

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO - UFOP
CAMPUS MORRO DO CRUZEIRO
DEFIS/ICEB**

MAURO RODRIGUES DE ARAÚJO

**FABRICAÇÃO E ANÁLISE DAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS DE FILMES À BASE DE PVC/PANI COM
POTENCIAL PARA SENSORES DE PRESSÃO**

**Ouro Preto
2019**

MAURO RODRIGUES DE ARAÚJO

FABRICAÇÃO E ANÁLISE DAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS DE FILMES À BASE DE PVC/PANI COM
POTENCIAL PARA SENSORES DE PRESSÃO

**Trabalho de Conclusão de Curso sub-
metido à Universidade Federal de Ouro
Preto - UFOP, como requisito necessá-
rio para obtenção do grau de Bacharel
em Física**

Ouro Preto, 03 julho de 2019

A663f

Araújo, Mauro Rodrigues de.

Fabricação e análise das propriedades mecânicas de filmes à base de PVC/PANI com potencial para sensores de pressão [manuscrito] / Mauro Rodrigues de Araújo. - 2019.

36f.: il.: color; grafs; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Fernando Bianchi.

Monografia (Graduação). Universidade Federal de Ouro Preto. Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Departamento de Física.

1. Polímeros condutores. 2. Polimerização . I. Bianchi, Rodrigo Fernando. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU: 53:54

Ao

Prof. Dr. Romuel Figueiredo Machado

Presidente do Colegiado do Curso de Física

Ouro Preto, 03 de Julho de 2019

Ref. Trabalho de Conclusão de Curso - *Fabricação e análise das propriedades mecânicas de filmes à base de PVC/PANI com potencial para sensores de pressão*, do estudante Mauro Rodrigues de Araújo.

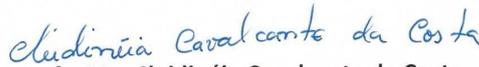
Prezado Prof. Romuel,

A banca examinadora do Trabalho de Conclusão de Curso intitulado "*Fabricação e análise das propriedades mecânicas de filmes à base de PVC/PANI com potencial para sensores de pressão*", do estudante **MAURO RODRIGUES DE ARAÚJO**, reunida no dia 03 de julho de 2019, as 14h00, na Departamento de Física, composta pelos pesquisadores, Prof. Dr. Ranylson Marcello Leal Savedra (DEFIS/ICEB/UFOP), Profa. Ma. Cleidinéia Cavalcante da Costa (IFMG - Campus Congonhas) e Prof. Rodrigo Fernando Bianchi (DEFIS/ICEDB/UFOP), presidida por este último e reunida após a arguição do trabalho pelo estudante, redigiu o seguinte parecer:

*"O estudante apresentou seu trabalho "Fabricação e análise das propriedades mecânicas de filmes à base de PVC/PANI com potencial para sensores de pressão" dentro do prazo esperado com segurança, metodologia adequada e, sobretudo, conhecimento sobre o tema escolhido. Além disso, a apresentação oral e o texto escrito do TCC são fieis ao trabalho desenvolvido pelo aluno. Por fim, o estudante ainda mostrou pró-atividade, bem com desembaraço, ao responder todas as perguntas da banca examinadora. Neste sentido, a banca examinadora recomendou a aprovação do supracitado TCC com nota igual a **9,90 (nove e noventa)**".*

Sem mais nada a declarar, subscrevemo-nos,


Dr. Ranylson Marcello Leal Savedra
DEFIS/ICEB/UFOP


Profa. Ma. Cleidinéia Cavalcante da Costa
IFMG - Campus Congonhas


Prof. Dr. Rodrigo Fernando Bianchi
Presidente, DEFIS/ICEB/UFOP

Agradecimentos

É com enorme alegria e gratidão que o tão esperado momento chegou. É a hora de colocar tudo em prova todo o conhecimento adquirido nesses anos de estudos que não foram tão fáceis, mas estou aqui no final de mais uma etapa da minha vida e que é de suma importância!

Primeiramente agradeço a minha família, meu pai Mauro Araújo, minha mãe Rosane Araújo, minha irmã Samantha Araújo e ao meu irmão Matheus Araújo, por todo apoio e carinho comigo, pois sem eles isso não seria possível acontecer. Em especial também, a Eduarda Ferreira que esteve do meu lado nos perfeitos e nos momentos mais difíceis que passei no ano de 2018, e para ela fica meu muito obrigado: *"E nada vai me fazer parar se você me amar! O mundo inteiro vai mudar! É o paraíso!"*

Fica aqui também os meus agradecimentos ao LAPPEM junto ao CNPQ /CAPES /FAPEMIG, ao meu professor e orientador Dr. Rodrigo Fernando Bianchi, Ludmila Marotta Mapa e Cleidinéia Cavalcante Costa por toda a ajuda e disponibilidade.

E a todo o DEFIS pelas oportunidades, aos professores dos outros departamentos que me deram aula, as amizades feitas nesses corredores do ICEB e os colegas de sala de aula. De uma maneira geral, fica aqui o meu "muito obrigado" para a UFOP.

Resumo

Os polímeros condutivos têm destacado-se como materiais promissores na área de eletrônica orgânica e impressa, devido às suas diversas aplicações tecnológicas, tais como: diodos e transistores, sensores de gases, líquidos e de pressão. Dessa forma, este trabalho tem por objetivo principal desenvolver um filme à base de matriz flexível de poli (cloreto de vinila) - PVC e polímero condutivo, a polianilina - PANI com potencial para sensores de pressão. Para atingir tal objetivo, foram fabricados filmes PANI/PVC pelo método de polimerização *in situ*. Assim, foram utilizados dados provenientes de ensaios mecânicos (ensaio de tração) dos filmes em amplo intervalo de deformação (0-100 %). Os resultados mostram que a variação da concentração de plastificantes interfere diretamente na flexibilidade dos filmes. A partir dos resultados obtidos, concluiu-se que os filmes PANI/PVC são promissores para aplicação em sensores de pressão, pois possuem boa flexibilidade e sensibilidade.

Palavras-chave: Deformação; ensaios mecânicos; polímeros condutivos; polimerização *in situ*.

Abstract

Conductive polymers have emerged as promising materials in the field of organic and printed electronics due to their diverse technological applications such as diodes and transistors, gas, liquid and pressure sensors. Thus, the main objective of this work is to develop a film based on a flexible matrix of polyvinyl chloride - PVC and conductive polymer, polyaniline - PANI with potential for pressure sensors. To achieve this goal, PANI / PVC films were manufactured by the in situ polymerization method. Thus, data from mechanical tests (tensile tests) of films in a wide range of deformation (0-100 %) were used. The results show that the variation of plasticizer concentration interferes directly with the flexibility of the films. From the obtained results, it was concluded that PANI / PVC films are promising for application in pressure sensors, since they have good flexibility and sensitivity.

Keywords: Deformation; mechanical tests; conductive polymers; in situ polymerization.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Exemplos de aplicações dos polímeros conjugados: a) Mão biônica baseada em polipirrol; b) Sensor de pressão; c) Célula fotovoltaica; d) Espelho retrovisor (dispositivo eletrocromico).	19
Figura 2 – Estrutura da polianilina, polipirrol, politiofeno e poliacetileno.	22
Figura 3 – Representação de banda de energia (a) condutor; (b) semicondutor, (c) isolante.	23
Figura 4 – Estrutura geral da polianilina.	24
Figura 5 – Estrutura química do monômero de PVC.. . . .	26
Figura 6 – Exemplos de algumas aplicações do PVC: a) bolsas para coleta de sangue, b) telhas utilizadas na construção civil, c) filmes finos para embalagens alimentícias.. . . .	26
Figura 7 – Consumo de plastificantes ftálicos na Europa Ocidental.	28
Figura 8 – Configuração de extensômetro.	29
Figura 9 – Algumas propriedades comparativas de compostos de PVC com diferentes graus de plastificação.	32
Figura 10 – Solução de PVC-DINP em THF.	33
Figura 11 – Sistema utilizado para destilação da anilina.	34
Figura 12 – Diferentes cores ao misturar solução de anilina e HCl com a solução persulfato de amônio e HCl; a) Incolor: ao iniciar a mistura das duas soluções; b) Lilás: instantes após início da mistura; e c) Verde escuro: 2 horas após agitação.	35
Figura 13 – a) Substrato de PVC sendo imerso em meio reacional da síntese da PANI; b) Filmes finos PVC/PANI depois de 2 horas após inserir o substrato de PVC no meio reacional da PANI.	35
Figura 14 – Filme PVC/PANI obtido por polimerização <i>in situ</i>	36
Figura 15 – Ensaio de tração utilizando a EMIC modelo DL 2000.	36
Figura 16 – Ensaio de tração para os filmes de PVC/PANI contendo 0, 20 e 34 per de DINP.	37
Figura 17 – Microscopia óptica do filme PVC/PANI sem deformação 800x aumentada.	38
Figura 18 – Microscopia óptica do filme PVC/PANI com deformação 800x aumentada.	38

Lista de tabelas

Tabela 1 – Diferentes estados de oxidação da polianilina	25
Tabela 2 – Conversão da quantidade de plastificante em pcr para porcentagem . .	32

Lista de abreviaturas e siglas

BV - Banda de valência

BC - Banda de condução

DOP - Dioctilftalato

DINP - Diisononil ftalato

DINCH - Diisononil ciclohexano-1,2-dicarboxilato

HOMO - Orbital molecular ocupado de maior energia (*highest occupied molecular orbital*)

LAPPEM - Laboratório de Polímeros e Propriedades Eletrônicas de Materiais

LUMO - Orbital molecular desocupado de menor energia (*lowest unoccupied molecular orbital*)

NMP - N-Metil Pirrolidona

PANI - Polianilina

PC's - Polímeros condutivos

PCE - Polímeros condutivos extrínsecos

PCI - Polímeros condutivos intrínsecos

PVC - Poli (Cloro de Vinila)

Sumário

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Objetivo	20
1.1.1	Objetivo Geral	20
1.1.2	Objetivos Específicos	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	Polímeros Condutivos	21
2.2	Polianilina (PANI)	24
2.3	Poli (cloreto de vinilia) - PVC	25
2.3.1	Plastificantes	27
2.4	Sensores	28
2.4.1	Extensômetros	29
2.5	Técnicas de medida mecânica	30
3	METODOLOGIA	31
3.1	Reagentes e compostos utilizados	31
3.1.1	Motivo da escolha do PVC e da PANI	31
3.1.2	Escolha do plastificante	31
3.2	Preparo da solução de PVC e do sistema PVC-DINP	32
3.3	Preparação dos filmes PVC/PANI	33
3.3.1	Polimerização <i>in situ</i>	33
3.4	Ensaio de tração	36
4	RESULTADOS	37
5	CONCLUSÕES	39
6	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS	41

1 Introdução

Os polímeros são definidos como macromoléculas constituídas por milhares de meros, que são unidades de repetição, unidas por ligações covalentes (CANEVAROLO, 2006). Estes materiais estão presentes em diversos equipamentos e possuem variadas aplicabilidades no cotidiano do ser humano, tais como: na fabricação de roupas, na construção dos meios de locomoção, como o carro e avião, sendo portanto, impossível imaginar como seria o mundo moderno sem os materiais poliméricos (WU, 2013). Tais aplicações estão relacionadas às propriedades que os tornam atraentes ao mercado, tais como a flexibilidade, boa estabilidade térmica e processabilidade. Vale destacar que atualmente, os polímeros estão sendo abordados em domínios diferentes dos tradicionais (BIANCHI, 2002). O autor afirma que com a descoberta das propriedades condutoras dos polímeros na década de 1970, houve uma revolução quanto ao uso destes materiais. Dessa forma, os polímeros condutivos ou conjugados (PC's) surgem como uma alternativa à substituição dos materiais tradicionais na área elétrica e eletrônica.

Pelo fato de possuírem propriedades atrativas de um semiconductor associadas às propriedades de um polímero, os polímeros conjugados possuem um elevado potencial para serem utilizados em diversas aplicações, tais como sensores, janelas inteligentes, espelhos retrovisores automotivos, *displays* (QUINTANILHA et al., 2014), músculos artificiais, diodos emissores de luz poliméricos (PLEDs), células solares, dentre outros (FAEZ et al., 2000). Dessa forma, a Figura 1 mostra algumas possíveis aplicações dos PC's.

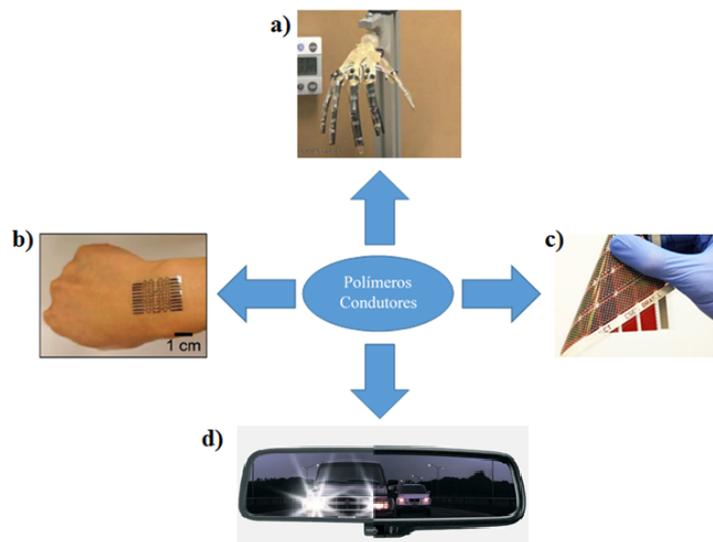


Figura 1 – Exemplos de aplicações dos polímeros conjugados: a) Mão bionica baseada em polipirrol; b) Sensor de pressão; c) Célula fotovoltaica; d) Espelho retrovisor (dispositivo eletrocromico).

Dentre os PC'S mais estudados atualmente, encontra-se a polianilina (PANI), que possui baixo custo, facilidade de dopagem e diversas técnicas de polimerização. A PANI possui um excelente potencial no desenvolvimento de sensores de pressão, devido à atrativa propriedade piezoresistiva que estes materiais possuem (RAHAMAN, 2013).

No que se refere aos sensores de pressão tradicionais, estes apresentam algumas limitações, dentre elas se destacam: a baixa deformação, dificuldade de empacotamento e fragilidade. Dessa forma, os sensores de pressão baseados em semicondutores orgânicos surgem como uma alternativa para solucionar as limitações, uma vez que estes podem ser fabricados em substratos flexíveis, com baixo custo, facilidade no processamento e bom desempenho (SILVA, 2009). Vale destacar que na literatura existem diversos estudos sobre o uso de PC's em sensores de pressão, como por exemplo, o estudo desenvolvido por Stassi (2014) em que são apresentados sensores de toque para área de robótica, bem como o estudo realizado por Zhang et al., (2016) em que este apresenta o sensor de monitoramento de movimento humano na área médica.

O estudo das propriedades do sensor de pressão envolve técnicas de caracterização tanto elétricas (medidas de corrente alternada e contínua) quanto mecânicas (ensaio de tração). A partir destas técnicas obtêm-se informações relevantes, tais como: flexibilidade, tempo de resposta, valores de condutividade, admitância, reversibilidade, faixa de operação. Os dados obtidos definem a possibilidade de aplicação dos filmes PANI/PVC em sensores de pressão.

1.1 Objetivo

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é fabricar e analisar as propriedades mecânicas de filmes à base de materiais poliméricos, mais precisamente, de um substrato isolante de poli (cloreto de vinila) - PVC - recoberto com uma fina camada de polianilina (PANI).

1.1.2 Objetivos Específicos

- i) Fabricação do substrato de PVC, a síntese da PANI e deposição da PANI sobre o PVC;
- ii) Teste prévio e medidas mecânicas dos sensores e estudo do seu desempenho para aplicação de tato e movimento.

2 Revisão Bibliográfica

Este capítulo apresenta uma revisão da literatura sobre os materiais a serem utilizados na fabricação dos filmes PVC/PANI, abordando desde a descoberta dos polímeros condutivos, passando pelos conceitos e características dos mesmos, e focando principalmente na PANI. Além disso, também são apresentados alguns conceitos e propriedades do PVC, relatando o uso dos plastificantes. Ademais, serão discutidas as propriedades dos sensores, sobretudo, destacando os sensores de pressão. E ao final, serão abordadas as técnicas de caracterização mecânica.

2.1 Polímeros Condutivos

Antigamente, os polímeros possuíam aplicações apenas como materiais isolantes na área da eletrônica, em virtude da elevada resistência elétrica (BIANCHI, 2002). Conforme autor, este cenário começa a mudar na década de 50, ao surgir a ideia de combinar as propriedades mecânicas dos polímeros às propriedades elétricas dos metais, através da inserção de cargas condutoras à matriz polimérica. Dessa forma, surge a classe dos polímeros condutivos extrínsecos (PCE), os quais possuem a condutividade associada à uma carga condutora incorporada à matriz (FAEZ, et. al, 2000).

No entanto, somente a partir da década de 70 que os PC's despertaram o interesse da comunidade científica. Este interesse ocorreu devido à descoberta de polímeros capazes de conduzir corrente elétrica sem a inserção de cargas condutoras, conhecidos atualmente como polímeros condutivos intrínsecos (PCI). Tal descoberta ocorreu em Tóquio no laboratório do Prof. Hideki Shirakawa, quando um estudante ao realizar a síntese do poliacetileno utilizou, acidentalmente, uma maior quantidade de catalisador, produzindo assim um filme polimérico com um brilho metálico, uma característica até então desconhecida em materiais poliméricos (BIANCHI, 2002; FAEZ, et. al, 2000). No ano 2000, o Prof. Hideki Shirakawa, juntamente com o físico Alan J. Heeger (Universidade da Califórnia, EUA) e o químico Alan G. MacDiarmid (Universidade da Pensilvânia, EUA), ganharam o Prêmio Nobel de Química pela descoberta e desenvolvimento dos polímeros condutivos (ROCHA-FILHO, 2000).

Desde então, a pesquisa nessa área expandiu significativamente, com a descoberta de novos polímeros ou através de mudanças nos polímeros já existentes. Em decorrência disso, novos PC's foram sintetizados e estudados, tais como a polianilina, politiofeno e polipirrol, cujas fórmulas estruturais estão na Figura 2 (GONÇALVES, 2013).

A condutividade dos polímeros está associada basicamente à estrutura conjugada

destes materiais, isto é, a alternância das ligações simples e duplas na cadeia principal (MEDEIROS et al., 2012). Vale lembrar que a polianilina, apesar de não possuir a conjugação contínua, devido a presença de nitrogênio amina, também é um polímero que se comporta como um sistema conjugado (BIANCHI, 2002).

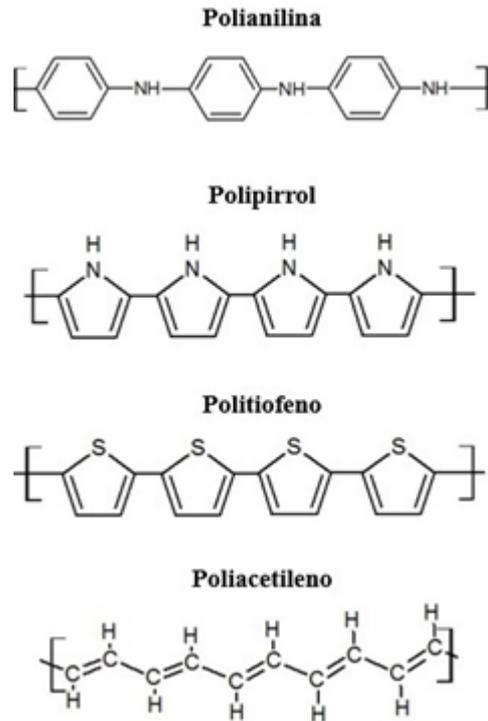


Figura 2 – Estrutura da polianilina, polipirrol, politiofeno e poliacetileno.

Nesses materiais, as ligações simples (ou ligação σ) são mais fortes e possuem mais elétrons localizados. Por outro lado, as ligações duplas (ou ligação π) são mais fracas e possuem mais elétrons deslocalizados (MEDEIROS et al., 2012). Lembrando que essa elevada deslocalização de elétrons contribuiu para condutividade intrínseca do material. Contudo, tal deslocalização não é energeticamente favorável em virtude da grande lacuna energética (*gap*), a qual separa os orbitais moleculares HOMO (orbital molecular ocupado de maior energia) e LUMO (orbital molecular desocupado de menor energia). Esses orbitais moleculares são análogos, respectivamente, às bandas de valência (BV), que contém os níveis eletrônicos preenchidos de mais alta energia, e a banda de condução (BC) formada por níveis eletrônicos vazios de mais baixa energia, presentes em semicondutores inorgânicos. A BV e BC são separadas por uma lacuna energética conhecida como *band-gap* (FAEZ et al., 2000; SANTOS, 2009; TRAVAIN, 2001).

Dessa forma, o comportamento elétrico dos materiais é resultante da estrutura de bandas e da largura da lacuna energética (*band-gap*), podendo assim classificar os materiais em isolante, semicondutor e condutor. A BV pode estar totalmente preenchida ou vazia. No caso dos materiais condutores a BV está parcialmente preenchida, e não há separação da BC e BV. É característica típica dos materiais isolantes quando a BV

está completamente preenchida e existe uma banda larga de energia separando-a da BC. No entanto, quando a banda existente entre uma BV totalmente preenchida e uma BC vazia for estreita, caracteriza um material semiconductor, conforme mostra a Figura 3 (FEREIRA, 2015; MEDEIROS et al., 2012).

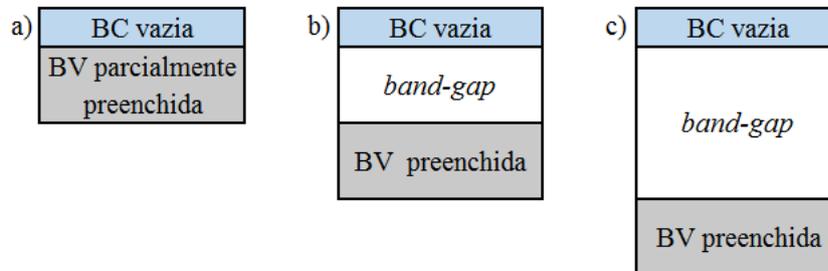


Figura 3 – Representação de banda de energia (a) condutor; (b) semiconductor, (c) isolante.

Em PC's, a *gap* possui largura situada no intervalo entre 1,5 e 4 eV (BIANCHI, 2002; PADILLA, 2011). No entanto, nos polímeros tradicionais há um elevado valor que separa os orbitais moleculares, o que gera baixa condutividade nestes materiais (TRAVAIN, 2001).

Conforme (BARBOSA, 2014), para que haja elevado fluxo de elétrons, além da conjugação, deve ocorrer a oxidação ou redução da cadeia polimérica através da dopagem, em analogia aos semicondutores. Vale destacar que a dopagem em semicondutores, diferentemente da polimérica, envolve a inserção de impurezas.

Na dopagem polimérica as impurezas estão localizadas na vizinhança das cadeias, e essa interação cadeia/impureza gera deformações locais, originando os polarons e bipolarons. Estes, por sua vez, são cargas introduzidas na estrutura do polímero e que se apresentam como níveis de energia localizados no interior da lacuna energética (MAIA, 1998). O polaron é formado pela remoção de um elétron da BV, gerando assim um cátion radical; já o bipolaron é a remoção de outro elétron do polaron. As bandas formadas pelo bipolaron ficam vazias e deslocalizadas na estrutura polimérica, favorecendo, desta forma, a condução elétrica em PC's (FERREIRA, 2015).

Já os portadores de carga são elétrons ou buracos localizados (FAEZ et al., 2000) que são introduzidos nos semicondutores inorgânicos por meio da substituição de átomos da estrutura do material por outros com estado de oxidação diferentes dos originais (MEDEIROS et al., 2012). Já no caso dos PC's, a dopagem envolve defeitos carregados ao longo da cadeia polimérica e a quantidade de dopante (contra-íons que estabilizam as cargas na estrutura polimérica) é muito superior a utilizada em semicondutores (FAEZ et al., 2000).

Sendo assim, sabe-se que é possível alterar a condutividade de um material polimé-

rico, desde semicondutor a condutor, através de modificações físicas e químicas apropriadas da estrutura (GONÇALVES, 2013).

Dentre os polímeros condutivos existentes, o poliacetileno foi o que alcançou maior valor de condutividade (105 S/cm), no entanto é considerado um polímero de difícil processamento, e em condições ambientais é instável e insolúvel. Em contrapartida, a condutividade elétrica da polianilina atinge valores da ordem de 10 a 105 S/cm, próxima ao do cobre (BOEVA et al., 2014; FAEZ, et. al, 2000; MATTOSO, 1996; TRAVAIN, 2001).

2.2 Polianilina (PANI)

Atualmente a PANI se destaca entre os PC's mais pesquisados em nível acadêmico, devido às suas inúmeras vantagens, tais como: facilidade de dopagem e polimerização, alta estabilidade química, estabilidade térmica superior a de outros PCI's e baixo custo das matérias primas (BIANCHI, 1997). Além disso, possui variadas aplicações exibindo diferentes colorações ao variar o pH e permite a variação e controle de sua condutividade elétrica (BHADRA et al., 2009; JOB, 1998; FAEZ et al., 2000; MATTOSO, 1996; SANTOS, 2009).

Embora possua inúmeras vantagens, a PANI dopada tem seu uso limitado pelo fato de ser um material insolúvel na maior parte dos solventes (ISMAIL et al, 2011). Dessa forma, para melhorar a solubilidade, há estudos que utilizam ácidos funcionalizados na dopagem da PANI (ex: ácido cânforsulfônico (CSA)); outros realizam a síntese de copolímeros e adicionam derivados de polianilina ao polímero tradicional. Entretanto, o uso de derivados de polianilina resulta em um polímero com menor condutividade (MEDEIROS et al, 2012).

O monômero da PANI é constituído por duas unidades repetitivas: a reduzida (y) e oxidada ($1-y$), conforme mostra a Figura 4.

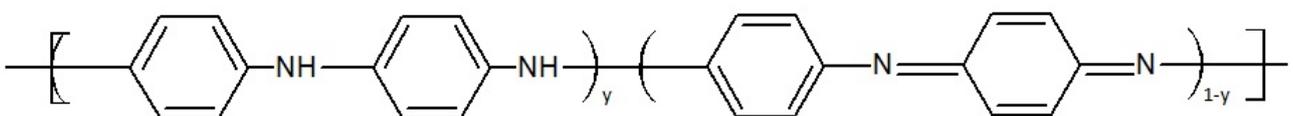


Figura 4 – Estrutura geral da polianilina.

Os estados de oxidação da PANI dependem do valor de y , o qual está compreendido entre 0 e 1. Quando $y= 0,5$ a PANI está sob a forma esmeraldina. Já quando $y= 1$ corresponde à forma totalmente reduzida, conhecida como leucoesmeraldina. A pernigranilina corresponde à forma totalmente oxidada, onde o valor de $y= 0$. Vale destacar que os diferentes estados de oxidação apresentam diferentes cores, conforme representado na Tabela 1 (BOEVA et al., 2014; MATTOSO, 1996).

Tabela 1 – Diferentes estados de oxidação da polianilina

Denominação	Estados de oxidação	Condutividade	Cor
Leucoesmeraldina	Reduzido	Isolante	Amarelo
Sal de Esmeraldina	Intermediário	Condutor	Verde
Base Esmeraldina	Intermediário	Isolante	Azul
Pernigranilina	Oxidado	Isolante	Roxo

A PANI pode ser sintetizada por dois métodos: o método químico, em que se obtém o polímero na forma de pó, e o eletroquímico, no qual filmes finos são depositados na superfície de eletrodos (SANTOS, 2009). A síntese da polianilina pelo método químico gera um polímero com alto grau de pureza e alto peso molecular quando sintetizado em meio de HCl (aq). Nesta metodologia, um precipitado na forma de pó verde escuro é obtido em grandes quantidades. Por outro lado, na síntese eletroquímica obtêm-se o polímero na forma de filmes finos diretamente sobre a superfície do eletrodo de trabalho, apresentando baixa polidispersão, facilidade de caracterização *in situ* por técnicas espectroscópicas e não há necessidade de agente oxidante (MATTOSO, 1996). Entretanto, o método eletroquímico tem a desvantagem de produzir pouco material polimérico, em que a quantidade é limitada pelo tamanho do eletrodo. Neste trabalho a PANI será estudada como filme fino. No entanto, não será utilizado o método eletroquímico, pois neste método é necessário utilizar um eletrodo de trabalho que seja condutor. E neste caso, a PANI será obtida diretamente em substrato isolante, o PVC.

Na síntese química convencional podem ser utilizados diferentes agentes oxidantes e em vários meios ácidos, no entanto o sistema mais comum é oxidação da anilina pelo persulfato de amônio em solução de HCl (MATTOSO, 1996). O persulfato de amônio é o mais utilizado, pois apresenta boa solubilidade em água e os produtos da sua redução possuem baixa toxicidade, pois são gerados sais e ácidos inorgânicos (RATES, 2006).

2.3 Poli (cloreto de vinilia) - PVC

O Poli (cloreto de vinila) (PVC), um dos polímeros mais antigos, é o segundo termoplástico mais consumido no mundo, devido às diversas aplicações em diferentes setores industriais (JUNIOR et al., 2006). Ainda o autor, o PVC é um polímero sintético proveniente de duas matérias primas naturais, onde 57 % é composto de insumos provenientes do sal marinho e os outros 43 % são procedentes de fontes não renováveis como o petróleo e o gás natural. Vale ressaltar que o sal marinho é uma fonte abundante de matéria prima, sendo praticamente inesgotável. Ademais, o álcool vegetal já vem substituindo o uso de fontes não renováveis, o que faz do PVC um polímero ambientalmente correto (JUNIOR et al., 2006).

A estrutura química do monômero de PVC é composta por uma unidade de Cloro, duas unidades de Carbono e três de Hidrogênio, conforme mostra a Figura 5 (AOUACHRIA et al., 2014; JUNIOR et al., 2006).

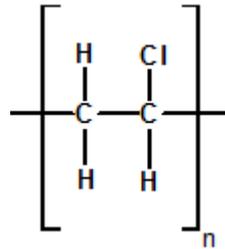


Figura 5 – Estrutura química do monômero de PVC..

Este polímero destaca-se por estar presente em diversas áreas, dentre as quais se destacam: a área médica, alimentícia, construção civil, indústria automobilística, embalagens, brinquedos, fios e cabos, dentre outras infindáveis de aplicações. Algumas dessas aplicações estão apresentadas conforme Figura 6.

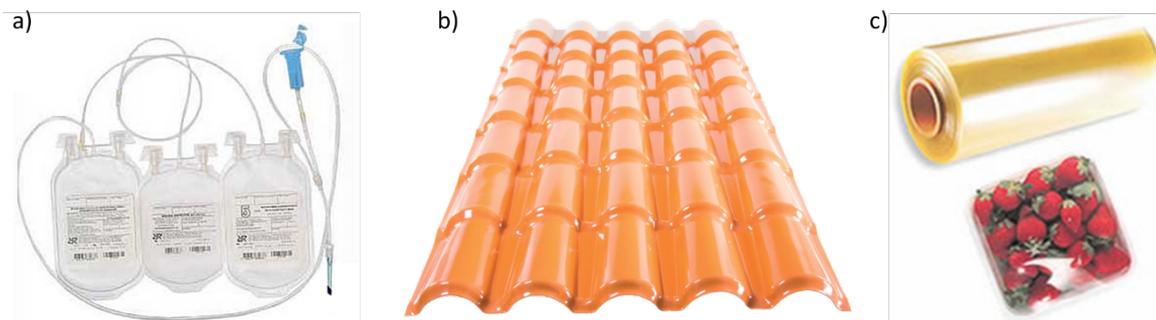


Figura 6 – Exemplos de algumas aplicações do PVC: a) bolsas para coleta de sangue, b) telhas utilizadas na construção civil, c) filmes finos para embalagens alimentícias..

Observando as diversas aplicações do PVC é possível notar o quanto este polímero é versátil (JUNIOR et al., 2006). Esta versatilidade está relacionada à incorporação de aditivos na formulação do PVC, os quais podem modificar as propriedades finais do material. Os aditivos são compostos de baixa massa molecular e através de interações moleculares são capazes de alterar as propriedades do PVC de acordo com as aplicações almeçadas, podendo assim obter um material rígido ou flexível, opaco ou transparente, dentre outras diferentes propriedades (BANEGAS, 2011).

Além do PVC possuir uma excelente relação custo/benefício, este polímero também possui como vantagem ótima resistência química, impermeabilidade, não se corrói, não enferruja, é isolante, além de apresentar baixo índice de inflamabilidade. Vale destacar que esse material pode ser moldado por diversos processos diferentes e é um material

totalmente reciclável. Estas vantagens viabilizam o uso do PVC como substrato do sensor de pressão polimérico (JUNIOR et al., 2006).

2.3.1 Plastificantes

Os plastificantes, de maneira geral, são líquidos orgânicos de elevado ponto de ebulição, inodoros, incolores, insolúveis em água, possuindo baixa volatilidade e devem ser compatíveis com o PVC (AOUACHRIA et al., 2014; JUNIOR et al., 2006). Este composto químico atua inseridos entre as cadeias poliméricas, diminuindo assim a força das ligações secundárias, e conseqüentemente diminuindo a resistência do material à deformação, ou seja, aumentando a flexibilidade do polímero (MANCINI et al., 2015). Porém, a adição de plastificantes diminui algumas propriedades dos polímeros, sendo elas: dureza, resistência à tração e módulo de Young (MONTEIRO et al., 2002). Dessa forma, o PVC é naturalmente um material rígido. No entanto a incorporação de aditivo, tal como o plastificante, pode torná-lo extremamente flexível. (BANEGAS, 2011; SOUZA, 2009).

A permanência, compatibilidade e eficiência são requisitos essenciais para que um plastificante tenha bom desempenho (MRTINS, 2003). Além dessas características, também é desejável que os plastificantes sejam substâncias com baixa toxicidade, ausência de cor e odor, baixo custo, alta resistência térmica e baixa migração (JUNIOR et al., 2006; MARTINS, 2003).

Apesar de existirem diversas classes e tipos de plastificantes, cada qual com propriedades e características particulares, a classe dos ftalatos ainda são os mais utilizados na indústria do PVC. O dioctilftalato (DOP) se destaca entre os ftalatos, pois possui boa performance e melhor relação custo/desempenho (JUNIOR et al., 2006). Entretanto, existe a possibilidade de migração do DOP para fora do plástico e, em algumas aplicações, tais como embalagens de produtos alimentícios, o DOP pode entrar no sistema circulatório do consumidor.

Diante desse cenário, alguns países criaram legislações restritivas quanto ao uso dos ftalatos de cadeia curta (classe do DOP, que também pode ser conhecido como DEHP). Como consequência, surge a necessidade da substituição dos plastificantes. Uma alternativa é a utilização de ftalatos de cadeia longa (exemplo: diisononil ftalato (DINP)), já que possuem maior dificuldade de migração para alimentos devido ao maior tamanho da cadeia, ou a substituição por plastificantes não ftálicos, como exemplo o diisononil ciclohexano-1,2-dicarboxilato (DINCH) (MANCINI et al., 2015). A Figura 7 representa o consumo em porcentagem de plastificante ao longo de 9 anos na Europa.

Conforme a Figura 7, é possível então observar a diminuição no consumo dos ftalatos de cadeia curta (DEHP, mais conhecido como DOP), um aumento na utilização dos ftalatos de cadeia longa (DINP/DIDP/DPHP), e a tendência da utilização de outros

plastificantes não ftálicos, como o DINCH.

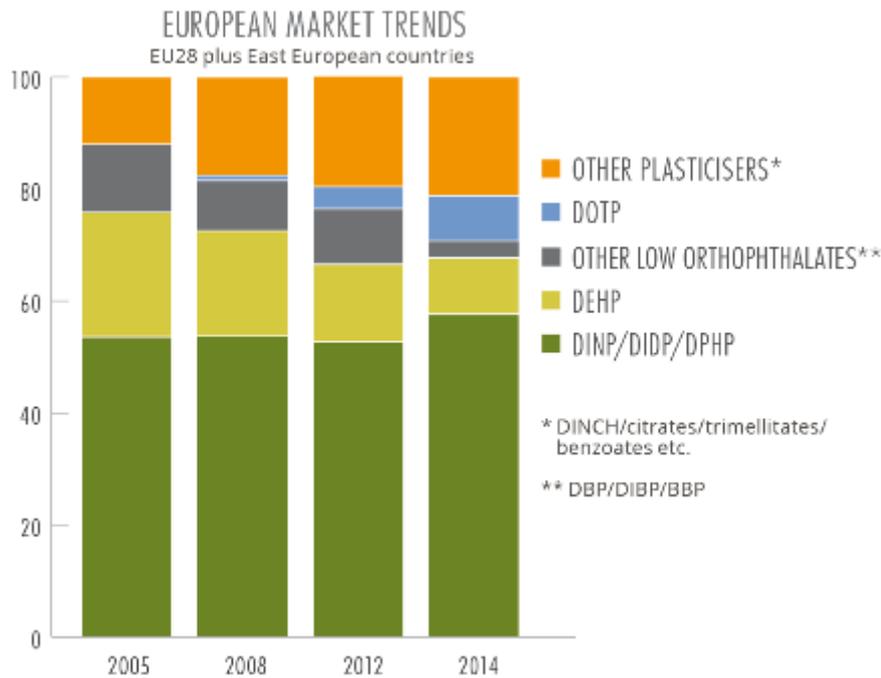


Figura 7 – Consumo de plastificantes ftálicos na Europa Ocidental.

2.4 Sensores

Nos últimos anos, têm-se observado um aumento considerável em pesquisas e desenvolvimento no campo de sensores. Os sensores são definidos como dispositivos capazes de detectar um estímulo físico tais como: calor, luz, som, pressão, dentre outros, e converter em um sinal, o qual pode ser lido por um observador ou instrumento (BHADRA et al., 2009; OLIVEIRA, 2010). Geralmente, na construção de sensores utilizam-se os semicondutores inorgânicos (ex: silício, pentóxido de vanádio e germânio) e metais. Contudo, nos últimos anos, houve um aumento considerável no estudo da utilização de polímeros em sensores, uma vez que as propriedades químicas e físicas destes materiais podem ser adaptadas de acordo com as necessidades específicas. Além disso, sensores poliméricos também possuem como vantagem a velocidade de resposta, reversibilidade e capacidade de operar em elevadas temperaturas (ADHIKARI et al., 2004; BARBOSA, 2014).

Para um determinado material polimérico ser utilizado como elemento ativo no sensor, deve ocorrer algum tipo de mudança em suas propriedades quando este é exposto à variável a ser medida (SILVEIRA, 2011). Um exemplo é a PANI, que atualmente é um dos polímeros condutores mais estudados devido a aspectos como condutividade elétrica e coloração serem afetadas por diversas condições, tais como: temperatura, pH, exposição a

ácidos e bases (ADHIKARI et al., 2004; SILVEIRA, 2011). Neste trabalho será abordado somente os extensômetros ou sensores de pressão.

2.4.1 Extensômetros

Os sensores de pressão são classificados de acordo com o método utilizado para converter a pressão em um sinal eletrônico proporcional. Os extensômetros são um dos tipos mais utilizados como sensor de pressão (MILHOR, 2002). Também conhecidos como *strain gauge*, os extensômetros são condutores elétricos cuja resistência depende da sua geometria (STASSI, 2014). O princípio de funcionamento dos extensômetros é baseado na propriedade piezoresistiva dos materiais (ROCHA, et al., 2013). Destacando que a piezoresistividade é um fenômeno onde ocorre a alteração da resistência elétrica de um material quando este é submetido a uma determinada tensão mecânica (PEREIRA, 2009).

Geralmente, o extensômetro é projetado com filamentos metálicos longos, com configuração zig-zag de linhas paralelas, montado sob uma película de material isolante, conforme representada na Figura 8 (STASSI, 2014).

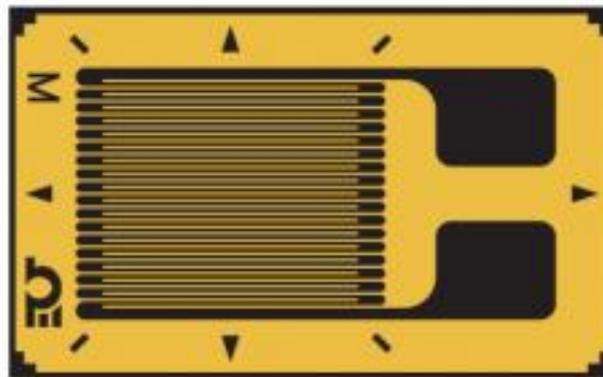


Figura 8 – Configuração de extensômetro.

Dessa maneira, ao aplicar força de tração em direção paralela às linhas condutoras ocorre um aumento no comprimento do material condutor, de forma a aumentar a resistência (STASSI, 2014), dado que a resistência é diretamente proporcional ao comprimento do fio condutor, e inversamente proporcional à área, de acordo com a Equação 2.1.

$$R = \frac{A \times \rho}{L} \quad (2.1)$$

onde R é a resistência, A é a área do fio, L é o comprimento do fio e ρ é a resistividade do material.

A razão entre a resistência elétrica e a deformação é conhecida como o fator *gauge* (GF) ou fator de sensibilidade, cuja relação está definida na Equação 2.2.

$$GF = \frac{\Delta R/R_0}{\epsilon} \quad (2.2)$$

onde $\Delta R/R_0$ é a variação da resistência elétrica e ϵ é a deformação do sensor.

Os materiais semicondutores inorgânicos também são utilizados para fabricação de *strain gauge*. No entanto, estes possuem um GF maior que o dos materiais metálicos. Tal fato ocorre devido às variações na resistividade através da deformação (STASSI, 2014).

Contudo, a temperatura tem influência direta na propriedade piezoresistiva dos metais e dos semicondutores inorgânicos. Além disso, estes materiais possuem baixa taxa de deformação, elevada fragilidade e dificuldade de empacotamento dos sensores (STASSI, 2014). Nesse contexto, surgiu um crescente interesse no estudo das propriedades piezoresistivas dos polímeros condutores. A excelente flexibilidade e propriedade elétrica, associadas ao baixo custo, fazem dos polímeros materiais promissores para o uso em sensores de pressão (CHANG et al., 2010; STASSI, 2014).

2.5 Técnicas de medida mecânica

As propriedades mecânicas determinam o comportamento dos materiais quando são submetidos aos esforços de natureza mecânica (OLIVIER, 2007). Conforme o autor, Os ensaios mecânicos podem ser realizados no próprio produto ou em corpos de prova com dimensões especificadas por normas. O ensaio de tração é um dos principais métodos de avaliação das propriedades mecânicas dos polímeros devido ao baixo custo, rapidez e simplicidade. Neste ensaio, o corpo de prova é submetido à uma força de tração que tende a alongá-lo até a ruptura. Durante o ensaio de tração, uma célula de carga mede a força que está sendo aplicada. Como resultado direto da medida obtêm-se os valores da deformação, força aplicada e o tempo. A partir destes dados, é possível obter a curva tensão-deformação de engenharia do material, em que a tensão é calculada através da razão entre a força aplicada (F) e a área inicial do corpo de prova (A_0), conforme Equação 2.3 (OLIVIER, 2007; VALADARES, 2005).

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (2.3)$$

Por outro lado, a deformação ϵ é calculada em termos de porcentagem, como mostra a Equação 2.4.

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (2.4)$$

onde ΔL é o comprimento final subtraído do comprimento inicial (L_0) da região útil, isto é, a distância entre as garras do equipamento.

3 Metodologia

Métodos de preparo dos materiais

Para o desenvolvimento deste trabalho, foram escolhidos dois materiais poliméricos para o sensor: PANI, polímero condutor como camada ativa do sensor, e o PVC, polímero flexível utilizado como substrato. Neste capítulo será apresentada a rota de polimerização *in situ* da PANI e o método de preparação dos filmes.

3.1 Reagentes e compostos utilizados

Para a obtenção de filmes finos PANI:PVC foram utilizados os seguintes reagentes: tetrahidrofurano (proquimios), PVC em pó, DINP, ácido clorídrico (HCl) (cinética), persulfato de amônio (proquimios), anilina (proquimios), acetona (*synth*), hidróxido de amônio (NH₄OH) (nuclear), N-metil pirrolidona (sigma-aldrich) e tinta prata (*engineered materials systems*, CI 1001).

3.1.1 Motivo da escolha do PVC e da PANI

A PANI foi escolhida como camada ativa do sensor, pois é um polímero condutivo que tem sua condutividade elétrica alterada quando exposta à ácidos e bases, e quando submetida à pressão.

Além do polímero condutivo, neste trabalho é necessário a utilização de um polímero como substrato inerte, que seja flexível, atóxico, autossustentável e com um baixo custo. Neste contexto, foi escolhido o PVC, por apresentar todas as características supracitadas e também devido à disponibilidade do polímero no Laboratório de Polímeros e Propriedades Eletrônicas de Materiais (LAPPEM).

3.1.2 Escolha do plastificante

O plastificante utilizado na formulação do substrato tem como objetivo tornar o filme de PVC mais flexível. Conforme discutido anteriormente, o uso de ftalatos de cadeia longa e de não ftálico tem crescido em diversos países, devido à restrição quanto ao uso do DOP. Para tanto, foi escolhido o DINP, um plastificante ftalato de cadeia longa, o qual, além de estar disponível em grande quantidade no LAPPEM, também possui média massa molecular, viscosidade moderada, baixa exsudação (migração para superfície), além de conferir ótima transparência e boa resistividade elétrica ao PVC (BETTIO et al., 2012)

3.2 Preparo da solução de PVC e do sistema PVC-DINP

As soluções de PVC foram preparadas utilizando o tetrahidrofurano (THF) como solvente em concentração de 0,1g/mol. Inicialmente foram preparadas 500 mL de solução em um balão volumétrico, o qual foi mantido em agitação por cerca de 8 horas.

Em seguida, foram preparadas soluções com diferentes concentrações de plastificante: 0, 20, 34, 50 e 80 partes por cem de resina (pcr), isto é, quantidade em massa de aditivo em relação a 100 unidades de massa de resina. Estes valores foram escolhidos de acordo com a Figura 9 (JUNIOR et al., 2006).

	Norma ASTM	Rígido	Semi-rígido	Flexível	Muito Flexível	Altamente Flexível
Quantidade de plastificante (pcr)	-	0	34	50	80	600
Quantidade de plastificante (%)	-	0	25	33	44	86
Peso específico (20°C) (g/cm³)	D-792	1,40	1,26	1,22	1,17	1,02
Resistência à tração (MPa)	D-882	>40	25	20	15	-
Alongamento na ruptura (%)	D-882	<15	285	330	385	-
Módulo de rigidez (MPa)	D-747	> 9.000	70	12	3	< 1
Dureza Shore A	D-2240	>100	95	83	66	<10
Dureza Shore D	D-2240	80	49	<35	<20	-
Temperatura de fragilização (°C)	D-746	>23	-16	-32	-46	-

Figura 9 – Algumas propriedades comparativas de compostos de PVC com diferentes graus de plastificação.

Os cálculos para conversão de pcr para porcentagem foram feitos de acordo com Junior et al. (2006), conforme é mostrado na Tabela 2 para 34 pcr de DINP.

Tabela 2 – Conversão da quantidade de plastificante em pcr para porcentagem

	Formulação em pcr	Formulação em porcentagem de massa
Resina de PVC	100	$100/134 \times 100 = 74,62 \%$
Plastificante	34	$34/134 \times 100 = 25,37 \%$
Total	134	100 %

Em seguida, as diferentes soluções foram mantidas em agitação durante 4 horas para dissolução total do plastificante, obtendo assim uma solução incolor, conforme mostra a Figura 10.

Objetivando um filme homogêneo, deixou-se a solução de PVC:DINP em THF em banho ultrassom durante 20 min, para remover pequenas bolhas contidas na solução.



Figura 10 – Solução de PVC-DINP em THF.

Após esta etapa, foi realizada a técnica de deposição por *casting* em que verteu-se 5 mL de cada solução com diferente concentração de plastificante em placas de Petri de 5cm de diâmetro. Estas placas foram mantidas em local seco e em superfície plana nivelada durante 48 horas para completa evaporação do solvente. Os filmes obtidos foram retirados das placas de Petri.

Os filmes com formulação de 50 e 80 pcr apresentaram um aspecto parecido a um gel, o que impossibilitou a confecção de corpos de prova para o ensaio de tração, portanto somente os filmes com formulação de 0, 20 e 34 pcr foram utilizados nas demais etapas de fabricação dos filmes PVC/PANI.

3.3 Preparação dos filmes PVC/PANI

Foi realizado o método de polimerização *in situ* para a obtenção dos filmes de PVC/PANI, método baseado no estudo desenvolvido por Job (1998).

3.3.1 Polimerização *in situ*

Na polimerização *in situ* da PANI foram utilizados os seguintes reagentes: ácido clorídrico (HCl), persulfato de amônio (NH₄S₂O₈ - agente oxidante) e anilina (monômero).

Os filmes de PVC com formulação de 0, 20 e 34 pcr foram colocados nas lâminas, e não necessitam de nenhum tipo de cola para fixar-se nas lâminas, já que o filme possui uma superfície com característica adesiva. Assim, logo depois de obtidos os filmes de PVC em lâminas, as próximas etapas foram a destilação da anilina e a polimerização, com objetivo de obter o pó de PANI desdopada.

- Destilação da anilina:

Antes da polimerização foi necessário eliminar as substâncias oxidadas presentes no monômero, ou seja, purificar a anilina através da destilação fracionada. Para realizar a destilação foi montado um sistema como representado na Figura 11.

Inicialmente, a anilina foi colocada em um balão volumétrico de 100 mL, o qual foi inserido em uma manta elétrica. Ao atingir a temperatura de ebulição da anilina, o vapor de anilina sobe através da coluna fracionada, passa pelo tubo, o qual foi resfriado com sistema de circulação de água, ficando depositada em um balão volumétrico de 25 mL. Vale ressaltar que o primeiro volume de anilina destilada foi descartado, de maneira a ter certeza que não houve qualquer tipo de oxidação.



Figura 11 – Sistema utilizado para destilação da anilina.

Além disso, vale lembrar o uso de papel alumínio envolto no balão volumétrico onde a anilina destilada está sendo armazenada, foi necessário para que a mesma não fosse degradada, e também na coluna, para conservar o calor ao longo desta. Ademais, a anilina após a destilação, foi retirada rapidamente do balão e armazenada em local protegido da luz, para que não ocorresse oxidação.

- Polimerização:

Nesta etapa foram preparadas duas soluções. A primeira solução foi preparada em um béquer de 600 mL, em que 11,52g de persulfato de amônio foram dissolvidos em 200 mL de HCl (1M). Em um outro béquer de 1000 mL dissolveu-se 20 mL de anilina em 300 mL de HCl. Em seguida, os béqueres foram levados ao refrigerador em banho de gelo até que a temperatura das soluções estabilizasse em torno de 0 graus celcius.

Dessa forma, utilizando-se um bastão, misturou-se vagarosamente o conteúdo do béquer de 600 mL no de 1000 mL. Observou-se que a solução passou rapidamente de incolor para lilás, conforme mostra a Figura 12. A mistura final foi deixada sob

agitação num intervalo de 2 horas, obtendo assim, uma solução com coloração verde escura, característica do sal de esmeraldina.

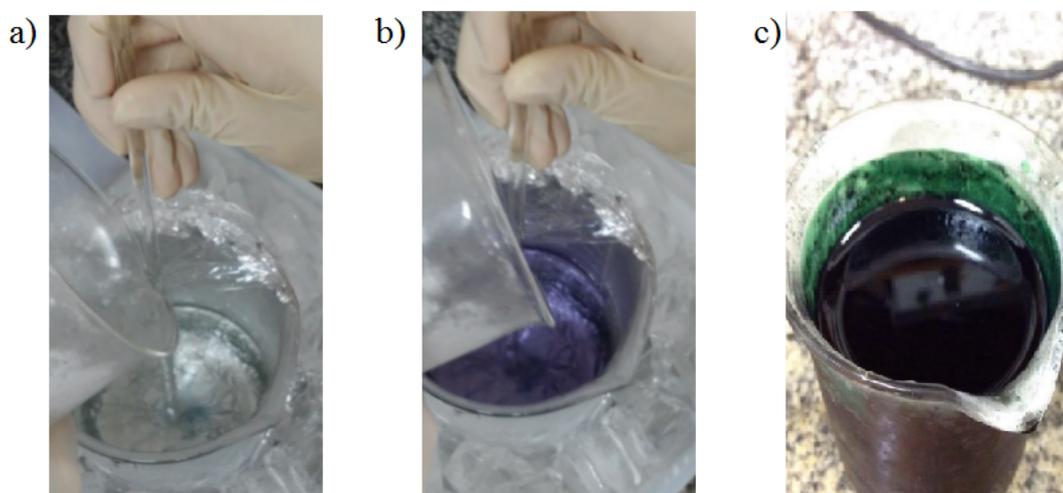


Figura 12 – Diferentes cores ao misturar solução de anilina e HCl com a solução persulfato de amônio e HCl; a) Incolor: ao iniciar a mistura das duas soluções; b) Lilás: instantes após início da mistura; e c) Verde escuro: 2 horas após agitação.

Assim, foi neste estágio da polimerização que foi obtida a solução final de anilina, HCl e persulfato de amônio. Logo em seguida, os substratos foram inseridos no meio reacional da PANI, para que ocorresse a deposição da mesma sobre o PVC, conforme mostra a Figura 13 - a.

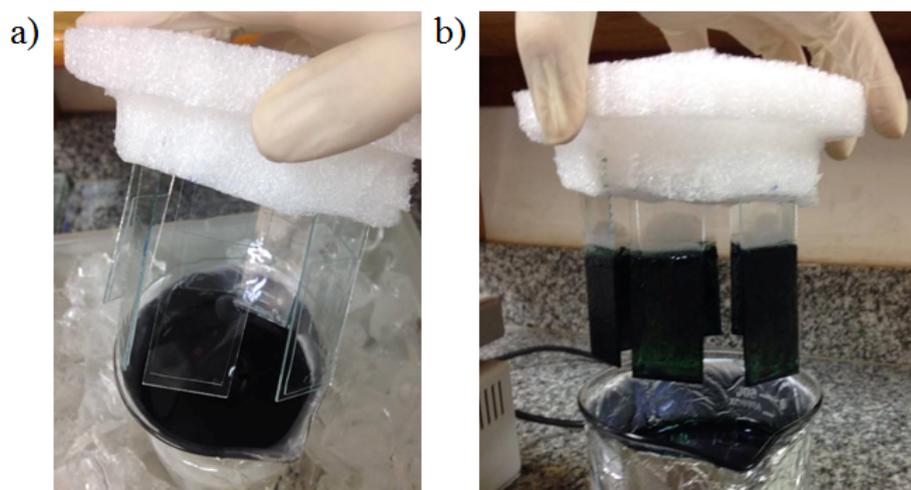


Figura 13 – a) Substrato de PVC sendo imerso em meio reacional da síntese da PANI; b) Filmes finos PVC/PANI depois de 2 horas após inserir o substrato de PVC no meio reacional da PANI.

Durante a deposição da PANI no PVC foi utilizado papel alumínio para cobrir o béquer, de modo a evitar a degradação da anilina pela presença da luz. A deposição

das camadas iniciou-se a partir de 6 minutos após a mistura das soluções. Depois de 2 horas após inserir o substrato de PVC no meio reacional da PANI, foram obtidos então, os filmes de PVC com camada de PANI, conforme mostra a Figura 13 - b.

Em seguida, os filmes foram retirados da solução e lavados com HCl para retirar o pó de PANI que fica depositado sob a superfície do filme. Posteriormente, o filme foi então colocado em dessecadora durante 72 horas, com o objetivo de retirar toda umidade.

Para melhorar a adesão do filme de PANI ao PVC foi realizado um tratamento térmico à 80 graus celcius durante 1 hora.

Assim, a Figura 14 mostra o filme PVC/PANI obtido ao final do experimento.



Figura 14 – Filme PVC/PANI obtido por polimerização *in situ*.

3.4 Ensaio de tração

Depois de obtidos os filmes conforme descrito na seção anterior, foi realizado o ensaio de tração dos filmes PVC/PANI para análise da flexibilidade dos mesmos . Os ensaios foram realizados na EMIC modelo DL 2000 conforme mostrado na Figura 15.

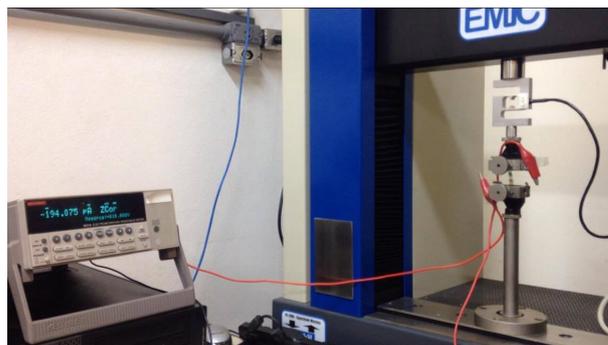


Figura 15 – Ensaio de tração utilizando a EMIC modelo DL 2000.

4 Resultados

Depois de realizado o ensaio de tração, foi obtido o diagrama de tensão-deformação para os filmes com formulações de de 0, 20 e 34 pcr, como apresentado na Figura 16.

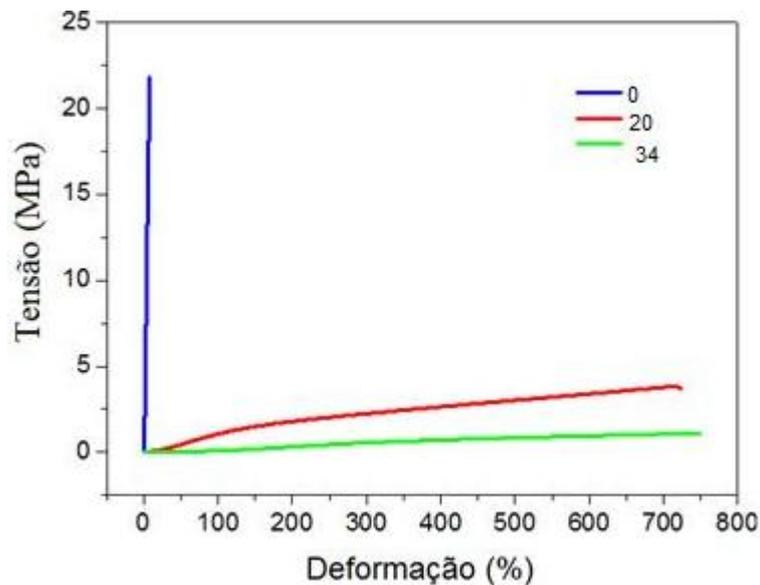


Figura 16 – Ensaio de tração para os filmes de PVC/PANI contendo 0, 20 e 34 pcr de DINP.

Analisando o diagrama, observa-se que com o aumento da concentração de plastificante, há um aumento na elongação e diminuição da resistência à tração, fato que está conforme o estudo apresentado por Monteiro et al., (2002).

Vale destacar que o filme que não contém plastificante é um material rígido, o que inviabiliza seu uso em sensor de pressão. Por outro lado, os filmes contendo 20 e 34 pcr apresentam um comportamento semelhante, sendo que ambos possuem elongação em torno de 7 vezes do tamanho original.

Neste contexto, o filme contendo 20 pcr de plastificante é o ideal para este trabalho, pois utiliza uma menor quantidade de plastificante e apresenta flexibilidade suficiente para aplicação em sensores de pressão.

Ao final, com objetivo de analisar qualitativamente a estrutura polimérica dos filmes PVC/PANI, foi realizada microscopia óptica cujas as imagens podem ser observadas de acordo de acordo com as Figuras 17 e 18.

A Figura 17 apresenta a imagem obtida da microscopia óptica realizada no filme PVC/PANI sem deformação, apresentando portanto, um emaranhamento das cadeias poliméricas.

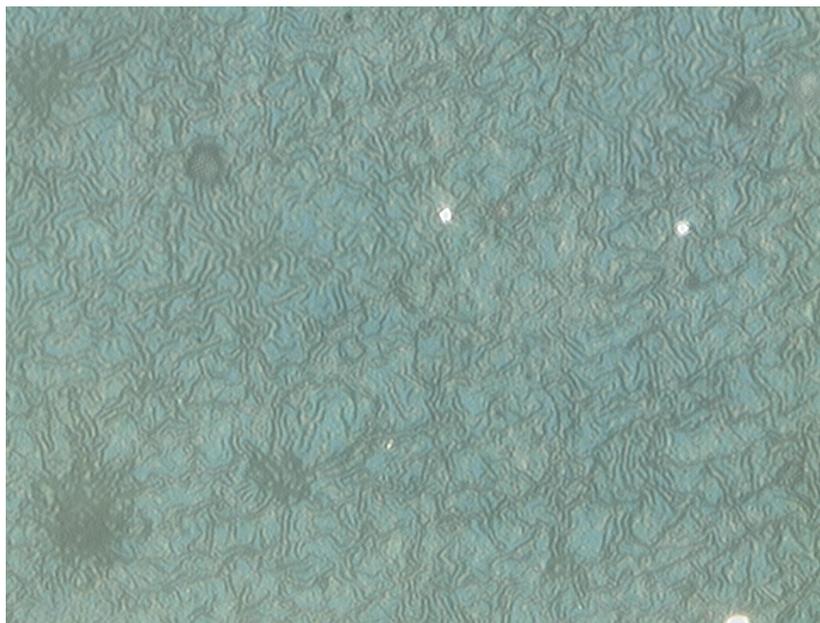


Figura 17 – Microscopia óptica do filme PVC/PANI sem deformação 800x aumentada.

Em contrapartida, a Figura 18 apresenta a imagem obtida da microscopia óptica realizada no filme PVC/PANI deformado. Vale ressaltar que devido a impossibilidade de realizar microscopia óptica junto ao ensaio de tração, como alternativa, o filme foi tracionado de forma manual e submetido ao microscópio óptico, com objetivo de verificar o alongamento do material. Como observado na Figura 18 percebe-se um alinhamento das cadeias poliméricas.



Figura 18 – Microscopia óptica do filme PVC/PANI com deformação 800x aumentada.

5 Conclusões

Ao longo do trabalho, foi desenvolvido um filme fino à base de PVC e PANI, associados à simplicidade de fabricação, baixo custo de processamento dos materiais, cujas propriedades como flexibilidade e sensibilidade do sistema facilitaram sua aplicação em sensores de pressão.

Para tanto, a escolha do método de fabricação dos sistemas por polimerização *in situ* adotada neste trabalho, se deu principalmente porque este método é mais rápido e os filmes de PANI são obtidos diretamente sobre o substrato de PVC. No entanto, estes filmes não apresentam homogeneidade superficial, fato que não impacta nos resultados obtidos nesta pesquisa, a qual consiste apenas em verificar impactos gerados nos filmes ocasionados por testes de tração. Assim, neste caso, conforme resultados observados, a característica que impacta diretamente nos filmes são as diferentes concentrações do plastificante.

Por fim, concluiu-se que o filme PVC/PANI, nas condições dos experimentos, é uma boa alternativa para o uso em sensores de pressão, desde que os sistemas sejam otimizados para obter melhor performance para aplicações como sensores de toque e movimento.

6 Referência Bibliográficas

ADHIKARI, B.; MAJUMDAR, S. Polymers in Sensor Applications. Progress in Polymer Science, v. 29, p. 700-751, 2004.

AOUACHRIA, K.; QUINTARD, G.; NAGEOTTE, V. M.; BENSEMRA, N. B. The effect of Di-(-2-ethyl hexyl) phthalate(DEHP) as Plasticizer on the Thermal and Mechanical Properties of PVC/PMMA Blends. Polímeros, vol. 24, n. 4, p. 428-433, 2014.

BANEGAS, R. S. Estudos em filmes formados por PVC e agentes plastificantes: estabilidade, morfologia, propriedades térmicas e mecânicas. Dissertação (Mestrado em Química) – UFSC, 2011.

BARBOSA, A. D. Filmes e Dispositivos de Polímeros Eletrônicos Isolantes e Semicondutores Impressos Via Sistema de Injeção Eletrônica. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – REDEMAT, Ouro Preto/MG. 2014.

BHADRA, S.; KHASTGIR, D.; SHINGHAA, N. K.; LEE, J. H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. Progress in Polymer Science, vol. 34, p. 783-210, 2009.

BIANCHI, R. F. Aplicações do modelo de distribuição aleatória de barreiras de energia livre em mecanismos de condução iônico ou eletrônico em sistemas desordenados: polianilinas, Ormolytes e perovskitas tipo $\text{SrTi}(1-x)\text{RuO}_3$. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos/SP. 1997.

BIANCHI, R. F. Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Universidade de São Paulo, São Carlos/SP. 2002.

CANEVAROLO, S. V. Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2ª edição. São Paulo: Artliber Editora. 2006.

CHANG, C. L.; FIX, K.; WANG, W. C. Reliability of PEDOT-PSS Strain Gauge on foam structure. University of Washington, Seattle. Nanosensors, Biosensors, and Info-Tech Sensors and Systems. 2010

FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P. S.; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G; DE PAOLI, M. A. Polímeros Condutores. *Química Nova na Escola*, n. 11, 2000.

FERREIRA, L. L. Estudo espectroeletroquímico de politiofenos substituídos para aplicação em dispositivos eletrocromicos. 2015. Dissertação (Mestrado em Química - Físico-Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

FILHO, P. R. C. C. Utilização de filme a base de blenda de polianilina e poli (álcool vinílico) com finalidade de blindagem eletromagnética. 2008. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

FREITAS, P. S. Síntese da polianilina em escala piloto e seu processamento. 2000. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

GONÇALVES, G. E. Condutividade Alternada de Polianilina Embebida com Nanopartículas de Óxido de Estanho e Índio. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – REDEMAT, Ouro Preto/MG. 2013.

ISMAIL, Y. A.; MOHAMMAD, F.; AHMAD, A. Synthesis, Electrical Conductivity, Spectral and Thermal Stability Studies on Poly(aniline-co-o-nitroaniline). *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, vol. 48, p. 952-961, 2011.

JUNIOR, A. R.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W. Tecnologia do PVC. São Paulo: ProEditores / Braskem. 2ª edição revista e ampliada. 2006.

JOB, A. E. Estudo em filmes de Poli (tereftalato de etileno) recoberto com polianilina condutora. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos/SP. 1998.

MAIA, D. J. Intercalação de Polianilina em Composto Lamelar e suas Propriedades Eletro- e Fotoeletroquímicas. 1998. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas.

MANCINI, S. D.; PINTO, B. B.; SILVA, G. B.; JUNIOR, R. PVC flexível, Plásticos e Novas Tendências. 5th International Workshop - Advances in Cleaner Production – Academic Work. 2015.

MARTINS, G. S. Preparação e Caracterização de Compósitos de Poli (cloreto de vinila) Reforçados com Fibras de Sisal. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos/SP. 2003.

MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. Química Nova, 1996.

MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, J. E.; CONSOLIN-FILHO, N.; PATERNO L. G.; MATTOSO, L. H. C. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.7.2, p.62-77, 2012. ISSN 1809-8797.

MONTEIRO, E. E. C; PITA, V. J. J. R., SAMPAIO, E. E. M. Mechanical properties evaluation of PVC/plasticizers and PVC/thermoplastic polyurethane blends from extrusion Processing. Polymer Testing, vol. 21, p. 545–550. 2002

OLIVEIRA, A. S. Desenvolvimento de um sensor para avaliar a pressão exercida ao solo decorrente do tráfego de máquinas agrícolas. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, Piracicaba/SP. 2010.

OLIVIER, N. C. Análise de falha da camada polimérica externa de cabos umbilicais. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade de São Paulo, São Paulo/SP .2007.

PADILLA, R. M. A. Estudo de transporte de carga de polímeros de polianilina. Dissertação (Mestrado) - Pontífca Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ. 2011.

PEREIRA, J. P. N. Efeito piezoresistivo em polímeros condutores em substrato flexível. Tese (Mestrado em Física) – Universidade do Minho, Portugal. 2009.

RAHAMAN, M.; CHAKI, T. K.; KHASTGIR, D. Polyaniline, Ethylene Vinyl Acetate Semi-Conductive Composites as Pressure Sensitive Sensor. Journal of Applied Polymer Science. 2013.

RATES, S. C. B. Síntese e caracterização do copolímero poli (anilina-co-melanina). Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba. 2006.

ROCHA-FILHO, R. C. Nobel 2000, Polímeros Condutores: Descoberta e Aplicações. Química Nova na Escola, n. 12, 2000.

ROCHA, J. G.; PALEO, A. J.; VAN HATTUM, W. J.; LANCEROS-MENDEZ, S. Polypropylene-Carbon Nanofiber Composites as Strain-Gauge Sensor. IEEE Sensor Journal. Vol. 13, n. 7. 2013.

SANTOS, M. C. Preparação e caracterização elétrica de filmes ultrafinos de polianilina/poli (vinil sulfato de sódio) (PANI/PVS). Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – REDEMAT, Ouro Preto/MG. 2009.

SANTOS, M. C. Análise teórica-experimental das propriedades elétricas de sensores de amônia à base de polianilina. Tese (Doutorado em Física Aplicada) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa/MG. 2013.

SANTOS, M. R. Nanocompósitos polímeros condutor/nanotubos de carbono: síntese, caracterização e aplicação em músculos artificiais. Dissertação (Mestre em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro/BA. 2014.

SILVA, F. A. R. Estudo da mistura KDP/PEDOT:PSS para o desenvolvimento de sensor de pressão flexível. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Universidade de Brasília, Brasília. 2009.

SILVEIRA, F. Z. Efeito de Diferentes Dopantes da Polianilina nas Características Sensoras ao Gás Amônia. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC. 2011.

SOUZA, M. L.; CORIO, P.; TEMPERINI, M. L. A.; TEMPERINI, J. A. Aplicação de espectroscopias raman e infravermelho na identificação e quantificação de plastificantes em filmes comerciais de PVC esticável. *Química Nova*, v. 32, n. 6, 1452-1456, 2009.

STASSI, S.; CAUDA, V.; CANAVESE, G.; PIRRI, C. F. Flexible Tactile Sensing Based on Piezoresistive Composites: A Review. *Sensors*, vol. 14, p. 5296-5332. 2014.

TRAVAIN, S. A. Preparação e caracterização de filmes de polianilina pelo método de deposição “in situ”. Dissertação (Mestrado em Ciências Física Aplicada) – Universidade de São Paulo, São Carlos/SP. 2001.

VARGAS, D. S.; SANTANA, R. M. C. Estudo comparativo da influência de diferentes tipos de plastificante no PVC. 21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Cuiabá/MT. 2014.

VALADARES, L. F. Nanocompósito de borracha natural e argila: preparação a partir do látex. Dissertação (Mestrado em Química de Materiais) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP. 2005.

WU, C. What Are Core Polymer Chemistry and Physics? *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 214, p. 132-134. 2013.

ZHANG, B. C.; WANG, H.; ZHAO, Y.; LI, F.; OU, X. M.; SUN, B. Q., ZHANG, X. H. Large-scale assembly of highly sensitive Si-based flexible strain sensors for human motion monitoring. *Nanoscale*, vol. 8, p. 2123-2128. 2016.