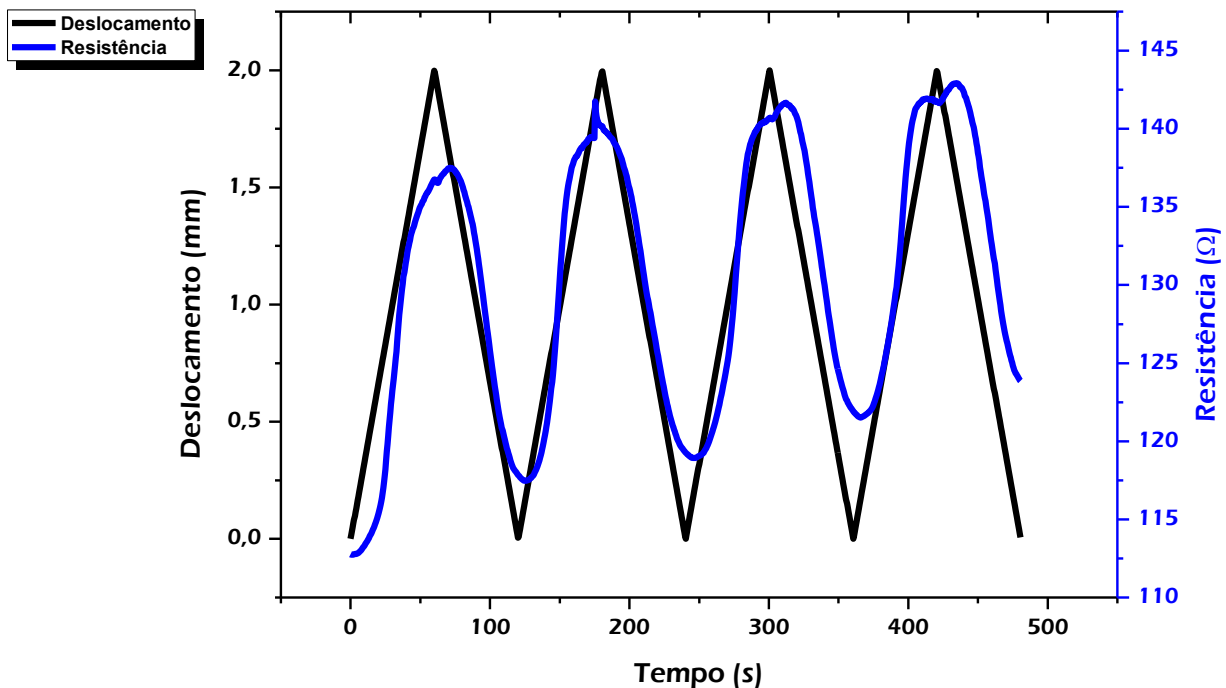


Gráfico 4.7: Gráfico do deslocamento vertical (z) em função do tempo (s) (linha preta) e da resistência (R) em função do tempo (t) (linha azul) para a amostra 2 de PANI-1000.

Pela leitura do gráfico pode verificar-se que as variações do deslocamento provocam variações na resistência da amostra. Quando o deslocamento aumenta a resistência aumenta, quando o deslocamento diminui a resistência diminui também.

Observa-se também que os valores máximos e mínimos da resistência, ao longo dos três ciclos de deformação/relaxação analisados, aumentam.

Os pontos de inflexão dos dois gráficos encontram-se ligeiramente desfasados no tempo.

O gráfico 4.8 ilustra a variação relativa da resistência em função da deformação aplicada à amostra e o respectivo ajuste dos pontos do gráfico à função $\frac{\Delta R}{R_0} = GF\varepsilon$ por regressão linear, segundo M. Lillemose et. al. [1].

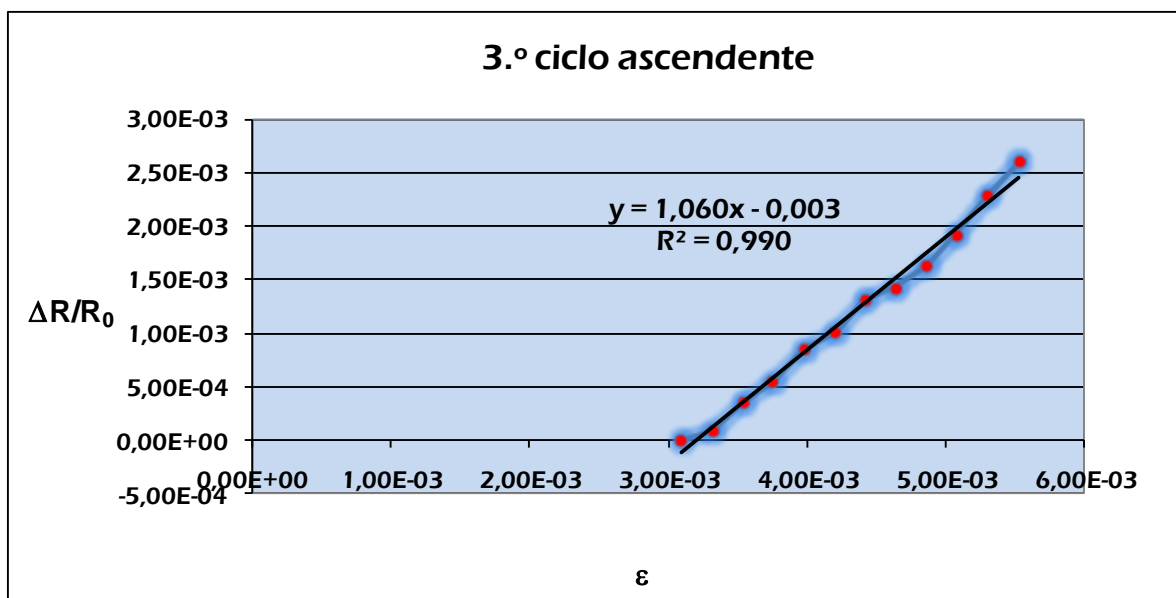


Gráfico 4.8: Gráfico da variação relativa da resistência ($\Delta R/R_0$) em função da deformação longitudinal (ε) ajustado à função $\Delta R/R_0 = GF\varepsilon$ por regressão linear, para o 3.º ciclo ascendente da amostra 2 de PANI-1000.

O declive da recta ajustada à função $\frac{\Delta R}{R_0} = GF\varepsilon$ é de 1,058. Este valor

corresponde ao GF do 3.º ciclo da amostra 2 de PANI-1000.

Na tabela 4.9 estão registados os valores dos *GF*'s obtidos para os 3 ciclos ascendentes, dos ensaios piezoresistivos, das 3 amostras de PANI-1000.

PANI-1000					
amostra	1	2	3		
ciclo					
1.º	-	-	-		
2.º	1,553	1,091	2,219		
3.º	1,581	1,060	1,974		
4.º	1,918	1,158	2,664	GF Médio	Desvio Padrão
Média	1,684	1,103	2,286	1,691	0,591
Desvio Padrão	0,203	0,050	0,350		

Tabela 4.9: Registo dos *gauge factors* calculados para as 3 amostras de PANI-1000.

A leitura da tabela permite verificar que na amostra 2 os valores dos GF 's para o 2.º, 3.º e 4.º ciclos são bastante próximos entre si, o que não se verifica nas amostras 1 e 3 que apresentam valores mais afastados entre si para estes três ciclos. O GF médio obtido para as amostras de PANI-1000 é de 1,691 com um desvio padrão de 0,591.

As variações de resistência da amostra 2 de PANI-1000, apresentadas no gráfico 4.7, evidenciam que o polímero sofre alterações na sua resistência quando é deformado, ou seja, tem características piezoresistivas.

O aumento do valor máximo e mínimo da resistência ao longo dos três ciclos de ensaio estudados, pressupõe que o polímero sofre alterações geométricas na sua estrutura à medida que é deformado. Apesar destas alterações, a variação relativa da resistência mantém-se constante ao longo do ensaio; facto que se verifica pela proximidade dos valores dos GF 's para os três ciclos. Pode então dizer-se que estas alterações não afectam as propriedades piezoresistivas da amostra.

O desfasamento verificado entre os pontos de inflexão, correspondentes aos máximos e mínimos de cada ciclo, indicia que a resposta eléctrica da amostra à deformação e à relaxação não é imediata.

O gráfico 4.9 representa o deslocamento vertical em função do tempo e a resistência em função do tempo para a amostra 3 de PANI-2000.

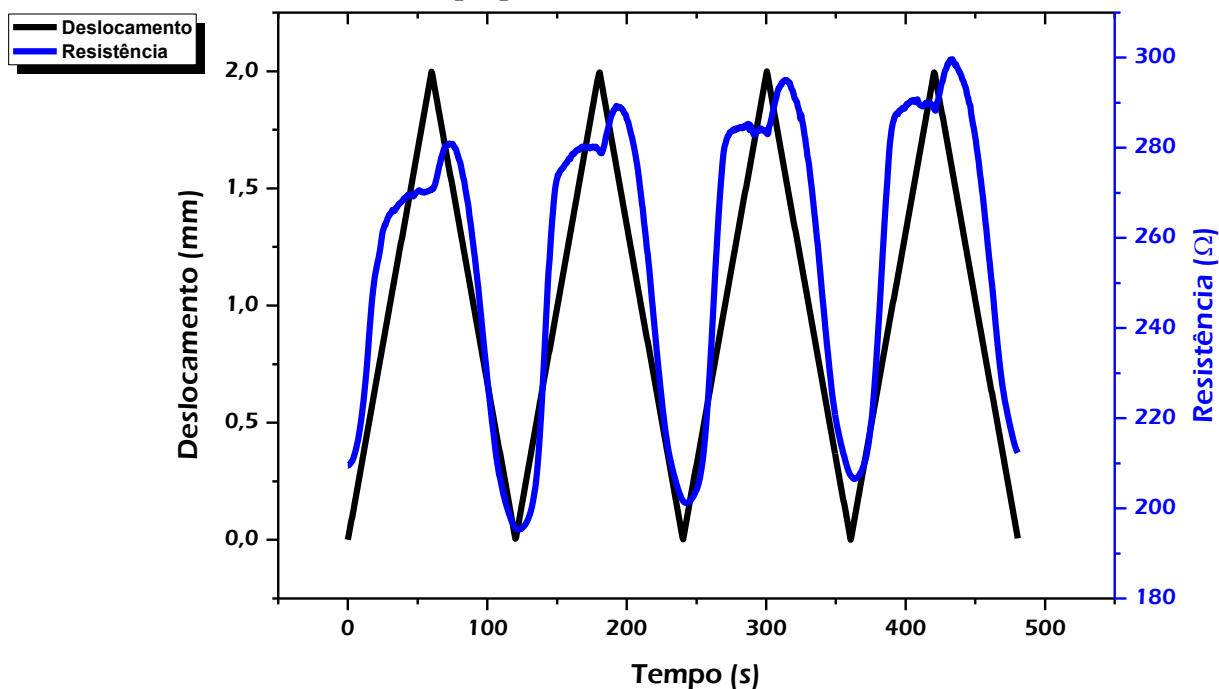


Gráfico 4.9: Gráfico do deslocamento vertical (z) em função do tempo (s) (linha preta) e da resistência (R) em função do tempo (t) (linha azul) para a amostra 3 de PANI-2000.

A análise do gráfico permite verificar que a resistência da amostra aumenta com o aumento do deslocamento e diminui com a diminuição deste.

Verifica-se que ao longo dos três ciclos considerados, os valores máximo e mínimo da resistência vão aumentando.

Os pontos de inflexão de ambas as curvas, não ocorrem em simultâneo.

Na tabela 4.10 estão registados os valores dos GF 's obtidos para os 3 ciclos ascendentes, dos ensaios piezoresistivos, das 3 amostras de PANI-2000.

PANI-2000					
amostra	1	2	3		
ciclo					
1.º	-	-	-		
2.º	1,389	1,577	2,313		
3.º	1,062	1,370	2,137		
4.º	1,136	1,680	2,298	GF Médio	Desvio Padrão
Média	1,196	1,542	2,249	1,662	0,537
Desvio Padrão	0,171	0,158	0,098		

Tabela 4.10: Registo dos *gauge factors* calculados para as 3 amostras de PANI-2000.

A leitura dos valores da tabela permite verificar que as três amostras apresentam valores de GF 's muito próximos da média.

O GF médio obtido para as amostras de PANI-2000 é de 1,662 com um desvio padrão de 0,537.

As variações de resistência da amostra 3 de PANI-2000, apresentadas no gráfico 4.9, comprovam que o polímero tem características piezoresistivas.

O aumento que se verifica nos valores máximo e mínimo da resistência, em cada ciclo, sugere pequenas alterações na geometria da amostra. Por outro lado a variação relativa da resistência da amostra mantém-se constante ao longo do ensaio, como comprova a proximidade dos valores dos GF 's entre ciclos; facto que sugere que as pequenas alterações geométricas da amostra não afectam as suas propriedades piezoresistivas.

A não simultaneidade dos pontos de inflexão dos gráficos da resistência em função do tempo e do deslocamento em função do tempo, sugere que a resposta eléctrica da amostra às solicitações mecânicas não é imediata.

As amostras 1 e 2 apresentam resultados similares aos da amostra 3, embora as médias dos GF 's sejam inferiores possivelmente devido a diferenças de estrutura das amostras.

No gráfico 4.10 está representado o deslocamento vertical em função do tempo e a resistência em função do tempo para a amostra 3 de PANI-3000.

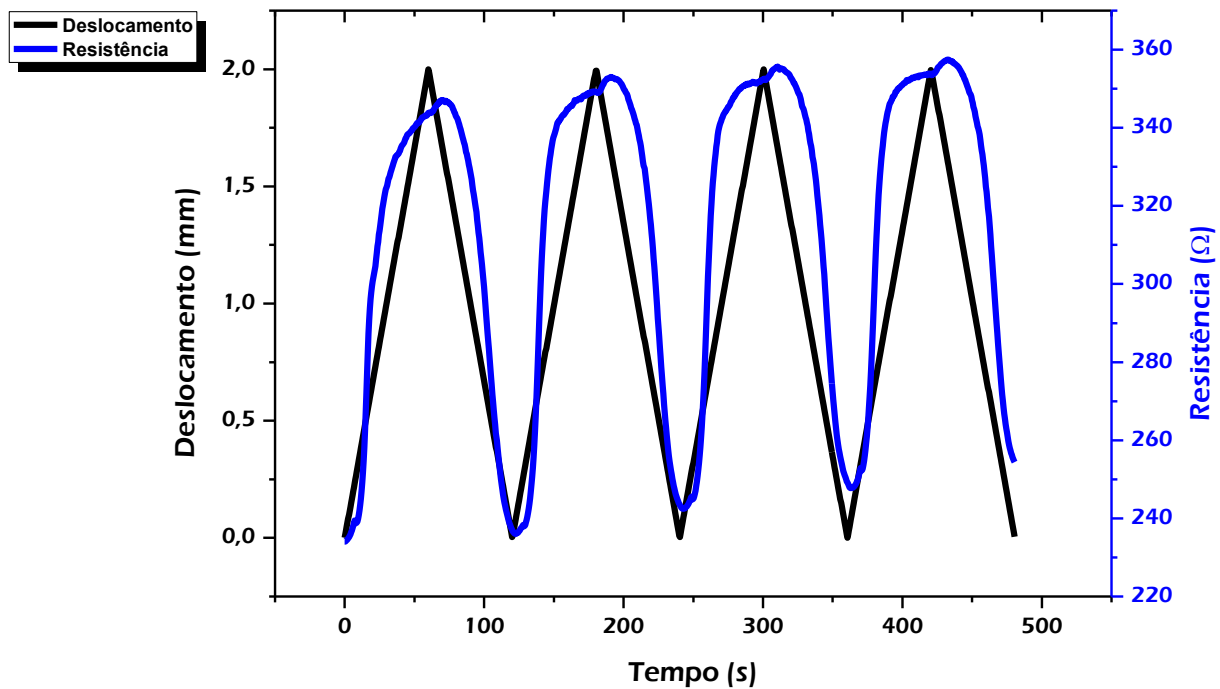


Gráfico 4.10: Gráfico do deslocamento vertical (z) em função do tempo (s) (linha preta) e da resistência (R) em função do tempo (t) (linha azul) para a amostra 3 de PANI-3000.

A observação do gráfico permite verificar que, com o aumento do deslocamento ocorre um aumento da resistência, e a diminuição do deslocamento provoca uma diminuição da resistência.

Os valores máximos e mínimos da resistência têm tendência a aumentar ligeiramente ao longo dos três ciclos de ensaio considerados.

Os pontos de inflexão de ambas as curvas ocorrem com um ligeiro desfasamento no tempo.

Na tabela 4.11 estão registados os valores dos GF 's obtidos para os 3 ciclos ascendentes, dos ensaios piezoresistivos, das 3 amostras de PANI-3000.

PANI-3000						
amostra	1	2	3			
ciclo	1	2	3			
1.º	-	-	-			
2.º	2,664	1,222	2,650			
3.º	2,267	1,244	2,344			
4.º	2,497	1,610	2,516	GF Médio	Desvio Padrão	
Média	2,476	1,359	2,503	2,113	0,653	
Desvio Padrão	0,199	0,218	0,153			

Tabela 4.11: Registo dos *gauge factors* calculados para as 3 amostras de PANI-3000.

Analisando a tabela constata-se que a amostra 3 é a que apresenta valores mais próximos entre si nos três ciclos analisados. As amostras 1 e 2 apresentam valores de GF 's um pouco mais distantes entre ciclos.

O GF médio obtido para as amostras de PANI-3000 é de 2,113 com um desvio padrão de 0,653.

As variações de resistência da amostra 3 de PANI-3000, apresentadas no gráfico 4.10, comprovam que o polímero tem características piezoresistivas.

A ligeira tendência de aumento da resistência máxima e mínima de cada ciclo ao longo do ensaio sugere pequenas alterações na geometria da amostra. Estas alterações podem estar na origem das diferenças entre os valores dos GF 's dos três ciclos analisados.

O desfasamento temporal dos pontos de inflexão dos dois gráficos pressupõe uma resposta eléctrica não imediata, da amostra, às solicitações mecânicas.

As amostras 1 e 2 apresentam resultados globalmente semelhantes, mas com diferenças entre os valores dos GF 's inferiores.

O gráfico 4.11 representa o deslocamento vertical em função do tempo e a resistência em função do tempo para a amostra 2 de PANI-4000.

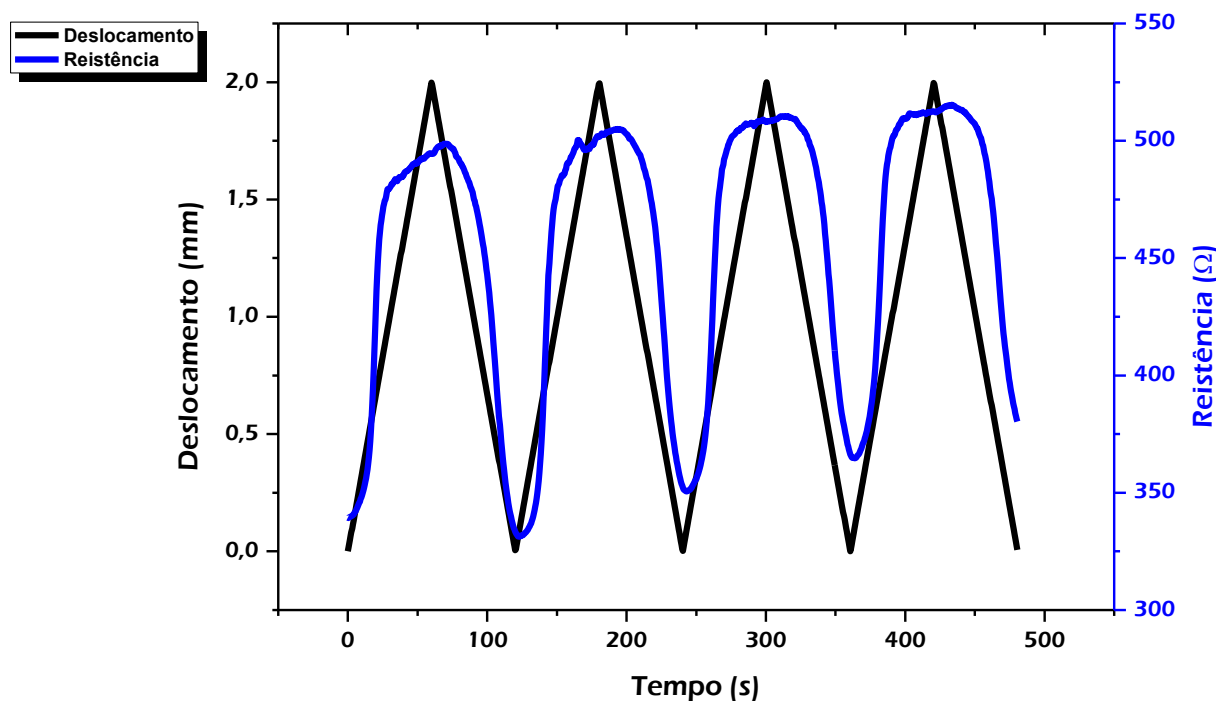


Gráfico 4.11: Gráfico do deslocamento vertical (z) em função do tempo (s) (linha preta) e da resistência (R) em função do tempo (t) (linha azul) para a amostra 2 de PANI-4000.

Pela análise do gráfico constata-se que a resistência da amostra aumenta quando o deslocamento aumenta e diminui quando o deslocamento diminui.

Ao longo do ensaio nota-se um aumento no valor máximo e mínimo da resistência de cada ciclo.

Os dois gráficos apresentam os pontos de inflexão relativos aos mínimos ligeiramente desencontrados no tempo.

Na tabela 4.12 estão registados os valores dos *GF*'s obtidos para os 3 ciclos ascendentes, dos ensaios piezoresistivos, das 3 amostras de PANI-4000.

PANI-4000						
amostra	1	2	3			
ciclo	1	2	3			
1.º	-	-	-			
2.º	1,312	2,545	2,232			
3.º	1,723	2,515	1,939			
4.º	1,813	2,375	1,666	GF Médio	Desvio Padrão	
Média	1,616	2,478	1,946	2,013	0,435	
Desvio Padrão	0,267	0,091	0,283			

Tabela 4.12: Registo dos *gauge factors* calculados para as 3 amostras de PANI-4000.

A leitura da tabela permite constatar que a amostra 2 apresenta valores de *GF* muito próximos entre ciclos. As amostras 1 e 3 apresentam valores de *GF* mais entre ciclos, conseqüentemente um desvio padrão superior.

O *GF* médio obtido para as amostras de PANI-4000 é de 2,013 com um desvio padrão de 0,435.

As alterações de resistência da amostra 2 de PANI-4000, ilustradas no gráfico 4.11, comprovam que o polímero tem propriedades piezoresistivas.

O aumento da resistência máxima e mínima de cada ciclo sugere alterações da geometria da amostra quando deformada. Esta alteração pode justificar o facto de a da variação relativa da resistência não se manter constante ao longo do ensaio; facto que, por sua vez, pode estar na origem das diferenças entre os *GF*'s de cada ciclo

O desencontro dos pontos de inflexão de ambos os gráficos sugere uma resposta eléctrica não imediata da amostra às solicitações mecânicas.

As amostras 1 e 3 apresentam *GF*'s inferiores aos da amostra 2; facto que pode dever-se a diferenças de estrutura com originadas durante a preparação.

No gráfico 4.12 está representado o deslocamento vertical em função do tempo e a resistência em função do tempo para a amostra 2 de PANI-5000.

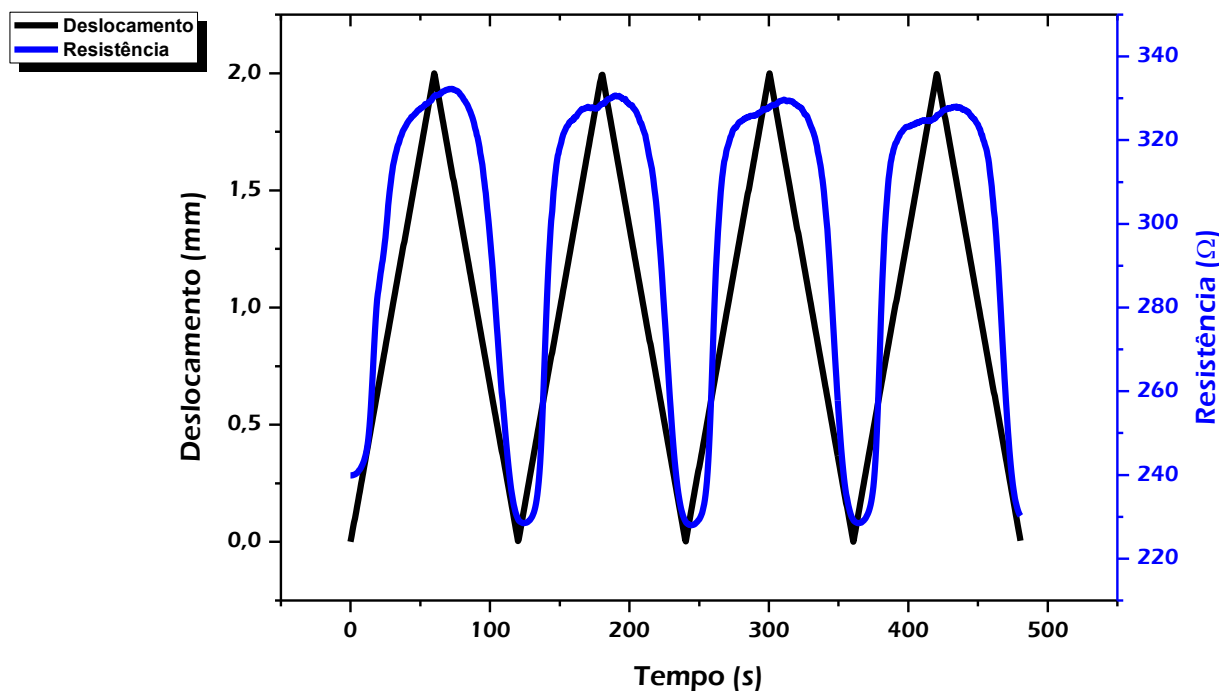


Gráfico 4.12: Gráfico do deslocamento vertical (z) em função do tempo (s) (linha preta) e da resistência (R) em função do tempo (t) (linha azul) para a amostra 2 de PANI-5000.

Pela análise do gráfico verifica-se que a resistência da amostra aumenta com o aumento do deslocamento e diminui com a sua diminuição.

Os pontos de inflexão de ambas as curvas não ocorrem em simultâneo.

Na tabela 4.13 estão registados os valores dos GF 's obtidos para os 3 ciclos ascendentes, dos ensaios piezoresistivos, das 3 amostras de PANI-5000.

PANI-5000						
amostra		1	2	3		
ciclo						
1.º		-	-	-		
2.º		2,367	2,734	2,920		
3.º		2,475	2,711	2,764		
4.º		2,438	2,692	2,892	GF Médio	Desvio Padrão
Média		2,427	2,712	2,859	2,666	0,220
Desvio Padrão		0,055	0,021	0,083		

Tabela 4.13: Registo dos *gauge factors* calculados para as 3 amostras de PANI-5000.

A leitura da tabela permite verificar que as três amostras apresentam valores de GF 's muito próximos entre si nos três ciclos de ensaio.

O GF médio obtido para as amostras de PANI-5000 é de 2,666 com um desvio padrão de 0,220.

As variações de resistência da amostra 2 de PANI-5000, presentes no gráfico 4.12, comprovam que o polímero apresenta efeito piezoresistivo.

O desfasamento temporal dos pontos de inflexão dos dois gráficos pressupõe que a resposta eléctrica da amostra às solicitações mecânicas não é imediata.

No gráfico 4.13 estão representados os *gauge factors* médios obtidos para cada tipo de amostra em função da velocidade de rotação utilizada na preparação das amostras.

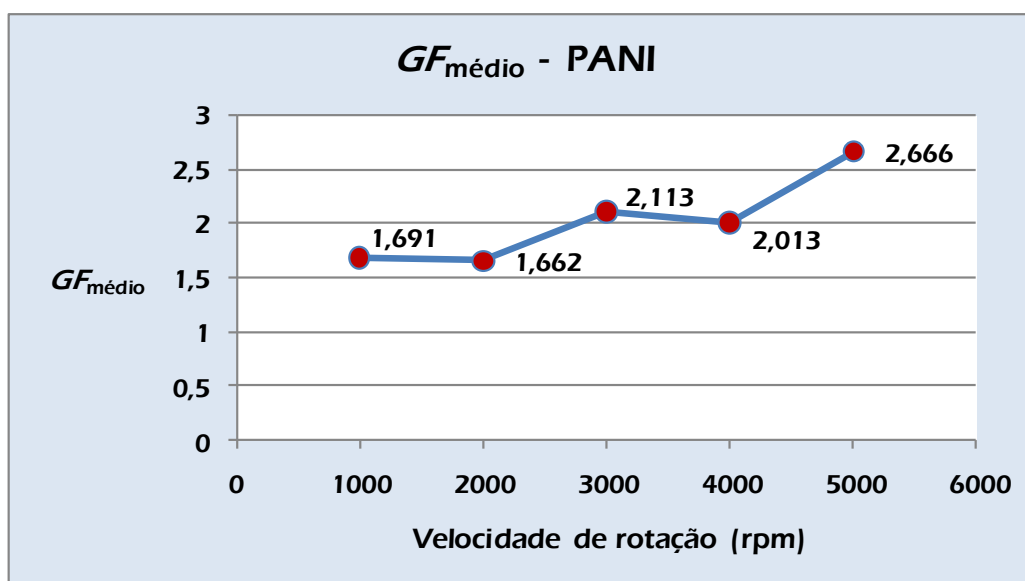


Gráfico 4.13: Gráfico do $GF_{\text{médio}}$ de cada amostra em função da velocidade de rotação utilizada na preparação das amostras por *spin coating*.

A análise do gráfico permite constatar que o valor do GF tem tendência a aumentar com a velocidade de rotação na preparação das amostras. É de notar que a diferença entre o valor máximo e mínimo é cerca de uma unidade.

Relacionando o GF das amostras com a espessura do filme de PANI, pode-se verificar que a diminuição da espessura, provoca uma diminuição do GF das amostras.

4.3.2 *Compósitos de polipropileno com nano fibras de carbono*

Para os compósitos do PP *Pro-fax 6301* com as NFC's *PR-19* e *PR-24* apresentam-se gráficos do deslocamento vertical em função do tempo e da resistência em função do tempo, para uma amostra de cada percentagem utilizada em NFC's. Exceção às amostras com 1% de *PR-19*, uma vez que não são condutoras, razão pela qual não pôde ser estudado o seu efeito piezoresistivo. É também apresentado um gráfico da variação relativa da resistência em função da deformação longitudinal unitária ajustado à função $\frac{\Delta R}{R_0} = GF\varepsilon$, por regressão linear para uma amostra. Apresentam-se ainda dois gráficos do valor médio do GF em função da percentagem de NFC da amostra. Para cada tipo de amostra é apresentada uma tabela com os valores dos GF 's das três amostras, obtidos nos quatro ciclos do ensaio.

No gráfico 4.14 está representado o deslocamento vertical em função do tempo e a resistência em função do tempo para a amostra 1 do compósito de *Pro-fax 6301* com 2% de *PR-19*.

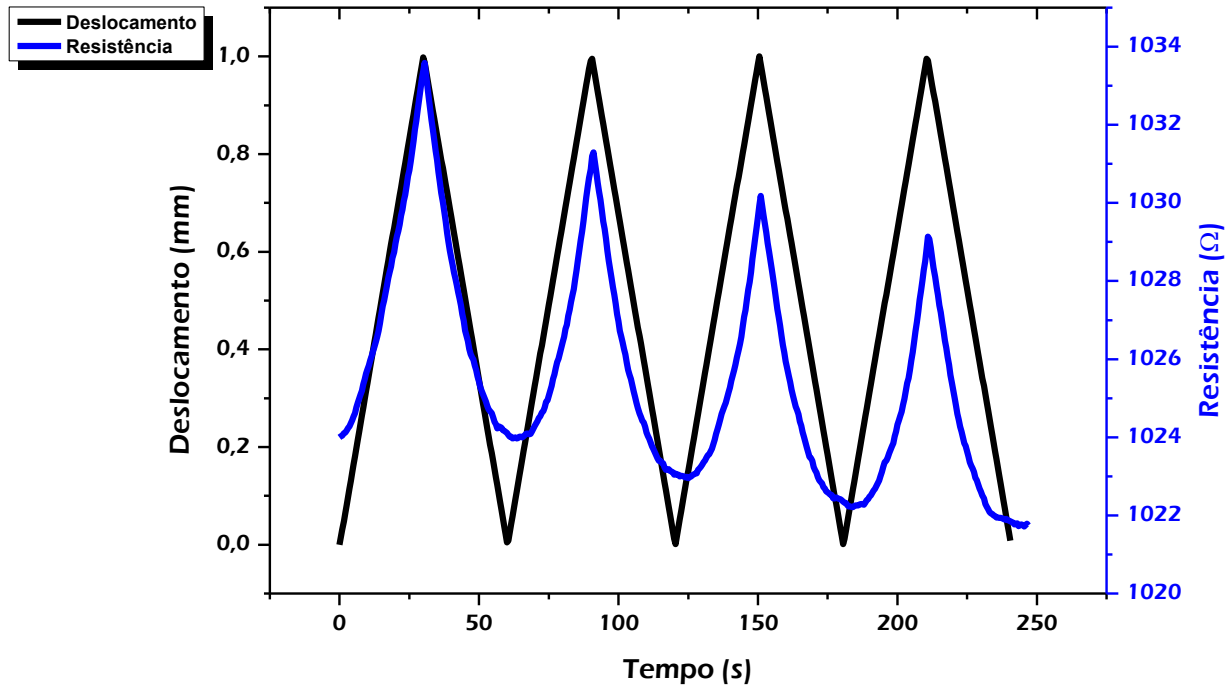


Gráfico 4.14: Gráfico do deslocamento vertical (z) em função do tempo (s) (linha preta) e da resistência (R) em função do tempo (t) (linha azul) para a amostra 1 de *Pro-fax 6301* com 2% de *PR-19*.

A observação do gráfico permite verificar que quando o deslocamento aumenta a resistência aumenta e ao diminuir o deslocamento a resistência diminui.

É de notar que ao longo dos três ciclos de deformação analisados, os valores máximo e mínimo da resistência da amostra vão diminuindo.

Os pontos de inflexão dos dois gráficos, correspondentes aos máximos de cada ciclo, ocorrem em simultâneo, enquanto os pontos de inflexão, respectivos aos mínimos de cada ciclo, se encontram ligeiramente desfasados no tempo.

O gráfico 4.15 ilustra a variação relativa da resistência em função da deformação aplicada à amostra 1 e o respectivo ajuste dos pontos do gráfico à função $\frac{\Delta R}{R_0} = GF\varepsilon$ por regressão linear.

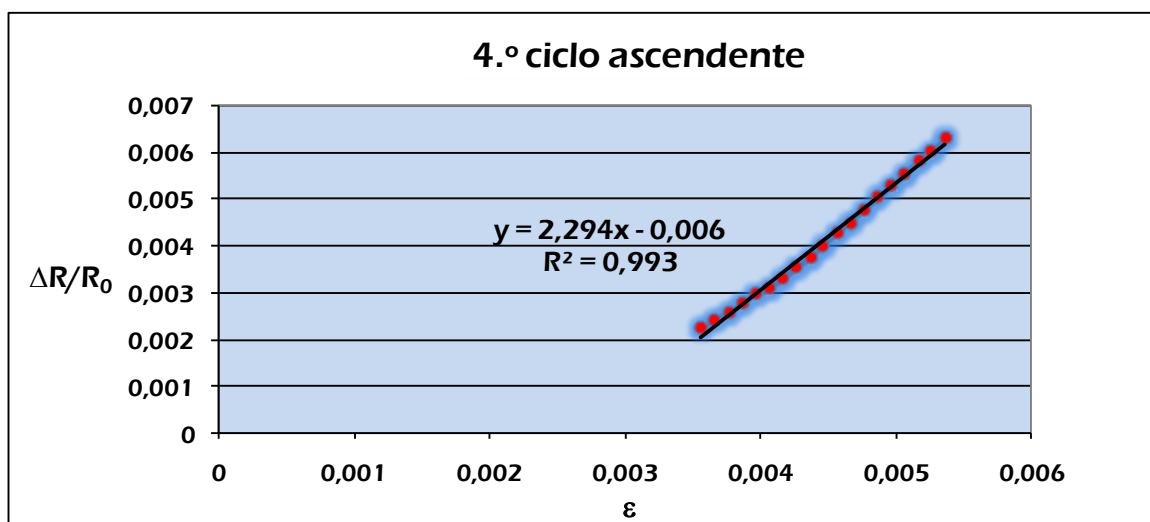


Gráfico 4.15: Gráfico da variação relativa da resistência ($\Delta R/R_0$) em função da deformação longitudinal (ε) ajustado à função $\Delta R/R_0 = GF\varepsilon$ por regressão linear, para o 4.º ciclo ascendente da amostra 1 de *Pro-fax 6301* com 2% de *PR-19*.

O declive da recta ajustada é de 2,294. Este valor corresponde ao *gauge factor* do 4.º ciclo da amostra 1 de *Pro-fax 6301* com 2% de *PR-19*.

Na tabela 4.14 estão registados os valores dos *GF's* obtidos para os 3 ciclos ascendentes, dos ensaios piezoresistivos, das 3 amostras de *Pro-fax 6301* com 2% de *PR-19*.

amostra ciclo	1	2	3		
1.º	-	-	-		
2.º	2,214	1,766	2,967		
3.º	2,144	1,707	3,098		
4.º	2,294	1,823	3,135	GF Médio	Desvio Padrão
Média	2,217	1,765	3,066	2,350	0,661
Desvio Padrão	0,075	0,058	0,088		

Tabela 4.14: Registo dos *gauge factors* calculados para as 3 amostras de *Pro-fax 6301* com 2% de *PR-19*.

Pela observação da tabela pode verificar-se que para a amostra 1, os GF 's obtidos nos quatro ciclos são bastante próximos uns dos outros.

Os GF 's da amostra 3 são superiores aos GF 's das amostras 1 e 2, o que resulta numa média superior.

O GF médio obtido para as amostras de *Pro-fax 6301* com 2% de *PR-19* é de 2,350 com um desvio padrão de 0,661.

As variações de resistência da amostra 1 de *Pro-fax 6301* com 2% de *PR-19*, apresentadas no gráfico 4.14, evidenciam que o compósito sofre alterações na sua resistência quando é deformado, ou seja, tem características piezoresistivas.

Os valores máximos e mínimos da resistência vão diminuindo ao longo dos três ciclos de deformação estudados, o que sugere a existência de alterações geométricas na estrutura das amostras quando deformadas. Acontece porém, que apesar desta diferença, os valores da variação relativa da resistência, em cada ciclo, são muito próximos entre si. Isto pode constatar-se pela proximidade dos valores dos GF 's da amostra 1 para os três ciclos do teste. Pode então supor-se que as alterações na geometria da amostra não afectam as suas características piezoresistivas.

Os pontos de inflexão, alusivos aos máximos de cada ciclo, dos gráficos da resistência em função do tempo e do deslocamento em função do tempo, ocorrem em simultâneo, o que indicia que a resposta eléctrica do compósito ao início da fase de relaxação é imediata. Relativamente aos pontos de inflexão, correspondentes aos valores mínimos de cada ciclo, é notório um ligeiro desfasamento entre eles no tempo. Os pontos de inflexão, relativos aos mínimos de cada ciclo da curva da resistência, ocorrem ligeiramente depois dos pontos de inflexão, alusivos aos mínimos da curva do deslocamento. Isto pressupõe que a resposta eléctrica do compósito ocorre ligeiramente depois do início da deformação.

As amostras 2 e 3 apresentam resultados em tudo semelhantes aos da amostra 1, como se constata a partir dos GF 's obtidos para estas amostras. As

pequenas diferenças que se notam nos GF 's das três amostras podem dever-se a uma distribuição diferente das NFC 's ao longo da estrutura das amostras.

O gráfico 4.16 ilustra o deslocamento vertical em função do tempo e a resistência em função do tempo da amostra 2 do compósito *Pro-fax 6301* com 3% de *PR-19*.

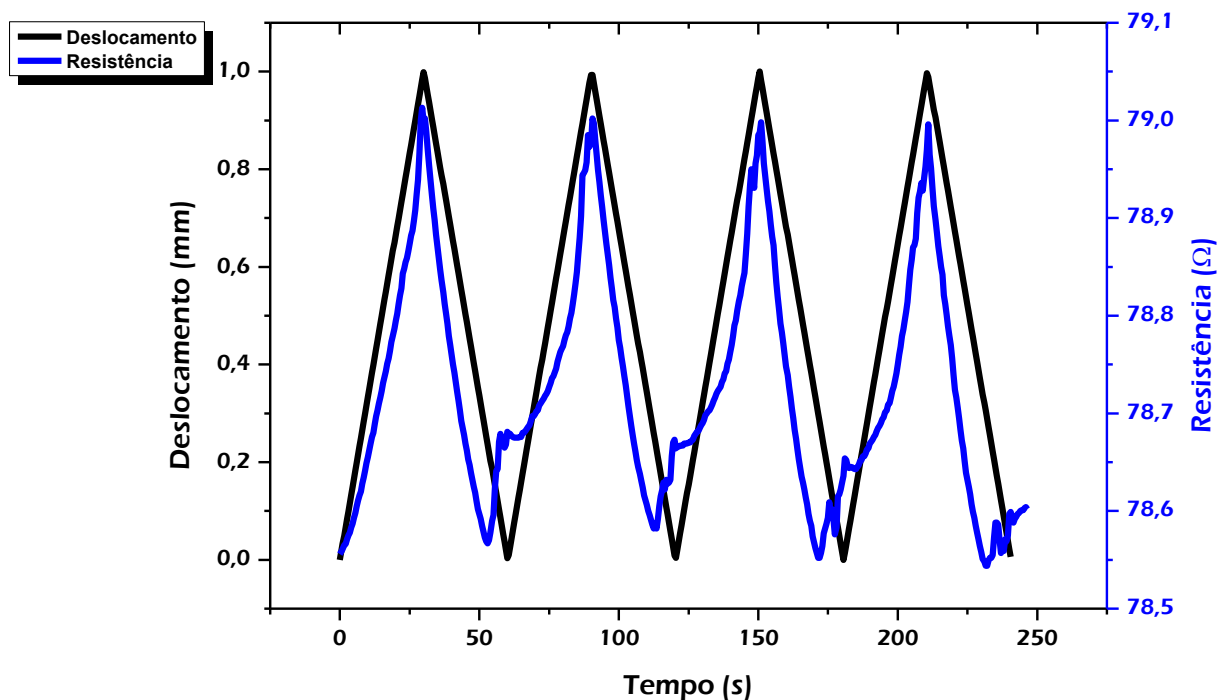


Gráfico 4.16: Gráfico do deslocamento vertical (z) em função do tempo (s) (linha preta) e da resistência (R) em função do tempo (t) (linha azul) para a amostra 2 de *Pro-fax 6301* com 3% de *PR-19*.

A leitura do gráfico permite verificar que a resistência da amostra aumenta com o aumento do deslocamento e diminui com a diminuição deste.

Os valores máximos da resistência para cada ciclo são aproximadamente iguais.

Os pontos de inflexão dos dois gráficos, respectivos aos máximos de cada ciclo, encontram-se alinhados no tempo.

Nos 2.º, 3.º e 4.º ciclos ascendentes nota-se um ligeiro decréscimo momentâneo no valor da resistência, para um valor de deformação entre os 0,2 e 0,3 mm.

A tabela 4.15 apresenta os registos dos valores dos *GF*'s obtidos para os 3 ciclos ascendentes, dos ensaios piezoresistivos, das 3 amostras de *Pro-fax 6301* com 3% de *PR-19*.

<i>GF - Pro-fax 6301 + PR-19 3%</i>					
amostra	1	2	3		
ciclo					
1.º	-	-	-		
2.º	1,344	1,173	1,647		
3.º	1,402	1,156	1,196		
4.º	1,340	1,213	1,166	<i>GF Médio</i>	<i>Desvio Padrão</i>
Média	1,271	1,386	1,752	1,470	0,251
Desvio Padrão	0,035	0,029	0,270		

Tabela 4.15: Registo dos *gauge factors* calculados para as 3 amostras de *Pro-fax 6301* com 3% de *PR-19*.

A leitura da tabela mostra que para as amostras 1 e 2 se obtiveram valores de *GF*'s muito próximos entre si. A amostra 3 apresenta um *GF* para o 2.º ciclo mais elevado que os restantes.

O *GF* médio obtido para as amostras de *Pro-fax 6301* com 3% de *PR-19* é de 1,470 com um desvio padrão de 0,251.

As variações de resistência da amostra 2 de *Pro-fax 6301* com 3% de *PR-19*, apresentadas no gráfico 4.16, comprovam que a amostra sofre alterações na sua resistência quando é deformada, portanto possui propriedades piezoresistivas.

Nas 2.^a, 3.^a e 4.^a deformações observa-se uma ligeira diminuição momentânea na resistência da amostra para um valor de deslocamento entre 0,2 e 0,3 mm, o que leva a crer que nestas deformações a amostra sofreu alguma alteração localizada na sua estrutura. Esta alteração reflecte-se na variação relativa da resistência da amostra, pois os valores dos *GF*'s para os 2.º, 3.º e 4.º ciclos são muito próximos entre si.

Os pontos de inflexão, respeitantes aos máximos de cada ciclo, dos gráficos da resistência em função do tempo e do deslocamento em função do tempo em cada ciclo encontram-se alinhados no tempo ao longo dos três ciclos

estudados. Isto pressupõe uma resposta eléctrica imediata do compósito às solicitações mecânicas.

Os resultados obtidos para as amostras 1 e 3 são globalmente idênticos aos da amostra 2.

O gráfico 4.17 mostra o deslocamento vertical em função do tempo e a resistência em função do tempo para a amostra 3 de *Pro-fax 6301* com 4% de *PR-19*.

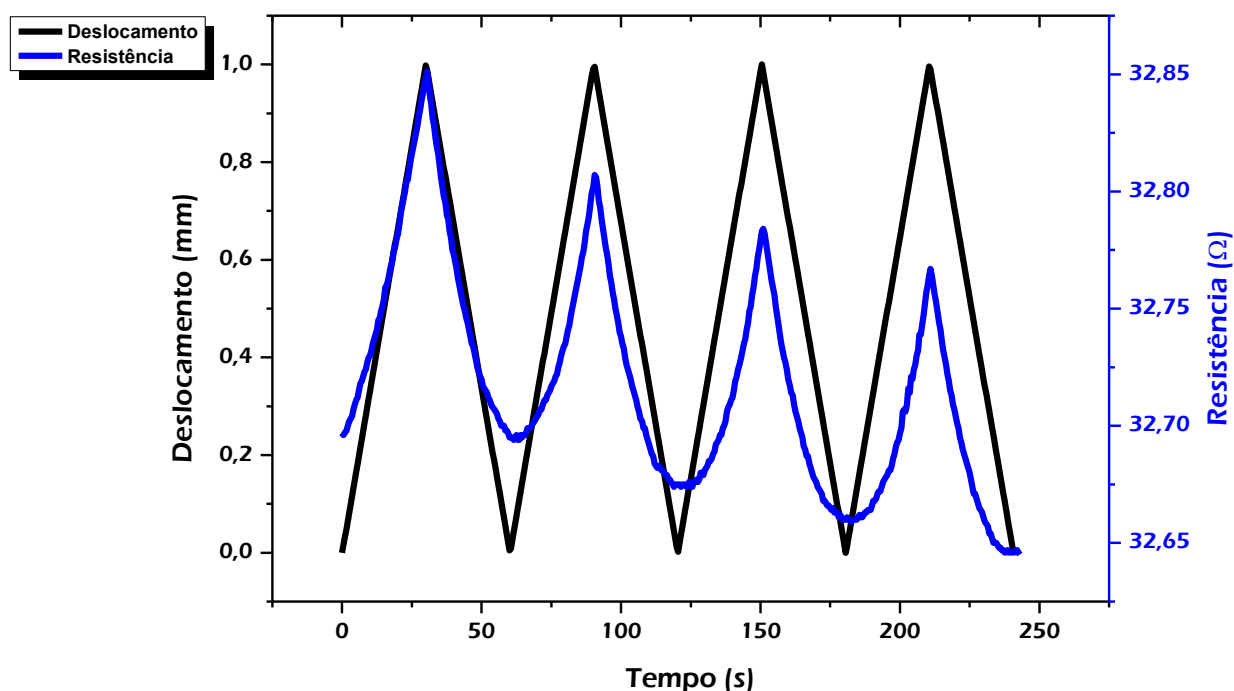


Gráfico 4.17: Gráfico do deslocamento vertical (z) em função do tempo (s) (linha preta) e da resistência (R) em função do tempo (t) (linha azul) para a amostra 3 de *Pro-fax 6301* com 4% de *PR-19*.

Da leitura do gráfico percebe-se que o aumento do deslocamento aumenta a resistência e a diminuição do deslocamento diminui a resistência.

É notório que os valores máximo e mínimo da resistência vão diminuindo gradualmente do segundo para o quarto ciclos ascendentes.

Os pontos de inflexão, correspondentes aos máximos da resistência e do deslocamento, ocorrem no mesmo instante. Os pontos de inflexão, respeitantes aos mínimos de ambos os gráficos, encontram-se ligeiramente desfasados no tempo.

Na tabela 4.16 estão registados os valores dos *GF*'s obtidos para os 3 ciclos ascendentes, dos ensaios piezoresistivos, das 3 amostras de *Pro-fax 6301* com 4% de *PR-19*.

<i>GF - Pro-fax 6301 + PR-19_4%</i>					
amostra	1	2	3		
ciclo					
1.º	-	-	-		
2.º	1,138	0,763	0,880		
3.º	0,922	0,984	0,868		
4.º	0,865	0,951	0,876	<i>GF</i> Médio	Desvio Padrão
Média	0,975	0,899	0,875	0,916	0,052
Desvio Padrão	0,144	0,119	0,006		

Tabela 4.16: Registo dos *gauge factors* calculados para as 3 amostras de *Pro-fax 6301* com 4% de *PR-19*.

A leitura dos valores da tabela permite verificar que para a amostra 3 os *GF*'s dos três ciclos são bastante próximos, e conseqüentemente o desvio padrão é muito pequeno. As amostras 1 e 2 apresentam *GF*'s com desvios superiores entre cada ciclo.

O *GF* médio obtido para as amostras de *Pro-fax 6301* com 4% *PR-19* é de 0,916 com um desvio padrão de 0,052.

As alterações da resistência da amostra 3 de *Pro-fax 6301* com 4% de *PR-19*, apresentadas no gráfico 4.17, evidenciam as propriedades piezoresistivas do compósito.

Ao longo dos três ciclos ascendentes do ensaio nota-se uma diminuição dos valores máximos e mínimos da resistência. Esta diminuição sugere uma alteração da geometria da amostra ao longo do ensaio, mas que não altera a variação relativa da resistência, pois os *GF*'s dos três ciclos são muito próximos entre si.

Os pontos de inflexão, correspondentes aos máximos e mínimos, das curvas da resistência em função do tempo e do deslocamento em função do tempo em cada ciclo ocorrem ao mesmo tempo, o que leva a crer que a resposta eléctrica do compósito às deformações mecânicas é imediata. Excepção feita para o ponto de inflexão relativo ao mínimo do 2.º ciclo da curva da resistência,

que ocorre ligeiramente depois do ponto de inflexão referente ao mínimo da curva do deslocamento.

Os resultados obtidos para as amostras 1 e 2 são muito idênticos aos da amostra 3, como se constata pelos *GF's* das três amostras.

No gráfico 4.18 está representado o deslocamento vertical em função do tempo e a resistência em função do tempo para a amostra 2 do compósito de *Pro-fax 6301* com 5% de *PR-19*.

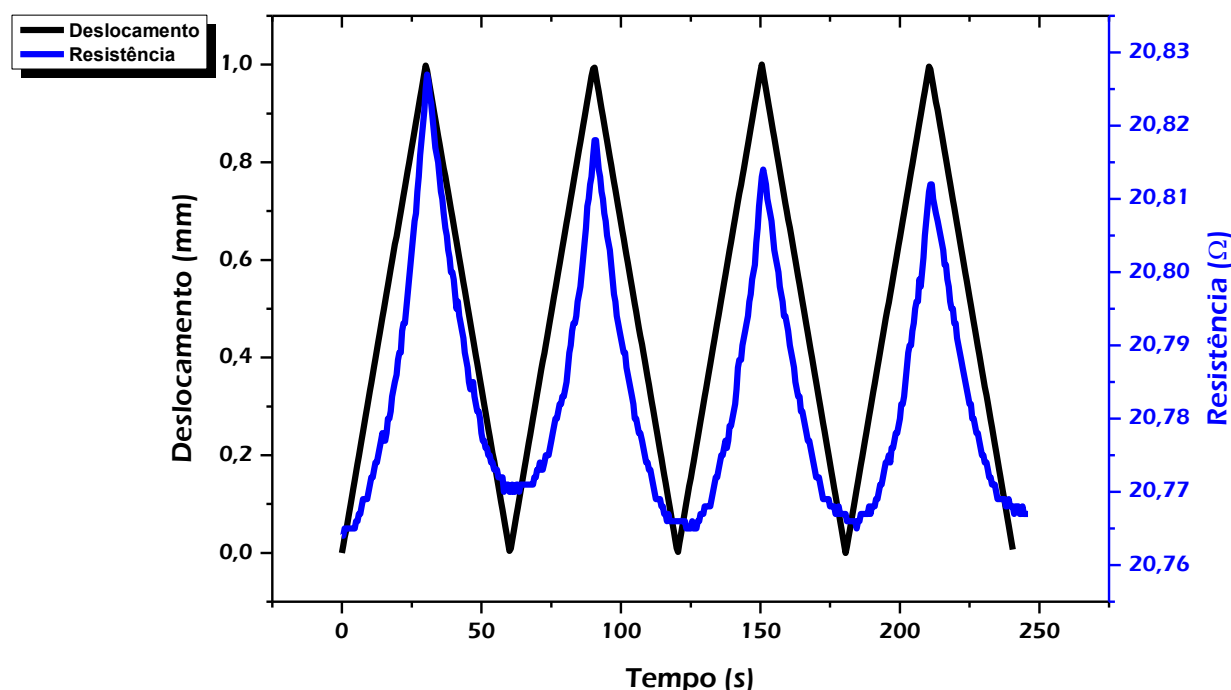


Gráfico 4.18: Gráfico do deslocamento vertical (z) em função do tempo (s) (linha preta) e da resistência (R) em função do tempo (t) (linha azul) para a amostra 2 de *Pro-fax 6301* com 5% de *PR-19*.

A leitura do gráfico permite observar que a resistência da amostra aumenta com o aumento do deslocamento vertical e diminui com a sua diminuição.

O valor máximo da resistência diminui gradualmente ao longo dos quatro ciclos de deformação.

Os pontos de inflexão dos dois gráficos, respeitantes aos máximos de cada ciclo, ocorrem simultaneamente. Os pontos de inflexão, relativos aos mínimos de cada ciclo, ocorrem em instantes diferentes.

Na tabela 4.17 apresentam-se os valores dos *GF*'s obtidos para os 3 ciclos ascendentes, dos ensaios piezoresistivos, das 3 amostras de *Pro-fax 6301* com 5% de *PR-19*.

<i>GF - Pro-fax 6301 + PR-19_5%</i>					
amostra	1	2	3		
ciclo					
1.º	-	-	-		
2.º	0,887	0,596	0,992		
3.º	0,849	0,595	0,893		
4.º	0,803	0,590	0,879	<i>GF</i> Médio	Desvio Padrão
Média	0,846	0,594	0,921	0,787	0,172
Desvio Padrão	0,042	0,003	0,062		

Tabela 4.17: Registro dos *gauge factors* calculados para as 3 amostras de *Pro-fax 6301* com 5% de *PR-19*.

A leitura da tabela permite observar que os valores dos *GF*'s nos três ciclos são bastante próximos da média para cada uma das amostras. O que resulta em desvios padrão muito pequenos. Os *GF*'s da amostra 2 são inferiores aos das amostras 1 e 3.

O *GF* médio obtido para as amostras de *Pro-fax 6301* com 5% *PR-19* é de 0,787 com um desvio padrão de 0,172.

As variações de resistência da amostra 2 de *Pro-fax 6301* com 5% de *PR-19*, ilustradas no gráfico 4.18, evidenciam que a amostra tem propriedades piezoresistivas.

A resistência máxima e mínima, ao longo dos três ciclos ascendentes de deformação analisados, vai diminuindo gradualmente, o que pode dever-se a alterações geométricas da amostra quando é deformada.

A simultaneidade dos pontos de inflexão, relativos aos máximos das curvas da resistência em função do tempo e do deslocamento em função do tempo, pressupõe que o início da relaxação mecânica do compósito origina uma resposta eléctrica imediata. Os pontos de inflexão, referentes aos mínimos de ambas as curvas em cada ciclo encontram-se ligeiramente desalinhados no

tempo, o que indicia que no início da deformação a resposta eléctrica não ocorre de imediato.

As amostras 1 e 3 apresentam resultados em tudo semelhantes aos da amostra 2, como mostram os GF 's obtidos para estas amostras.

O gráfico 4.19 ilustra os *gauge factors* médios obtidos para cada tipo de amostra em função da percentagem da NFC *PR-19* presente no compósito.

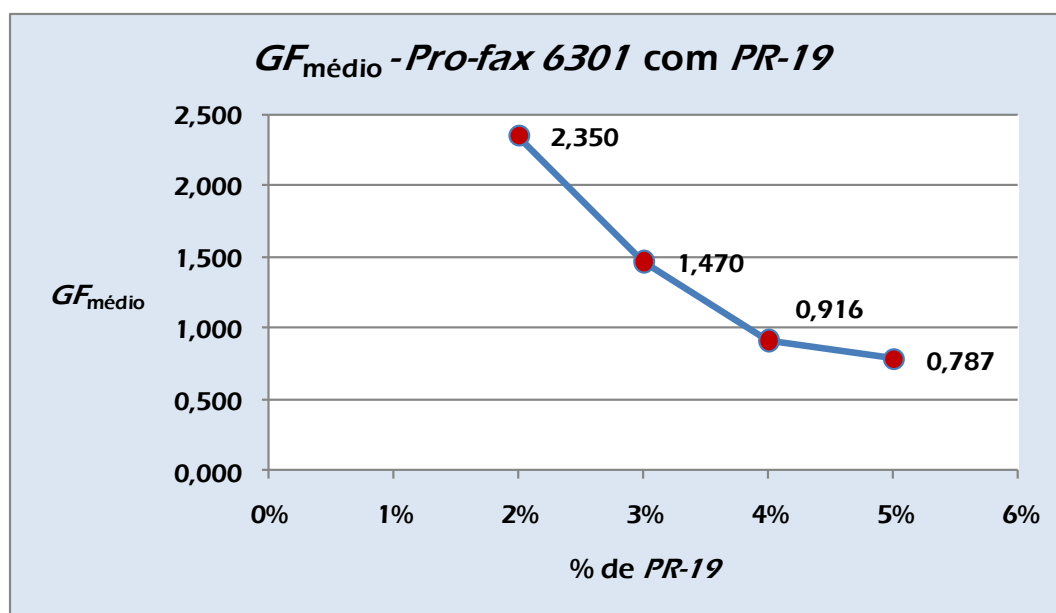


Gráfico 4.19: Gráfico do $GF_{\text{médio}}$ de cada amostra em função da % de *PR-19* presente no compósito.

A leitura do gráfico indica que o *gauge factor* das amostras varia em função da percentagem da NFC *PR-19* presente no compósito. À medida que a quantidade de nano fibras de carbono aumenta, diminui o GF do compósito.

O aumento da quantidade de NFC's no compósito provoca uma diminuição da sua resistividade, o que, naturalmente se reflecte nas propriedades piezoresistivas originando uma diminuição do GF .

Os resultados obtidos para os quatro tipos de amostras do compósito do PP *Pro-fax 6301* com a NFC *PR-19* mostram que as amostras com quantidades de NFC's mais elevadas possuem GF 's mais próximos entre si. Assim, pode

dizer-se que o aumento da quantidade de NFC's nas amostras torna as suas propriedades piezoresistivas mais semelhantes. Isto pode justificar-se através do facto de as amostras serem mais condutoras e possuírem resistividades mais reduzidas, o que torna as suas características piezoresistivas menos evidentes e atenua as diferenças entre elas.

O gráfico 4.20 exhibe o deslocamento vertical em função do tempo e a resistência em função do tempo para a amostra 3 do compósito de *Pro-fax 6301* com 1% de *PR-24*.

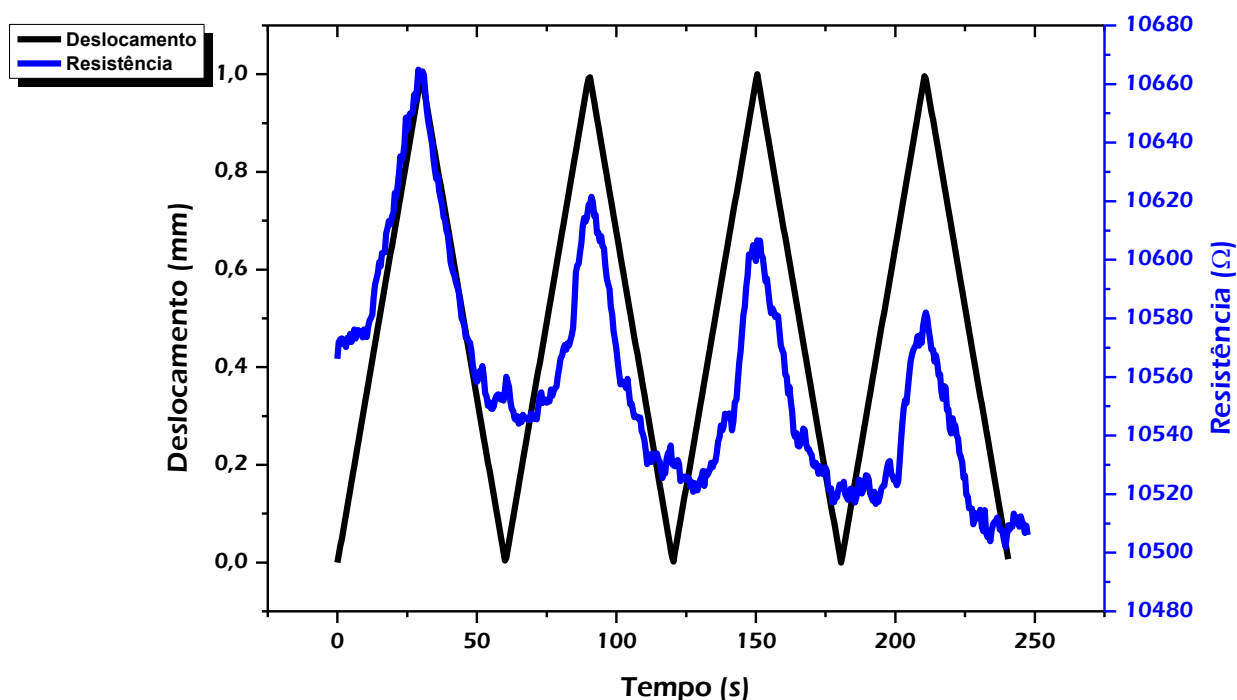


Gráfico 4.20: Gráfico do deslocamento vertical (z) em função do tempo (s) (linha preta) e da resistência (R) em função do tempo (t) (linha azul) para a amostra 3 de *Pro-fax 6301* com 1% de *PR-24*.

Pela leitura do gráfico verifica-se que a resistência da amostra aumenta quando o deslocamento vertical aumenta e diminui quando este diminui.

O valor máximo da resistência em cada ciclo ascendente vai baixando de forma acentuada ao longo dos três ciclos considerados. Observa-se também que a curva da resistência é bastante irregular ao longo do ensaio.

Os pontos de inflexão, correspondentes aos valores máximos de cada ciclo da curva da resistência, coincidem no tempo com os pontos de inflexão, alusivos aos máximos dos ciclos do deslocamento, ao passo que os pontos de

inflexão, relativos aos mínimos de cada ciclo das duas curvas, estão desencontrados no tempo.

Na tabela 4.18 apresentam-se os valores dos *GF*'s obtidos para os 3 ciclos ascendentes, dos ensaios piezoresistivos, das 3 amostras de *Pro-fax 6301* com 1% de *PR-24*.

<i>GF - Pro-fax 6301 + PR-24_1%</i>					
amostra	1	2	3		
ciclo					
1.º	-	-	-		
2.º	2,105	2,987	2,489		
3.º	1,870	1,426	2,544		
4.º	1,741	1,741	2,033	<i>GF Médio</i>	<i>Desvio Padrão</i>
Média	1,905	2,051	2,355	2,104	0,230
Desvio Padrão	0,185	0,825	0,281		

Tabela 4.18: Registo dos *gauge factors* calculados para as 3 amostras de *Pro-fax 6301* com 1% de *PR-24*.

A leitura dos valores da tabela permite verificar que os *GF*'s obtidos para as amostras 1 e 3 são razoavelmente próximos uns dos outros. A amostra 2 apresenta valores de *GF* mais distantes entre cada ciclo, o que resulta num desvio padrão superior para esta amostra.

O *GF* médio obtido para as amostras de *Pro-fax 6301* com 1% *PR-24* é de 2,104 com um desvio padrão de 0,230.

As alterações de resistência ao longo dos quatro ciclos de deformação/relaxação, observadas no gráfico 4.20, evidenciam que a amostra 2 de *Pro-fax 6301* com 1% de *PR-24* apresenta propriedades piezoresistivas.

Verifica-se que ao longo dos três ciclos ascendentes estudados, os valores máximos e mínimos da resistência vão diminuindo, o que pode dever-se a alterações na geometria da amostra provocadas pelas deformações. Mas, na verdade, a variação relativa da resistência em cada ciclo mantém-se aproximadamente constante, o que sugere que as eventuais alterações geométricas, provocadas pelas solicitações mecânicas, não afectam a resposta eléctrica da amostra. Este facto é comprovado com as diferenças mínimas que se verificam entre os *GF*'s dos três ciclos de cada amostra.

Os pontos de inflexão, relativos aos máximos de cada ciclo da curva da resistência em função do tempo, ocorrem praticamente em simultâneo aos pontos de inflexão, referentes aos máximos de cada ciclo, da curva do deslocamento em função do tempo. Isto pressupõe uma resposta eléctrica imediata do compósito ao fim das solicitações mecânicas. Por outro lado, os pontos de inflexão, correspondentes aos mínimos de ciclo das mesmas curvas, não se encontram alinhados no tempo, o que indicia uma resposta eléctrica mais tardia ao início das deformações.

As amostras 1 e 2 deste compósito apresentam resultados muito semelhantes aos da amostra 1. Embora seja notório que a amostra 2 apresenta *GF's* mais discrepantes entre ciclos. Isto pode dever-se a uma distribuição diferente das *NFC's* ao longo da amostra ou a um posicionamento ligeiramente diferente da amostra na máquina de testes universais.

No gráfico 4.21 está representado o deslocamento em função do tempo e a resistência em função do tempo para a amostra 1 do compósito de *Pro-fax 6301* com 2% de *PR-24*.

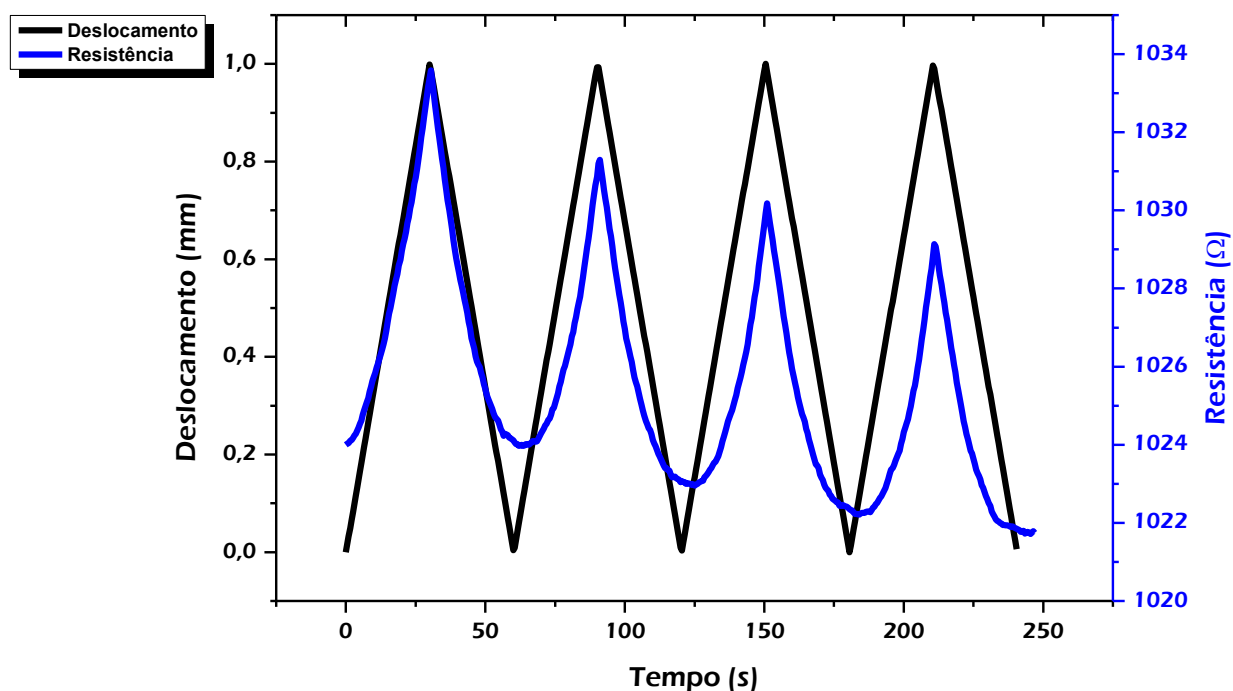


Gráfico 4.21: Gráfico do deslocamento vertical (z) em função do tempo (s) (linha preta) e da resistência (R) em função do tempo (t) (linha azul) para a amostra 1 de *Pro-fax 6301* com 2% de *PR-24*.

O gráfico demonstra que a resistência da amostra aumenta o seu valor com o aumento do deslocamento vertical e diminui quando este diminui.

Nota-se um decréscimo do valor máximo da resistência ao longo dos três ciclos ascendentes considerados.

Os pontos de inflexão, que correspondem aos máximos de cada ciclo de ambos os gráficos, ocorrem no mesmo instante, enquanto os pontos de inflexão, referentes aos mínimos de cada ciclo, se encontram ligeiramente desfasados no tempo.

Na tabela 4.19 estão descritos os valores dos *GF*'s obtidos para os 3 ciclos ascendentes, dos ensaios piezoresistivos, das 3 amostras de *Pro-fax 6301* com 2% de *PR-24*.

<i>GF - Pro-fax 6301 + PR-24_2%</i>					
amostra	1	2	3		
ciclo					
1.º	-	-	-		
2.º	1,856	1,347	0,945		
3.º	1,813	0,851	0,860		
4.º	1,803	1,118	0,713	<i>GF Médio</i>	<i>Desvio Padrão</i>
Média	1,824	1,105	0,839	1,256	0,509
Desvio Padrão	0,029	0,249	0,117		

Tabela 4.19: Registo dos *gauge factors* calculados para as 3 amostras de *Pro-fax 6301* com 2% de *PR-24*.

Analisando a tabela verifica-se que os *GF*'s da amostra 1 são bastante próximos em todos os ciclos, o que resulta num desvio padrão bastante reduzido. As amostras 2 e 3 possuem valores de *GF*'s mais distantes uns dos outros, o que origina um desvio padrão maior do que na amostra 1.

O *GF* médio obtido para as amostras de *Pro-fax 6301* com 2% *PR-24* é de 1,256 com um desvio padrão de 0,509.

As variações de resistência da amostra 1 do compósito de *Pro-fax 6301* com 2% de *PR-24*, no gráfico 4.21, evidenciam as propriedades piezoresistivas da mesma.

Os valores máximos e mínimos da resistência diminuem ao longo dos quatro ciclos de deformação, o que sugere alterações na geometria da amostra como consequência das solicitações mecânicas. Ao mesmo tempo, também é notório que a variação relativa da resistência permanece constante ao longo dos três ciclos analisados. Isto é atestado pela proximidade dos valores dos *GF's* obtidos nos referidos ciclos para as três amostras.

A simultaneidade dos pontos de inflexão, relativos aos máximos de cada ciclo, nas curvas da resistência e deslocamento em função do tempo sugere que o compósito responde de imediato ao fim das deformações. Por seu turno, os pontos de inflexão, respeitantes aos mínimos de cada ciclo da curva da resistência, ocorrem ligeiramente depois dos pontos de inflexão referentes aos mínimos da curva do deslocamento; facto que sugere que a resposta eléctrica do compósito à deformação não é imediata.

Para as amostras 2 e 3 obtiveram-se resultados semelhantes, embora seja notório um desvio superior nos valores dos *GF's*; facto que se pode dever a diferente distribuição das *NFC's* na estrutura dos compósitos.

O gráfico 4.22 apresenta o deslocamento em função do tempo e a resistência em função do tempo para a amostra 1 do compósito de *Pro-fax 6301* com 3% de *PR-24*.

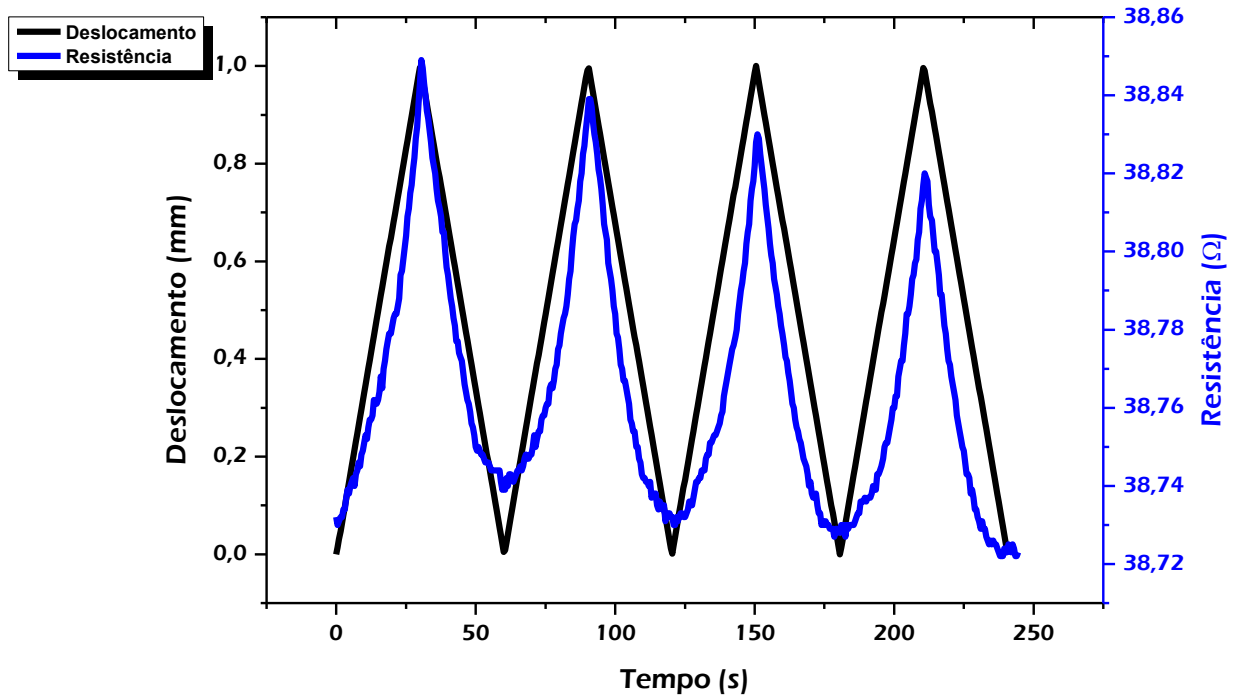


Gráfico 4.22: Gráfico do deslocamento vertical (z) em função do tempo (s) (linha preta) e da resistência (R) em função do tempo (t) (linha azul) para a amostra 1 de *Pro-fax 6301* com 3% de *PR-24*.

No gráfico pode observar-se que a resistência da amostra sofre alterações com o deslocamento vertical dos apoios da máquina de testes. Quando o deslocamento aumenta, a resistência sobe e quando o deslocamento diminui, o valor da resistência baixa.

Ao longo dos três ciclos de deformação estudados pode observar-se um ligeiro decréscimo do valor da resistência máxima.

Os pontos de inflexão de cada um dos gráficos ocorrem em simultâneo.

Na tabela 4.20 estão descritos os valores dos *GF*'s obtidos para os 3 ciclos ascendentes, dos ensaios piezoresistivos, das 3 amostras de *Pro-fax 6301* com 3% de *PR-24*.

<i>GF - Pro-fax 6301 + PR-24_3%</i>					
amostra	1	2	3		
ciclo					
1.º	-	-	-		
2.º	0,657	0,842	0,757		
3.º	0,627	0,811	0,779		
4.º	0,602	0,786	0,816	<i>GF</i> Médio	Desvio Padrão
Média	0,628	0,813	0,784	0,742	0,099
Desvio Padrão	0,027	0,028	0,030		

Tabela 4.20: Registo dos *gauge factors* calculados para as 3 amostras de *Pro-fax 6301* com 3% de *PR-24*.

A observação da tabela permite verificar que os valores do *GF*'s para as três amostras são muito próximos uns dos outros.

O *GF* médio obtido para as amostras de *Pro-fax 6301* com 3% *PR-24* é de 0,742 com um desvio padrão de 0,099.

As variações de resistência, ilustradas no gráfico 4.22, para a amostra 1 do compósito de *Pro-fax 6301* com 3% de *PR-24* comprovam que este possui propriedades piezoresistivas.

Os valores máximos e mínimos da resistência, ao longo dos três ciclos ascendentes do ensaio analisados, apresentam uma ligeira diminuição. Isto sugere pequenas alterações na geometria da amostra, provocadas pelas deformações mecânicas. Estas alterações não se reflectem na variação relativa da resistência, pois os valores dos *GF*'s obtidos, para cada um dos três ciclos do ensaio, praticamente não apresentam diferenças entre si.

Os pontos de inflexão das curvas da resistência em função do tempo ocorrem em simultâneo aos pontos de inflexão da curva do deslocamento em função do tempo. Isto sugere que electricamente o compósito responde de imediato às solicitações mecânicas.

As amostras 2 e 3 tiveram desempenhos muito similares, como se pode comprovar pelos *GF*'s obtidos para ambas.

No gráfico 4.23 está representado o deslocamento em função do tempo e a resistência em função do tempo para a amostra 1 do compósito de *Pro-fax 6301* com 4% de *PR-24*.

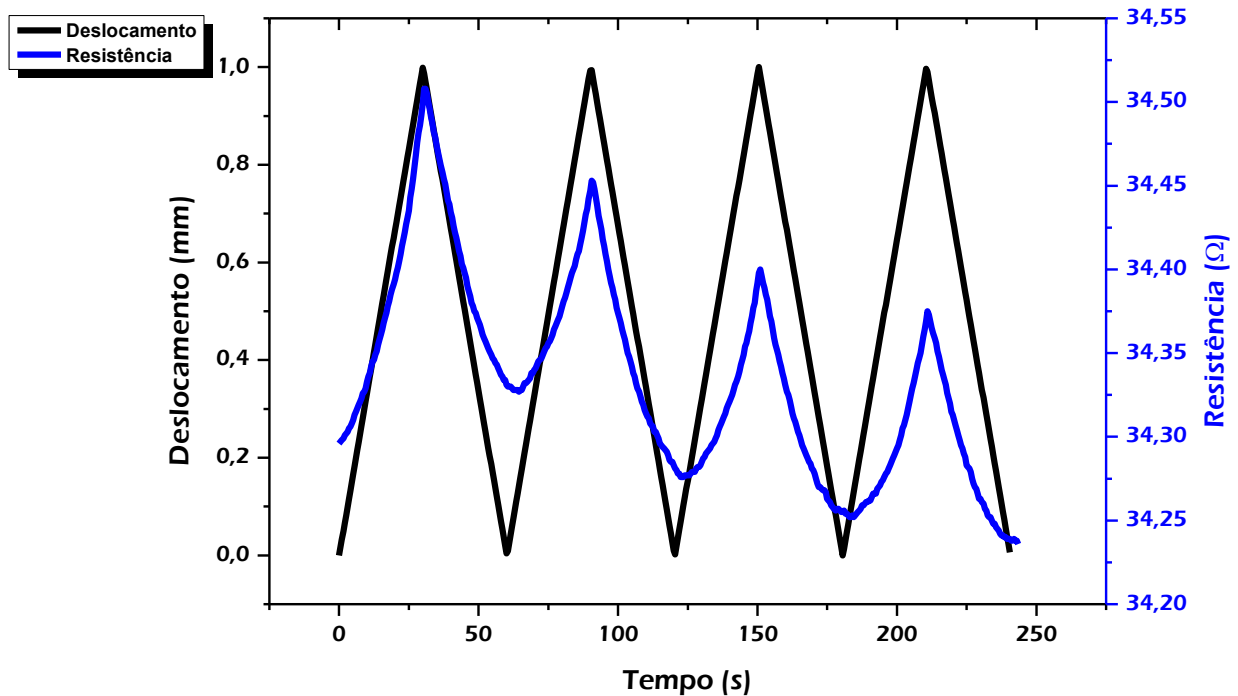


Gráfico 4.23: Gráfico do deslocamento vertical (z) em função do tempo (s) (linha preta) e da resistência (R) em função do tempo (t) (linha azul) para a amostra 1 de *Pro-fax 6301* com 4% de *PR-24*.

A observação do gráfico permite verificar que a resistência da amostra varia com a alteração do deslocamento. Quando o deslocamento cresce a resistência aumenta, quando o deslocamento decresce a resistência diminui.

O valor da resistência máxima de cada ciclo de deformação vai diminuindo de forma acentuada ao longo do ensaio.

Os pontos de inflexão, relativos aos máximos de cada um dos gráficos, coincidem no tempo. Situação que não se verifica relativamente aos pontos de inflexão referentes aos mínimos, pois estes estão desfasados no tempo.

Na tabela 4.21 estão anotados os valores dos GF 's obtidos para os 3 ciclos ascendentes, dos ensaios piezoresistivos, das 3 amostras de *Pro-fax 6301* com 4% de *PR-24*.

<i>GF - Pro-fax 6301 + PR-24_4%</i>					
amostra	1	2	3		
ciclo					
1.º	-	-	-		
2.º	0,855	0,824	1,224		
3.º	0,886	0,784	1,194		
4.º	0,917	0,815	1,361	<i>GF Médio</i>	<i>Desvio Padrão</i>
Média	0,886	0,808	1,260	0,985	0,242
Desvio Padrão	0,031	0,021	0,089		

Tabela 4.21: Registo dos *gauge factors* calculados para as 3 amostras de *Pro-fax 6301* com 4% de *PR-24*.

A análise da tabela permitir verificar que todas as amostras apresentam valores de GF 's muito próximos entre cada ciclo. O desvio padrão é por isso muito baixo para as três amostras.

O GF médio obtido para as amostras de *Pro-fax 6301* com 4% *PR-24* é de 0,985 com um desvio padrão de 0,242.

As mudanças de resistência da amostra 1 de *Pro-fax 6301* com 4% de *PR-24*, ilustradas no gráfico 4.23, demonstram as propriedades piezoresistivas deste compósito.

A diminuição evidente dos valores máximos e mínimos da resistência ao longo dos ciclos de deformação, não altera grandemente a variação relativa da resistência em cada ciclo; este facto é evidenciado pela diferença mínima existente entre os GF 's do 2.º, 3.º e 4.º ciclos.

O alinhamento temporal observado para os pontos de inflexão, alusivos aos máximos das curvas da resistência em função do tempo e do deslocamento em função do tempo, aponta para uma resposta eléctrica imediata do compósito ao fim das deformações mecânicas. O ligeiro desvio registado para os pontos de inflexão, correspondentes aos mínimos das mesmas curvas, sugere que a resposta eléctrica do compósito não ocorre em simultâneo com o início da fase de relaxação.

Para as amostras 2 e 3, obtiveram-se resultados bastante idênticos, como demonstram os *GF*'s obtidos para ambas.

No gráfico 4.24 está representado o deslocamento vertical em função do tempo e a resistência em função do tempo para a amostra 3 do compósito de *Pro-fax 6301* com 5% de *PR-24*.

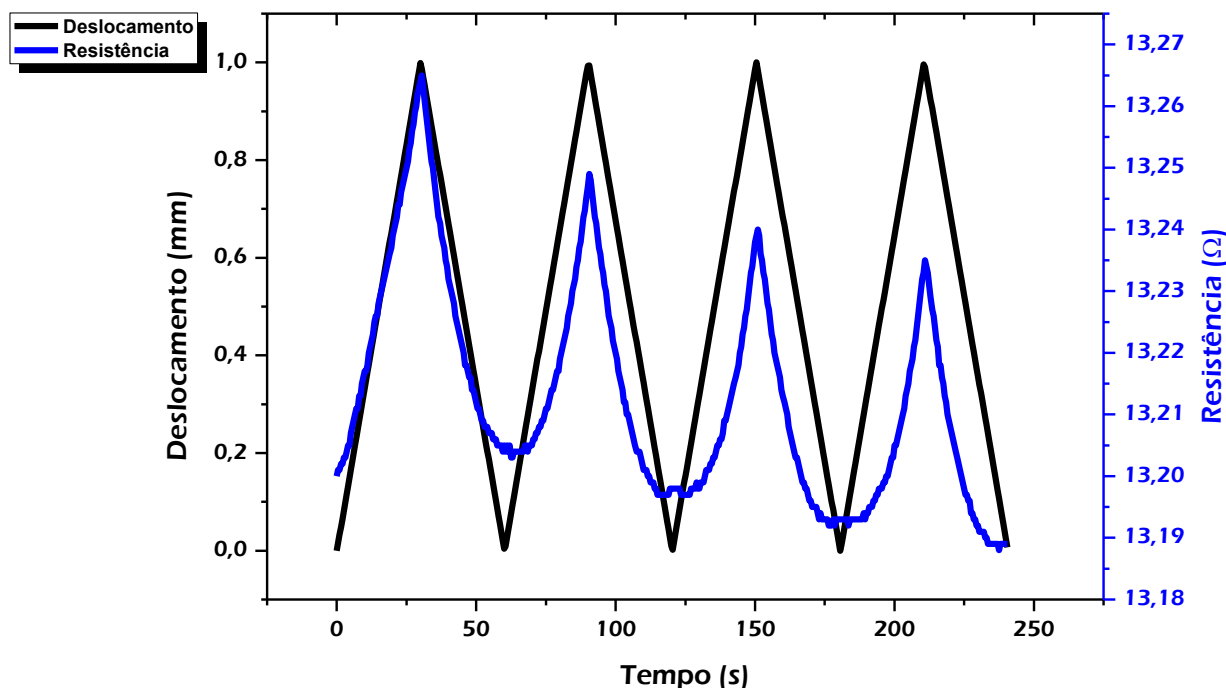


Gráfico 4.24: Gráfico do deslocamento vertical (z) em função do tempo (s) (linha preta) e da resistência (R) em função do tempo (t) (linha azul) para a amostra 3 de *Pro-fax 6301* com 5% de *PR-24*.

Pela observação do gráfico verifica-se que a resistência da amostra varia com a alteração do deslocamento. À medida que o deslocamento aumenta a resistência aumenta também e à medida que o deslocamento diminui a resistência diminui.

Ao longo dos três ciclos ascendentes considerados observa-se uma diminuição dos valores das resistências máxima e mínima.

Os pontos de inflexão, correspondentes aos máximos de cada gráfico, ocorrem em simultâneo. Relativamente aos pontos de inflexão, referentes aos mínimos não estão claramente definidos na curva da resistência, pelo que não se consegue verificar se ocorrem em fase ou desfasados no tempo.

Na tabela 4.22 estão anotados os valores dos *GF*'s obtidos para os 3 ciclos ascendentes, dos ensaios piezoresistivos, das 3 amostras de *Pro-fax 6301* com 5% de *PR-24*.

<i>GF - Pro-fax 6301 + PR-24_5%</i>						
ciclo	amostra	1	2	3		
1.º		-	-	-		
2.º		0,805	0,976	0,904		
3.º		0,797	0,955	0,879		
4.º		0,841	0,913	0,905	<i>GF</i> Médio	Desvio Padrão
Média		0,814	0,948	0,896	0,886	0,067
Desvio Padrão		0,023	0,032	0,014		

Tabela 4.22: Registo dos *gauge factors* calculados para as 3 amostras de *Pro-fax 6301* com 5% de *PR-24*.

A leitura da tabela permite verificar que as três amostras apresentam *GF*'s muito próximos entre si em todos os ciclos. Como resultado, o desvio padrão é muito baixo para todas as amostras.

O *GF* médio obtido para as amostras de *Pro-fax 6301* com 5% *PR-24* é de 0,886 com um desvio padrão de 0,067.

As mudanças no valor da resistência da amostra 3 do compósito *Pro-fax 6301* com 5% de *PR-24*, registadas no gráfico 4.24, comprovam as propriedades piezoresistivas do mesmo.

A diminuição dos valores máximos e mínimos da resistência ao longo dos três ciclos ascendentes, sugere uma mudança na geometria da amostra, mudança esta que não altera a variação relativa da resistência em cada ciclo do ensaio; este facto é comprovado pela proximidade dos valores dos *GF*'s obtidos para cada ciclo.

Os pontos de inflexão das curvas da resistência em função do tempo e deslocamento em função do tempo ocorrem em simultâneo. Isto indicia que a reposta eléctrica do compósito, às solicitações mecânicas, é imediata.

As amostras 1 e 2 tiveram resultados muito semelhantes, tal como se verifica através dos *GF*'s obtidos para ambas.

No gráfico 4.25 estão representados os *gauge factors* médios obtidos para cada tipo de amostra em função da percentagem da NFC *PR-24* presente no compósito.

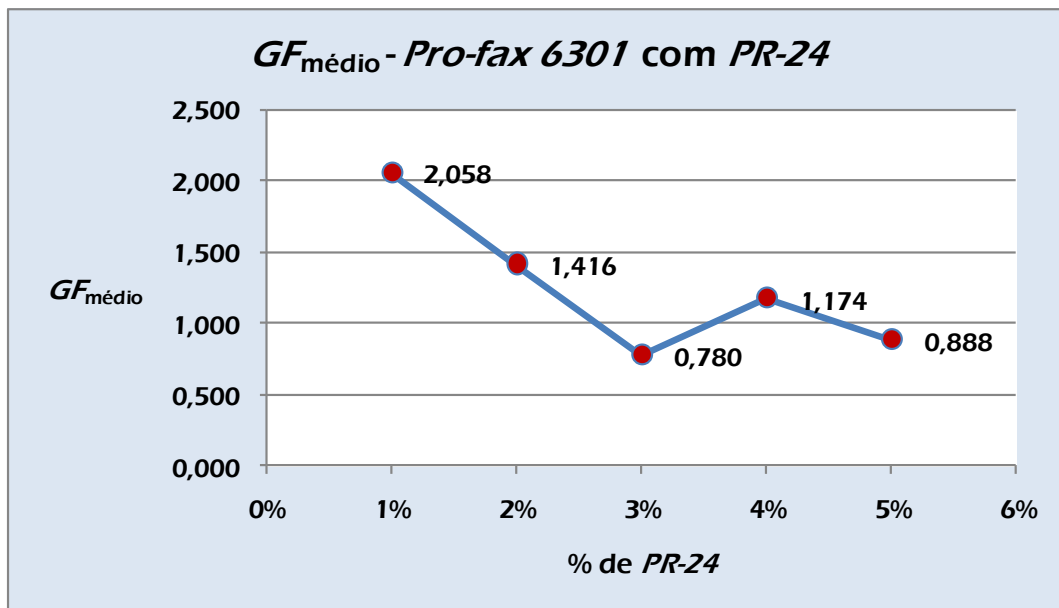


Gráfico 4.25: Gráfico do $GF_{\text{médio}}$ de cada amostra em função da % de *PR-24* presente no compósito.

O gráfico mostra que existe uma relação entre o GF e a percentagem de NFC *PR-24* na amostra. Tendencialmente, quanto maior é a quantidade de *PR-24* no compósito, menor é o seu GF . Há no entanto uma exceção na transição de 3% para 4%, uma vez que ao valor do GF para 3% é inferior ao GF para 4% e 5% de *PR-24*.

Os resultados obtidos para os cinco tipos de amostras do compósito do PP *Pro-fax 6301* com a NFC *PR-24* mostram que as amostras com quantidades de NFC's mais elevadas possuem GF 's mais próximos entre si. Assim, pode dizer-se que o aumento da quantidade de NFC's nas amostras torna as suas propriedades piezoresistivas mais semelhantes. Isto pode justificar-se através do facto de as amostras serem mais condutoras e possuírem resistividades mais reduzidas, o que torna as suas características piezoresistivas menos evidentes e atenua as diferenças entre elas.

4.3.3 Compósitos de polipropileno com carbon black

Para o compósito de PP com CB apresenta-se um gráfico do deslocamento vertical em função do tempo e da resistência em função do tempo para uma amostra. Apresenta-se também um gráfico da variação relativa da resistência em função da deformação unitária ajustado, por regressão linear, à função $\frac{\Delta R}{R_0} = GF\varepsilon$, bem como uma tabela com os GF 's obtidos para as três amostras nos quatro ciclos de ensaio.

O gráfico 4.26 ilustra o deslocamento vertical em função do tempo e a resistência em função do tempo para a amostra 1 do compósito *PRE-ELEC® PP 1384*.

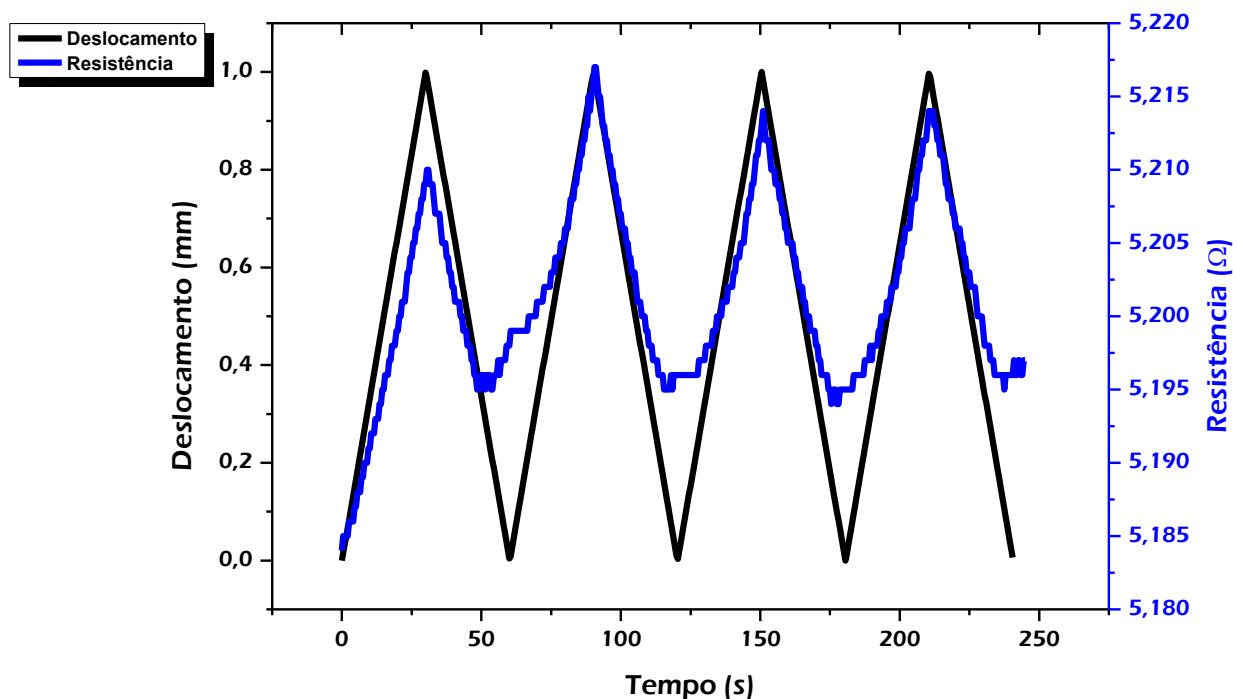


Gráfico 4.26: Gráfico do deslocamento vertical (z) em função do tempo (s) (linha preta) e da resistência (R) em função do tempo (t) (linha azul) para a amostra 1 de *PRE-ELEC® PP 1384*.

Pela leitura do gráfico pode constatar-se que a resistência da amostra aumenta com o aumento do deslocamento e diminui com a sua diminuição.

No gráfico da resistência, os pontos de inflexão referentes aos máximos de cada ciclo, ocorrem no mesmo instante dos pontos de inflexão, alusivos aos máximos de cada ciclo do gráfico do deslocamento. O mesmo não acontece para os pontos de inflexão, correspondentes aos mínimos de ambos os gráficos, que estão desfasados no tempo.

No gráfico 4.27 está representada a variação relativa da resistência em função da deformação unitária, para o 2.º ciclo ascendente da amostra 1 de *PRE-ELEC® PP 1384*, e o respectivo ajuste dos pontos do gráfico à função $\frac{\Delta R}{R_0} = GF\varepsilon$ por regressão linear.

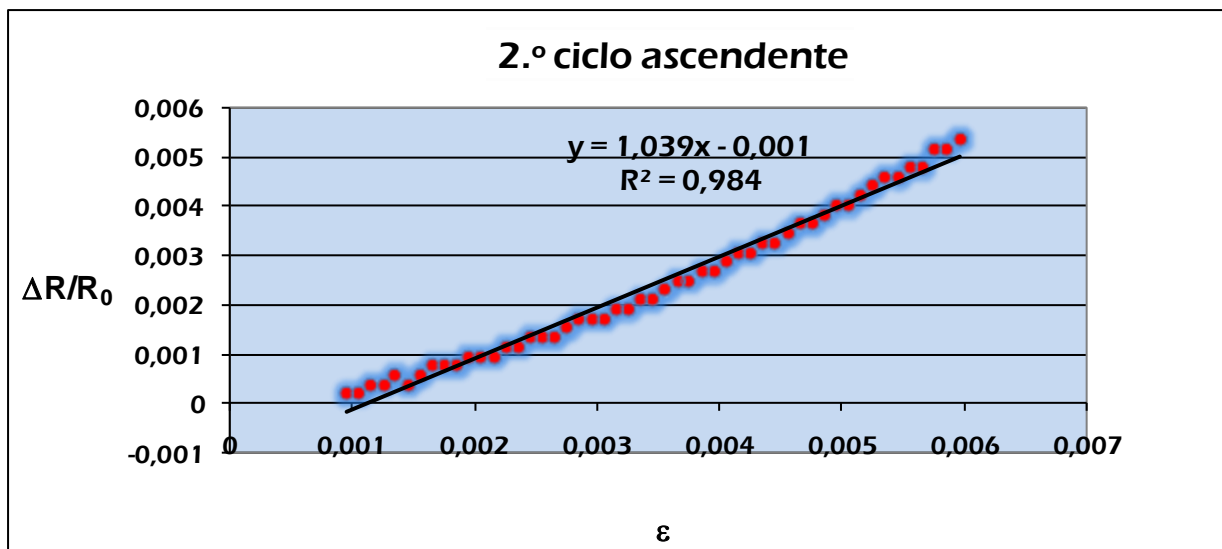


Gráfico 4.27: Gráfico da variação relativa da resistência ($\Delta R/R_0$) em função da deformação longitudinal (ε) ajustado à função $\Delta R/R_0 = GF\varepsilon$ por regressão linear, para o 2.º ciclo ascendente da amostra 1 de *PRE-ELEC® PP 1384*.

O declive da recta de ajuste é 1,039. Este valor corresponde ao *gauge factor* do 2.º ciclo ascendente da amostra 1 de *PRE-ELEC® PP 1384*.

A tabela 4.23 apresenta os valores dos GF 's obtidos para os 3 ciclos ascendentes, dos ensaios piezoresistivos, das 3 amostras de *PRE-ELEC*[®] *PP 1384*.

<i>GF - PRE-ELEC</i>[®] <i>PP 1384</i>					
amostra	1	2	3		
ciclo					
1.º	-	-	-		
2.º	1,039	1,136	-		
3.º	1,015	1,133	-		
4.º	0,996	1,122	-	<i>GF</i> Médio	Desvio Padrão
Média	1,017	1,130	-	1,074	0,080
Desvio Padrão	0,022	0,007	-		

Tabela 4.23: Registo dos *gauge factors* calculados para as 3 amostras de *PRE-ELEC*[®] *PP 1384*.

A leitura da tabela permite verificar que as amostras 1 e 2 apresentam valores de GF 's muito próximos da média em todos os ciclos, o que resulta num desvio padrão reduzido para ambas.

A amostra 3 foi desprezada uma vez que os valores de GF 's apresentados eram muito díspares entre ciclos, e muito diferentes dos GF 's das amostras 1 e 2.

O GF médio obtido para as amostras de *PRE-ELEC*[®] *PP 1384* é de 1,074 com um desvio padrão de 0,080.

As variações de resistência da amostra 1 de *PRE-ELEC*[®] *PP 1384*, observadas no gráfico 4.26, demonstram que este compósito possui características piezoresistivas.

Os valores máximos e mínimos da resistência variam entre cada ciclo ascendente, facto que não afecta a variação relativa da resistência, como se comprova pela proximidade dos valores dos GF 's obtidos para cada ciclo.

Os pontos de inflexão, relativos aos máximos de cada ciclo, dos gráficos da resistência em função do tempo e do deslocamento em função do tempo ocorrem ao mesmo tempo, o que aponta para que a resposta eléctrica do compósito ocorra em simultâneo com o fim da deformação. Os pontos de inflexão, referentes aos mínimos, das mesmas curvas, ocorrem com um ligeiro

desfasamento temporal, indiciando que a resposta eléctrica do compósito à deformação seja ligeiramente mais tardia.

A amostra 2 apresenta resultados muito semelhantes ao da amostra 1, como se constata pelos valores dos seus GF 's.

A disparidade de valores dos GF 's da amostra 3 pode dever-se a diferenças de estrutura originadas na sua preparação.

4.4 Síntese e comparação dos resultados

Na tabela 4.24 apresentam-se a resistividade superficial média, a resistividade volumétrica média e GF 's médios obtidos para todas as amostras analisadas neste estudo.

<i>Composto</i>	<i>Amostra</i>	Resistividade superficial (Ω /sq)	Resistividade volumétrica (Ω cm)	GF médio
PANI	1000	$8,47 \times 10^2$	-	1,691
	2000	$1,11 \times 10^3$	-	1,662
	3000	$1,42 \times 10^3$	-	2,113
	4000	$2,26 \times 10^3$	-	2,013
	5000	$3,05 \times 10^3$	-	2,666
Pro-fax 6301 + PR-19	2% de PR-19	$5,28 \times 10^2$	$6,22 \times 10^2$	2,350
	3% de PR-19	$1,81 \times 10^2$	$4,91 \times 10^1$	1,470
	4% de PR-19	$2,61 \times 10^1$	$2,35 \times 10^1$	0,916
	5% de PR-19	$9,09 \times 10^0$	$8,65 \times 10^0$	0,787
Pro-fax 6301 + PR-24	1% de PR-24	$1,94 \times 10^3$	$2,42 \times 10^3$	2,104
	2% de PR-24	$9,27 \times 10^1$	$1,35 \times 10^2$	1,256
	3% de PR-24	$2,01 \times 10^1$	$2,38 \times 10^1$	0,742
	4% de PR-24	$1,06 \times 10^1$	$1,19 \times 10^1$	0,985
	5% de PR-24	$7,01 \times 10^0$	$7,01 \times 10^0$	0,886
PRE-ELEC® PP 1384	PRE-ELEC® PP 1384	$3,39 \times 10^0$	$3,83 \times 10^2$	1,074

Tabela 4.24: Resumo da resistividade superficial média, resistividade volumétrica média e GF 's médios obtidos para todas as amostras analisadas.

Analisando a tabela verifica-se que a amostra de PANI-5000 apresenta o valor de GF médio mais elevado, 2,666. Por seu turno, o GF mais baixo foi obtido para a amostra de Pro-fax 6301 com 3% de PR-24, 0,742.

As amostras de PANI apresentam, na globalidade, valores de GF 's mais elevados do que as amostras de *Pro-fax 6301+PR-19*, *Pro-fax 6301+PR-24* e *PRE-ELEC® PP 1384*.

A variação do GF que se verifica entre as amostras de PANI é inferior às variações registadas no GF das amostras dos compósitos de carbono. Este facto sugere que as condições de preparação da amostra influenciam mais a resposta eléctrica nos compósitos de carbono do que na PANI.

É notório que as amostras com resistividade mais elevada são as que apresentam também GF 's mais elevados, dentro de cada grupo de amostras.

Para as amostras de PANI obtiveram-se valores de GF 's entre 1,7 e 2,7, o que representa um intervalo de amplitude superior ao apresentado no estudo de M. Lillemose et. al. [1] que foi de 1,8 - 2,1.

As amostras de PP com NFC's apresentam GF 's que variam entre 0,8 e 2,4 para a NFC *PR-19* e entre 0,8 e 2,1 para a NFC *PR-24*. No trabalho de D.A. Gordon et. al. [2], com compósitos comerciais com fibras de carbono em base polimérica, o valor obtido para o GF positivo foi de aproximadamente 2. Apesar deste resultado não poder ser usado para comparação directa com os resultados deste estudo, pois os materiais em estudo são diferentes, poderá ser uma boa referência visto que o GF máximo obtido para os compósitos de PP com NFC's é também de aproximadamente 2.

Referências Bibliográficas

- [1] M. Lillemose, M. Spieser, N.O. Christiansen, A. Christensen and A. Boisen, "Intrinsically conductive polymer thin film piezoresistors," *Microelectronic Engineering*, vol. 85, pp. 969-971, 2008.
- [2] D.A. Gordon, S. Wang and D.D.L. Chung, "Piezoresistivity in unidirectional continuous carbon fiber polymer matrix composites - single-lamina composite versus two lamina composite," *Composite Interfaces*, vol. 11, pp. 95-103, 2004.

5 - CONCLUSÃO

Neste capítulo são apresentadas as conclusões finais que podem ser retiradas deste estudo e ainda algumas sugestões para trabalhos futuros.

5.1 Conclusões

Para o conjunto de todas as amostras estudadas quantificou-se o efeito piezoresistivo.

No que respeita às amostras de PANI demonstrou-se que apresentam um efeito piezoresistivo positivo, pois a resistência aumenta quando as amostras são deformadas.

Relativamente às amostras do PP *Pro-fax 6301* com a NFC *PR-19* comprovou-se que possuem um efeito piezoresistivo positivo, pois a resistência aumenta com a deformação.

Verificou-se também que o efeito apresentado por este compósito depende directamente da quantidade de NFC na amostra. Quanto maior a quantidade de NFC's menores são os seus *GF's* das amostras.

Para as amostras do PP *Pro-fax 6301* com a NFC *PR-24* mostrou-se que possuem em efeito piezoresistivo positivo, uma vez que a resistência aumenta com a deformação.

Demonstrou-se que o efeito piezoresistivo apresenta uma relação de dependência com a quantidade de NFC's da amostra, isto é, quanto maior a quantidade de NFC's na amostra menores são os seus *GF's*.

As amostras do compósito de PP com *CB* apresentam um efeito piezoresistivo positivo. A resistência das amostras aumenta com a deformação e diminui com a relaxação.

Todos os compósitos estudados podem ser utilizados enquanto sensores de força e deformação, pois apresentam *GF's* que se enquadram dentro da gama de valores normais para este tipo de dispositivos.

5.2 Trabalhos futuros

Após a realização deste trabalho e confirmadas as propriedades piezoresistivas dos materiais estudados, considero que a concretização das seguintes sugestões poderá constituir um bom complemento a este estudo.

Identificar a gama de aplicabilidade dos materiais através de testes que permitam conhecer as condições limite para o funcionamento destes materiais enquanto sensores. Por exemplo, submeter as amostras a um conjunto significativo de ciclos de deformação/relaxação para aferir a fadiga dos materiais nestas condições de utilização. Medir o efeito piezoresistivo a diferentes temperaturas de modo a identificar o melhor intervalo térmico de operação dos materiais.

Fabricar dispositivos que funcionem como sensores de monitorização de sinais vitais e ou deformação/mobilidade integrados, por exemplo, em têxteis tendo por base os materiais estudados.

Estudar melhor a relação entre o efeito piezoresistivo destes materiais e as suas características eléctricas e mecânicas, de forma a identificar a origem do efeito e potenciá-lo através da modificação de materiais, de modo a aumentar os $GF's$.