



Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul  
Instituto de Física – INFI  
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais  
Mestrado Acadêmico em Ciência dos Materiais



# **Desenvolvimento de um Sensor de Deformação a Base de Óxido de Grafeno Reduzido sobre Substrato Flexível**

***FELIPE ALENCAR MOTTA***

Campo Grande – MS  
Dezembro/2021

**INSTITUTO DE FÍSICA- INFI**  
Cidade Universitária | Unidade 5 |  
Fone 67 3345 7485  
79070-900 | Campo Grande | MS



Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul  
Instituto de Física – INFI  
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais  
Mestrado Acadêmico em Ciência dos Materiais



**FELIPE ALENCAR MOTTA**

# **Desenvolvimento de um Sensor de Deformação a Base de Óxido de Grafeno Reduzido sobre Substrato Flexível**

**Orientador:** Prof. Dr. Diogo Duarte dos Reis

**Coorientador:** Prof. Dr. Diego Carvalho Barbosa Alves

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Campo Grande – MS  
Dezembro/2021

**INSTITUTO DE FÍSICA- INFI**  
Cidade Universitária | Unidade 5 |  
Fone 67 3345 7485  
79070-900 | Campo Grande | MS

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer meu orientador, Dr. Diogo Duarte dos Reis, pela paciência, confiança, parceria, e valiosos ensinamentos fornecidos no decorrer do processo;

À minha família, em especial minha noiva, Lígia, por todo amor, carinho, e apoio fornecidos nesse período, que, com certeza, foram indispensáveis para a conclusão desta fase da vida;

Ao meu coorientador, Dr. Diego Carvalho Barbosa Alves, pelos direcionamentos, valiosos ensinamentos sobre o trabalho em questão, e por disponibilizar o óxido de grafeno para realização dos experimentos;

A todos os funcionários e docentes da UFMS que contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão deste trabalho, em especial os responsáveis por laboratório Flávio Michels e Luiz Praça, cuja contribuição foi imensurável;

A meus colegas, em especial o Caio Roca Nunes Reis, que sempre esteve disponível para ajudar, e contribuiu enormemente para a conclusão deste trabalho;

Ao meu amigo Marino Casal Zulim, bem como a empresa Biosev S.A, pelo fornecimento das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar;

Ao Instituto de química e ao professor Dr. Marco Antonio Utrera Martines pela gentileza, e disponibilidade para realizar as análises de difração de raios-x;

Ao Dr. Angelo Ortiz, e à Ma. Juliana Ferreira de Oliveira pela gentileza em prestarem informações sobre seus respectivos trabalhos;

À UFMS e ao Instituto de Física pelo apoio à realização do presente trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, do CNPq, assim como da FUNDECT.

A todos(as) vocês, muito obrigado!

## RESUMO

O objetivo deste trabalho consiste no desenvolvimento e estudo de um sensor de deformação mecânica à base de óxido de grafeno reduzido (OGr) depositado sobre substrato flexível de polidimetilsiloxano (PDMS). Consiste, ainda, no estudo do efeito da adição de nanopartículas de sílica biogênica no filme de OGr e posterior investigação do desempenho do novo sensor. Para a obtenção da nanosílica biogênica, foram utilizados métodos de calcinação combinada com lixiviação ácida, e moagem manual combinada com erosão sonoquímica. Os sensores de OGr foram produzidos pelo método de spray-coating automatizado, com posterior redução térmica a laser. Para realização dos testes de deformação, foi desenvolvido um equipamento eletromecânico que, montado com um relógio comparador, possibilitou controlar de forma automatizada os alongamentos aplicados. As caracterizações morfológicas e químicas dos filmes de OG e OGr foram realizadas via microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de raios-X por dispersão em energia, e difração de raios-x. Medidas elétricas realizadas mostraram que os sensores de OGr produzidos apresentaram alta sensibilidade à deformação, sendo que o maior fator de ganho (FG) observado foi de 185 em uma faixa de deformação de 0 a 4%, com resposta não linear. Os sensores decorados com partículas de sílica não apresentaram resposta mensurável à essa faixa de deformação, pois resultaram em um material isolante, provavelmente devido ao excesso de sílica adicionado à matriz de OG.

**Palavras-chave:** Sensor de deformação; óxido de grafeno reduzido; sílica biogênica.

## ABSTRACT

This work is based on the development and study about an strain sensor based on reduced graphene oxide (rGO) deposited on a flexible polydimethylsiloxane (PDMS) substrate. It also consists of studying the effect of the addition of biogenic silica nanoparticles to the rGO film and further investigation of the new sensor's performance. To obtain biogenic nanosilica, calcination methods combined with acid leaching, and manual grinding combined with sonochemical erosion were used. The rGO sensors were produced by an automated spray-coating method, with subsequent thermal-laser reduction. To carry out the deformation tests, an electromechanical equipment was developed which, mounted with a dial indicator, made it possible to automatically control the applied stretches. The morphological and chemical characterizations of the GO and rGO films were performed via scanning electron microscopy, energy dispersion X-ray spectroscopy, and X-ray diffraction. Electrical measurements showed that the produced rGO sensors exhibit high strain sensitivity, were the highest gauge factor (GF) observed was 185 in a deformation range of 0 to 4%, with nonlinear response. Sensors decorated with silica particles did not show a measurable response to this strain range, as they resulted in an insulating material, probably due to the excess of silica added to the GO matrix.

**Keywords:** Strain sensor; reduced graphene oxide; biogenic silica.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Exemplos de extensômetros. ....	8
Figura 2 - A) Representação do sensor de OGr decorado com nanopartículas de poliestireno; B) Aplicação do sensor de OGr decorado com nanopartículas de poliestireno, produzido por Gong et al [9]. ....	10
Figura 3 - A) Esquema de fabricação do sensor de TG produzido por Li et al [23]; B) Macroscopia ótica do sensor de TG em diferentes deformações. ....	11
Figura 4 - Modelo estrutural da folha de OG proposto por Lerf-Klinowski. ....	15
Figura 5 - A) Mero da cadeia polimérica do silicone; B) Representação da cadeia polimérica com sua terminação. ....	18
Figura 6 – Sílica biogênica obtida por Oliveira [15]. A) Cascas de arroz e respectiva sílica obtida por calcinação direta; B) Cascas de arroz lixiviadas e a sílica obtida pós calcinação destas cascas; C) Bagaço de cana de açúcar e respectiva sílica obtida por calcinação direta; D) Bagaço de cana lixiviadas e a sílica obtida pós calcinação deste bagaço. ....	20
Figura 7- Bagaço de cana de açúcar carbonizado. ....	23
Figura 8 - Cascas de arroz utilizadas. ....	24
Figura 9 - Resumo de processos para obtenção de sílica biogênica a partir da casca de arroz e do bagaço de cana de açúcar carbonizado. ....	25
Figura 10 - Procedimento de redução de tamanho das partículas CALC por processo sonoquímico. ....	28
Figura 11 - A) Centrífuga adaptada com peça para fixar a placa de petri. B) Placa de petri fixada na centrífuga, e com o nivelador olho de peixe indicando o nivelamento do conjunto. ....	30
Figura 12 - A) Silicone espalhado pela superfície interna da placa de petri. B) Silicone cortado no formato 1cm x 2cm. ....	31
Figura 13 - Representação ilustrativa do processo de pintura de OG sobre os substratos. ....	33
Figura 14 - A) Foto de um procedimento de pintura do OG sobre os substratos flexíveis; B) Substratos flexíveis com o OG depositado. ....	35
Figura 15 - Esquema ilustrativo do procedimento de manuseio do sensor após redução. ....	36
Figura 16 - Dimensões dos sensores. Parte com coloração prata corresponde à área reduzida (OGr). Parte com coloração preta corresponde à área não reduzida (OG). ...	36

Figura 17 - Sensores de deformação de OGr (SGOR). .....	37
Figura 18 - A) Atuador solenoide JF-0630B; B) Sensor de posição infravermelho reflexivo LM393. Obs: Fotos fora de escala. ....	39
Figura 19 - Foto do equipamento eletromecânico desenvolvido para realização dos testes de deformação. ....	42
Figura 20 – Caixa para abrigar equipamento eletromecânico para realização dos testes de deformação. ....	43
Figura 21 - A) Foto do procedimento de posicionamento do sensor, utilizando a peça removível de PLA; B) Focagem na montagem do sensor na banca de testes de deformação; C) Foto mostrando o aparato de medida completo. ....	44
Figura 22 - Ilustração representando o sensor relaxado (A) e alongado (B). Parte com coloração prata corresponde à área reduzido (OGr). Parte com coloração preta corresponde à área não reduzida (OG). ....	46
Figura 23 - Padrão de alongamento com inversão de direção imediata. ....	47
Figura 24 - Padrão de alongamento paralisado em posição específica. ....	49
Figura 25 - Padrão de deformação referente ao alongamento pausado. ....	50
Figura 26 -A) Bagaço de cana moído e peneirado (amostra BCC); B) Bagaço de cana moído e peneirado, após procedimento de calcinação com circulação de ar contínua (amostra CBCC). ....	52
Figura 27 - Análise qualitativa e quantitativa da amostra CBCC feita mediante EDS. ...	53
Figura 28 - A) Cascas cruas antes de se iniciar o processo de lixiviação ácida; B) Durante a fervura ácida; C) após finalização da fervura; D) cascas lixiviadas e lavadas, após secagem. ....	54
Figura 29 - Amostra proveniente da calcinação direta das cascas de arroz a temperatura de 600 °C por 3 horas (A) e proveniente de calcinação direta a 700 °C por 5 horas (B); amostra proveniente da calcinação precedida de lixiviação ácida (C). ....	55
Figura 30 - Análise qualitativa e quantitativa da casca de arroz (CA) feita mediante EDS. ....	56
Figura 31 - Micrografias das cascas de arroz. ....	57
Figura 32 – Análise EDS qualitativa e quantitativa da amostra CAC_1. ....	58
Figura 33 – Análise EDS qualitativa e quantitativa da amostra CAC_2. ....	58
Figura 34 - Micrografias das amostras CAC. ....	59

Figura 35 – Análise EDS qualitativa e quantitativa de partículas pretas da amostra CAC_1. .....	60
Figura 36 – Análise EDS qualitativa e quantitativa de partículas pretas da amostra CAC_2. .....	60
Figura 37 - Análise qualitativa e quantitativa da amostra CALC feita mediante EDS. ...	61
Figura 38 - Micrografia da amostra CALC. A) Ampliação de 30x; B) Ampliação de 100x do ponto circulado na figura A; C) Ampliação de 1000x do ponto circulado na figura B. ..	62
Figura 39 - Difração de raios-X das amostras CAC_1 e CALC. ....	63
Figura 40 - Micrografias eletrônicas (x50000) da amostra CALC_A (Figuras A e D). Respectivas imagens, após tratamento para realização de análise de tamanhos (Figuras B e E). Desenho indicando as partículas consideradas na análise (Figuras C e F).....	64
Figura 41 - Micrografias eletrônicas (x50000) da amostra CALC_B (Figuras A, D e G). Respectivas imagens, após tratamento para realização de análise de tamanhos (Figuras B, E, e H). Desenho indicando as partículas consideradas na análise (Figuras C, F, e I). 64	
Figura 42 – Primeiro ciclo de medidas dos sensores SGOR_1, SGOR_2, SGOR_3, e SGOR_4. ....	67
Figura 43 - Respostas dos sensores SGOR quanto ao alongamento seguido de relaxamento, correspondentes aos ciclos de medidas subseqüentes ao primeiro. ....	69
Figura 44 – Segundo ciclo de medidas do sensor SGOR_1 realizada sem Kelvin Probe. 70	
Figura 45 - Gráficos de resposta elétrica do sensor SGOR_0 em função do alongamento estabilizado. ....	72
Figura 46 - Foto do sensor SGOR_0 fixado sobre o aparato de medição. ....	74
Figura 47 - Gráficos de resposta elétrica do sensor SGOR_1 em função do alongamento estabilizado. ....	75
Figura 48 - Gráficos de resposta elétrica do sensor SGOR_3 em função do alongamento estabilizado. ....	76
Figura 49 - Gráficos de resposta elétrica do sensor SGOR_2 em função da deformação estabilizada. ....	78
Figura 50 - Gráficos de resposta elétrica do sensor SGOR_4 em função do tempo em regime de deformação estabilizada .....	79
Figura 51 - Indicação dos alongamentos de corte dos sensores para cálculo das deformações. ....	81



Figura 52 - Gráficos do ganho de resistência elétrica em função da deformação dos sensores SGOR_0, SGOR_1 e SGOR_3.....	82
Figura 53 - Resposta elétrica do sensor SGOR_0 ao alongamento pausado (M21). ....	84
Figura 54 - Resposta elétrica do sensor SGOR_1 ao alongamento pausado (M8).....	85
Figura 55 - Resposta elétrica do sensor SGOR_3 em função do alongamento pausado (M17). ....	85
Figura 56 - Gráfico da resposta do sensor SGOR_0 ao alongamento máximo suportado (M22). Esquerda: tempo total da análise. Direita: zoom da parte que apresentou resposta observável.....	86
Figura 57 - Resposta elétrica do sensor SGOR_0 após sofrer deformação de 22% (M23). ....	87
Figura 58 – Regiões características de resposta elétrica do sensor SGOR_0.....	88
Figura 59 – Regressão linear simples das regiões características de resposta elétrica do sensor SGOR_0. ....	89
Figura 60 - Regiões características de resposta elétrica do sensor SGOR_1.....	90
Figura 61 – Regressão linear simples das regiões características de resposta elétrica do sensor SGOR_1 .....	91
Figura 62 - Regiões características de resposta elétrica do sensor SGOR_3.....	92
Figura 63 – Regressão linear simples das regiões características de resposta elétrica do sensor SGOR_3. ....	93
Figura 64 - Evolução dos valores de resistência inicial (R0) dos sensores SGOR testados. ....	97
Figura 65 - Resposta elétrica do Sensor de OG sem redução (SGO). ....	98
Figura 66 - Óxido de grafeno depositado sobre substrato de PDMS reduzido (área levemente verde) e não reduzido (área levemente azul). A) Antes de retirar do vidro; B) Após retirada do vidro; C) Parte reduzida com ampliação de x1000; D) Parte não reduzida com ampliação de x1000.....	99
Figura 67 - Sensor SGOR_4 em posição deformada à 5,88%. A) Micrografia x30 de parte aleatória do sensor; B) Micrografia 30x de outra parte aleatória do sensor; C) Micrografia x500 da parte circulada em vermelho da figura B. ....	100
Figura 68 -A) Micrografia x30 do sensor SGOR_0 relaxado após sofrer deformação máxima; B) Magnificação x10000 de região aleatória da figura A.....	101

Figura 69 - Fotos dos sensores decorados com sílica. A) Não reduzidos; B) Sensor SGOSR_1 (potência regulada 150); C) Sensor SGOSR_2 (potência regulada 400); Sensor SGOSR_3 (potência regulada 550). .....	102
Figura 70 - Respostas elétricas dos sensores SGOSR. ....	103
Figura 71 - A) Amostra de OGr decorado com sílica sobre substrato de PDMS, reduzido com potência regulada de 150; B) Magnificação x1000 de região aleatória da figura A; C) Sensor SGOSR_1 relaxado, após sofrer deformação de 5,88%; D) Magnificação x1000 de região aleatória da figura C; D) Sensor SGOSR_2 relaxado, após sofrer deformação de 5,88%; E) Magnificação x1000 de região aleatória figura D.....	104
Figura 72 - Foto do atuador solenoide fixado à máquina de pintura. ....	116
Figura 73 - Montagem da máquina de pintura automatizada. ....	117
Figura 74 - Circuito para controle automatizado da máquina de pintura. ....	118
Figura 75 - Circuito elétrico do motor de passo utilizado para controlar movimento da máquina.....	119

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Informações sobre alguns extensores elétricos de resistência *Valores Aproximados.....	7
Tabela 2 - Parâmetros de moagem do bagaço de cana-de-açúcar carbonizado. ....	23
Tabela 3 - Exemplo de tratamento de dados realizados, referente aos ciclos de medidas de resposta ao alongamento com inversão de direção imediata. ....	48
Tabela 4 - Exemplo de tratamento de dados realizados para os casos de alongamento paralisado em posição específica. ....	49
Tabela 5 - Exemplo de tratamento de dados realizados para os casos de alongamento pausado com delay de 5s. ....	51
Tabela 6 - Tamanho das partículas de sílica biogênica obtidas.....	65
Tabela 7 - Análise de resíduos de regressão linear das regiões de resposta elétrica características dos sensores. ....	94
Tabela 8 - Valores de fator de ganho para as faixas de deformação linearizadas. ....	95

## LISTA ABREVIATURAS E SIGLAS

$\mu_e$  – Mobilidade Eletrônica;  
A – Área;  
MFA - Microscopia De Força Atômica;  
AND - *Applied Nanomaterials and Devices*;  
BCC – Bagaço de Cana Carbonizado;  
CA – Cascas de Arroz;  
CAC – Sílica Obtida a Partir de Cascas de Arroz Mediante Calcinação Direta;  
CALC – Sílica Biogênica Obtida a Partir de Cascas de Arroz Mediante Processos de Calcinação Combinada com Lixiviação Ácida;  
CB – Negro de Fumo;  
CBCC – Bagaço de Cana Carbonizado após Processo de Calcinação Deste Trabalho;  
CCA – Cinzas de Cascas de Arroz;  
NBC's – Nanomateriais a Base de Carbono;  
NTC's – Nanotubos de Carbono;  
D – Diâmetro;  
DRX - Difração De Raios-X;  
EDS - Espectroscopia De Raios-X Por Dispersão Em Energia;  
FG – Fator de Ganho;  
OG – Óxido de Grafeno;  
TG – Tecido de Grafeno;  
L – Comprimento;  
MEV – Microscópio/Microscopia Eletrônico(a) de Varredura;  
NTCPM – Nanotubo de Carbono de Parede Múltipla;  
PDMS – Dimetilpolissiloxano;  
PEI – Polietilenoimina;  
PLA – Políácido Lático;  
R – Resistência elétrica;  
OGr – Óxido de Grafeno Reduzido;  
SGO – OG Depositado Sobre Substrato Flexível de PDMS;  
SGOR – Sensor de Deformação à Base de OGr Depositado Sobre Substrato Flexível de PDMS;  
SGOSR - Sensor de Deformação à Base de OGr Depositado Sobre Substrato Flexível de PDMS com Inclusão de Nanopartículas de Sílica na Matriz de OGr;  
MET - Microscopia Eletrônica De Transmissão;  
XPS - Espectroscopia De Fotoelétrons Excitados Por Raios-X;  
 $\epsilon$  – Deformação;  
 $\epsilon_a$  – Deformação Axial;  
 $\epsilon_t$  – Deformação Transversal;  
 $\nu$  – Coeficiente de Poisson;  
 $\rho$  – Resistividade Elétrica;

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>3</b>
2.1	Objetivo Geral.....	3
2.2	Objetivos Específicos.....	3
<b>3</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>4</b>
3.1	Sensores de Deformação.....	4
3.1.1	Sensores de Deformação Elétricos de Resistência (Extensômetros).....	4
3.1.2	Sensores de Deformação a Base de Material Semicondutor.....	7
3.1.3	Materiais Alternativos para Sensores de Deformação.....	9
3.2	Blocos Construtores do Sensor.....	13
3.2.1	Matriz Condutora (OGr).....	13
3.2.1.1	<i>Grafeno</i> .....	13
3.2.1.2	<i>Óxido de Grafeno (OG)</i> .....	14
3.2.1.3	<i>Óxido de Grafeno Reduzido (OGr)</i> .....	16
3.2.2	Substrato Flexível de PDMS.....	17
3.2.3	Sílica Biogênica Obtida a Partir de Resíduo Orgânico.....	19
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>22</b>
4.1	Obtenção da Sílica Biogênica a partir de Resíduo Orgânico.....	22
4.1.1	Resíduos Utilizados e Preparação.....	22
4.1.1.1	<i>Bagaço de Cana-de-açúcar Carbonizado</i> .....	22
4.1.1.2	<i>Cascas de Arroz</i> .....	24
4.1.2	Resumo dos Métodos de Obtenção de Sílica Biogênica Adotados.....	24
4.1.3	Lixiviação Ácida das Cascas de Arroz.....	25
4.1.4	Calcinação dos Resíduos Orgânicos.....	26
4.1.4.1	<i>Calcinação do Bagaço de Cana-de-açúcar Carbonizado (BCC)</i> .....	26
4.1.4.2	<i>Calcinação das Cascas de Arroz</i> .....	26
4.1.5	Caracterização das Amostras Obtidas.....	27
4.1.5.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios-X Por Dispersão em Energia (EDS)</i> .....	27
4.1.5.2	<i>Difração de Raios-X (DRX)</i> .....	27
4.1.6	Redução de Tamanho das Partículas de Sílica Biogênica.....	27
4.2	Produção dos Substratos Flexíveis.....	29
4.2.1	Materiais Utilizados.....	29
4.2.2	Método de Cura do Silicone.....	29
4.3	Produção dos Sensores de OGr.....	31
4.3.1	Materiais Utilizados e Preparação.....	31
4.3.2	Método de Deposição da Solução de OG Sobre o Substrato Flexível.....	32
4.3.3	Redução a Laser do OG Macroestruturado Sobre o Substrato Flexível.....	35
4.3.4	Caracterização Morfológica dos Sensores de OGr.....	37

4.4	Produção dos Sensores de OGr Decorados com Partículas de Sílica Biogênica	38
4.4.1	Materiais Utilizados e Preparação .....	38
4.4.2	Método de Deposição da Solução de OG e Partículas de Sílica Sobre o Substrato Flexível	39
4.4.3	Redução a Laser do OG Macroestruturado com as Partículas de Sílica Sobre o Substrato Flexível	40
4.4.4	Caracterização Morfológica dos Sensores de OGr Decorados com Sílica .....	40
4.5	Caracterização dos Sensores Produzidos Quanto a Resposta Elétrica em Função da Deformação .....	40
4.5.1	Materiais e Equipamentos Utilizados.....	40
4.5.2	Fabricação de Equipamento Eletromecânico Para Realização dos Testes de Deformação	41
4.5.3	Fabricação de Caixa Para Abrigar o Equipamento Eletromecânico .....	42
4.5.4	Montagem e Combinação dos Aparatos Para Realização dos Testes de Deformação ....	43
4.5.5	Procedimentos de Preparação Prévios às Medidas .....	44
4.5.6	Procedimentos de Medida, Padrões de Alongamento Utilizados e Formas de Tratamento de Dados	45
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>52</b>
5.1	Produção de Sílica Biogênica a partir de Resíduo Orgânico .....	52
5.1.1	Calcinação do Bagaço de Cana-de-Açúcar Carbonizado .....	52
5.1.2	Sílica Biogênica Obtida a partir de Cascas de Arroz .....	53
5.1.2.1	Aspectos Visuais.....	54
5.1.2.2	Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios-X Por Dispersão em Energia (EDS).....	56
5.1.2.3	Análise de Difração de Raios-X.....	62
5.1.2.4	Análise de Tamanho das Partículas da Amostra CALC.....	63
5.2	Resposta Elétrica dos Sensores de OGr em Função da Deformação .....	65
5.2.1	Resposta ao Alongamento Seguido de Relaxamento.....	66
5.2.2	Resposta ao Alongamento Estabilizado .....	71
5.2.3	Procedimento de Cálculo das Deformações .....	80
5.2.4	Histerese na Resposta dos Sensores .....	81
5.2.5	Resposta ao Alongamento Pausado.....	83
5.2.6	Deformação Máxima Suportada Pelo Sensor.....	86
5.2.7	Análise Sobre os Fatores de Ganho (FG) e Linearidade de Resposta dos Sensores SGOR	87
5.2.8	Variações de Valores de Resistências Iniciais (R0) .....	96
5.2.9	Resposta Elétrica de Sensor de Óxido de Grafeno sem Redução (SGO) .....	97
5.2.10	Análises Morfológicas dos Sensores SGOR e SGO.....	98
5.3	Resposta Elétrica dos Sensores de OGr Decorados com Partículas de SiO <sub>2</sub> em Função da Deformação.....	101
5.3.1	Resposta dos Sensores de OGr/SiO <sub>2</sub> em Função da Deformação Seguida de Relaxamento	101

5.3.2	Análise Morfológica dos Sensores de OGr/SiO <sub>2</sub> .....	103
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>106</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>110</b>
	<b>APÊNDICE 1 .....</b>	<b>116</b>
	<b>APÊNDICE 2 .....</b>	<b>119</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Recentemente, observa-se esforços no estudo sobre sensores de deformação vestíveis, supersensíveis, com ampla faixa de utilização e resposta linear, para que sejam aplicados em áreas como, por exemplo, a biomedicina [1], monitoramento de performance esportiva [2], e robótica [3]. Os sensores de deformação, além de sua já consagrada aplicação em instrumentação como transdutores de pressão e sensores de deformação mecânica direta (extensores), podem ser utilizados para medir respostas fisiológicas como batimento cardíaco, temperatura corporal, e contração muscular, bem como, para medir e monitorar variados tipos de movimentação humana e não humana. [1]–[6].

A sensibilidade dos sensores de deformação é dada pelo valor do fator de ganho (FG), que consiste na razão entre a relativa mudança de resistência elétrica pela deformação mecânica, e será detalhado na seção de revisão da literatura. A dimensão desta característica, usualmente, assume valores em torno de 2 no caso do extensômetro comercialmente mais popular, baseado em filme fino de Constantan (uma liga com 53~57 % de Cobre, e 43~45 % de Níquel), indo até 150 no caso do Silício monocristalino utilizado em transdutores de pressão [7].

Atualmente, conforme revisão publicada por Chen *et al* [6], existem trabalhos relatando a fabricação de sensores de deformação utilizando diferentes materiais – como por exemplo, o grafeno [8], óxido de grafeno [9], nanotubos de carbono [10] e nanofios de prata [3] - e características construtivas das mais variadas formas, utilizando o mesmo material como substrato flexível: o polidimetilsiloxano (PDMS), também conhecido como silicone. Tal polímero é bastante utilizado nessa área, pois possui alta elasticidade, propriedades químicas estáveis, compatibilidade biológica, boa estabilidade térmica e boa aderência em superfícies de materiais eletrônicos.

Ao produzir um sensor de deformação de óxido de grafeno reduzido e decorado com nanopartículas de poliestireno, utilizando PDMS como substrato, Gong *et al* [9] atingiram um FG máximo de 250 na faixa de resposta linear e FG de 750 na faixa de resposta não linear com uma deformação máxima de 3,5%. Segundo os autores, tais resultados só foram possíveis devido a decoração de nano e micropartículas de



poliestireno. Tais partículas causam alterações morfológicas no sensor, criando espaços isolantes e micro espaços condutores, sujeitos a quebras de ligação e elevados estiramentos ao submeter o sensor a uma deformação mecânica.

Logo, justificado pelas possibilidades citadas de aplicação de sensores de deformação, este trabalho concentrar-se-á no desenvolvimento de um sensor com matriz condutora de óxido de grafeno reduzido (OGr) depositada em substrato de PDMS, pois, conforme literatura citada, o OGr se mostrou adequado para esta aplicação, sendo, ainda, passível de potencialização do fator de ganho pela decoração de partículas isolantes na matriz condutora [9].

Já que nano e micropartículas de poliestireno possuem um alto valor de mercado e um complexo processo de fabricação, podendo inviabilizar a produção do sensor [11], [12], faz-se necessário averiguar a aplicação de novo material para decoração, até mesmo pela possibilidade de abrir caminhos de produção que se adequem a outras realidades.

Sob esta perspectiva, pensando em um material isolante, passível de simples produção, com baixo valor agregado e disponível em abundância em nosso país, a sílica se mostra como uma promissora candidata. Tal material pode ser obtido a partir de resíduos orgânicos - sendo neste caso conhecida como sílica biogênica - como por exemplo o bagaço de cana de açúcar e a casca de arroz, por meio de processos simples aos quais serão utilizados neste trabalho [13]–[16].

Portanto, este projeto se situa sob um panorama de desenvolvimento tecnológico, no qual se busca melhores sensores de deformação. Para isso, o trabalho basear-se-á no desenvolvimento e estudo de um sensor de deformação com matriz condutora de óxido de grafeno reduzido sobre substrato de PDMS, no qual será verificado a influência da decoração de partículas de sílica biogênica no desempenho do sensor.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Desenvolvimento e estudo de um sensor de deformação com matriz condutora de óxido de grafeno reduzido, sobre substrato flexível de PDMS, bem como, estudo do efeito da decoração de partículas de sílica biogênica no desempenho do sensor.

### 2.2 Objetivos Específicos

Obtenção de sílica a partir de resíduo orgânico, utilizando a técnica de lixívia ácida com posterior calcinação em forno mufla. Caracterização morfológica da sílica obtida através de microscópio eletrônico de varredura (MEV), caracterização química através de espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS), e caracterização cristalográfica por difração de raios-X (DRX), onde se espera síntese de sílica amorfa com pureza acima de 98%.

Redução do tamanho médio das partículas da sílica, submetendo-as a um processo de moagem manual, combinada com erosão sonoquímica.

Produção dos substratos de PDMS e posterior deposição de solução de óxido de grafeno (OG) com e sem inclusão da sílica, utilizando um método de *spray-coating* automatizado, esperando-se a produção de sensores com uma boa resposta elétrica em função da deformação.

Redução térmica a laser do óxido de grafeno, visando a melhor redução possível, de forma a proporcionar boa condutividade elétrica no sensor.

Desenvolvimento de aparato mecânico, adaptado com instrumento de medição, para a realização dos testes de deformação.

Realização dos testes de deformação, e análise dos dados obtidos.

## 3 REVISÃO DA LITERATURA

### 3.1 Sensores de Deformação

Basicamente, os sensores de deformação consistem em dispositivos criados ou pensados para medir a alteração de distância entre dois pontos. A partir desta alteração, é possível analisar alguns fatores importantes como a tensão sobre a qual o material está sendo submetido, a pressão a qual um sistema se encontra por meio dos transdutores de pressão, entre outros. São muitos os princípios construtivos empregados para construção de um sensor de deformação, e dentre eles é possível categorizar nas seguintes famílias: sensores de deformação com mecanismos de respostas mecânica, óptica, acústica e elétrica. [17]

Conforme Dally e Riley [17], os sensores elétricos de deformação se tornaram amplamente aceitos, fazendo com que os mesmos acabassem dominando o campo de medidores de deformação. Existem 3 tipos básicos de sensores elétricos: o de capacitância, indutância, e o de resistência. Este último é o mais importante por ser o mais utilizado, e por isto será mais detalhado nas seções seguintes deste trabalho.

#### 3.1.1 Sensores de Deformação Elétricos de Resistência (Extensômetros)

O princípio de funcionamento dos sensores de deformação elétricos de resistência se baseia em constatação expressa pela segunda Lei de Ohm, equação (1). Ao tracionar um componente metálico, por exemplo, é causado um alongamento deste componente e conseqüente diminuição de sua área da seção transversal, obtendo assim um respectivo aumento em sua resistência elétrica [7].

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (1)$$

Segundo Holman [7], e de acordo com a teoria da elasticidade linear [17], [18], quando um componente é submetido a tração ou compressão, a respectiva deformação

axial causa uma deformação transversal equivalente. A razão entre a deformação transversal ( $\varepsilon_t$ ) e a axial ( $\varepsilon_a$ ) nos fornece o coeficiente de Poisson ( $\nu$ ) do material. Ao pensar em um corpo cilíndrico, a deformação transversal fica evidenciada pela alteração no diâmetro ( $D$ ), associado a área da seção transversal do componente, e a deformação axial é observada pela alteração do comprimento ( $L$ ) do mesmo. Em termos de taxa de deformação unitária, temos que:

$$\nu = -\frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_a} = -\frac{dD/D}{dL/L} \quad (2)$$

Segundo Callister [19], os valores do coeficiente de Poisson variam entre 0,25 a 0,35 para muitos metais e ligas. Já o máximo valor teórico pode chegar a 0,5 quando não há alteração líquida do volume do componente. Holman [7] chega a este valor igualando a variação de volume à zero conforme segue:

$$dV = L.dA + A.dL = 0$$

$$\frac{dA}{A} = -\frac{dL}{L}$$

Em vista de a área ser associada ao quadrado de alguma medida transversal, como o diâmetro no caso de um fio de cobre, em termos do diâmetro a relação fica conforme equação (3):

$$2\frac{dD}{D} = -\frac{dL}{L} \quad (3)$$

Ao substituir a relação acima na equação (2), obtemos o coeficiente de Poisson máximo de 0,5.

Bem, voltando para a equação (1), que determina a relação básica entre alteração da resistência elétrica e deformação, é oportuno fazer a diferenciação da mesma e dividir por seus termos iniciais:

$$\frac{dR}{R} = \frac{d\rho}{\rho} + \frac{dL}{L} - \frac{dA}{A} \quad (4)$$

Como a taxa de variação infinitesimal da área equivale a duas vezes a taxa de variação infinitesimal do diâmetro, conforme equação (3), e substituindo a taxa de variação infinitesimal do comprimento por  $\varepsilon_a$ , ao introduzir o coeficiente de Poisson, dado pela equação (2), na equação (4), obtemos:

$$\frac{dR}{R} = \varepsilon_a(1 + 2\nu) + \frac{d\rho}{\rho} \quad (5)$$

Como o fator de ganho (FG) é definido pela razão entre a taxa de variação infinitesimal da resistência pela deformação axial, conforme equação (6), ao substituir na equação (5), obtemos finalmente a equação que relaciona o fator de ganho com o coeficiente de Poisson, bem como com a alteração da resistividade elétrica do material devido deformação, equação (7).

$$GF = \frac{dR/R}{\varepsilon_a} \quad (6)$$

$$GF = 1 + 2\nu + \frac{1}{\varepsilon_a} \frac{d\rho}{\rho} \quad (7)$$

Na prática, o valor do FG e da resistência padrão (R) do sensor é dado pelo fabricante, devendo o operador apenas medir o valor do  $\Delta R$  para calcular a deformação através da equação (6) [7].

Segundo Dally e Riley [17], a parte da equação do FG que depende da variação da resistividade,  $(d\rho/\rho)/\varepsilon_a$ , varia de 0,4 a 2 para a maioria das ligas mais comumente utilizadas para produção de extensores elétricos de resistência, enquanto que a parte dependente do coeficiente de Poisson  $(1+2\nu)$  fica em torno de 1,6. Segundo Holman [7],

a maioria dos extensores elétricos de resistência comuns MET o mesmo FG tanto para tração quanto para compressão, e são fabricados em uma liga metálica chamada *Constantan*. A Tabela 1 mostra algumas das características de alguns materiais utilizados na fabricação de extensores elétricos.

Tabela 1 - Informações sobre alguns extensores elétricos de resistência \*Valores Aproximados.

Composição	Nome comercial	Resistividade e a 20°C FG* [ $\mu\Omega.cm$ ]*	Coef. De Temperatur a [ $^{\circ}C^{-1} \times 10^6$ ]	Observações	
55% Cu, 45% Ni	Advanced, Constantan, Copel	2	49	11	FG constante em uma grande faixa de utilização, uso em baixa temperatura (abaixo de 360 °C)
4% Ni, 12% Mn, 84% Cu	Manganina	0,47	44	20	FG constante em uma grande faixa de utilização, uso em baixa temperatura (abaixo de 360 °C)
80% Ni, 20% Cu	Nichrome V	2	108	400	Adaptado para uso em altas temperaturas (800 °C)
36% Ni, 8% Cr, 0.5% Mo, 55.5% Fe	Isoelastic	3,5	110	450	Usado para temperaturas abaixo de 300°C
67% Ni, 33% Cu	Monel	1,9	4	1900	Utilizável até 750°C
74% Ni, 20% Cr, 3% Al, 3% Fe	Karma	2,4	125	20	Utilizável até 750°C
95% Pt, 5% Ir	-	5	24	1250	Utilizável até 1000°C

Adaptado de [7]

Os extensômetros elétricos de resistência são fabricados em diversas formas específicas para cada tipo de aplicação em sensoriamento de deformação mecânica. Porém, o mais importante segundo Holman [7] é que o sensor esteja corretamente fixado na peça em análise. A maioria destes sensores podem ser fixados mediante utilização de cimento a base de nitrocelulose ou resina fenólica como agentes de ligação. Segundo o autor, é crucial que a ligação entre o sensor e a peça seja mais resistente que o próprio sensor, para assim evitar erros na leitura.

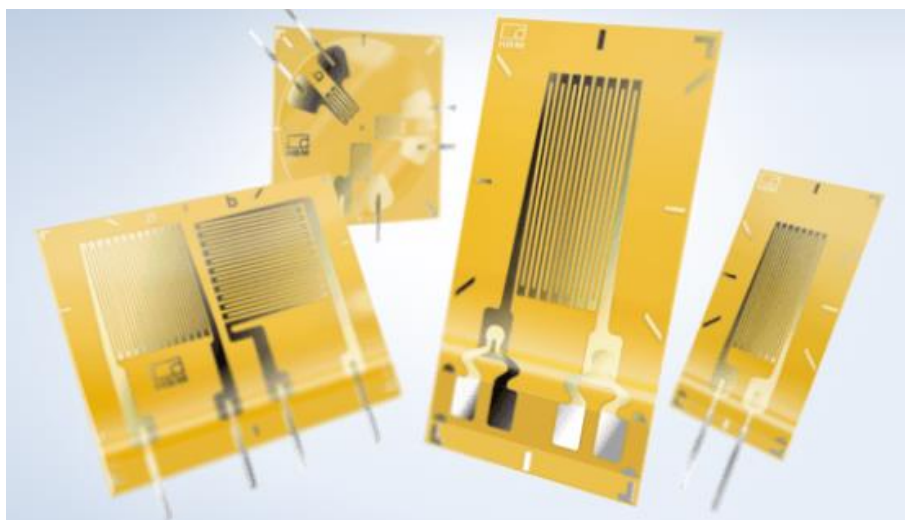
### 3.1.2 Sensores de Deformação a Base de Material Semicondutor

Os esforços para entender o efeito piezoresistivo em semicondutores foram iniciados na década de 1930, o que impulsionou o desenvolvimento dos primeiros sensores piezoresistivos na década de 1950. A disponibilização comercial destes só estaria disponível na década seguinte, em 1960 [17].

Tais sensores são constituídos basicamente de um pequeno filamento retangular de cristal único de silício do tipo N ou P, e possuem um alto valor de fator de ganho, entre 50 a 175, dependendo do tipo e quantidade de impurezas do cristal. Em sensores de deformação, os materiais utilizados como impurezas do cristal de silício tipo N e P são o Arsênio e o Boro, respectivamente [17].

Além de serem mais sensíveis em relação ao extensômetros, os semicondutores possuem uma resistividade maior. O silício do tipo P, por exemplo, possui uma resistividade na ordem de  $500 \mu\Omega.m$ , enquanto a resistividade do *Constantan* gira em torno de  $0,49 \mu\Omega.m$ . Esta baixa resistividade faz com que seja necessário a fabricação dos extensômetros em formatos de grelha, conforme Figura 1, exigência inexistente no contexto dos sensores à base de semicondutores. Estas vantagens fazem com que os sensores a base de material semicondutor sejam aplicados onde se requer medições de deformações extremamente pequenas, como transdutores miniaturizados, bem como transdutores de alto sinal de saída. Em contrapartida, os sensores a base de semicondutores possuem a desvantagem de serem caros, com limite de atuação reduzido, e alta sensibilidade a temperatura [7].

*Figura 1 - Exemplos de extensômetros.*



*Adaptado de [20]*

### 3.1.3 Materiais Alternativos para Sensores de Deformação

Conforme revisão da literatura expressa nas seções anteriores, ficam claras as respectivas limitações dos tipos de sensores consolidados: baixo fator de ganho e baixa resistividade para os extensômetros; limitada faixa de utilização e alta dependência térmica no caso dos sensores a base de semicondutor. Além destes fatores, a rigidez característica e composição química dos materiais utilizados nestes sensores os tornam inadequados para aplicações que exijam biocompatibilidade, e uma maior elasticidade.

Neste sentido, há esforços no desenvolvimento de novos sensores que cada vez mais se aproximam do que é considerado ideal: alta sensibilidade, ampla faixa de utilização com resposta linear, alta elasticidade, biocompatibilidade, robustez, e confiabilidade de resposta. Uma forma de atingir estes objetivos é buscar outros mecanismos de resposta sensorial que vão além do efeito piezoresistivo por consequência de alterações geométricas, como por exemplo: desconexão entre elementos condutores, propagação de microfaturas em filmes finos, e efeito de tunelamento [4].

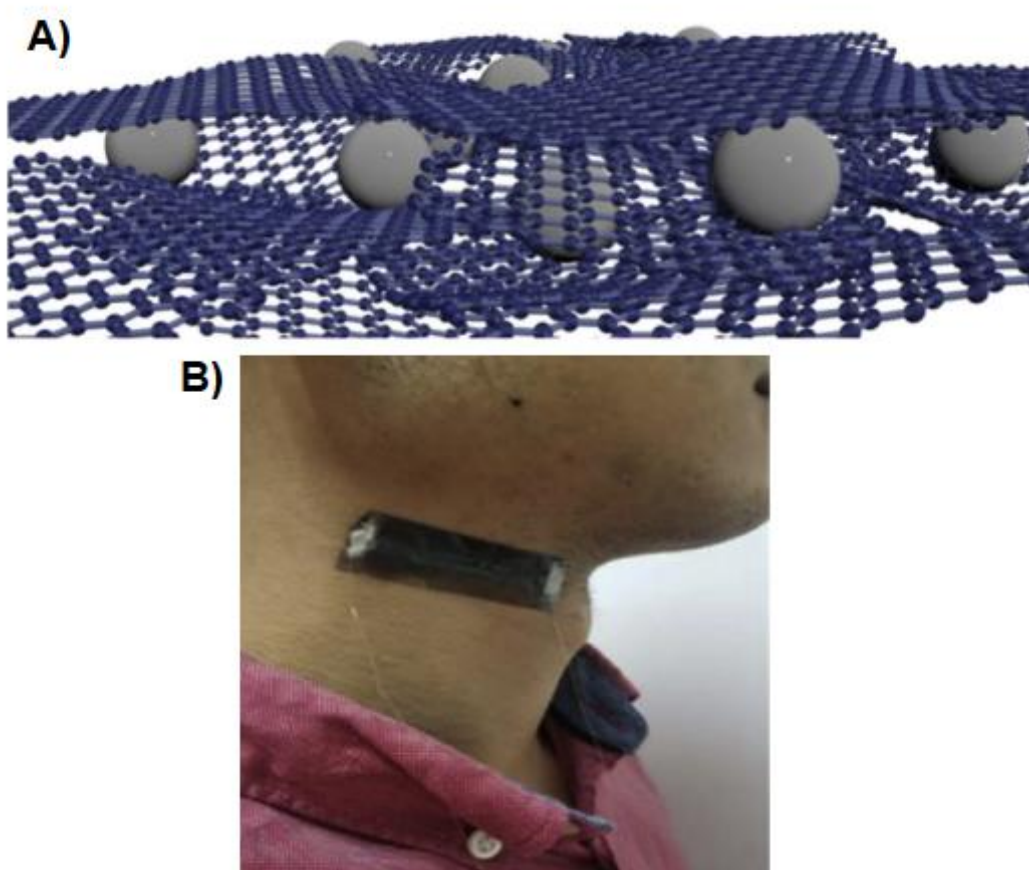
O desenvolvimento recente de nanomateriais a base de carbono (NBC's) proporcionou um novo horizonte para desenvolvimento de sensores de deformação. Em uma revisão de 2019, Yee *et al* [5] fazem um extenso catálogo de pesquisas recentes sobre o desenvolvimento de filmes a base de NBC's para aplicação em sensoriamento de deformação, como: grafeno, nanotubos de carbono (NTC's) e negro de fumo (NF). Além destes, existem avanços na área utilizando nanopartículas e nanofios de materiais condutores como: prata, zinco e cromo [3], [4], [21], [22]. Em uma outra revisão, já citada na introdução deste trabalho, Chen *et al* [6] comentam sobre o desenvolvimento de sensores de deformação evidenciando o uso de PDMS como substrato flexível.

Em um filme fino feito de rede condutora de nanomateriais, ocorre passagem elétrica entre nanomateriais sobrepostos dentro da rede de percolação. Neste caso, o aumento da resistência elétrica se dá pela separação destes elementos, que deslizam sobre si mesmos no interior do filme ou sobre o substrato flexível, quando este sofre uma deformação. Esta separação acontece devido a fraca ligação entre os



nanomateriais sobrepostos e incompatibilidade de rigidez entre o nanomaterial condutor e o substrato [4]. Tal mecanismo foi reportado como o principal responsável pela resposta do sensor desenvolvido por Gong *et al* [9], constituído de óxido de grafeno reduzido (OGr) decorado com nano e micropartículas de poliestireno sobre substrato de PDMS, Figura 2. Nesse trabalho, a sensibilidade do sensor é aumentada pela inclusão das partículas isolantes de poliestireno, nas quais, segundo os autores, intensificam a magnitude dos eventos de desconexão entre caminhos condutores de OGr. O sensor produzido pelos pesquisadores com a decoração de partículas de poliestireno atingiu um FG máximo de 250 na faixa de deformação de 0 a 1,05%, enquanto que o sensor apenas com o OGr apresentou FG de 7 na mesma faixa de deformação.

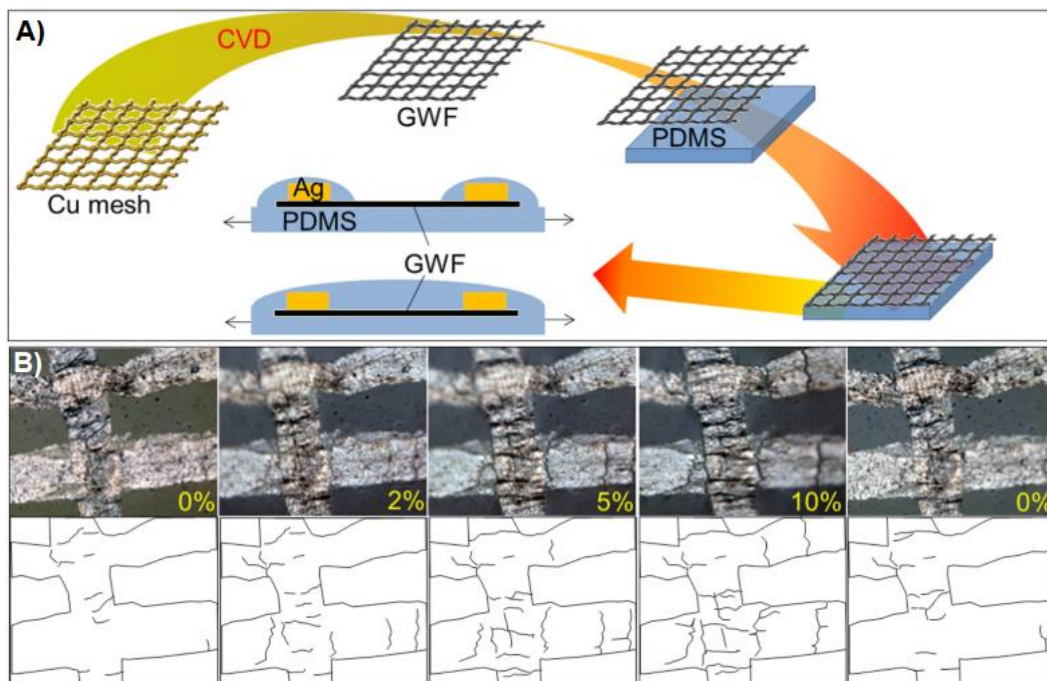
Figura 2 - A) Representação do sensor de OGr decorado com nanopartículas de poliestireno; B) Aplicação do sensor de OGr decorado com nanopartículas de poliestireno, produzido por Gong *et al* [9].



Adaptado de [9]

Já o mecanismo de propagação de microfraturas acontece na deformação de filmes finos frágeis sobre substratos flexíveis. Nessa situação, as fraturas iniciam nos pontos onde há concentração de tensão, e se propagam ao longo do filme no decorrer da deformação mecânica. O aumento da densidade e tamanho das fraturas, por sua vez, amplificam criticamente a resistência elétrica do filme na medida em que a passagem de corrente elétrica através das mesmas se torna inviabilizada [4]. Por consequência deste mecanismo, favorecido pelo formato de malha do filme fino implementado, Li *et al* [23] desenvolveram um sensor de tecido de grafeno (TG) sobre substrato de PDMS que atingiu altíssimos valores de FG:  $\sim 10^3$  e  $\sim 10^6$  para deformações de 2-6% e  $>7\%$ , respectivamente, Figura 3.

Figura 3 - A) Esquema de fabricação do sensor de TG produzido por Li *et al* [23]; B) Macroscopia ótica do sensor de TG em diferentes deformações.



Adaptado de [23]

Na figura 3.A consta um esquema do modo de fabricação do sensor proposto por Li *et al*, e nas figura 3.B consta microscopias óticas e ilustrações do sensor deformado, ressaltando as microfraturas no filme.

Um outro mecanismo presente em sensores de deformação é o efeito de tunelamento, que é um efeito quântico, onde se verifica passagem de elétrons de uma

junção condutora a outra separadas por um meio isolante, que seria classicamente proibido. Tal efeito depende do potencial elétrico, área da seção transversal e distância entre as junções, bem como da altura da barreira de energia correspondente ao meio isolante [4]. Este mecanismo é relatado como o principal responsável pelo desempenho do sensor desenvolvido por Hu *et al* [24], constituído de nanotubos de carbono de parede múltipla (NTCPM) em matriz polimérica, bem como do sensor a base de nanofilmes de grafeno desenvolvido por Zhao *et al* [25]. O mecanismo de tunelamento governa ainda a resposta do sensor desenvolvido por Ye *et al* [26] a base de óxido de grafeno reduzido (OGr) sobre polietilenoimina (PEI). Tal sensor, produzido utilizando o método de *dip coating*, apresentou um FG de 754 e máxima deformação de 50% com resposta linear a baixas deformações.

Além do fator de ganho (FG), o desempenho de um sensor de deformação é avaliado sob a perspectiva de outros fatores, como: linearidade; alta extensibilidade ( $\epsilon > 100\%$ ); nível de histerese; tempo de resposta e de recuperação; durabilidade; e *overshooting*. Estas características variam bastante de um sensor para outro a depender do tipo de sensor, materiais, e características construtivas empregadas em seu desenvolvimento [4].

Sensores baseados nos mecanismos de desconexão de elementos condutores e propagação de microfaturas geralmente apresentam maior sensibilidade (FG > 50) quando comparados aos outros mecanismos. Contudo, observa-se que em geral ocorre uma relação de troca, na medida que quando se atinge alta sensibilidade, o sensor não apresenta boa extensibilidade e linearidade de resposta. Isto ocorre pelo fato dos sensores supersensíveis necessitarem de deformações estruturais consideráveis, ao contrário dos com alta extensibilidade e linearidade, que necessitam de estrutura morfológica praticamente intacta no decorrer da deformação [4].

A histerese é um problema sobretudo quando se objetiva aplicação em sensoriamento de cargas dinâmicas, pois elevados níveis de histerese podem comprometer irreversivelmente a performance do sensor. A histerese é causada, principalmente, pela natureza viscoelástica dos polímeros utilizados, bem como pela interação destes com os nanomateriais condutores. Para nanomateriais elásticos como grafeno e NTC, uma ligação mais forte com o polímero gera melhores resultados, pois, caso contrário, em altas deformações, os nanomateriais podem deslizar no interior da

matriz polimérica, não voltando de forma rápida para suas posições iniciais após relaxamento, causando assim um alto comportamento de histerese. Acredita-se ainda que o polímero utilizado influencia no nível de *overshooting* do sensor, que consiste em picos de resposta inesperados, devido a fatores ligados a relaxação de tensão mecânica [4].

O tempo de resposta corresponde ao tempo em que um sensor apresenta uma resposta estabilizada após deformação. Segundo Amjadi *et al* [4], existe *delay* em todos os sensores de deformação, sendo comumente utilizado uma constante padrão de tempo de resposta de 90%. O tempo de recuperação, por sua vez, consiste no tempo em que o sensor leva para voltar ao seu valor inicial após relaxamento. Tal dimensão é da ordem de segundos no caso dos sensores resistivos.

A durabilidade consiste na característica de um sensor aguentar vários ciclos de tensão/relaxamento, mantendo sua integridade mecânica e funcionalidade instrumental, sendo que as principais adversidades neste sentido são: fadiga e deformação plástica de substratos poliméricos, bem como empenamento e fratura definitiva de nanomateriais condutores [4].

## **3.2 Blocos Construtores do Sensor**

Nesta seção serão levantadas algumas informações bibliográficas sobre os materiais e métodos a serem utilizados no desenvolvimento do sensor proposto neste trabalho.

### **3.2.1 Matriz Condutora (OGr)**

Para um bom entendimento do óxido de grafeno, é importante a princípio introduzir uma breve revisão sobre o grafeno. Finalmente, com estes conceitos em mente, será possível compreender o processo.

#### **3.2.1.1 Grafeno**

O grafeno é um alótropo do carbono descoberto em 2004 pelos pesquisadores Geim, Novoselov *et al* [27], que consiste em uma monocamada de átomos de carbono em uma rede cristalina hexagonal. Tal descoberta rendeu o prêmio Nobel aos pesquisadores Konstantin Novoselov e Andre Geim em 2010. É um material de grande interesse no mundo acadêmico devido às suas excepcionais propriedades físicas [28], que vem sendo reveladas desde sua descoberta em 2004 [29], como por exemplo: elevado módulo de Young e tensão de ruptura [30], e grande mobilidade eletrônica [31]. Tal material pode ser obtido através de métodos como esfoliação mecânica, sublimação de carbeto ou por deposição química na fase vapor (CVD) [32].

Já o FG de um sensor com matriz condutora composta por uma folha única de grafeno gira em torno de 2,92, conforme investigação publicada em 2013 por Smith *et al* [33]. Nesse trabalho, utilizando dispositivo que possibilitou deformar uma membrana suspensa de grafeno mediante diferença de pressão, os pesquisadores conseguiram medir e simular computacionalmente o efeito piezoresistivo de uma monocamada de grafeno. As simulações computacionais mostraram que a resposta elétrica da folha de grafeno é independente do ângulo de deformação, e os pesquisadores chegaram à conclusão de que o efeito piezoresistivo do grafeno é governado pela deterioração de sua mobilidade eletrônica ( $\mu_e$ ), o que por sua vez aumenta sua resistividade ( $\rho$ ).

### 3.2.1.2 Óxido de Grafeno (OG)

Dentre o universo do grafeno, uma de suas formas se apresenta como candidata neste trabalho: o óxido de grafeno reduzido.

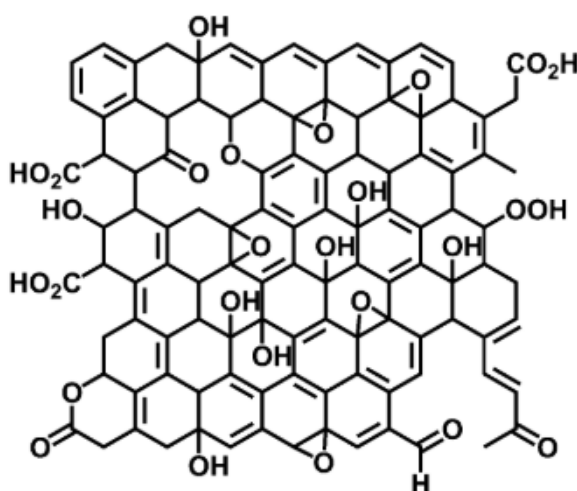
Estudos com óxido de grafite datam de tempos anteriores a descoberta do grafeno. Em 1859 o químico britânico B. C. Brodie, ao investigar a estrutura do grafite, produziu um material a partir da oxidação de chorume de grafite que possuía uma massa total maior que seu percussor e com quantidades consideráveis de hidrogênio e oxigênio em sua composição. O referido pesquisador constatou que a quantidade de oxigênio e hidrogênio diminuía substancialmente ao submeter o material resultante a uma temperatura de 220 °C [34].

O método de oxidação do grafite de Brodie foi aprimorado com o decorrer do tempo, passando por L. Staudenmaier, até chegar no método de Hummers e Offeman

que consiste na oxidação do grafite reagindo-o com permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) e ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Apesar de outros pesquisados terem desenvolvido métodos ligeiramente diferentes dos citados, estas 3 rotas compreendem as principais formas para se obter óxido de grafeno [34].

Segundo Dreyer *et al* [34], o modelo estrutural mais aceito para representação do OG é o proposto por Lerf-Klinowski, Figura 4, sendo que sua estrutura pode variar de acordo com o grafite precursor e condições de oxidação. O modelo consiste basicamente em uma região levemente funcionalizada com predominância de ligações carbônicas  $\text{sp}^2$  hibridizadas, semelhantes ao grafeno, e outra altamente oxigenada com predominância de ligações carbônicas  $\text{sp}^3$ . O plano basal do OG é decorado com grupos funcionais contendo oxigênio (epóxi e hidroxilas) dispostos em ilhas entre as regiões levemente funcionalizadas, e nas arestas estão presentes os grupos funcionais carbonila e carboxila. Estes grupos funcionais presentes no OG fazem com que este se torne hidrofílico e com melhor solubilidade em água. Ademais, devido ao elevado número de ligações  $\text{sp}^3$ , o OG é um material isolante. Sua resistência elétrica de folha é da ordem de  $10^{12} \Omega$ , podendo ser diminuída com o processo de redução, que consiste na eliminação significativa dos grupos funcionais e conseqüente aumento do número de ligações  $\text{sp}^2$  [29], [35], [36], [37]. Tal processo será melhor discutido na seção seguinte.

Figura 4 - Modelo estrutural da folha de OG proposto por Lerf-Klinowski.



Adaptado de [34].

Assim sendo, o OG pode ser visto como folhas de grafeno decoradas com grupos funcionais nas extremidades e nos dois lados de seu plano basal. Devido a ionização dos grupos carboxílicos, o OG pode ser eletrostaticamente estabilizado em uma solução coloidal com água ou álcoois, assim como alguns outros solventes orgânicos, sem necessidade de utilização de surfactantes. Com esta solução coloidal em mãos, é possível transferir e macroestruturar o OG para substratos utilizando métodos como *drop casting*, filtração a vácuo e *dip coating* [9], [26], [38], [39].

### 3.2.1.3 Óxido de Grafeno Reduzido (OGr)

O principal objetivo da redução do OG é produzir um material que se aproxime ao máximo do grafeno, sobretudo em termos de condutividade elétrica, uma vez que a estrutura do OGr contém defeitos e resíduos de grupos funcionais que alteram consideravelmente suas propriedades. É por este motivo que não se deve confundir grafeno com OGr. Este último é considerado como um derivado químico do grafeno, e é também conhecido como grafeno funcionalizado, grafeno modificado quimicamente, ou grafeno convertido quimicamente [36], [38].

Em uma revisão de 2012, Pei e Chang [36] trazem relevantes informações sobre os processos de redução utilizados, que podem ser térmicos, químicos, ou uma combinação entre eles. Já a eficácia do processo pode ser avaliada utilizando 3 métodos principais: a análise visual do material obtido, testes de condutividade elétrica, e análise elementar a fim de saber a proporção de carbono em relação ao oxigênio C/O. Esta última também pode ser avaliada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Além destes métodos, mudanças nas propriedades e estruturais podem ser analisadas por técnicas como espectroscopia Raman, espectroscopia FT-NMR em estado sólido, microscopia eletrônica de transmissão (MET), e microscopia de força atômica (MFA).

Dentre os métodos de redução térmicos, a redução a laser e o recozimento apresentam resultados satisfatórios para aplicações em sensoriamento de deformação [9], [26]. O recozimento consiste em submeter o OG em sua forma macroscópica (filme fino ou pó) a altas temperaturas, usualmente à vácuo ou atmosfera inerte ou redutora. Tal preocupação com o meio no aquecimento é devido à alta reatividade do oxigênio

em altas temperaturas, de forma que a retirada ou consumo do oxigênio gasoso durante o processo é responsável por aumentar a eficácia da redução [36].

Já a redução fototérmica a laser consiste na focalização direta deste sobre o OG macroestruturado, a fim de quebrar as ligações de grupos funcionais menos estabilizados pela energia térmica fornecida pelos fótons do laser [40].

Yung *et al* [40], ao analisarem padrões impressos a laser em OG, verificaram que houve uma redução enorme na resistência elétrica da superfície submetida ao laser. Os pesquisadores relataram ainda 3 fases de redução governadas pela densidade de energia proveniente do laser, que em ordem crescente correspondem a: 1ª) redução significativa da resistência elétrica; 2ª) aumento gradual da resistência devido danificação das ligações carbônicas no grafeno recém-formado; 3ª) chamado de regime de *trade-off*, no qual a resistência é estabilizada, sendo que o aumento da densidade de energia fornecido não surte efeitos.

Em um outro trabalho, Marquez *et al* [41] avaliaram o efeito da concentração do OG e potência do laser empregada na redução, chegando à conclusão de que a condutividade pós-redução é melhor para filmes com uma concentração menor de OG, contanto que a espessura do filme não seja alterada. Além disso, os pesquisadores relataram uma influência positiva no aumento de potência empregada até um ponto de saturação, onde a eficácia da redução não mais se altera.

### 3.2.2 Substrato Flexível de PDMS

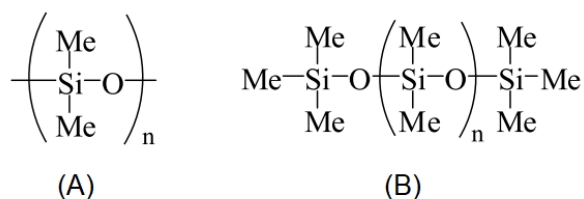
Os polímeros assumem um papel importante em nossa sociedade devido às suas amplas características, o que os tornam elegíveis para as mais diversas aplicações. Os polímeros naturais como madeira, algodão, e couro são usados há séculos, enquanto que a própria existência animal e vegetal depende de processos biológicos e fisiológicos contendo polímeros (proteínas, enzimas, amidos, etc). O polímero consiste em uma grande cadeia molecular de pequenas moléculas chamadas *monomeros*, que por sua vez são formadas por átomos ligados entre si de forma covalente. Com o avanço da tecnologia e do conhecimento, foram surgindo meios de se produzir polímeros



sintéticos, como é o caso do polidimetilsiloxano (PDMS), também conhecido como silicone [19], [42].

Segundo Isenmann [42], o silicone é formado por *monomeros*, conforme Figura 5.A, constituídos de um “esqueleto” inorgânico de silício e oxigênio, ligado a grupos funcionais orgânicos de metilas (Me). As metilas, podem ainda ser substituídas por outros grupos funcionais, como por exemplo o fenil, vinil ou trifluorpropil. Os silicones mais populares são produzidos geralmente a partir de cadeias poliméricas com terminações em grupos funcionais trimetilsililoxi, Figura 5.B.

Figura 5 - A) Mero da cadeia polimérica do silicone; B) Representação da cadeia polimérica com sua terminação.



Adaptado de [42].

Existem vários tipos comerciais de silicone, nos quais diferem entre si em termos de alongamento máximo, módulo de Young, resistência ao rasgo, bem como aspecto visual. Em um trabalho de 2018, Park *et al* [43] fazem uma comparação entre um silicone popularizado na comunidade de microfluidos, o Sylgard-184 da fabricante *Dow Chemical Company*, com outros silicones disponíveis comercialmente. O Sylgard-184 possui a vantagem de ser transparente, porém perde em termos de resistência ao rasgo para todos os outros silicones estudados. Já quando se fala em alongamento, o ExSil 100 e o Elastosil-M4630 superam o Sylgard-184 (100%), ao apresentarem alongamento máximo de 1864% e 787%, respectivamente, porém não são transparentes. Em atenção ao módulo de Young, o Sylgard-184 é o campeão, apresentando um módulo de 3,9 MPa, seguido do MED 10-6400 e do Elastosil-M4630, com módulos de 2 MPa e 1,7 MPa, respectivamente. Neste trabalho será usado o silicone Elastosil-M4630.

### 3.2.3 Sílica Biogênica Obtida a Partir de Resíduo Orgânico

Atualmente, há uma vasta gama de estudos sobre a obtenção de sílica biogênica a partir de resíduo orgânico, tendo como precursores a casca de arroz e o bagaço de cana de açúcar [13]–[16], [44], [45]. O Brasil é produtor de tais culturas, sendo que na safra de 2019/20 foram colhidas mais de 11.183,4 mil toneladas de arroz [46]. Já em relação a cana de açúcar, o Brasil se posiciona como o maior produtor do mundo, apresentando na safra de 2019/20 o resultado de 642,7 milhões de toneladas colhidas [47].

Ambas as gramíneas, após sua utilização e tratamento no processo industrial, geram resíduos (bagaço de cana e casca de arroz) que podem ser aproveitados, principalmente, como biomassa na cogeração de energia, por sua vez produzindo cinzas. O descarte destes resíduos, cinzas ou a biomassa em si, pode ser problemático para o meio ambiente, desta forma justificando a busca por seu maior aproveitamento [48], [49].

Tanto a cana de açúcar como o arroz são compostos principalmente por celulose, hemicelulose, e lignina, contendo ainda em menores proporções a sílica e algumas impurezas correspondentes a óxidos metálicos. A quantidade de sílica presente nas cinzas da casca de arroz pode ser da ordem de 87-97%, enquanto que as cinzas do bagaço de cana de açúcar são compostas por cerca de 70% de sílica [50], [51].

O desafio de se obter sílica amorfa de resíduos orgânicos como a casca de arroz e o bagaço de cana de açúcar, consiste em eliminar toda a matéria orgânica, bem como os óxidos metálicos, sem, contudo, cristalizar a sílica pelo emprego de altas temperaturas.

Della *et al* [13] compararam dois processos de obtenção de sílica a partir de cascas de arroz (CA) e cinzas de cascas de arroz (CCA). No caso das CA's, o processo basicamente consiste em lixiviar termo quimicamente as CA's, antes de submetê-las ao forno com alta temperatura, para eliminar o restante da matéria orgânica. As pesquisadoras verificaram melhores resultados com as amostras lixiviadas em solução de HCl 10% e posteriormente calcinadas à 600 °C, no qual 96,91% do produto final foi detectado como sílica mediante análise de fluorescência de raios-x. Em se tratando da

CCA, o procedimento consistiu em calcinação direta a 700 °C, no qual o produto final possui uma porcentagem de sílica em sua composição de 94,95%.

Oliveira [15] também estudou a obtenção de sílica via calcinação direta e com prévio tratamento hidrotérmico em meio ácido, utilizando como precursores a casca de arroz e o bagaço de cana de açúcar, sendo que nos dois casos o tratamento ácido foi responsável por um resultado melhor, com menor teor de impurezas metálicas, Figura 6. Nesse trabalho os resíduos orgânicos foram aquecidos em meio ácido no interior de um reator de teflon com pressão autogerada, sendo que no caso do bagaço de cana de açúcar foi necessário o emprego de uma solução ácida mais forte contendo 2 mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e 2 mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

*Figura 6 – Sílica biogênica obtida por Oliveira [15]. A) Cascas de arroz e respectiva sílica obtida por calcinação direta; B) Cascas de arroz lixiviadas e a sílica obtida pós calcinação destas cascas; C) Bagaço de cana de açúcar e respectiva sílica obtida por calcinação direta; D) Bagaço de cana lixiviadas e a sílica obtida pós calcinação deste bagaço.*



*Adaptado de [15]*

Em um outro trabalho, Ortiz [16] logrou êxito em obter nanopartículas de sílica a partir de cinzas de bagaço de cana de açúcar, utilizando calcinação direta em forno com circulação de ar contínua. Para o processo de redução do tamanho médio das partículas de sílica obtidas, foi utilizado um ultrassom de ponteira, de modo que as partículas foram quebradas pelo efeito da cavitação das bolhas geradas pelo ultrassom em um processo sonoquímico.

O emprego de soluções ácidas faz com que os óxidos metálicos se solubilizem, proporcionando assim a possibilidade de eliminá-los mediante filtração e lavagem, o que não acontece com a sílica, devido a sua característica de se solubilizar apenas em meio alcalino. O ataque ácido é responsável, ainda, por iniciar o processo de degradação da matéria orgânica, reduzindo o tempo necessário para a etapa seguinte de calcinação [52].

As condições de calcinação são cruciais para o processo, uma vez que, se o tempo de queima e faixa de temperatura forem insuficientes, a matéria orgânica não será totalmente eliminada. Por outro lado, se a temperatura for demasiado elevada, bem como o tempo de calcinação, pode ocorrer cristalização da sílica. Fixando o tempo de calcinação em duas horas, Sarangi *et al* [53] relataram cristalização da sílica obtida de cascas de arroz em temperaturas a partir de 700 °C. Em um outro estudo, Krishnarao *et al* [14] verificaram que a baixas temperaturas, 400 e 500 °C, o processo de degradação da matéria orgânica (oxidação do carbono) é demasiado lento, necessitando assim de um longo tempo no forno. Além disto, estes autores estudaram o efeito do potássio (K) na formação de partículas pretas nas cinzas. Segundo os autores, o óxido de potássio causa fusão superficial na casca de arroz, devido ao seu baixo ponto de dissociação e baixo ponto de fusão do potássio em si, 620 K e 336,8 K, respectivamente. Com a fusão superficial, ocorre aprisionamento de carbono, pois este não se oxida devido a inexistência de contato com o oxigênio presente no forno. Além disso, a fusão superficial acelera o processo de cristalização da sílica.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Obtenção da Sílica Biogênica a partir de Resíduo Orgânico

#### 4.1.1 Resíduos Utilizados e Preparação

A primeira tentativa de se obter sílica biogênica foi realizada utilizando bagaço de cana-de-açúcar carbonizado. Contudo, após caracterização das cinzas obtidas, verificou-se alta contaminação de óxidos metálicos presentes na amostra. Em virtude disto, e da possível necessidade de utilização de métodos de lixiviação ácida mais severos para purificação das cinzas obtidas através do bagaço de cana-de-açúcar, conforme relatado por Oliveira [15], o resíduo orgânico precursor foi alterado, sendo utilizado a partir de então cascas de arroz, pois estas requerem métodos menos severos de obtenção de sílica biogênica.

##### 4.1.1.1 *Bagaço de Cana-de-açúcar Carbonizado*

Os bagaços carbonizados foram fornecidos pela Usina Passa Tempo da empresa Biosev S/A. A empresa informou que o bagaço de cana não passou por processos de limpeza antes de entrar na caldeira, o qual foi queimado em suspensão na fornalha a uma temperatura em torno de 600 °C. O bagaço de cana carbonizado, utilizado neste trabalho, consiste na porção do material que vazou por algum invólucro da fornalha, não sendo possível estimar o tempo de queima do bagaço em seu interior, Figura 7.

Figura 7- Bagaço de cana de açúcar carbonizado.



Fonte: do autor.

Seguindo rota proposta por Ortiz [16], os bagaços carbonizados, Figura 7, foram moídos em moinho de bolas com os parâmetros descritos na Tabela 2. Após o processo de moagem, as partículas passaram por processo de peneiramento manual utilizando peneira granulométrica ASTM 325 ( $45\text{ mm}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ ), sendo esta amostra catalogada como BCC.

Tabela 2 - Parâmetros de moagem do bagaço de cana-de-açúcar carbonizado.

Volume Total do Moinho [mL]	5400
Velocidade [rpm]	60
Tempo de Moagem [h]	24
Material do Vaso Interno do Moinho	Ágata
Material das Esferas	Ágata
Diâmetro das Esferas Maiores [mm]	21
Diâmetro das Esferas Menores [mm]	12
Quantidade de Bagaço Carbonizado [mL]	850
Quantidade de Esferas Maiores [kg]	0,65
Quantidade de Esferas Menores [kg]	1

#### 4.1.1.2 Cascas de Arroz

As cascas de arroz utilizadas foram adquiridas no Mercado Municipal de Campo Grande/MS, sem informação de procedência. O aspecto do material pode ser observado na Figura 8.

*Figura 8 - Cascas de arroz utilizadas.*



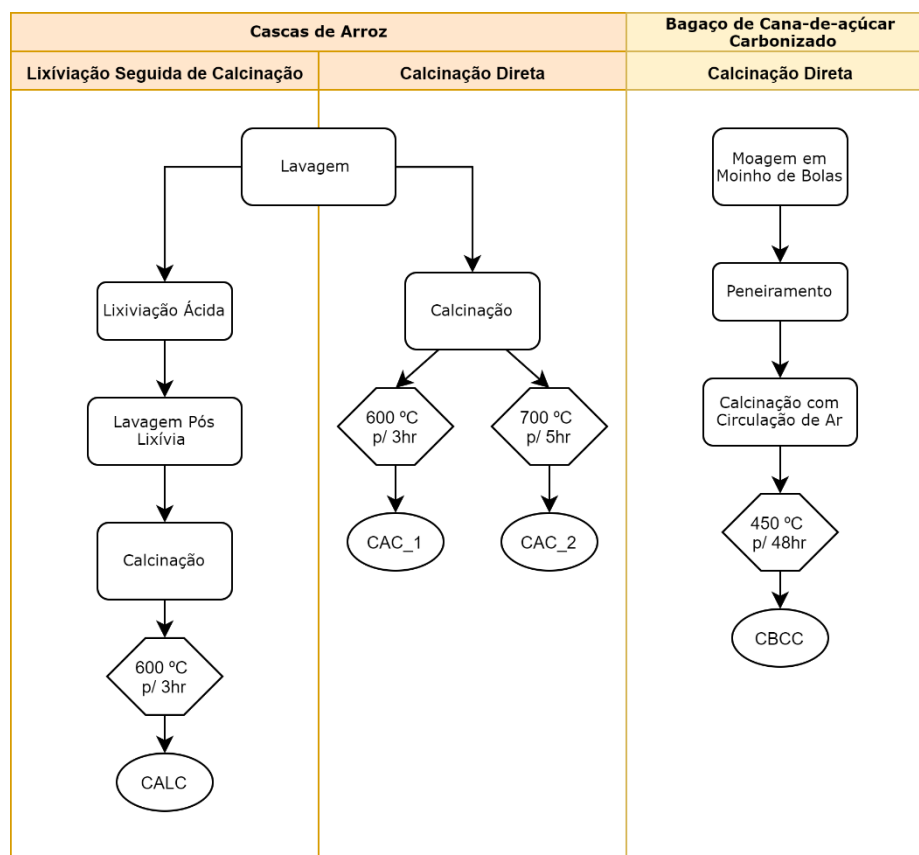
*Fonte: do autor.*

A preparação das cascas consistiu apenas em 3 lavagens consecutivas com água deionizada, a fim de eliminar possíveis resíduos terrosos. O procedimento de lavagem traduziu-se em agitação manual das cascas imersas em água deionizada, com posterior filtração em peneira de cozinha, e finalmente secagem em estufa. As cascas de arroz lavadas foram nomeadas como CA.

#### 4.1.2 Resumo dos Métodos de Obtenção de Sílica Biogênica Adotados

A Figura 9 apresenta um diagrama resumido dos processos para obtenção de sílica biogênica a partir dos dois resíduos orgânicos precursores (CA e BCC), os quais serão mais detalhados nas sessões seguintes.

Figura 9 - Resumo de processos para obtenção de sílica biogênica a partir da casca de arroz e do bagaço de cana de açúcar carbonizado.



Fonte: do autor.

#### 4.1.3 Lixiviação Ácida das Cascas de Arroz

As cascas de arroz foram submetidas a lixiviação ácida, a fim de eliminar as impurezas metálicas, bem como iniciar o processo de degradação da matéria orgânica. O procedimento seguiu o disposto em Della *et al* [13], no qual a lixiviação é realizada com solução contendo HCl - Quimex 10% em volume. Visto que não havia o mesmo tipo de HCl disponível na UFMS, e visando garantir a efetividade do processo, foi preparada uma solução com uma concentração ácida um pouco mais elevada: 400 mL de água deionizada e 50 mL de HCl (37%). Metade desta solução foi transferida para um Becker de 1 litro, contendo 10 gramas de CA. A mistura da solução ácida junto às cascas foi fervida a 100 °C por duas horas em *hot plate* com baixa agitação magnética, sendo necessárias reposições de solução ácida conforme a evaporação do líquido em fervura.



Após fervura, as cascas foram submetidas a sucessivas lavagens utilizando água deionizada até ser atingido um pH de 4,5 ao final da lavagem. No total foram utilizados 3 litros de água nesse processo. O procedimento de lavagem consistiu em agitações manuais da solução com água, sucedidas de filtrações em peneira. Posteriormente à lavagem, as cascas foram colocadas em estufa a 80 °C para secagem por 24 horas.

#### 4.1.4 Calcinação dos Resíduos Orgânicos

##### 4.1.4.1 *Calcinação do Bagaço de Cana-de-açúcar Carbonizado (BCC)*

Para a calcinação do BCC, foi utilizado o forno tubular Nabertherm 21100 com circulação de ar contínua a 0,94 L/min. Foi utilizada a rampa de aquecimento de 10 °C/minuto, com patamar a 450 °C por 48 horas para completar o processo de degradação do material orgânico, conforme procedimento proposto por Ortiz [16]. Os bagaços foram colocados em três cadinhos dispostos em fila no interior do forno tubular, sendo a amostra resultante pós calcinação catalogada como CBCC.

##### 4.1.4.2 *Calcinação das Cascas de Arroz*

A calcinação das cascas de arroz lixiviadas foi realizada conforme procedimento proposto por Della *et al* [13], consistindo em submissão de 10 gramas de cascas lixiviadas à mufla sem circulação de ar, com rampa de aquecimento de 5 °C/minuto e patamar de 600 °C por 3 horas. Para a amostra obtida desse processo se deu o nome de CALC. Conforme será relatado na seção de resultados e discussões, constatou-se, via EDS, que essa amostra (CALC) possui um teor de silício acima de 99%. Em virtude disso, a partir deste ponto do trabalho, quando for mencionado sílica biogênica, tal citação se refere à amostra CALC.

A título de comparação, foi realizado procedimento de calcinação direta das cascas de arroz sem prévio ataque ácido, e nas mesmas condições (600 °C por 3 horas), sendo esta amostra catalogada como CAC\_1. Também à título de comparação, foi realizado outro procedimento de calcinação direta em condições mais severas, no qual as cascas de arroz, sem prévio ataque ácido, foram submetidas ao forno mufla por 5

horas a 700 °C, sendo esta amostra catalogada como CAC\_2. Em ambos os casos a quantidade de material calcinado foi de 10 gramas.

#### 4.1.5 Caracterização das Amostras Obtidas

##### 4.1.5.1 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios-X Por Dispersão em Energia (EDS)*

Foi utilizado o microscópio eletrônico JEOL modelo JSM-6380 LV do Laboratório Multiuso de Análises de Materiais do Instituto de Física da UFMS, com o EDS Noram System SIX acoplado. A preparação das amostras para análise EDS consistiu na fixação destas em fita de carbono colada em porta-amostra de cobre. Para análise MEV, aproveita-se as mesmas amostras preparadas previamente, porém com a devida metalização por íons de ouro.

As análises de MEV e EDS foram realizadas nas amostras provenientes do bagaço de cana de açúcar CBCC, bem como nas amostras provenientes de casca de arroz CA, CALC, e CAC\_2.

##### 4.1.5.2 *Difração de Raios-X (DRX)*

Foi realizado análise de difração de raios-X com intuito de confirmar se as amostras CALC e CAC\_2, provenientes das cascas de arroz, se encontram em estado amorfo. As análises foram realizadas no laboratório LP-6 do Instituto de Química da UFMS, utilizando um difratômetro de raios-X modelo D2-PHASER da Bruker, com os seguintes parâmetros de varredura: 8° - 80° e passo de 0,05°.

#### 4.1.6 Redução de Tamanho das Partículas de Sílica Biogênica

A sílica biogênica, amostras CALC, obtidas a partir de calcinação posterior à lixiviação ácida das cascas de arroz, foram moídas manualmente em almofariz de ágata

de modo a possibilitar seu peneiramento em peneira ASTM 400 ( $38 \text{ mm} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ ). Após a moagem manual e peneiramento, o material foi guardado para uso futuro.

As amostras CALC peneiradas, conforme relatado acima, foram submetidas a um processo de erosão sonoquímica em ultrassom de ponteira modelo Vibra-Cell VCX 750 da empresa Sonics. Uma solução de 40 mL de água deionizada contendo 0,16 gramas da amostra CALC foi acondicionada em um Becker de 50 mL, que por sua vez foi colocado em um outro Becker maior contendo água e papel (Figura 10), para fins de dissipação do calor gerado pelo ultrassom. O ultrassom operou por 90 minutos com uma sonda de 13,5 mm de diâmetro, a 40% de amplitude (máximo permitido para a sonda utilizada) e potência de 25 W.

*Figura 10 - Procedimento de redução de tamanho das partículas CALC por processo sonoquímico.*



*Fonte: do autor.*

## 4.2 Produção dos Substratos Flexíveis

### 4.2.1 Materiais Utilizados

O material utilizado como substrato flexível foi o silicone Elastosil M-4630 da empresa fabricante Wacker, adquirido através da empresa distribuidora Polisol Silicones. O silicone adquirido é fornecido em dois componentes líquidos A (polímero líquido) e B (catalisador), que devem ser misturados na proporção de 10:1 em massa, respectivamente. A cura pode ser realizada em temperatura ambiente, ou a temperatura de 100 °C, o qual, neste último caso, ocorre de forma mais rápida.

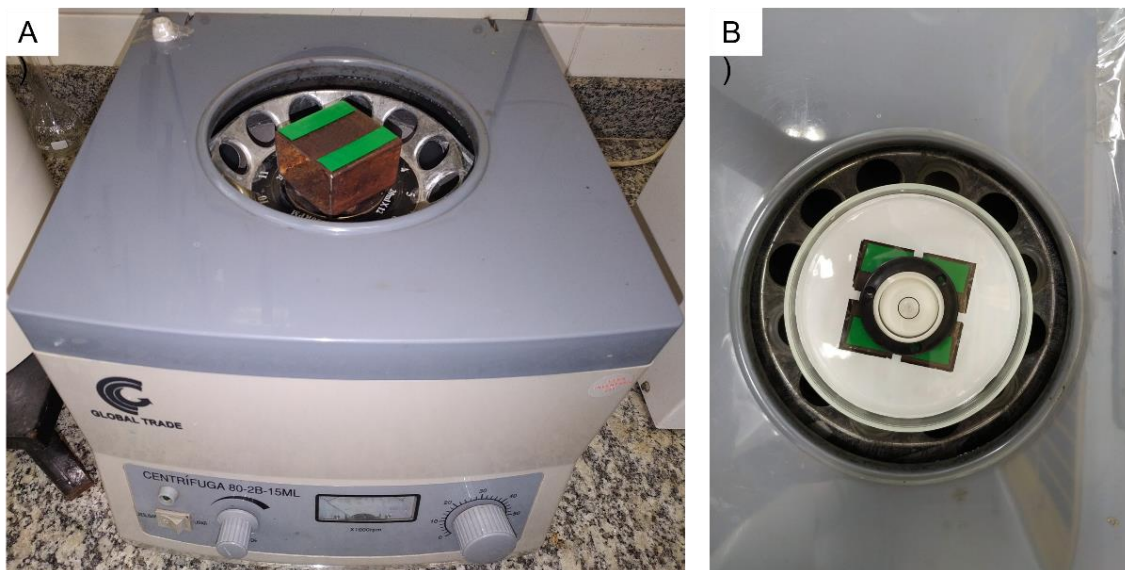
Para pesagem das proporções dos componentes e cura, foi utilizada uma balança analítica Celtac FA2104N, e, para proporcionar a cura de um filme de silicone fino e com menor quantidade de bolhas, foi utilizado uma centrífuga 80-2B-15ML da marca Global Trade, adaptada para rotacionar uma placa de petri de 100 mm de diâmetro.

### 4.2.2 Método de Cura do Silicone

O processo de fabricação do filme consistia no despejo de 3 gramas da mistura dos componentes A e B em uma placa de petri de 100 mm de diâmetro. Na base externa da referida placa foi colado um adesivo indicando o seu centro, o qual possibilitou uma padronização nos momentos de fabricação do filme, pois a mistura era sempre despejada no ponto indicado pelo adesivo.

Após despejo da mistura na placa, esta era colada via fita dupla face em um pedaço de *metalon*, que por sua vez era fixado no eixo da centrífuga, aproveitando a mesma porca utilizada para fixar sua base rotatória, conforme pode ser observado na Figura 11. Antes de cada procedimento, era feito um balanceamento da centrífuga para que ocorresse um achatamento homogêneo da mistura ao rotacionar.

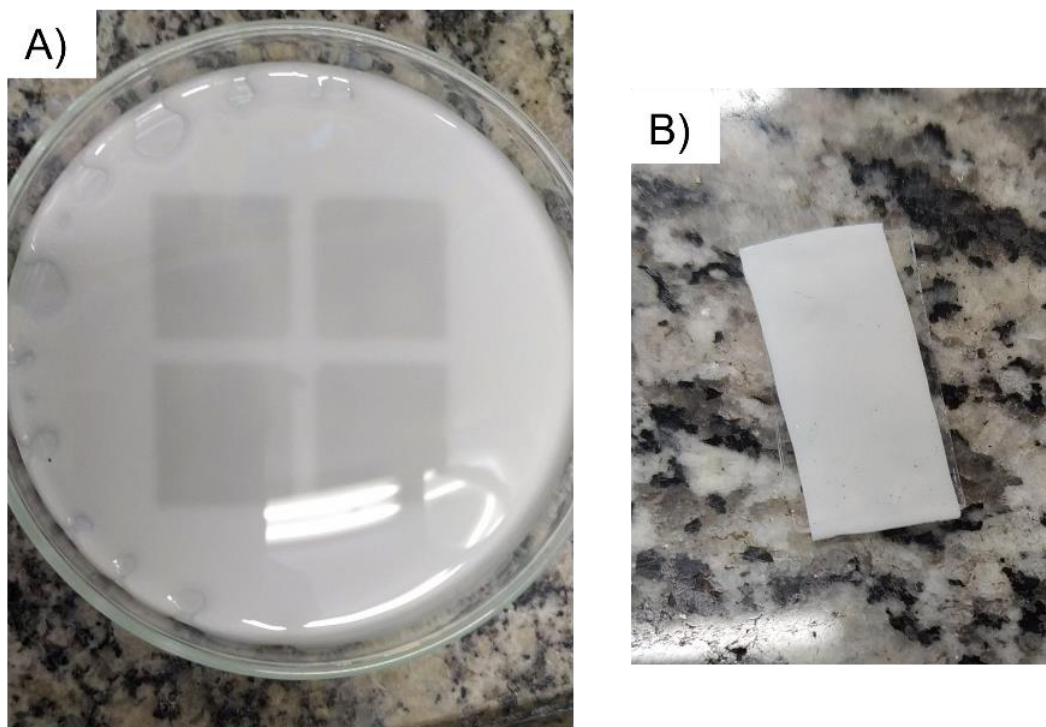
Figura 11 - A) Centrífuga adaptada com peça para fixar a placa de petri. B) Placa de petri fixada na centrífuga, e com o nivelador olho de peixe indicando o nivelamento do conjunto.



Fonte: do autor.

Após nivelamento e fixação da placa de petri, e com a mistura já adicionada, a centrífuga era mantida acionada por 1 minuto com velocidade de rotação de 500 rpm, o qual resultava em uma mistura do silicone espalhada por quase toda a área interna da placa de petri e com aspecto livre de bolhas, conforme Figura 12. Tal produto era então guardado em temperatura ambiente por um período não inferior a 24 horas, para que ocorresse a cura. Após a cura, o silicone era cortado com estilete em formatos retangulares de tamanho 1 cm x 2 cm, conforme Figura 12.

Figura 12 - A) Silicone espalhado pela superfície interna da placa de petri. B) Silicone cortado no formato 1cm x 2cm.



Fonte: do autor.

Em virtude do procedimento de pintura do OG sobre estes substratos requerer fixação deles em uma esteira, conforme detalhado nas seções seguintes, os substratos precisaram ser acomodados em pequenas placas de vidro de tamanho 1 cm x 2 cm. Notou-se uma boa aderência entre o silicone e as placas de vidro. Ambos eram lavados primeiramente com água e detergente, e depois com álcool etílico 92,8° INPM, via agitação e esfregação manual, antes de cada procedimento de pintura.

### 4.3 Produção dos Sensores de OGr

#### 4.3.1 Materiais Utilizados e Preparação

O óxido de grafeno utilizado foi produzido pelo grupo AND (*Applied Nanomaterials and Devices*) do Instituto de Física da UFMS através do método de Hummers modificado, tendo a concentração final de 4,86 g.L<sup>-1</sup> e ph 7. Para realização da deposição, o OG foi solubilizado com água deionizada e álcool etílico P.A. – ACS PM

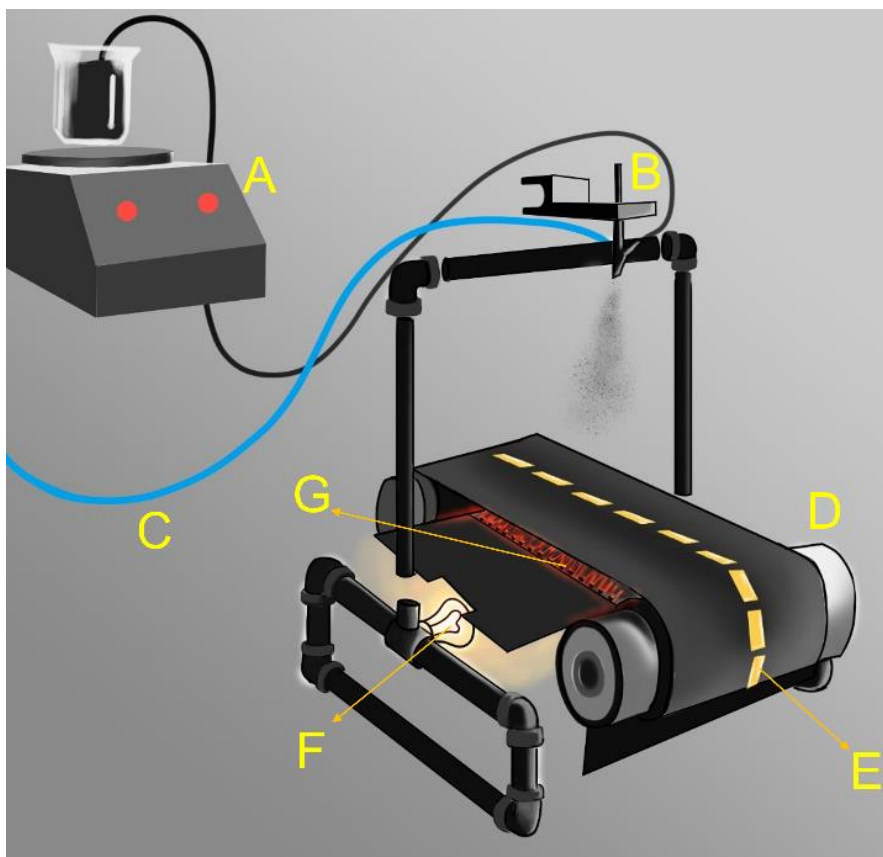
46,07, de forma a possibilitar uma secagem rápida da fase líquida da solução após deposição. A proporção desta mistura consiste em 1:5:35 em volume de OG, água deionizada, e álcool, respectivamente. Ou seja, cada 1 mL de OG deve ser solubilizado com 5 mL de água e 35 mL de álcool etílico.

Para a deposição, foi utilizada uma máquina desenvolvida pelo mestrando Caio Rocha Nunes Reis, que consiste, basicamente, em dois tubos movimentando uma esteira de 95,5 cm de comprimento, por meio de um motor de passo. A estrutura da máquina, feita utilizando tubos de PVC, permite a fixação de um aerógrafo de pintura em sua estrutura, possibilitando aspersão da solução de OG, conforme detalhado na seção seguinte.

#### 4.3.2 Método de Deposição da Solução de OG Sobre o Substrato Flexível

O procedimento de deposição da solução descrita no item 4.3.1 consistiu em sua aspersão sobre o substrato flexível conforme ilustração na Figura 13, a seguir.

Figura 13 - Representação ilustrativa do processo de pintura de OG sobre os substratos.



Fonte: Caio Rocha Nunes Reis

Todos os sensores com apenas OGr, estudados neste trabalho, foram fabricados conforme ilustrado na Figura 13, em conjunto com as amostras utilizadas no trabalho do Sr. Caio Rocha Nunes Reis, pois a esteira possui um comprimento total de 95,5cm, sendo possível realizar a deposição de soluções líquidas em vários substratos ao mesmo tempo. Os itens A a G da Figura 13 serão detalhados a seguir:

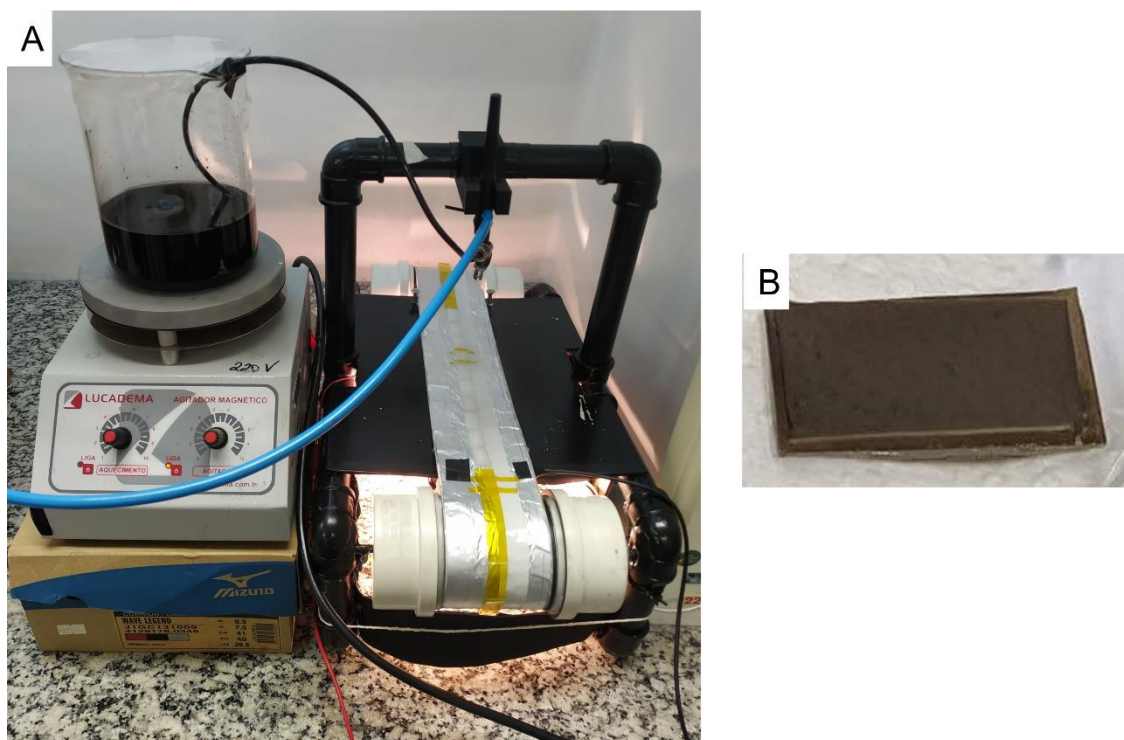
- A) A solução de OG/água/álcool era mantida em baixa agitação magnética durante o procedimento de aspersão. Para cada procedimento de pintura, eram diluídos 10 mL de OG com 50 mL de água deionizada e 350 mL de álcool. Ou seja, como o comprimento de cada substrato flexível utilizado neste trabalho corresponde a 2 cm, e a esteira MET um comprimento total de 95,5 cm, e considerando uma vazão constante durante o processo, estima-se que 8,6 mL da solução de OG/água/álcool foi borrifada sobre cada sensor no processo de pintura. Obs: ocorre perda no processo, pois a borrifação faz com que haja deposição de material na esteira ao redor dos substratos;  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$



- B) aerógrafo que faz a sucção da solução de OG/água/álcool, mediante pressão fornecida por compressor pneumático, e aspersão da solução sobre os substratos. O aerógrafo era mantido acionado por todo o tempo do processo.
- C) Tubo conectado ao compressor pneumático operando à pressão de 1,5 bar;
- D) Conjunto esteira e tubo. A esteira é composta de uma camada de fita *kapton* sob papel alumínio colado à *kapton* via fita dupla face. Sobre o papel alumínio era colada outra fita dupla face para fixar os substratos. Quanto à velocidade de movimentação da esteira, notamos que cada ciclo era completado em 13 segundos em média;
- E) Representação dos substratos fixados na esteira via fita dupla face;
- F) Lâmpada mantida acesa na parte inferior da máquina, com o intuito de fornecer calor e acelerar a secagem da fase líquida da solução OG/água/álcool depositada nos substratos;
- G) Serpentina alimentada por uma fonte DC Icel PS-7000 a 12 V e 1 A, a qual se aquecia a uma temperatura na faixa de 50 °C, acelerando, também, o processo de secagem da fase líquida da solução OG/água/álcool depositada nos substratos;

Os processos de pintura eram completados em torno de 6 horas. Consta na Figura 14 uma foto do processo, e o resultado: substratos com o OG depositado sobre eles.

Figura 14 - A) Foto de um procedimento de pintura do OG sobre os substratos flexíveis; B) Substratos flexíveis com o OG depositado.



Fonte: do autor.

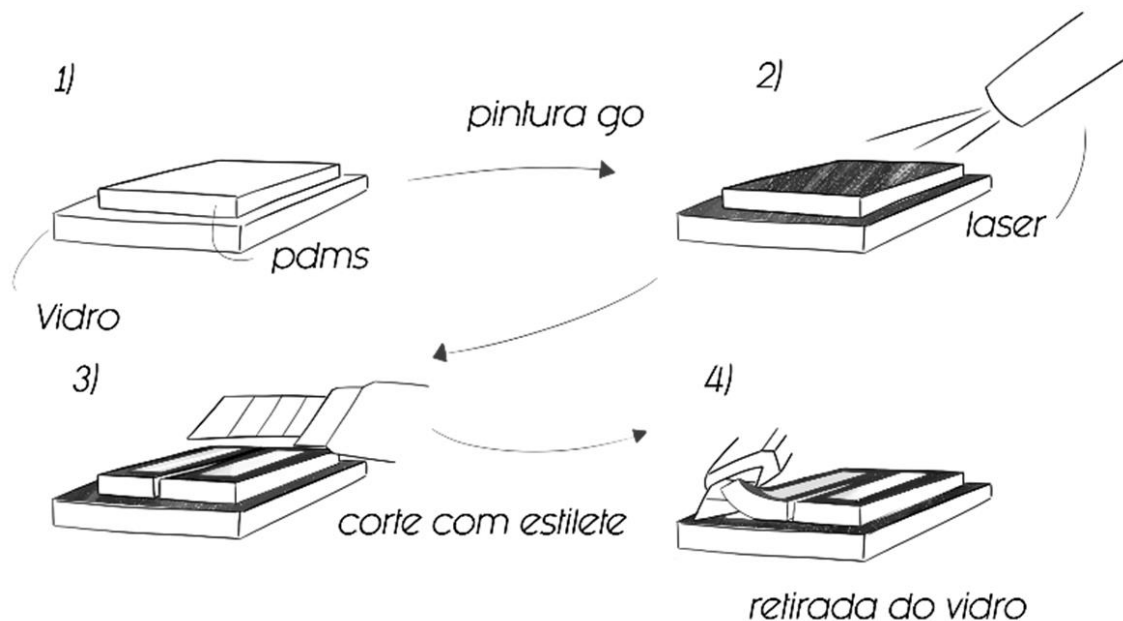
#### 4.3.3 Redução a Laser do OG Macroestruturado Sobre o Substrato Flexível

Alguns substratos com o OG depositado, produzidos conforme relatado na seção 4.3.2, foram reduzidos a laser utilizando uma mini gravadora NEJE DK-5, a qual possui um laser azul violeta (comprimento de onda de 405 nm) com potência máxima de 500 mW. O desenho para a redução do OG foi criado por meio do editor de gráficos vetoriais *Inkscape* 0.92.5 e, após sua edição, foram exportadas para o programa *Universal GCode Sender* por meio da extensão *J Tech Photonics Laser Tool* instalada no *Inkscape*. Finalmente, com o desenho carregado, o software *Universal GCode* enviava os comandos para a gravadora a laser reduzir os sensores.

O desenho para redução consiste em um retângulo de tamanho 17 mm x 3 mm, composto por linhas paralelas de largura de 0,18 mm e comprimento de 17 mm. A potência do laser e a velocidade configuradas no *J Tech Photonics Laser Tool* foram de 150 e 50 mm/minuto, respectivamente. A referida potência trata-se de regulagem da

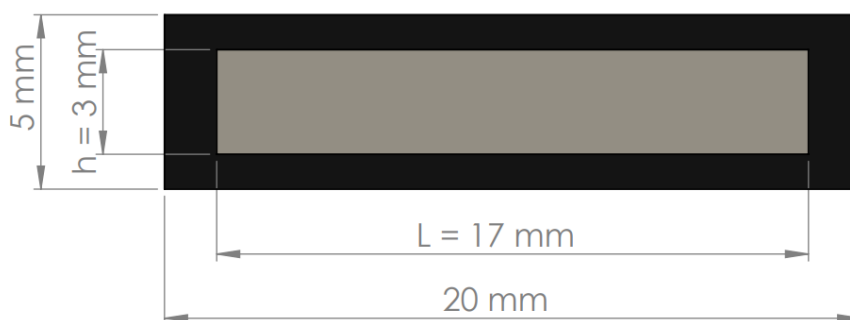
extensão *J Tech Photonics*, sendo desconhecida a equivalência em watts. Dado ao tamanho do desenho (17 mm x 3 mm), foi possível fabricar 2 sensores a cada substrato produzido, pois estes têm um tamanho de 2 cm x 1 cm. Após redução, eles eram retirados da placa de vidro conforme procedimento ilustrado na Figura 15. Consta na Figura 16 uma ilustração com as medidas dos sensores.

Figura 15 - Esquema ilustrativo do procedimento de manuseio do sensor após redução.



Fonte: do autor.

Figura 16 - Dimensões dos sensores. Parte com coloração prata corresponde à área reduzida (OGr). Parte com coloração preta corresponde à área não reduzida (OG).



Fonte: do autor.

Consta na Figura 17 uma foto dos sensores reduzidos. Foram produzidos cinco sensores para realização de testes de deformação, sendo catalogados conforme a

seguir: SGOR\_0, SGOR\_1, SGOR\_2, SGOR\_3, e SGOR\_4. A título de comparação, foi cortado nas mesmas dimensões um substrato com OG depositado, sem redução a laser, para testes de deformação, sendo este catalogado com SGO.

*Figura 17 - Sensores de deformação de OGr (SGOR).*



*Fonte: do autor.*

#### 4.3.4 Caracterização Morfológica dos Sensores de OGr

Foi realizada microscopia eletrônica de varredura, utilizando microscópio eletrônico JEOL modelo JSM-6380 LV do Laboratório Multiuso de Análises de Materiais do Instituto de Física da UFMS, de substrato flexível com OG depositado, reduzido e não reduzido, bem como de sensor SGOR posterior à deformação máxima (relaxado), e com deformação máxima (tracionado).

#### **4.4 Produção dos Sensores de OGr Decorados com Partículas de Sílica Biogênica**

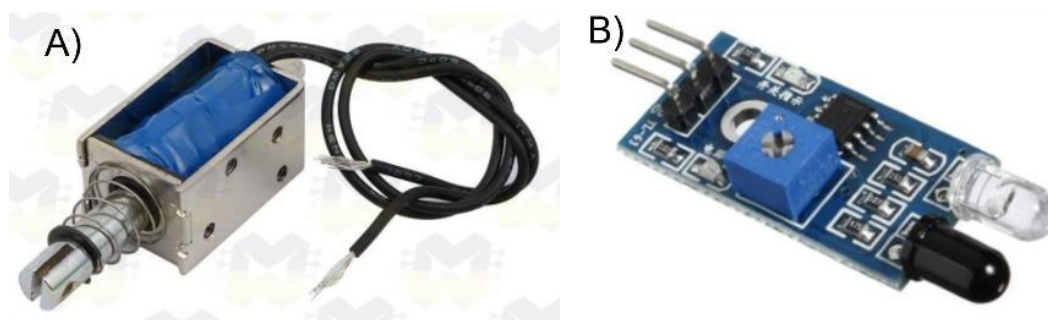
##### **4.4.1 Materiais Utilizados e Preparação**

Foram utilizados o mesmo óxido de grafeno (OG) e o mesmo aparato descritos na seção 4.3.1, porém com algumas modificações, conforme descrito a seguir. SiO<sub>2</sub>

Em relação a solubilização do OG, esta foi realizada com a suspensão de partículas de sílica em água deionizada pós redução sonoquímica do tamanho de partículas descrito na seção 4.1.6, na mesma proporção em volume, ou seja, 1:5:35 de OG, água com sílica, e álcool, respectivamente.

Quanto ao aparato de pintura, foi necessário automatizá-lo para que aerógrafo fosse acionado automaticamente nos momentos em que os substratos passassem pela sua frente. Tal automatização, foi realizada adaptando um atuador solenoide JF-0630B para acionamento aerógrafo, controlado por um sensor de posição infravermelho reflexivo LM393. Consta na Figura 18 fotos de tais dispositivos, e no apêndice 1 o detalhamento da instalação, do circuito elétrico, e do código de arduino utilizado para controle.

Figura 18 - A) Atuador solenoide JF-0630B; B) Sensor de posição infravermelho reflexivo LM393. Obs: Fotos fora de escala.



Adaptado de [54]

#### 4.4.2 Método de Deposição da Solução de OG e Partículas de Sílica Sobre o Substrato Flexível

O procedimento de redução de tamanho das partículas de sílica biogênica pelo processo sonoquímico, descrita no item 4.1.6 deste trabalho, foi realizada no mesmo dia do procedimento de deposição relatado nessa seção. Conforme relatado na seção 4.1.6, 160 miligramas de sílica em solução com 40 mL de água deionizada foram submetidas a um ultrassom de ponteira por 90 minutos. Após este processo, 5,5 mL desta solução de água com sílica (água-SiO<sub>2</sub>) foram diluídas em 1,1 mL de OG e 38,5 mL de álcool etílico P.A. – ACS PM 46,07, com vistas a pintar 5 substratos flexíveis com 2 cm de comprimento cada um. Tais quantidades foram adotadas objetivando a adição de uma quantidade de 2 wt% de sílica em relação ao peso do OG em fase líquida, que, no caso em tela (1,1 mL), equivale a 1,124 gramas.

No geral, o procedimento foi realizado conforme relatado na seção 4.3.2, contudo, como a esteira não foi totalmente preenchida com substratos a serem pintados, foi necessário automatizar a aspensão conforme detalhado no apêndice 1. Além disso, provavelmente devido a presença de partículas de sílica na solução, notou-se uma elevada tendência de obstrução do aerógrafo, sendo necessários vários ajustes em sua abertura durante o processo, bem como, aumentar a pressão fornecida pelo compressor pneumático (2,5 bar).

Como houve dificuldade na regulação do procedimento, foi perdida uma significativa quantidade de solução de OG/água-SiO<sub>2</sub>/álcool. Por conta disto, durante o

processo foi adicionado solução de 0,5 mL de OG com 2,5 mL de água-SiO<sub>2</sub> e 17,5 mL de álcool.

#### **4.4.3 Redução a Laser do OG Macroestruturado com as Partículas de Sílica Sobre o Substrato Flexível**

Foi realizada redução a laser de alguns substratos produzidos conforme relatado na seção 4.4.2 deste trabalho, utilizando o mesmo equipamento e softwares descritos na seção 4.3.3, bem como o mesmo desenho de redução (17 mm x 3 mm)

A mesma regulagem de potência utilizada na redução dos sensores sem sílica (150) não surtiu os efeitos esperados de redução com os sensores decorados com a sílica, conforme detalhado no capítulo de resultados e discussões desse trabalho. Em virtude disso, o OG decorado com sílica precisou ser reduzido sob potência mais severa, conforme detalhado no capítulo de resultados e discussões. Para estes sensores reduzidos foi dado o rótulo geral de SGOSR.

#### **4.4.4 Caracterização Morfológica dos Sensores de OGr Decorados com Sílica**

Foi realizada microscopia eletrônica de varredura, utilizando microscópio eletrônico JEOL modelo JSM-6380 LV do Laboratório Multiuso de Análises de Materiais do Instituto de Física da UFMS, com tensão de operação de 30 kV, de substrato flexível com OG depositado decorado com sílica, não reduzido e reduzido sob diferentes potências, bem como de sensor SGOSR posterior à deformação (relaxado).

### **4.5 Caracterização dos Sensores Produzidos Quanto a Resposta Elétrica em Função da Deformação**

#### **4.5.1 Materiais e Equipamentos Utilizados**

Os dados eletrônicos foram coletados mediante unidade de alimentação e medição de precisão (*sourceter*) *Keysight* B2901A, utilizando conjunto de pontas de prova Kelvin comprados da mesma empresa, *Keysight*. O equipamento era comandado via notebook com *LabView* 11.0 instalado.

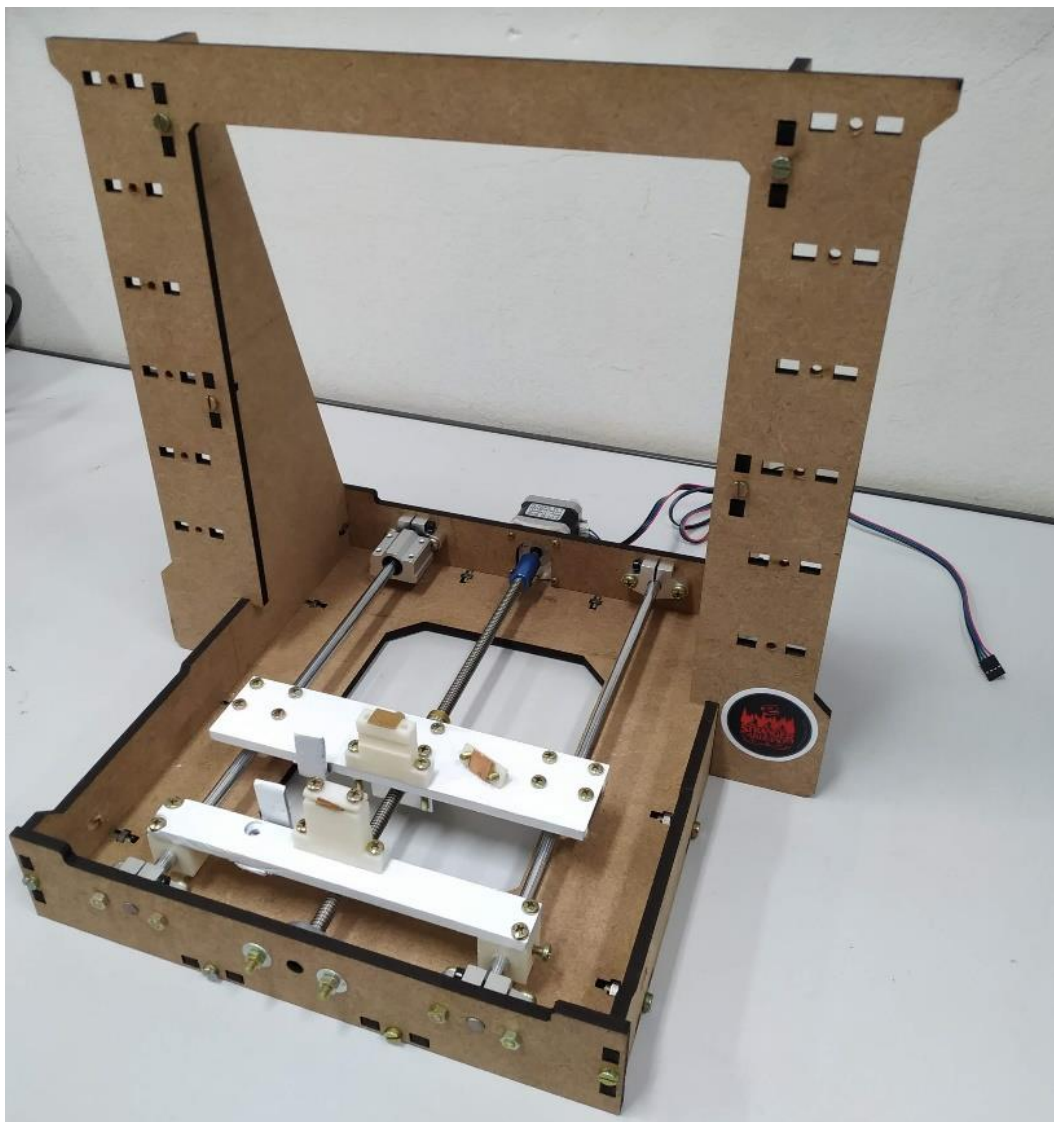
A deformação era realizada utilizando equipamento eletromecânico desenvolvido por este autor, conforme detalhado na seção 4.5.2 e apêndice 2 deste trabalho, sendo o alongamento medido por relógio comparador Mitutoyo UVX062 (precisão de 0,01mm) acoplado à máquina. O controle dessa máquina era realizado por meio de notebook diferente daquele responsável por controlar a unidade de alimentação e medição de precisão.

#### 4.5.2 Fabricação de Equipamento Eletromecânico Para Realização dos Testes de Deformação

Para a realização dos diversos testes de deformação nos sensores, foi desenvolvida um aparato, mostrado na Figura 19, no qual um projeto de estrutura de impressora 3D foi adaptado para a aplicação nesse trabalho. A estrutura consiste em MDF com espessura de 6 mm cortado a laser com os encaixes necessários para montagem. A máquina possui duas plataformas: uma fixa, acoplada de forma fixa a dois eixos fixos de aço inoxidável; e a outra móvel, acoplada de forma móvel aos eixos fixos e a uma barra roscada com passo de 2 mm por rotação. O movimento da plataforma móvel é fornecido por um motor de passo que rotaciona a barra roscada, através de comandos via Arduino. Fixados nas plataformas fixa e móvel, constam peças de PLA fabricadas por impressora 3D responsáveis por fixar os sensores. Consta no apêndice 2 os detalhes construtivos da máquina, o código de Arduino utilizado para controlá-la bem como circuito elétrico de ligação.



Figura 19 - Foto do equipamento eletromecânico desenvolvido para realização dos testes de deformação.



Fonte: do autor.

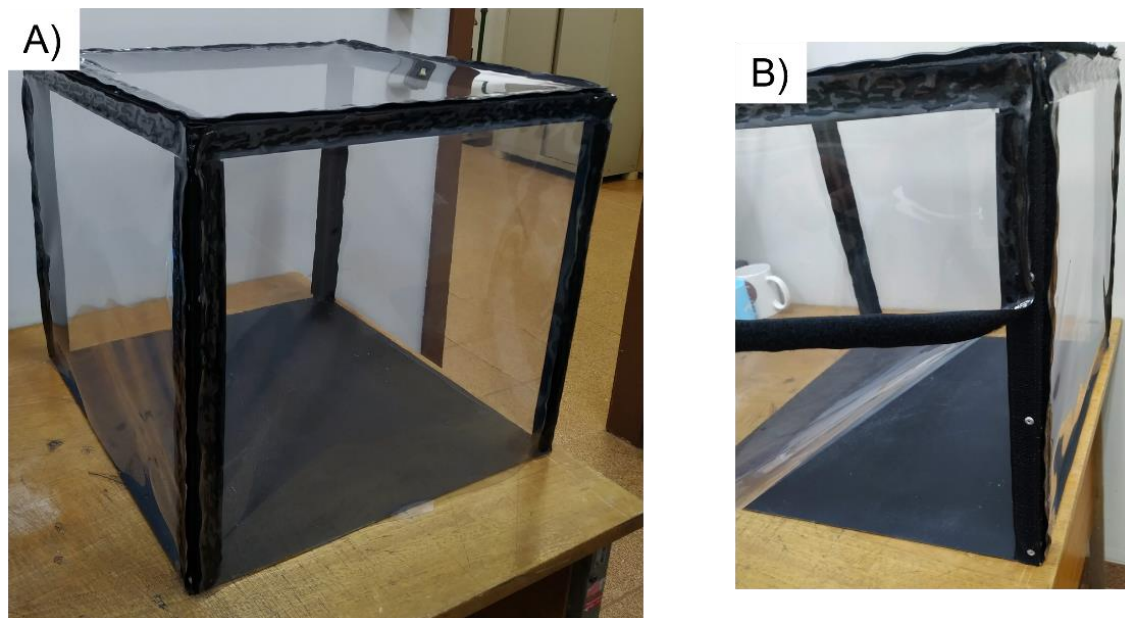
#### 4.5.3 Fabricação de Caixa Para Abrigar o Equipamento Eletromecânico

Para prevenir possíveis interferências externas durante os testes de deformação, como por exemplo fluxo de ar, e até mesmo para manter o aparato armazenado sem incidência de poeira, foi desenvolvida uma caixa, conforme detalhado a seguir.

A caixa consiste em uma chapa de aço, no qual foram soldados tubos de aço de tamanho 15 mm x 15 mm de forma a criar um cubo, conforme pode ser observado na Figura 20. Nas faces dos tubos, foram fixados velcros através de arrebites e cola vinil.

Velcros foram colados, também, em plásticos lona transparentes cortados no tamanho das faces do cubo formado pela estrutura. Portanto, a caixa pode ser aberta e fechada através do colamento e descolamento dos plásticos lonas.

Figura 20 – Caixa para abrigar equipamento eletromecânico para realização dos testes de deformação.

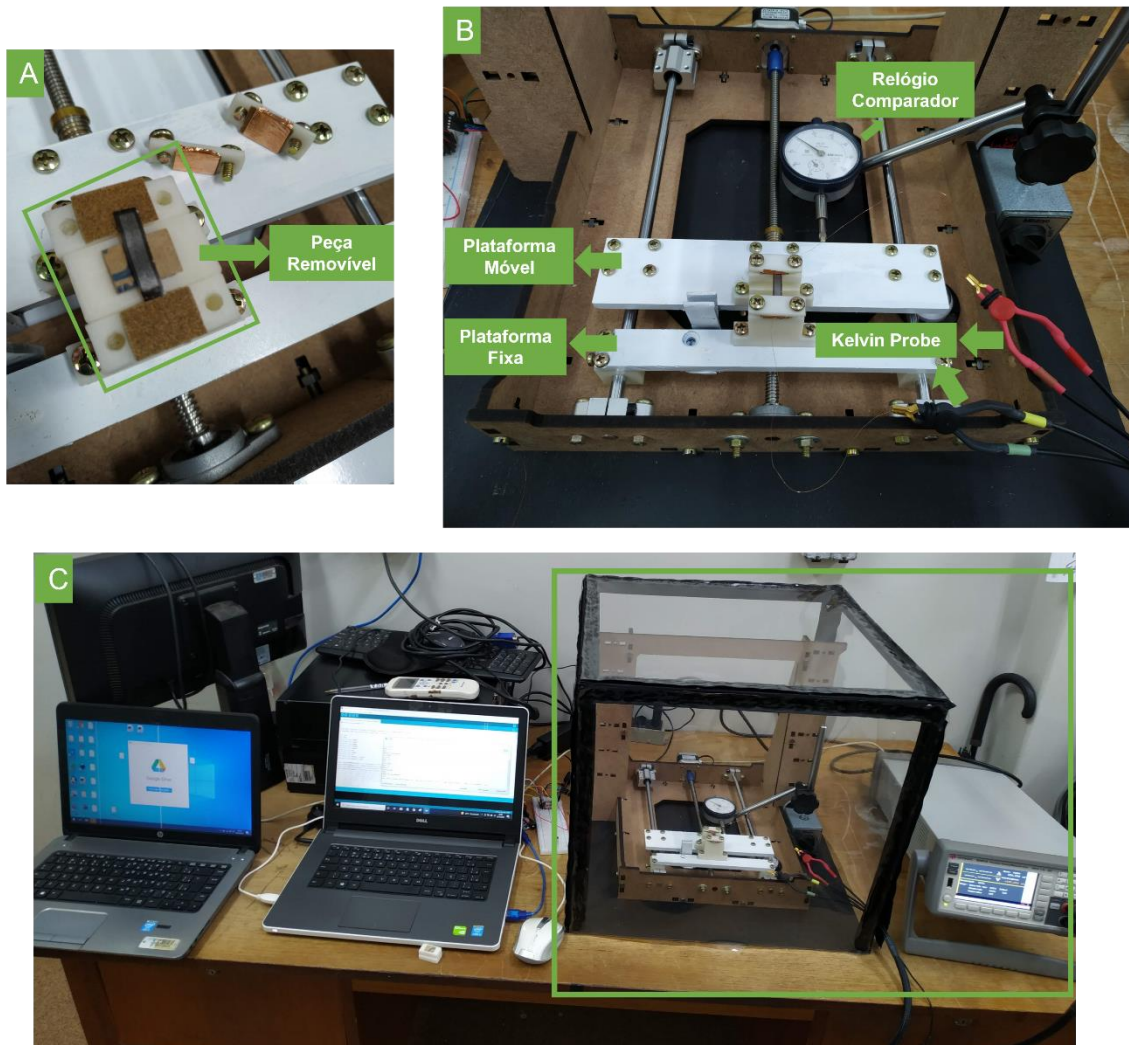


Fonte: do autor.

#### 4.5.4 Montagem e Combinação dos Aparatos Para Realização dos Testes de Deformação

A montagem para realização dos testes pode ser observada através da Figura 21. O sensor era fixado em suas extremidades através do aperto via parafuso entre duas peças de poliácido láctico (PLA). Tais conjuntos de peças consistem em uma base e uma placa, a qual foi colado um pedaço de fita condutora de cobre, conforme detalhado no apêndice 2, de forma a proporcionar o contato elétrico com o sensor. Para auxílio no posicionamento do sensor nessas peças de fixação, era utilizada uma peça removível indicada na Figura 21 A. Antes de fazer o aperto, era adicionado um fio de cobre em cada extremidade, de forma a possibilitar contato com as pontas de prova. Quanto ao relógio comparador, esse era posicionado com sua base magnética acionada e fixada na chapa de aço da caixa responsável por abrigar o aparato, conforme pode ser observado na Figura 21 B e C.

Figura 21 - A) Foto do procedimento de posicionamento do sensor, utilizando a peça removível de PLA; B) Focagem na montagem do sensor na banca de testes de deformação; C) Foto mostrando o aparato de medida completo.



Fonte: do autor.

#### 4.5.5 Procedimentos de Preparação Prévios às Medidas

Antes de cada ciclo de medidas, os contatos elétricos (fita de cobre colada na placa de PLA e fio de cobre) eram limpos com spray “limpa contato”. Após montagem do sensor na bancada, era verificado se os contatos estavam fechados utilizando multímetro na função ohmímetro, no qual uma das pontas de provas era posicionada no final de cada fio de cobre e a outra em partes diversas da fita de cobre correspondente àquele fio.

#### 4.5.6 Procedimentos de Medida, Padrões de Alongamento Utilizados e Formas de Tratamento de Dados

Em todos os ciclos de medidas, o *sourceter* foi configurado através do *LabView* com uma tensão de alimentação de 0,5 volts, efetuando medidas de corrente elétrica a cada 0,5 segundos. A partir daí, foram calculados os valores de resistência (R) através da divisão da tensão (V) pelos dados de corrente elétrica (I), conforme equação (8).

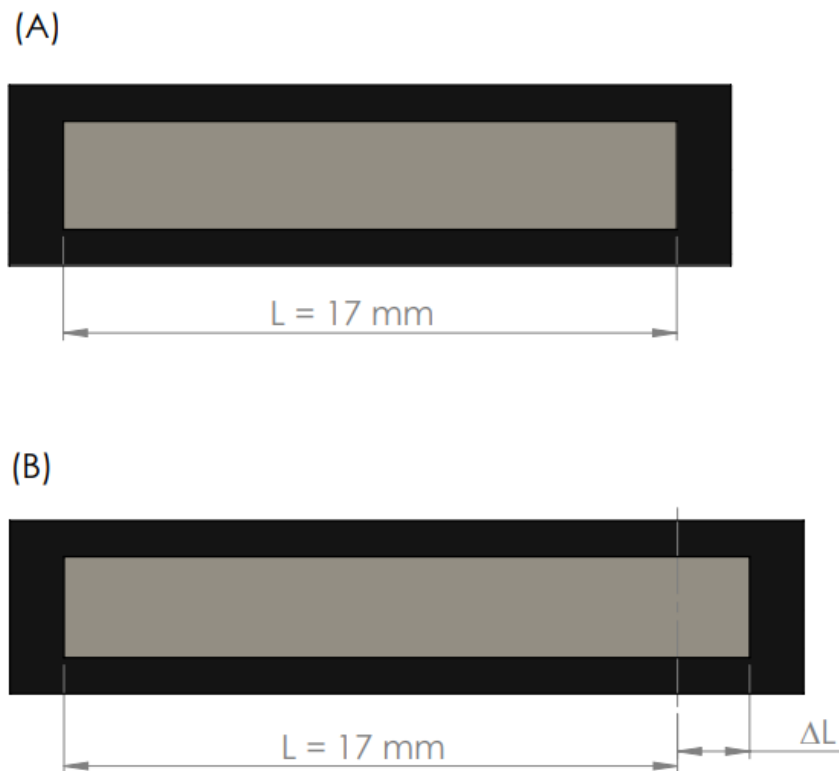
$$R = \frac{V}{I} \quad (8)$$

Quanto à máquina responsável por alongar os sensores, foi configurado um tempo de *delay* inicial de 20 segundos. Ou seja, após o acionamento, a máquina esperava 20 segundos para começar a alongar o sensor. A média de velocidade de movimento da plataforma móvel, responsável pelo alongamento/relaxamento ( $\Delta L$ ) dos sensores foi de  $5,92 \times 10^{-3} \pm 5,98 \times 10^{-5}$  mm/s. Além disso, o código de Arduino, responsável por controlar a máquina, foi configurado para informar todos os tempos de controle manuais utilizados: tempo de acionamento inicial; tempo de pausa no alongamento/relaxamento; tempo de reativação do movimento de alongamento/relaxamento; tempo de inversão de movimento (alongamento para relaxamento); e tempo de parada.

O procedimento de medida consistia em acionar manualmente, e ao mesmo tempo, a máquina de deformação e o *sourceter*, através dos dois notebooks utilizados. Conforme relatado no parágrafo acima, o *delay* de 20 segundos permitia a coleta de 40 valores de corrente elétrica para cada ciclo de medida dos sensores antes de começar a deformação. Com esses valores, foi possível calcular as resistências equivalentes, sendo que, as resistências iniciais ( $R_0$ ) consistem em uma média aritmética destes valores de resistência correspondentes ao sensor antes de ser alongado. Os acionamentos em posições de alongamento/relaxamento específicas eram performados através da observação visual do ponteiro do relógio comparador. Em vista de a velocidade da plataforma móvel, responsável pelo alongamento/relaxamento,

ser muito baixa, foi possível assegurar um bom controle dos alongamentos. Consta na Figura 22 uma representação exemplificando um sensor em posições relaxada e alongada. Com as informações de alongamento ( $\Delta L$ ) é possível calcular a deformação axial do sensor ( $\epsilon_a$ ) através da equação (9).

Figura 22 - Ilustração representando o sensor relaxado (A) e alongado (B). Parte com coloração prata corresponde à área reduzido (OGr). Parte com coloração preta corresponde à área não reduzida (OG).



Fonte: do autor.

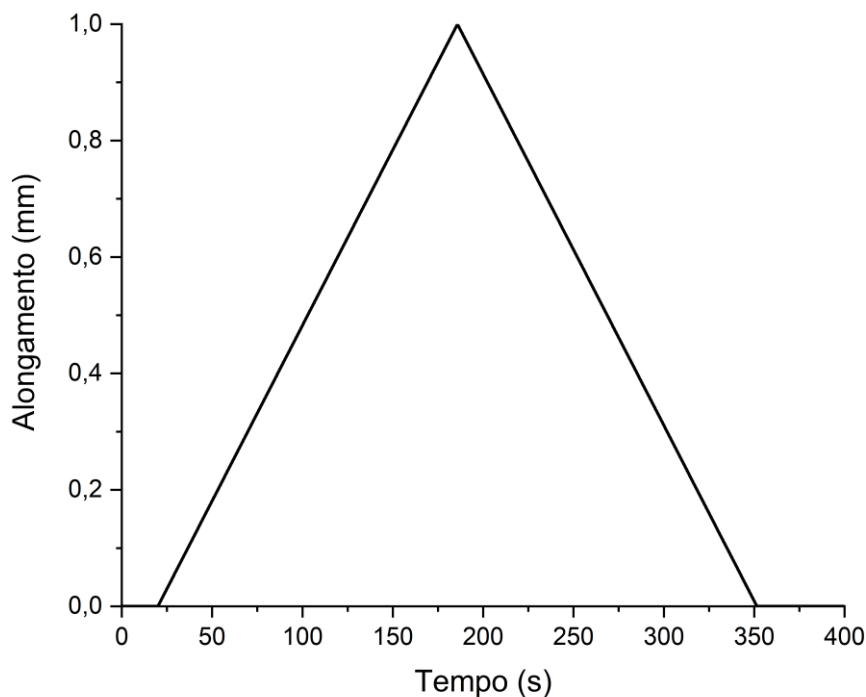
$$\epsilon_a = \frac{\Delta L}{L} \quad (9)$$

Os principais padrões de alongamento/relaxamento performados neste trabalho estão detalhados nos itens A a C a seguir, bem como suas respectivas formas de tratamento de dados:

- A) Movimento da plataforma móvel de forma a proporcionar alongamento máximo de 1 mm, com inversão imediata de movimento ao se atingir esse ponto,

relaxando o sensor até a posição inicial. Tal padrão de alongamento está representado no gráfico da Figura 23. Neste caso, o programa informa o tempo do comando para iniciar o movimento de alongamento ( $\Delta L = 0$ ); o tempo de envio do comando para inverter o movimento e começar a relaxar o sensor ( $\Delta L = 1 \text{ mm}$ ); e o tempo de envio do comando de paralisação da plataforma móvel, em virtude de ter chegado ao ponto inicial ( $\Delta L = 0$ ). Neste caso, assim como para todos os outros, os alongamentos intermediários foram calculados com base na velocidade de movimento da plataforma móvel, considerada constante. Tal padrão será responsável por proporcionar a avaliação da histerese, e da sensibilidade do sensor. Os dados foram tratados mediante utilização do software *Excel*, constando na Tabela 3 a descrição de como foi realizado o tratamento, para posteriormente serem mostrados em gráficos gerados via software *OriginLab*.

Figura 23 - Padrão de alongamento com inversão de direção imediata.



Fonte: do autor.

Tabela 3 - Exemplo de tratamento de dados realizados, referente aos ciclos de medidas de resposta ao alongamento com inversão de direção imediata.

*Coluna*	* A *	* B *	* C *	* D *	* E *	* F *
Linha	Tempo [s] Programado e Informado <sup>[1]</sup>	Corrente [A] Medido e Adotado <sup>[2]</sup>	Tensão [V] Programado	Resistência [Ohm] Calculado	Alongamento [mm] Observado <sup>[3]</sup> e Calculado	$\Delta R/R0$ [%] Calculado
1	0,0	Corrente 1	0,5	=C1/B1	0 <sup>[3]</sup>	=(D1- R0)/R0)*100
2	0,5	Corrente 2	0,5	=C2/B2	0 <sup>[3]</sup>	=(D2- R0)/R0)*100
[...]	[...]	[...]	[...]	[...]	[...]	[...]
41	20,0	Corrente 41	0,5	=C41/B41	0 <sup>[3]</sup>	=(D41- R0)/R0)*100
42	20,5	Corrente 42	0,5	=C42/B42	=E41+(((\$E\$371- \$E\$41)*((A42- A41)/(\$A\$371- \$A\$41)))	=(D42- R0)/R0)*100
43	21,0	Corrente 43	0,5	=C43/B43	=E42+(((\$E\$372- \$E\$42)*((A43- A42)/(\$A\$372- \$A\$42)))	=(D43- R0)/R0)*100
[...]	[...]	[...]	[...]	[...]	[...]	[...]
370	184,5	Corrente 370	0,5	=C370/B370	=E369+(((\$E\$372- \$E\$42)*((A370- A369)/(\$A\$372- \$A\$42)))	=(D370- R0)/R0)*100
<b>371</b>	<b>184,8<sup>[1]</sup></b>	<b>= Corrente 370<sup>[2]</sup></b>	<b>0,5</b>	<b>=C371/B371</b>	<b>1<sup>[3]</sup></b>	<b>=(D371- R0)/R0)*100</b>
372	185,0	Corrente 372	0,5	=C372/B372	=E371+(((\$E\$371- \$E\$705)*((A372- A371)/(\$A\$371- \$A\$705)))	=(D372- R0)/R0)*100
[...]	[...]	[...]	[...]	[...]	[...]	[...]
704	351,0	Corrente 704	0,5	=C704/B704	=E703+(((\$E\$371- \$E\$705)*((A704- A703)/(\$A\$371- \$A\$705)))	=(D704- R0)/R0)*100
<b>705</b>	<b>351,4<sup>[1]</sup></b>	<b>=Corrente 704<sup>[2]</sup></b>	<b>0,5</b>	<b>=C705/B705</b>	<b>0<sup>[3]</sup></b>	<b>=(D705- R0)/R0)*100</b>
706	351,5	Corrente 706	0,5	=C706/B706	0 <sup>[3]</sup>	=(D706- R0)/R0)*100
[...]	[...]	[...]	[...]	[...]	[...]	[...]

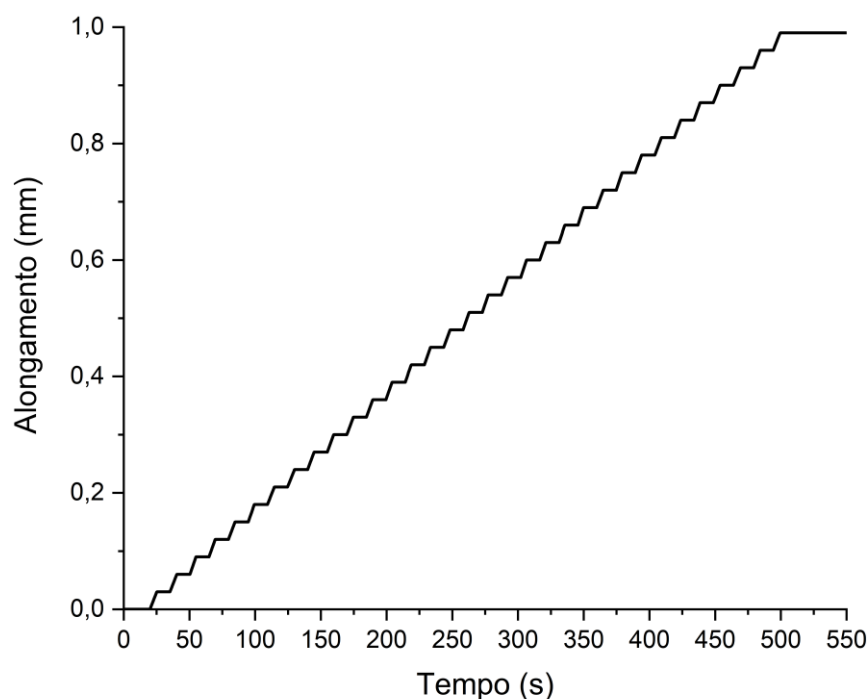
B) Movimento da plataforma móvel de forma a proporcionar alongamento até posições específicas, sendo mantido o sensor alongado na posição até serem encerradas as coletas de dados de corrente elétrica. Tais posições correspondem a  $\Delta L$ 's consecutivos de 0,1 mm, ou seja, uma com  $\Delta L = 0,1$ , outra com  $\Delta L = 0,2$ , e assim por diante até o máximo de 1 mm. Esse padrão de alongamento está representado no gráfico da Figura 24 para  $\Delta L$  de 0,1 mm. O programa informa o tempo do comando para iniciar o movimento de alongamento ( $\Delta L = 0$ ) e o tempo de envio do comando para paralisar o movimento. Tal padrão será responsável por proporcionar a avaliação da estabilização do sensor. Os dados foram tratados mediante utilização do software *Excel*, constando na Tabela 4 um exemplo de como foi realizado o tratamento.





C) Movimento com pausas a cada  $\Delta L$  de 0,03 mm, com um máximo de alongamento correspondente à 0,99 mm, sendo o tempo referente à cada pausa igual a 5 ou 10 segundos, no qual, finalizado este *delay*, o movimento se restabelecia automaticamente. Tal padrão de alongamento está representado no gráfico da Figura 25. O programa informa o tempo do comando para iniciar o movimento de alongamento ( $\Delta L = 0$ ), os tempos referentes aos comandos de cada pausa de movimento, os tempos referentes à cada reestabelecimento do movimento de alongamento e o tempo em que foi mandado o comando para paralisar o movimento. Tal padrão será responsável por proporcionar a avaliação da estabilização do sensor. Os dados foram tratados mediante utilização do software *Excel*, constando na Tabela 5 um exemplo de como foi realizado o tratamento.

Figura 25 - Padrão de deformação referente ao alongamento pausado.



Fonte: do autor.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Produção de Sílica Biogênica a partir de Resíduo Orgânico

#### 5.1.1 Calcinação do Bagaço de Cana-de-Açúcar Carbonizado

A Figura 26 mostra a amostra BCC, Fig. 24 A, e a amostra BCC depois do processo de calcinação (CBCC), Fig. 24 B.

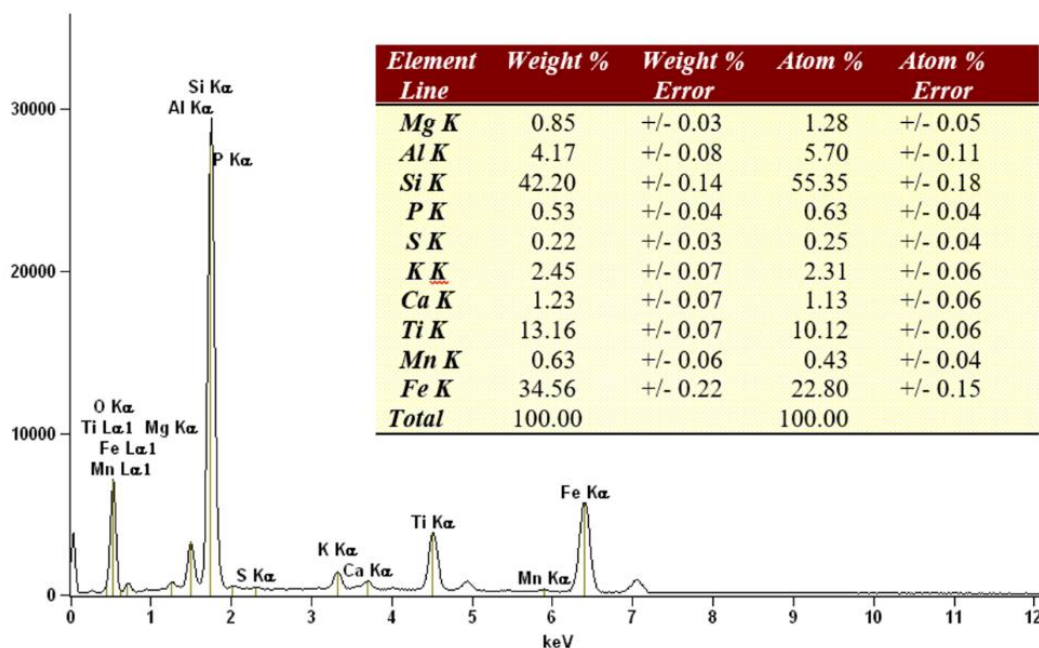
*Figura 26 -A) Bagaço de cana moído e peneirado (amostra BCC); B) Bagaço de cana moído e peneirado, após procedimento de calcinação com circulação de ar contínua (amostra CBCC).*



*Fonte: do autor.*

Observa-se uma evidente mudança de coloração, caracterizada pela cor negra, amostra BCC, contudo, a coloração marrom resultante da amostra CBCC sugere presença de alto teor de impurezas, o que foi confirmado pela análise EDS apresentada na Figura 27. Nesta análise, foram suprimidas as respostas de carbono, pelo fato de a amostra ser fixada em uma fita de carbono, bem como às de cobre e zinco, pelo fato destes materiais fazerem parte da composição do porta-amostra.

Figura 27 - Análise qualitativa e quantitativa da amostra CBCC feita mediante EDS.



Fonte: do autor.

Nota-se que, apesar de o elemento majoritário ser a sílica, a amostra está principalmente contaminada com ferro e titânio, além dos outros óxidos metálicos usualmente encontrados em resíduos de bagaço de cana de açúcar, sendo que o teor de cada elemento pode variar em função de diversos fatores, como por exemplo: a espécie de cana-de-açúcar, o solo na qual foi plantada, clima, a água utilizada na irrigação e outros aspectos relacionados ao plantio [55]. Para uma purificação desta amostra, seria necessário, provavelmente, o emprego de ataques ácidos severos, conforme relatado por Oliveira [15]. No referido trabalho, partindo do bagaço de cana-de-açúcar cru, a autora precisou adotar um procedimento de lixiviação hidrotérmica com pressão autogerada em reator de Teflon, utilizando  $H_3PO_4$  e  $H_2SO_4$ , de forma a obter sílica pura. Assim sendo, o resíduo orgânico precursor de obtenção de sílica biogênica passou a ser casca de arroz.

### 5.1.2 Sílica Biogênica Obtida a partir de Cascas de Arroz

### 5.1.2.1 Aspectos Visuais

Constam na Figura 28 as fotos do processo de lixiviação ácida das cascas de arroz, no qual se verifica a produção de chorume devido lixiviação ácida (Figura 28.c). Observa-se, ainda, que após lixívia e secagem, as cascas adquiriram uma coloração negra e aspecto retorcido, indicando o início do processo de degradação da matéria orgânica (Figura 28.d).

Figura 28 - A) Cascas cruas antes de se iniciar o processo de lixiviação ácida; B) Durante a fervura ácida; C) após finalização da fervura; D) cascas lixiviadas e lavadas, após secagem.

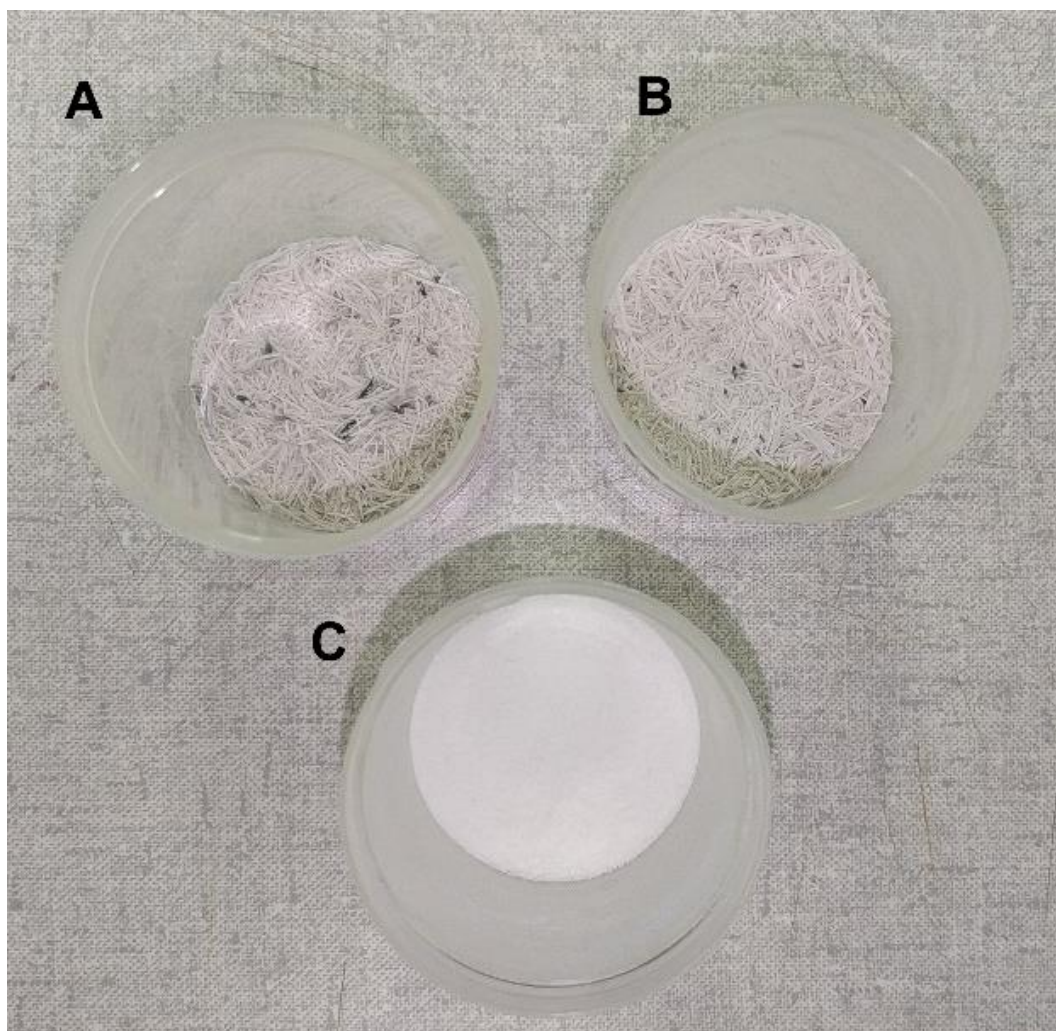


Fonte: do autor.

Conforme exposto na seção 4.1.2, as cascas de arroz foram calcinadas utilizando rotas diferentes para fins comparativos. A Figura 29 mostra os resultados da calcinação

das cascas que passaram por prévio processo de lixiviação ácida (A), e cascas que não passaram por processo prévio de lixiviação ácida (B) e (C). Observa-se que as amostras correspondentes a calcinação direta (B e C) contêm partículas negras, que podem ser carbono aprisionado [14], e possui, no geral, uma coloração mais escura, provavelmente advinda de impurezas em teor mais elevado. Já em relação a amostra correspondente às cascas lixiviadas, nota-se uma coloração branca brilhosa, sugerindo boa eliminação de matéria orgânica e impurezas.

*Figura 29 - Amostra proveniente da calcinação direta das cascas de arroz a temperatura de 600 °C por 3 horas (A) e proveniente de calcinação direta a 700 °C por 5 horas (B); amostra proveniente da calcinação precedida de lixiviação ácida (C).*



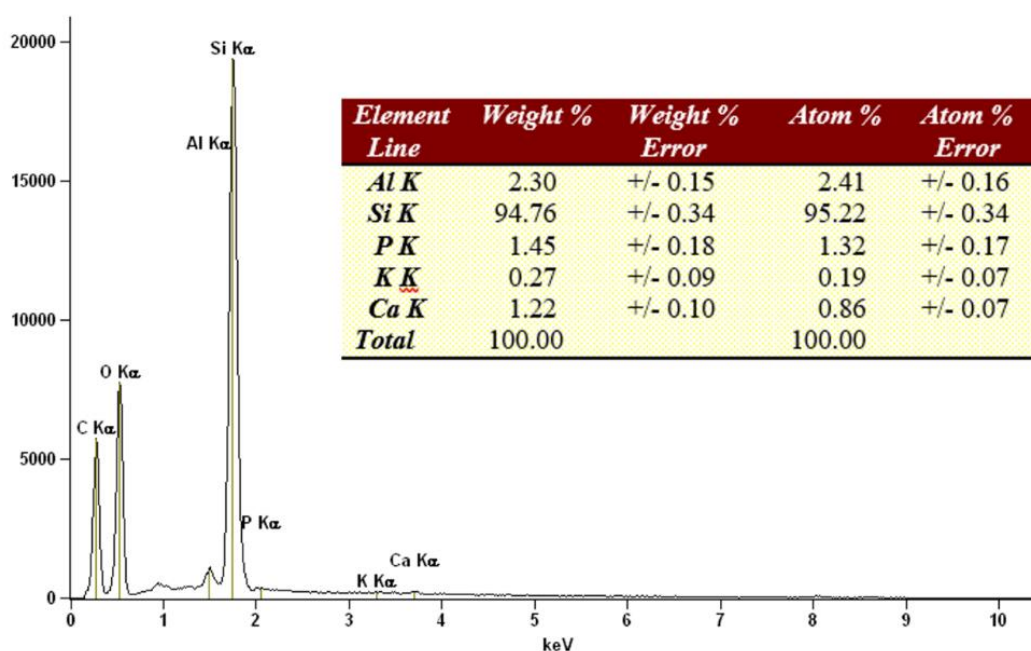
*Fonte: do autor.*

### 5.1.2.2 Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios-X Por Dispersão em Energia (EDS)

Nas análises EDS, foram suprimidas as respostas de carbono - pelo fato de a amostra ser fixada em uma fita de carbono - bem como as respostas do cobre e zinco, pelo fato destes materiais fazerem parte da composição do porta-amostra. Foi suprimido, ainda, a resposta quantitativa correspondente ao oxigênio, pois este material faz parte da composição da sílica e de todas as impurezas possivelmente existentes nas amostras.

Primeiramente, foram realizadas análises das cascas de arroz cruas. As cascas foram analisadas qualitativa e quantitativamente via EDS, conforme Figura 30. Nota-se já, uma alta concentração de sílica, sendo o óxido de alumínio a impureza com maior teor.

Figura 30 - Análise qualitativa e quantitativa da casca de arroz (CA) feita mediante EDS.

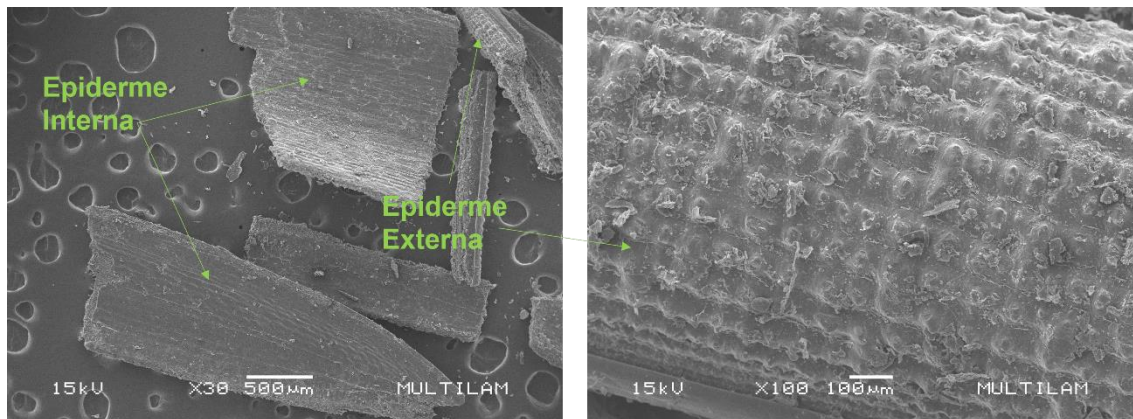


Fonte: do autor.

Foram realizadas micrografias eletrônicas das cascas cruas, Figura 31, e é possível analisar perfeitamente a microestrutura das cascas de arroz. Segundo James e Rao [56], a sílica se concentra em maior parte na epiderme externa da casca de arroz, região com

aspecto mais rugoso. Na epiderme interna, há uma maior concentração de celulose e lignina, tendo também uma pequena quantidade de sílica.

Figura 31 - Micrografias das cascas de arroz.

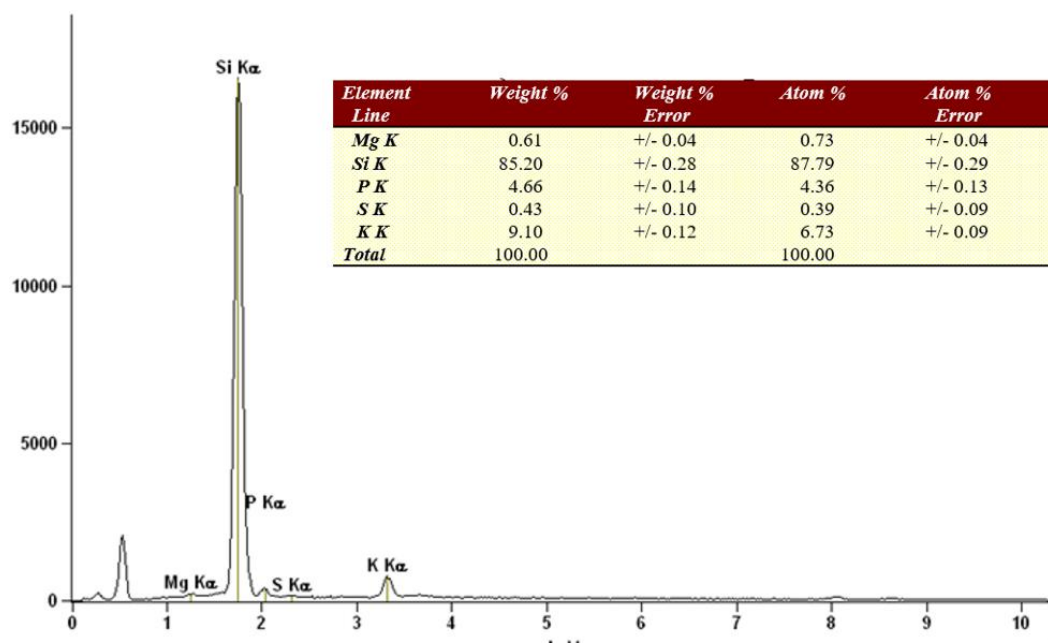


Fonte: do autor.

Para as amostras CAC\_1 e CAC\_2 (calcinação direta das cascas de arroz), observa-se a existência de elementos não detectados no EDS da casca crua, que é o caso do magnésio (Mg), enxofre (S), e manganês (Mn), Figura 32 e Figura 33. Tal fato ocorre, provavelmente, devido à degradação da estrutura orgânica, tornando assim mais fácil a detecção de impurezas em menor teor. Podem ter, ainda, outros elementos não detectados, como é o caso do titânio (Ti), sódio (Na), e ferro (Fe), pois estes são usualmente detectados em análises de cinzas de cascas de arroz mediante fluorescência de raios-X [13], [14], [45].

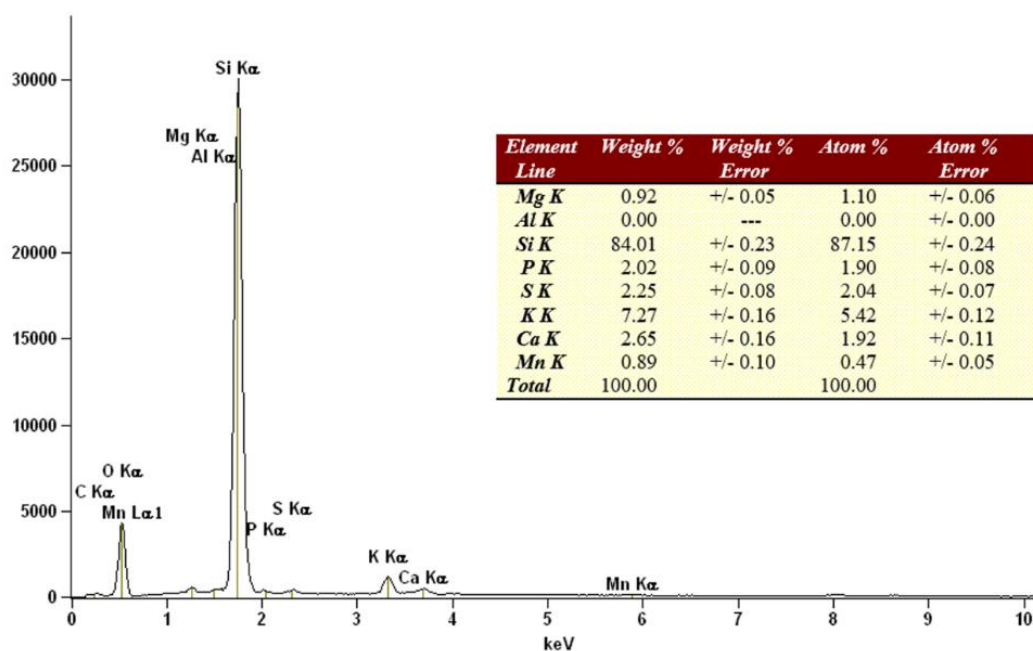


Figura 32 – Análise EDS qualitativa e quantitativa da amostra CAC\_1.



Fonte: do autor.

Figura 33 – Análise EDS qualitativa e quantitativa da amostra CAC\_2.

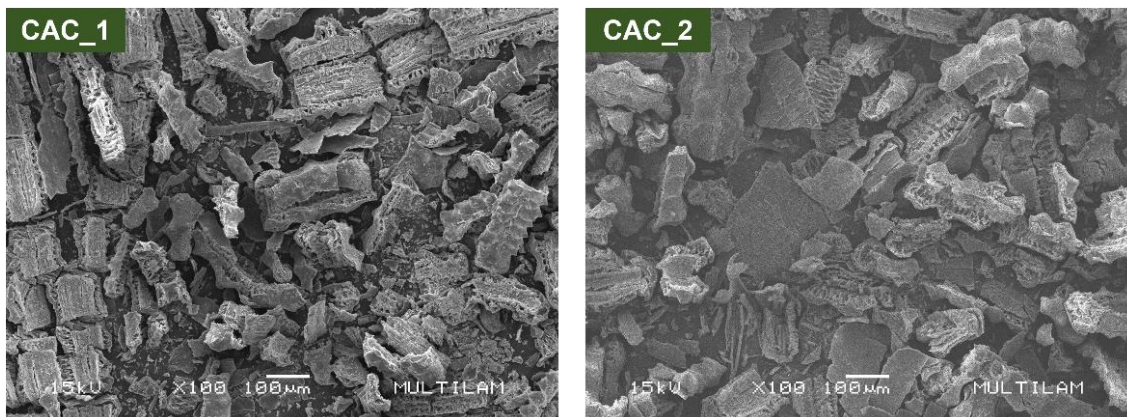


Fonte: do autor.

Quanto as análises micrográficas superficiais das amostras CAC\_1 e CAC\_2, Figura 34, chama atenção a parcial manutenção da estrutura da casca de arroz após

calcinação, principalmente epiderme externa, devido maior concentração de sílica nesta região da casca.

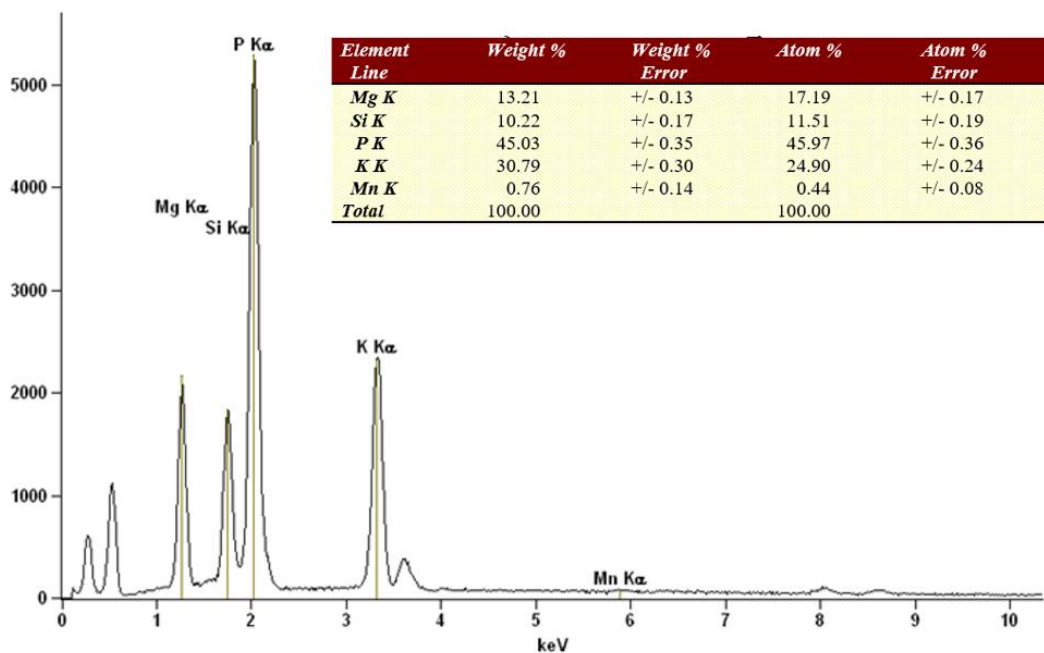
Figura 34 - Micrografias das amostras CAC.



Fonte: do autor.

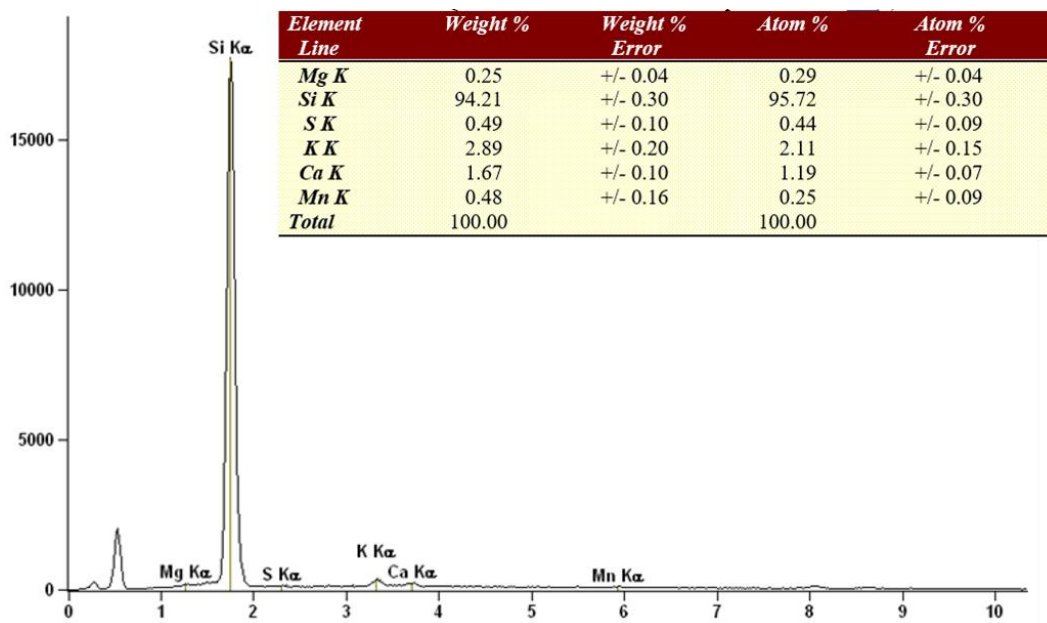
Segundo Krishnarao *et al* [14], a formação de partículas pretas em amostras de cascas de arroz calcinadas ocorre devido à fusão superficial do potássio, que, por sua vez, aprisiona o carbono existente nas cascas, em virtude da impossibilidade de oxidação por falta de contato com o oxigênio do forno. Algumas partículas pretas presentes nas amostras CAC\_1 e CAC\_2 foram separadas com pinça, e analisadas individualmente via EDS, e, de fato, as partículas pretas da amostra CAC\_1 possuem uma maior concentração de potássio, bem como um elevado teor de fósforo, que, por sua vez, também possui um baixo ponto de fusão, Figura 35. Já as partículas pretas da amostra CAC\_2 (Figura 36) são isentas de fósforo e possuem um menor teor de potássio, devido, provavelmente, à ebulição de tais elementos, resultante do emprego de calcinação com temperatura e tempo maiores. Os dois picos não identificados mais próximos do eixo das ordenadas correspondem aos átomos de carbono e oxigênio, respectivamente.

Figura 35 – Análise EDS qualitativa e quantitativa de partículas pretas da amostra CAC\_1.



Fonte: do autor.

Figura 36 – Análise EDS qualitativa e quantitativa de partículas pretas da amostra CAC\_2.

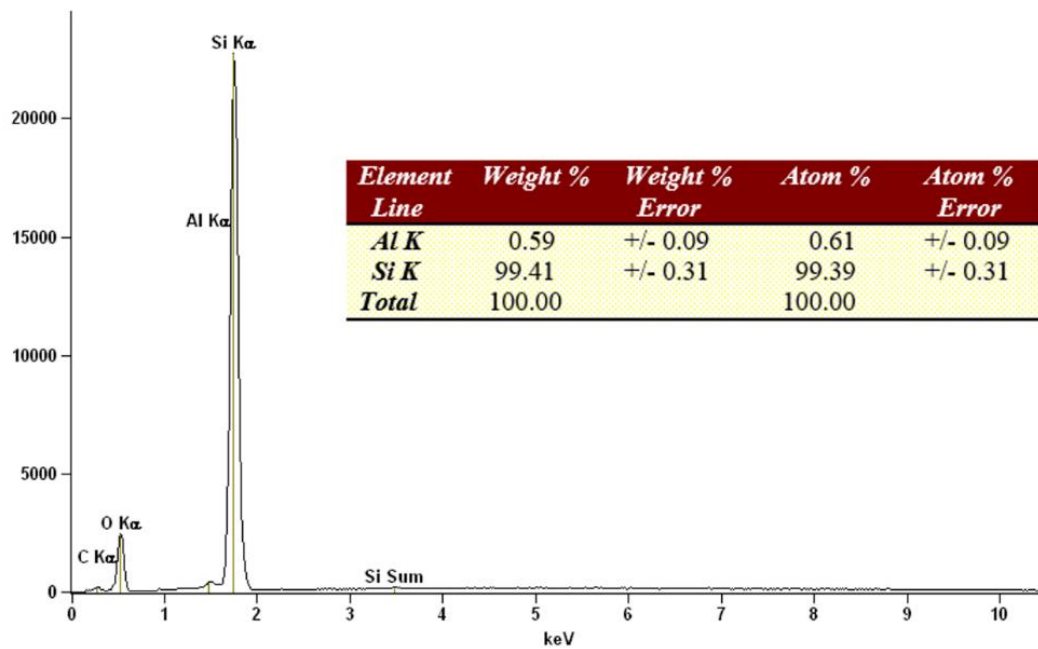


Fonte: do autor.

Consta na Figura 37 a análise EDS da amostra CALC, que corresponde as cascas que passaram pelo processo de lixiviação ácida e calcinação. Nota-se que quase a

totalidade da amostra é composta por sílica, tendo como impureza apenas o óxido de alumínio em um teor muito baixo.

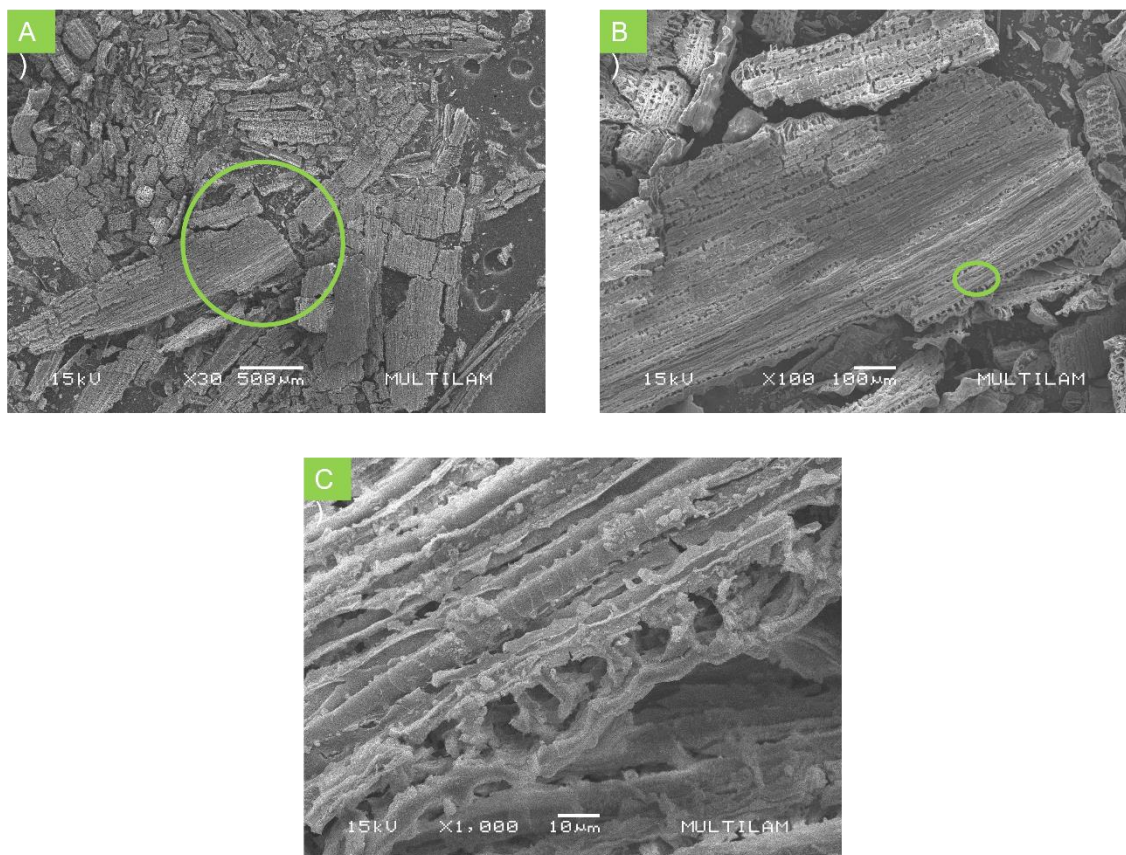
Figura 37 - Análise qualitativa e quantitativa da amostra CALC feita mediante EDS.



Fonte: do autor.

As micrografias da amostra CALC, Figura 38, apresentam também uma parcial manutenção da estrutura das cascas, porém com um aspecto mais frágil e fragmentado.

Figura 38 - Micrografia da amostra CALC. A) Ampliação de 30x; B) Ampliação de 100x do ponto circulado na figura A; C) Ampliação de 1000x do ponto circulado na figura B.

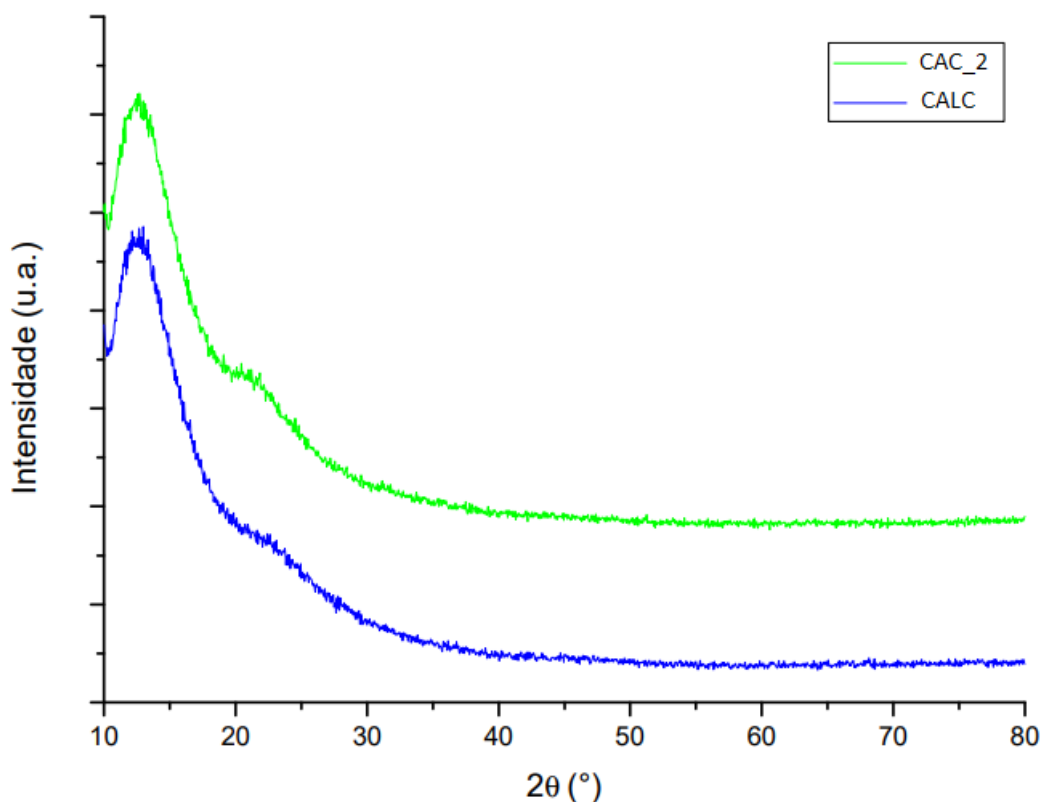


Fonte: do autor.

### 5.1.2.3 Análise de Difração de Raios-X

Foram realizadas análises de difração de raios-X para as amostras CAC\_2 e CALC, Figura 39. Para as duas amostras, os resultados das análises foram característicos de materiais amorfos, conforme o esperado. Esta confirmação é importante, uma vez que a técnica de fragmentação sonoquímica para partículas de sílica amorfa já se mostrou eficaz [57], [58]. Verificou-se, ainda, que o emprego de calcinação à 700°C, durante um período de 5 horas, não foi suficiente para fins de cristalização das partículas de sílica, estando de acordo com a literatura [13], [14], [59].

Figura 39 - Difração de raios-X das amostras CAC\_1 e CALC.

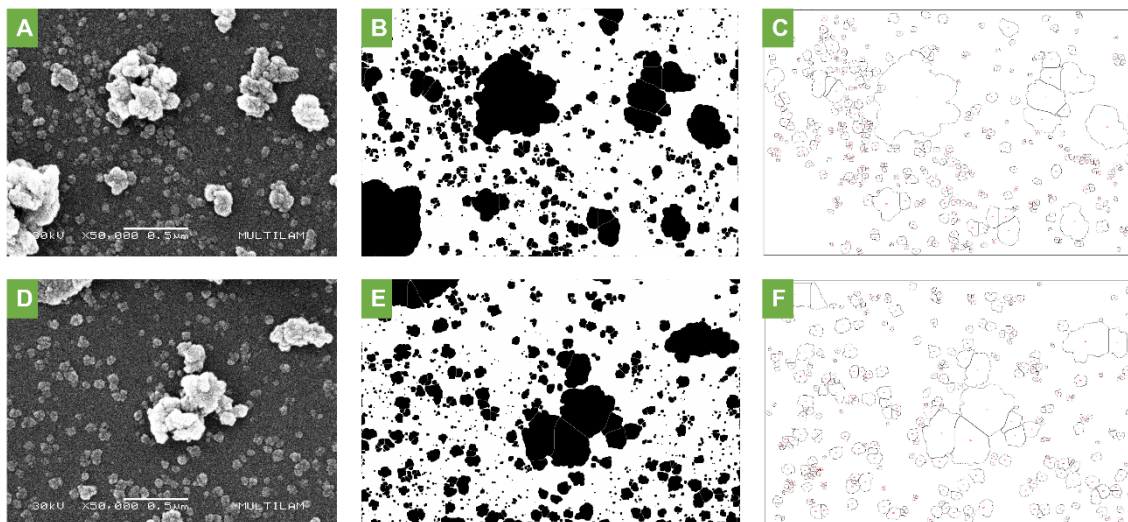


Fonte: do autor.

#### 5.1.2.4 Análise de Tamanho das Partículas da Amostra CALC

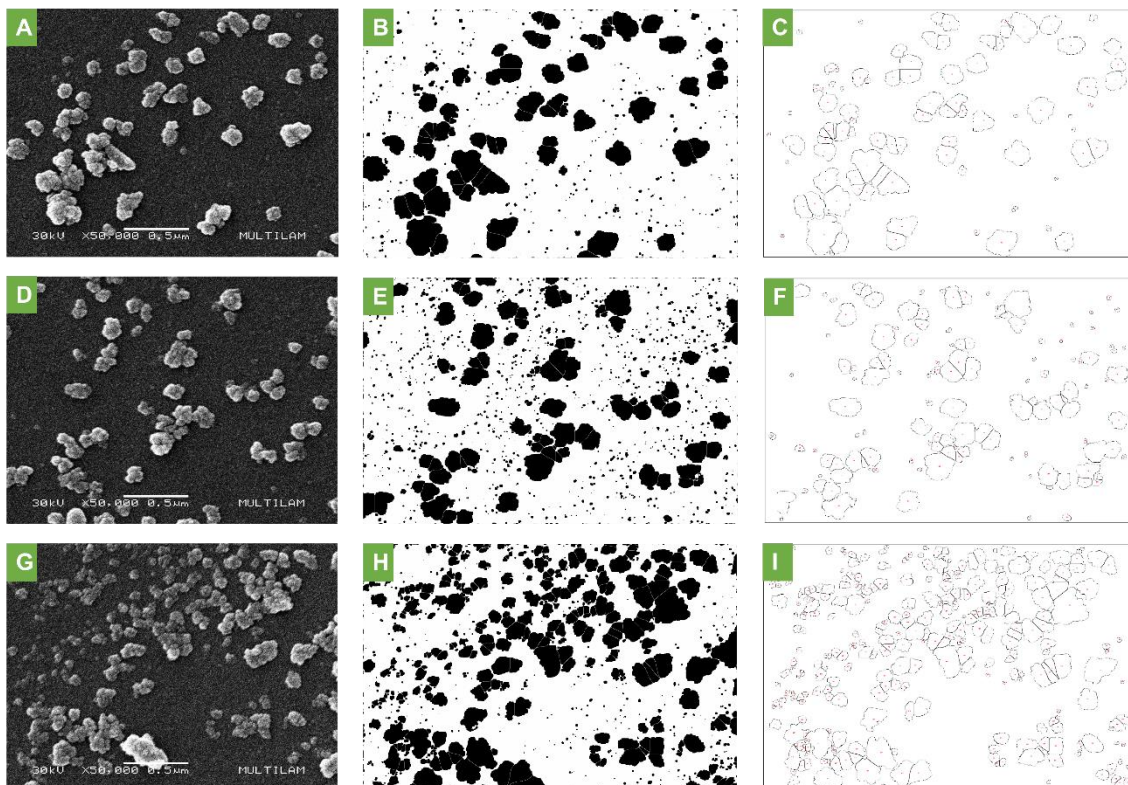
Conforme descrito na seção 4.1.6, a sílica biogênica obtida (CALC) foi moída manualmente em moinho de ágata, e posteriormente submetida a ultrassom de ponteira. Para analisar o tamanho das partículas, foram feitas micrografias eletrônicas de uma amostra após ser moída e peneirada e sem passar pelo ultrassom de ponteira (CALC\_A), e de outra amostra que passou pelo processo de moagem, peneiramento, e ultrassom de ponteira (CALC\_B). Para isto, foram preparadas soluções com água deionizada contendo as partículas na mesma proporção em peso, e gotejado uma gota de cada solução em pequenas placas de vidro, secas posteriormente em estufa. As imagens resultantes foram analisadas por meio do software *ImageJ*, conforme passos de tratamento descritos nas Figuras Figura 40 e Figura 41. Dado à resolução das imagens, foi configurado para que o software considerasse apenas partículas com área maior que  $400 \text{ nm}^2$ .

Figura 40 - Micrografias eletrônicas (x50000) da amostra CALC\_A (Figuras A e D). Respectivas imagens, após tratamento para realização de análise de tamanhos (Figuras B e E). Desenho indicando as partículas consideradas na análise (Figuras C e F).



Fonte: do autor.

Figura 41 - Micrografias eletrônicas (x50000) da amostra CALC\_B (Figuras A, D e G). Respectivas imagens, após tratamento para realização de análise de tamanhos (Figuras B, E, e H). Desenho indicando as partículas consideradas na análise (Figuras C, F, e I).



Fonte: do autor.

As quantidades de partículas analisadas e a recorrência por faixa de área correspondente estão descritas na Tabela 6.

Tabela 6 - Tamanho das partículas de sílica biogênica obtidas.

CALC_A			CALC_B		
Intervalo de Área [nm <sup>2</sup> ]	QTD Partículas	Frequência [%]	Intervalo de Área [nm <sup>2</sup> ]	QTD Partículas	Frequência [%]
400  - 2000	409	66,9	400  - 2000	215	42,7
2000  - 8000	168	27,5	2000  - 8000	167	33,1
8000  - 18000	19	3,1	8000  - 18000	96	19,0
18000  - 32000	6	1,0	18000  - 32000	23	4,6
32000  - 50000	3	0,5	32000  - 50000	3	0,6
50000  - 70000	4	0,7	50000  - 70000	0	0
70000  - 100000	1	0,2	70000  - 100000	0	0
100000  - 140000	0	0	100000  - 140000	0	0
140000  - 190000	0	0	140000  - 190000	0	0
190000  - 250000	1	0,2	190000  - 250000	0	0

<b>Total de Partículas</b>	611
<b>Área Mínima [nm<sup>2</sup>]</b>	401
<b>Área Máxima [nm<sup>2</sup>]</b>	246010
<b>Área Média [nm<sup>2</sup>]</b>	3401,6

<b>Total de Partículas</b>	504
<b>Área Mínima [nm<sup>2</sup>]</b>	400
<b>Área Máxima [nm<sup>2</sup>]</b>	46418
<b>Área Média [nm<sup>2</sup>]</b>	5546,6

Fonte: do autor.

Ao analisar as micrografias obtidas, bem como a tabela com os dados referentes às áreas calculadas pelo software *imageJ*, conclui-se que a moagem via almofariz já foi suficiente para produzir partículas de sílica nanométricas. Contudo, observa-se que, no caso da amostra CALC\_A, as partículas estão mais aglomeradas, e observa-se uma faixa de variação de área mais destoante. Já em relação à amostra CALC\_B, verifica-se que houve dispersão das partículas, contudo é inconclusivo se houve diminuição de tamanho médio por erosão sonoquímica. Além disso, nota-se que as áreas das partículas estão concentradas em uma faixa menor.

## 5.2 Resposta Elétrica dos Sensores de OGr em Função da Deformação

A partir deste ponto do trabalho serão apresentados os resultados e discussões sobre os sensores de deformação a base de OGr, sem adição das partículas de sílica na



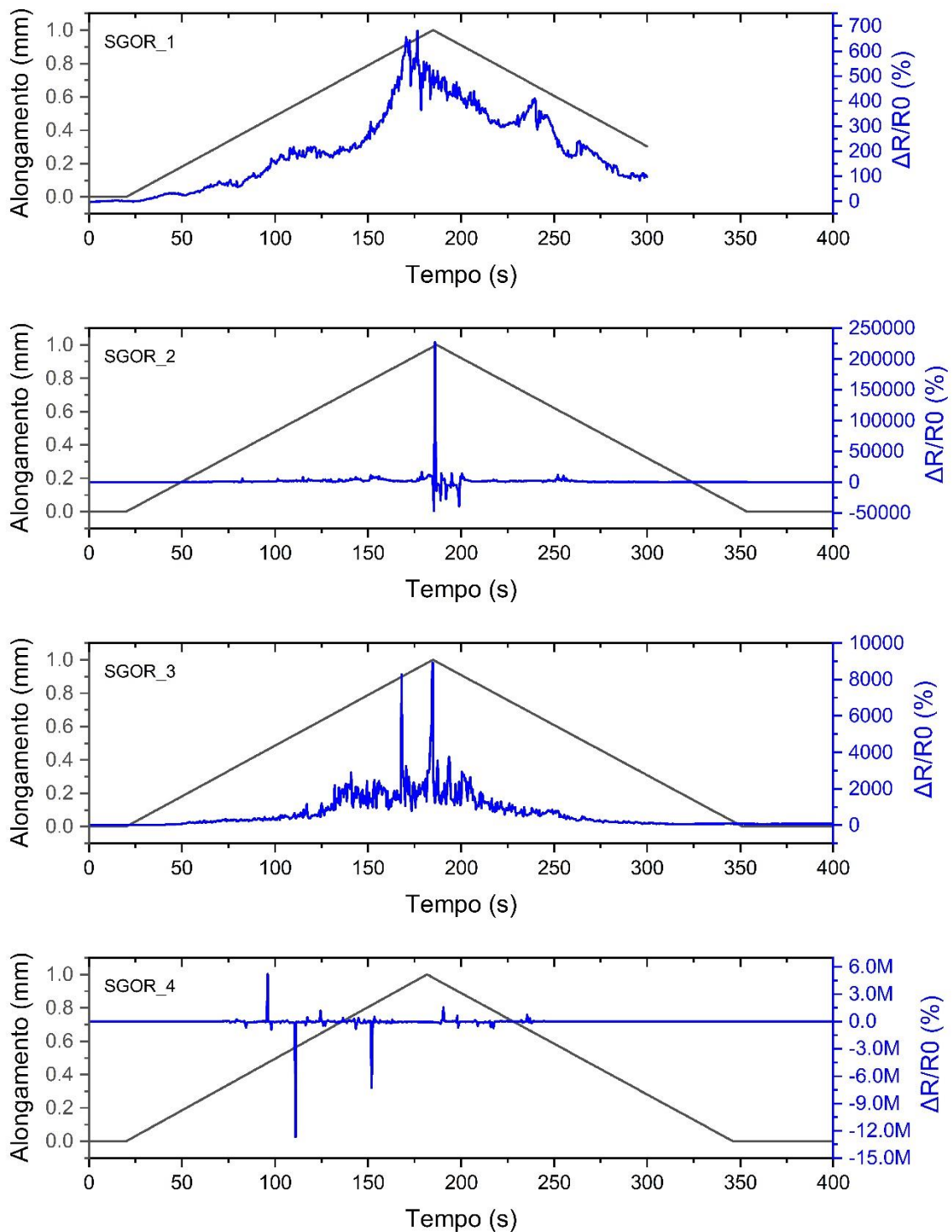
matriz condutora. Foram produzidos cinco sensores (SGOR\_0, SGOR\_1, SGOR\_2, SGOR\_3, e SGOR\_4), mostrados na Figura 17. Estes sensores são frutos de um mesmo lote de substratos pintados, ou seja, todos foram pintados no mesmo dia e com as mesmas condições, conforme descrito na seção 4.3.2. As matrizes de OG desses sensores foram reduzidas da mesma forma, conforme descrito na seção 4.3.3.

Para analisar uma possível dependência da resposta dos sensores de OGr (SGOR) em relação à quantidade de alongamentos realizados, os ciclos de medidas foram nomeados em ordem crescente: o primeiro ciclo de medidas catalogado como M1, o segundo M2, o terceiro M3, e assim sucessivamente. Entende-se por ciclo de medidas um ciclo completo de alongamento/relaxamento, no qual o sensor retorna para sua posição inicial após ser alongado. O tempo entre um ciclo e outro não foi controlado. Esse tempo fica na faixa de 1 a 3 minutos, o suficiente para reconfigurar o aparato de medição.

### 5.2.1 Resposta ao Alongamento Seguido de Relaxamento

As respostas dos sensores em seus respectivos primeiros ciclos de medidas (M1), os quais equivalem à um alongamento máximo de 1 mm, com relaxamento ao chegar nesse ponto, conforme detalhado no item 4.5.6, estão mostradas na Figura 42. Os eixos horizontais correspondem aos tempos [s] dos ciclos de medidas. Os eixos verticais da esquerda e as linhas de cor cinza correspondem aos alongamentos [mm]. Os eixos verticais da direita e as linhas na cor azul correspondem aos ganhos de resistência calculados a partir das diferenças de resistência ( $\Delta R$ ) e resistências iniciais ( $R_0$ ). A resistência inicial ( $R_0$ ) equivale à média aritmética dos valores de resistência calculados a partir das correntes elétricas medidas com o sensor relaxado, no respectivo ciclo de medida. O  $\Delta R$  equivale à diferença entre a resistência no respectivo tempo e o  $R_0$ .

Figura 42 – Primeiro ciclo de medidas dos sensores SGOR\_1, SGOR\_2, SGOR\_3, e SGOR\_4.



Fonte: do autor.

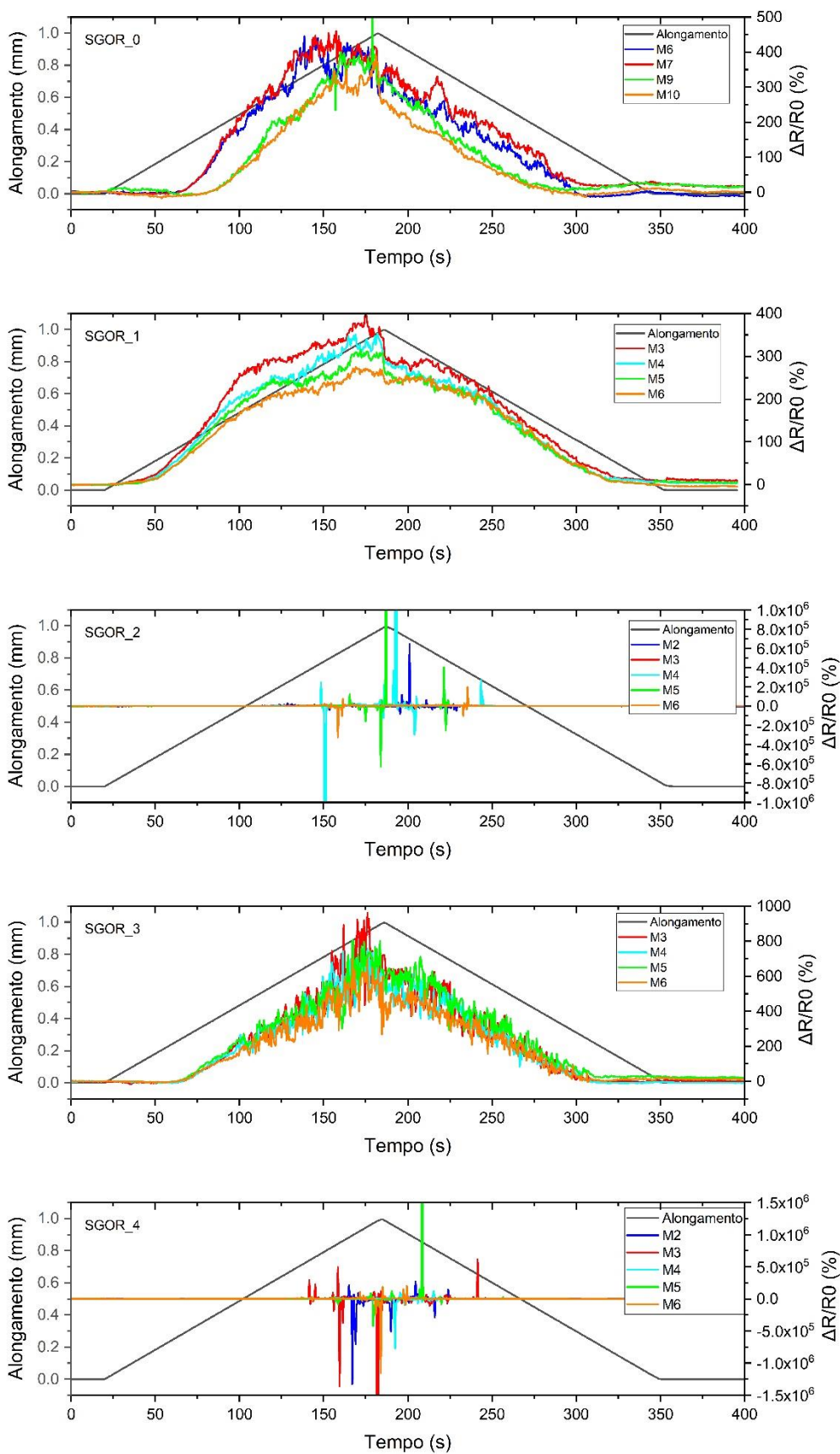
Os dados do primeiro ciclo de medidas do sensor SGOR\_0 não foram coletados de forma adequada, em vista de ter sido a primeira experiência deste autor com os referidos testes de deformação. Além disso, nesta primeira experiência, o sensor

SGOR\_0 foi submetido a 5 ciclos de medidas, sendo que em uma delas o sensor sofreu um alongamento máximo de 2 mm, o que corresponde a uma deformação em torno de 11%. Devido a um problema operacional, o ciclo de medidas sobre o sensor SGOR\_1 terminou antes do esperado (300 segundos).

Pela análise dos gráficos da Figura 42, observa-se que os sensores SGOR\_1 e SGOR\_3 apresentaram uma resposta esperada em função do alongamento, logo em suas primeiras medidas, qual seja, a variação da resistência elétrica diretamente proporcional à variação do alongamento do sensor. Quanto aos sensores SGOR\_2 e SGOR\_4, não foi observado - pelo menos analisando o panorama geral do tempo de análise - uma resposta elétrica característica de um sensor de deformação. Observa-se que, nestes casos, a partir de certo ponto do alongamento, os sensores adquirem a característica de um material isolante, pois apresentaram valores de resistência muito alta, bem como inversão na polaridade. Tais sensores são os que apresentaram um aspecto morfológico aparentemente danificado, conforme pode ser verificado na Figura 17, sugerindo que a eficácia do sensor depende da manutenção de uma morfologia saudável da base condutora sobre o substrato flexível.

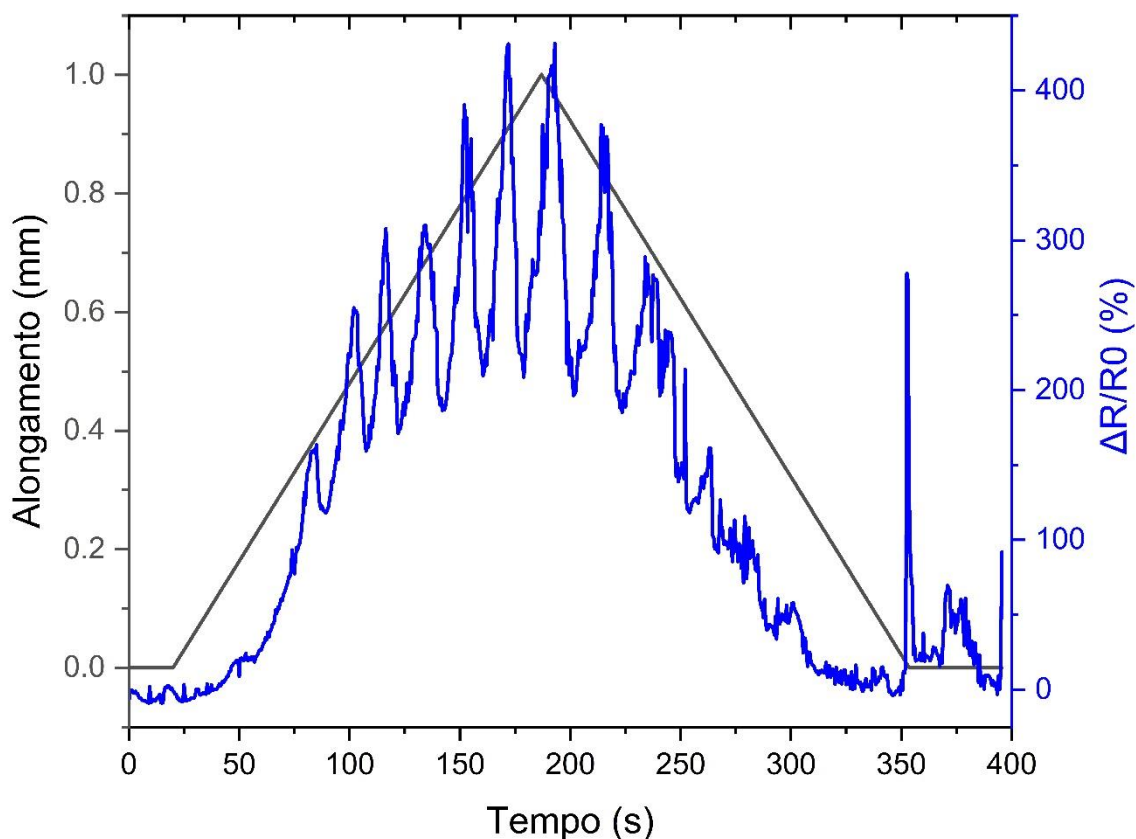
Constam na Figura 43 os gráficos das respostas dos sensores SGOR, correspondentes aos ciclos de medidas posteriores à primeira. O segundo ciclo de medidas (M2) do sensor SGOR\_1 foi o único realizado com pontas de prova normais tipo banana/jacaré, apresentando uma resposta com aspecto totalmente diverso das demais, conforme pode ser observado na Figura 44. Todas as outras foram realizadas com o conjunto de pontas de prova Kelvin 11059A, da empresa fabricante *Keysight Technologies*. Devido à um problema operacional durante o oitavo ciclo de medidas (M8) do sensor SGOR\_0, este foi subitamente alongado em 3,5 mm, causando um repentino aumento da resistência, e por conta disso não foi mostrado junto às demais. Além disso, o segundo ciclo de medidas (M2) do sensor SGOR\_3 apresentou uma resposta com pico de faixa de ganho de resistência duas vezes maior que as posteriores, e para não prejudicar a análise, não foi mostrado junto com as outras.

Figura 43 - Respostas dos sensores SGOR quanto ao alongamento seguido de relaxamento, correspondentes aos ciclos de medidas subsequentes ao primeiro.



Fonte: do autor.

Figura 44 – Segundo ciclo de medidas do sensor SGOR\_1 realizada sem Kelvin Probe.



Fonte: do autor.

Ao analisar os gráficos apresentados na Figura 43, nota-se que os sensores SGOR\_0, SGOR\_1 e SGOR\_3 apresentaram respostas elétricas evidentes em função do alongamento. Ao comparar estas respostas com seus respectivos primeiros ciclos de medidas, fica evidente, também, que há uma diferença considerável entre a primeira e as sucessivas respostas elétricas. Esse fenômeno acontece, devido a degradações morfológicas irreversíveis, causadas pelo primeiro alongamento sofrido pelo sensor; e será abordado em mais detalhes nas seções seguintes, nas quais serão analisadas as micrografias eletrônicas da morfologia do sensor, bem como, a comparação entre as resistências elétricas iniciais ( $R_0$ ).

Analisando os gráficos da Figura 43, observa-se, ainda, que, conforme os ciclos de alongamento vão se adicionando ao histórico do sensor, as respostas elétricas nas faixas de alongamento de 0,42 mm a 1 mm vão se distanciando entre si, no qual se observa uma diminuição de inclinação nas curvas de resposta elétrica, porém com uma

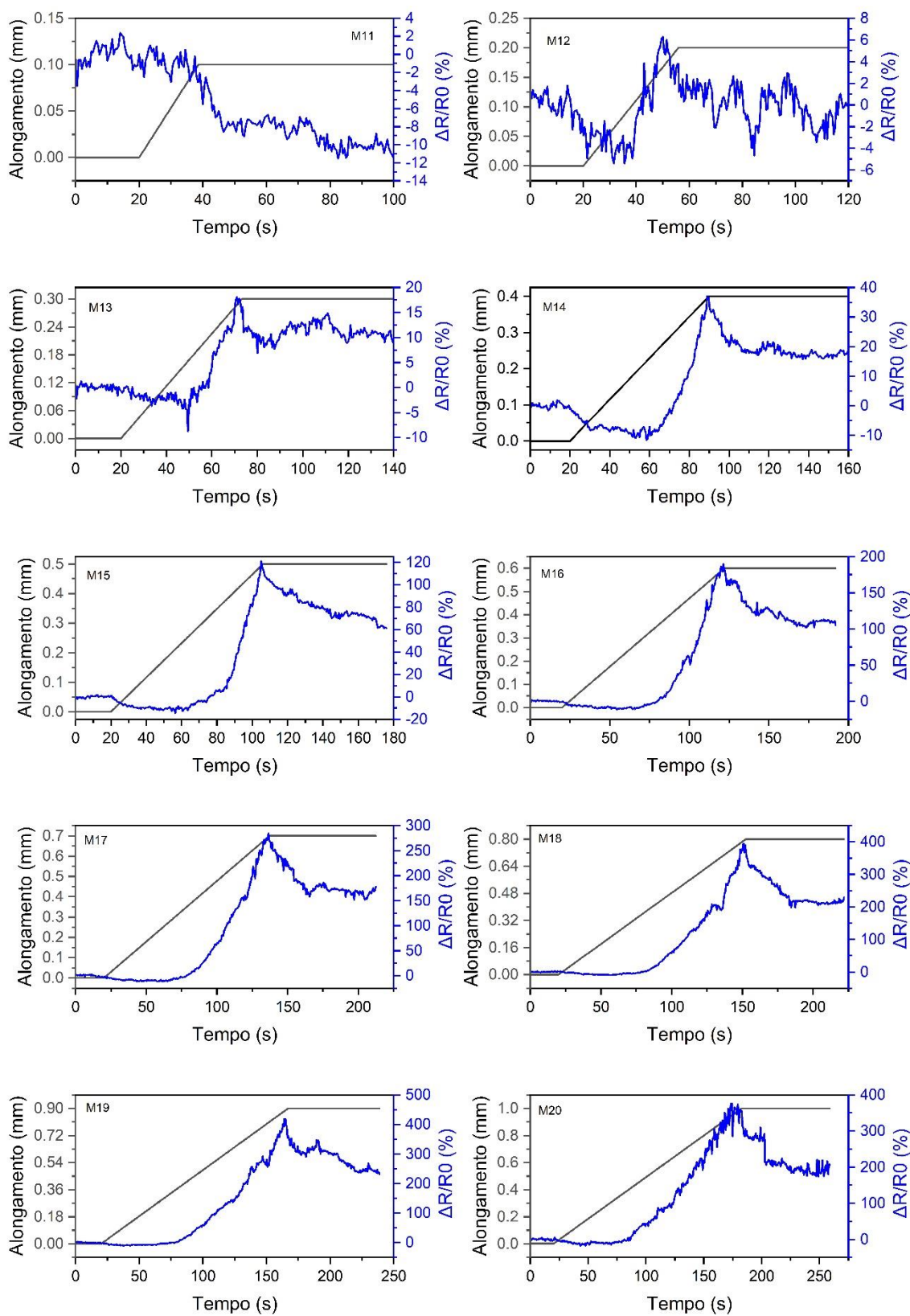
tendência à estabilização. Esse fenômeno ocorre provavelmente devido às degradações morfológicas irreversíveis, e de menor intensidade, que vão se somando, e se tornando evidentes em faixas de alongamento maiores. Este fato fica bem ilustrado ao se comparar as respostas M7 e M9 do sensor SGOR\_0, que, em seu ciclo de medidas M8, sofreu um grande alongamento de 3,5 mm. Após sofrer este alongamento elevado, o sensor passou a apresentar uma resposta de ganho de resistência mais tímida. Para alongamentos menores que 0,42 mm as respostas dos sensores são bem concordantes entre si.

No geral, apesar de as curvas apresentarem um comportamento ligeiramente diferente, as faixas de ganho de resistência elétrica são similares entre os sensores SGOR\_0, SGOR\_1. Nesses sensores, nota-se um crescimento acentuado do ganho de resistência entre a faixa de alongamento de 0,12 mm a 0,42 mm, sendo que após este ponto, tal crescimento acontece em uma taxa menor. Em relação ao sensor SGOR\_3, a taxa de crescimento do ganho de resistência acontece, aparentemente, sem muita diferença no decorrer do ciclo de alongamento, contudo em alongamentos maiores observa-se a presença de ruído na resposta. Quanto aos sensores SGOR\_2 e SGOR\_4, não é possível observar respostas em função do alongamento ao analisar a faixa de alongamento como um todo. Contudo, na seção seguinte será demonstrado que ambos os sensores apresentaram respostas elétricas em função de deformações em faixas menores.

### 5.2.2 Resposta ao Alongamento Estabilizado

Constam na Figura 45 os gráficos de respostas elétricas do sensor SGOR\_0 em função do alongamento estabilizado. Os tempos de manutenção dos sensores no ponto de alongamento máximo para cada medida foram sempre superiores a 1 minuto.

Figura 45 - Gráficos de resposta elétrica do sensor SGOR\_0 em função do alongamento estabilizado.



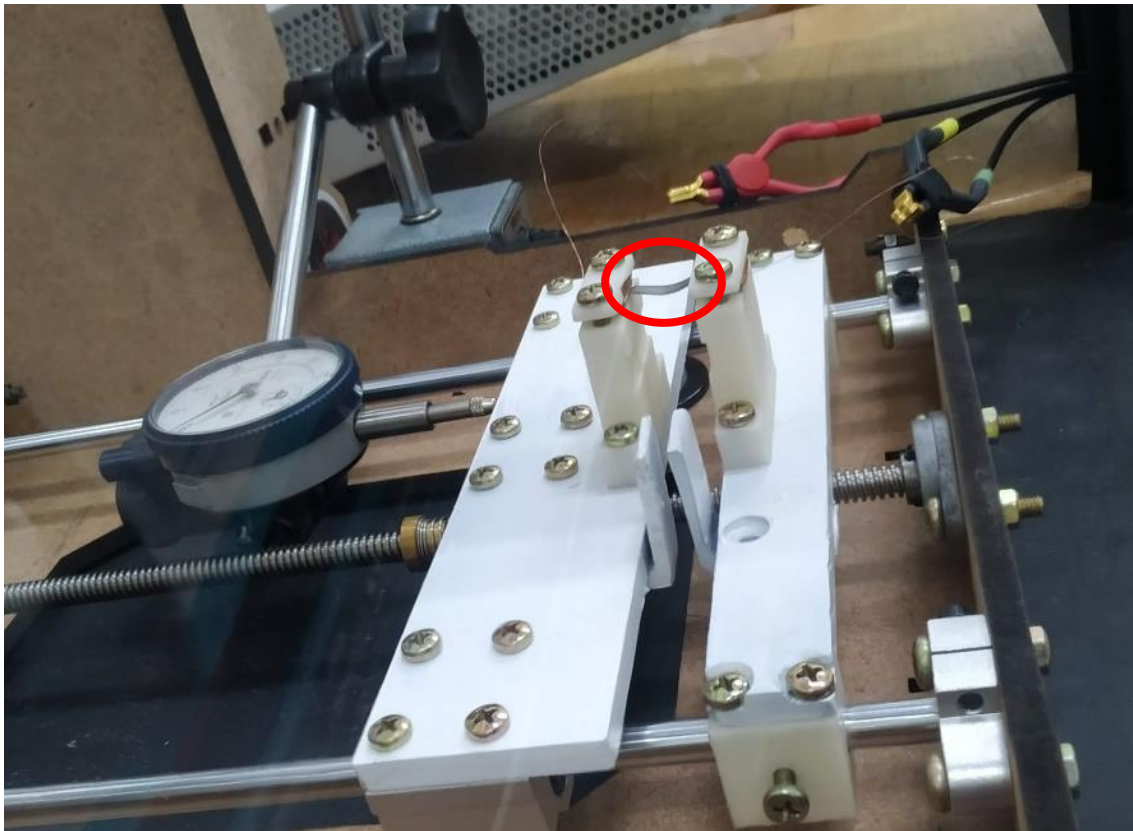
Fonte: do autor.

É possível observar que o sensor apresentou uma característica de perda no ganho de resistência após estabilização do alongamento. Tal comportamento está presente em todos os sensores SGOR, conforme gráficos apresentados nas páginas a seguir. Nota-se que, para o sensor SGOR\_0, o alongamento mínimo para se obter uma resposta de ganho de resistência, que supere a perda desse ganho após paralisação do alongamento, está compreendido na faixa de 0 a 0,3 mm.

Pelas limitações do aparato de medição, não é possível saber exatamente quando a deformação no filme começa a realmente acontecer. Conforme por ser observado na Figura 46, devido ao aperto para fixação do sensor, este (circulado em vermelho) adquire uma curvatura, que por si só já causa uma certa alteração morfológica superficial quando comparado ao sensor livre e relaxado, pois, corpos flexionados apresentam deformação por tração em sua superfície acima do eixo neutro, e deformação por compressão abaixo do eixo neutro. Apesar destas limitações, é possível inferir que o sensor começa a se deformar entre a faixa de alongamento 0,1-0,2 mm, pois, no décimo primeiro ciclo de medidas (M11), observa-se uma diminuição na resistência elétrica comparada ao R0, indicativo de relaxamento de superfícies deformadas pelo aperto do sensor.



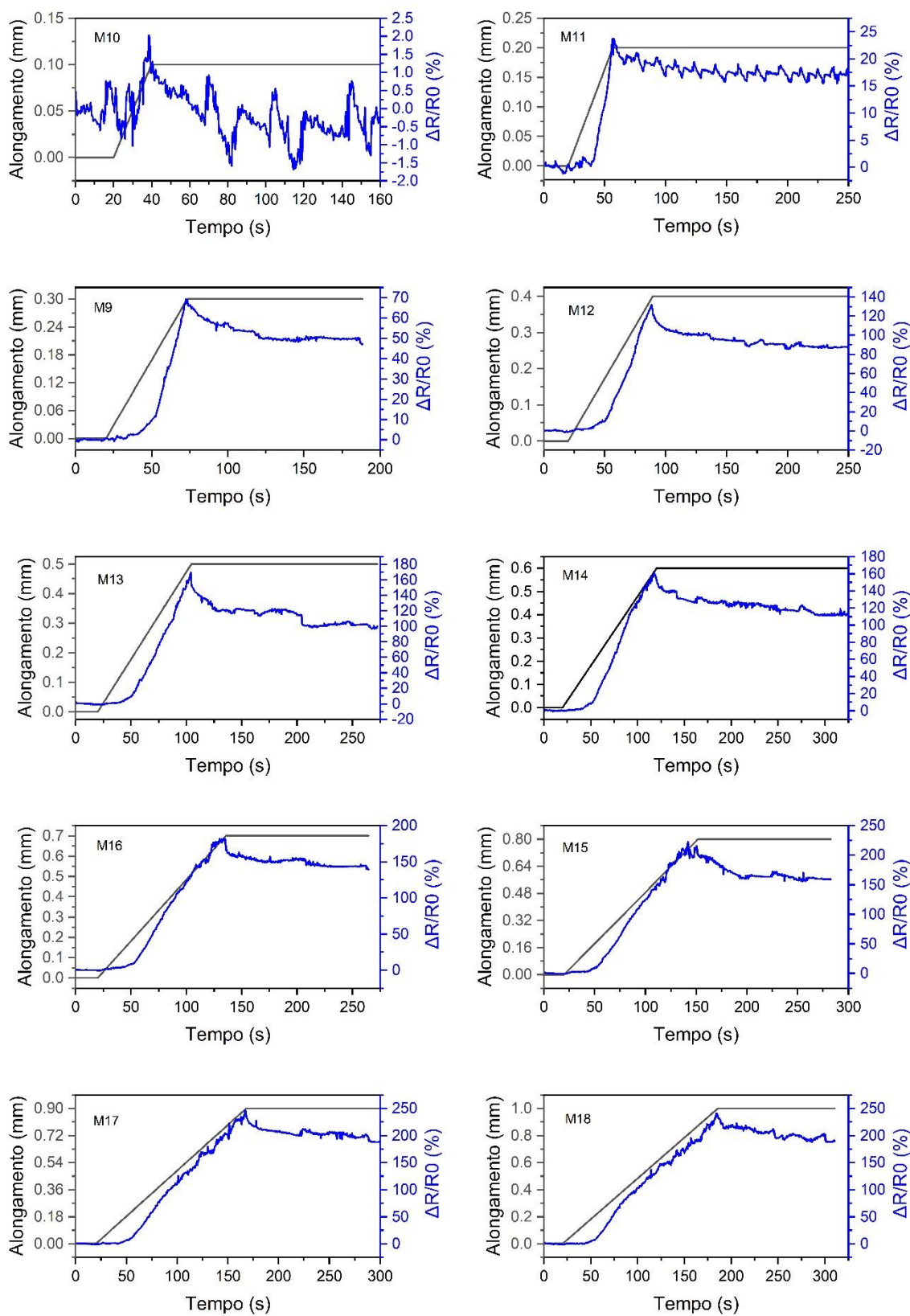
Figura 46 - Foto do sensor SGOR\_0 fixado sobre o aparato de medição.



Fonte: do autor.

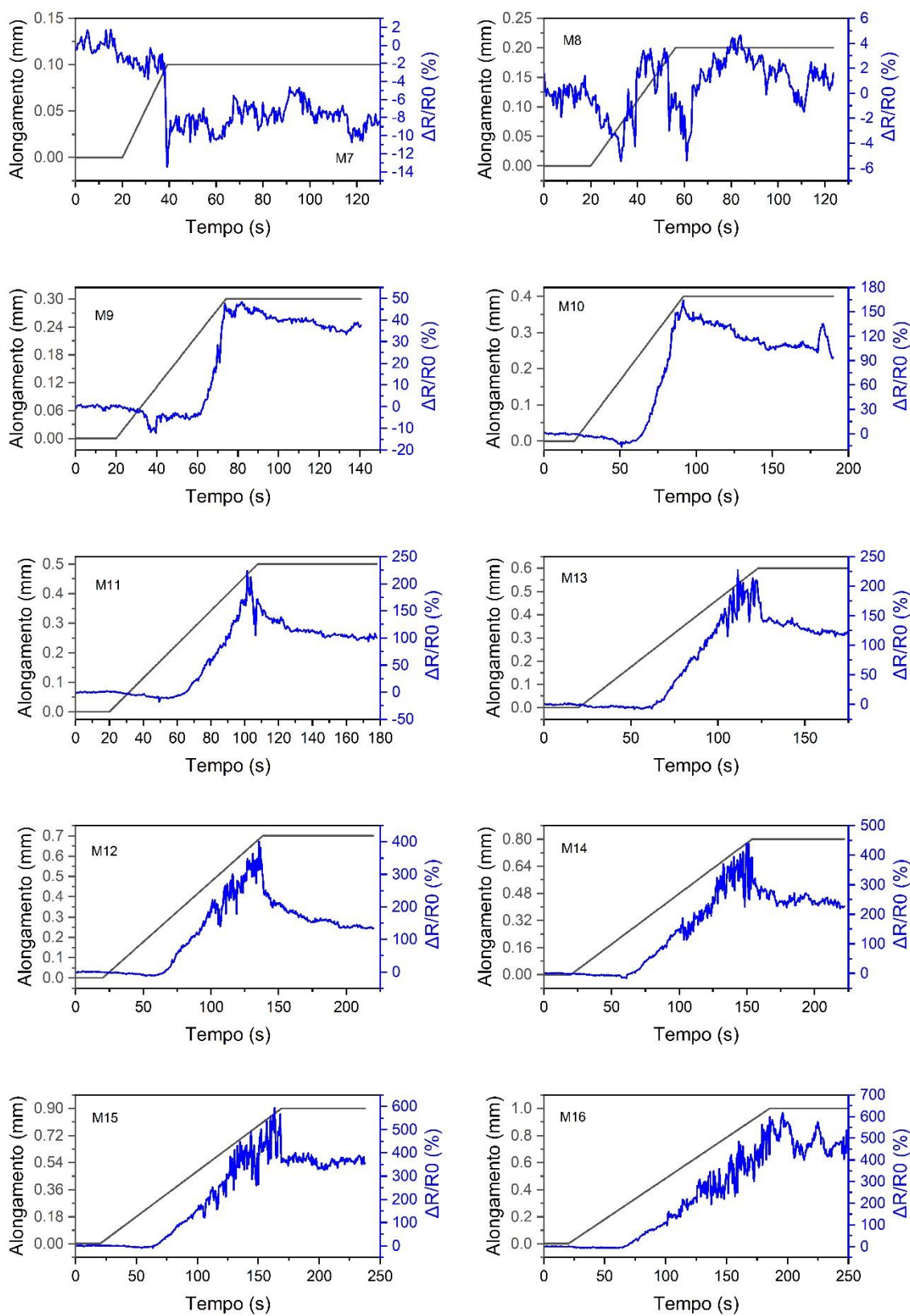
Constam na Figura 47 os gráficos de respostas elétricas do sensor SGOR\_1 em função do alongamento estabilizado. Para esse sensor, o alongamento mínimo para se observar uma resposta de ganho de resistência que supere a perda desse ganho após paralisação do alongamento foi de 0 a 0,2 mm. O sensor SGOR\_3, assim como o SGOR\_0, começou a apresentar uma resposta visível em função do alongamento na faixa de alongamento de 0 a 0,3 mm, onde o ganho de resistência superou a perda após estabilização, Figura 48.

Figura 47 - Gráficos de resposta elétrica do sensor SGOR\_1 em função do alongamento estabilizado.



Fonte: do autor.

Figura 48 - Gráficos de resposta elétrica do sensor SGOR\_3 em função do alongamento estabilizado.

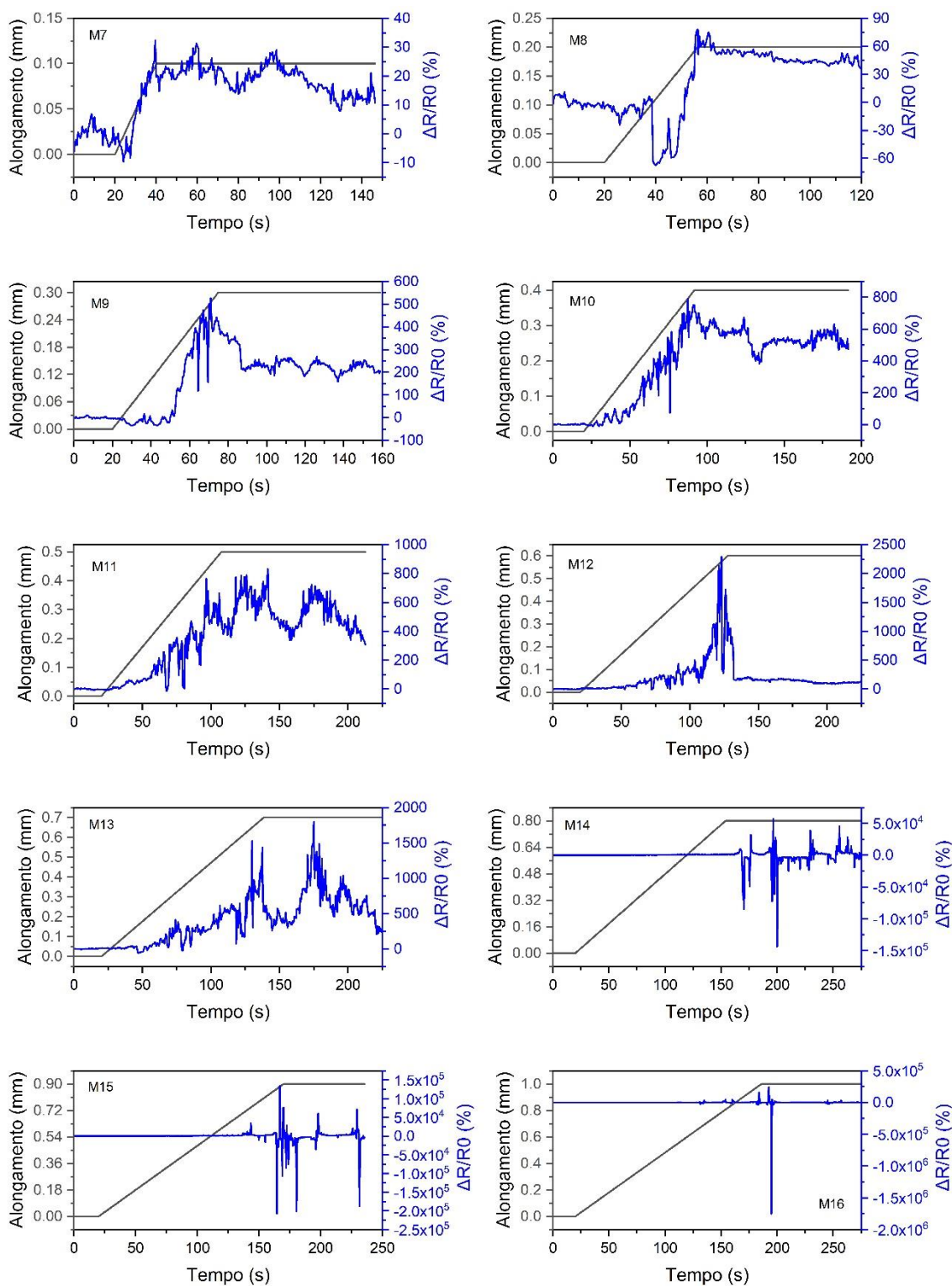


Fonte: do autor.

Em relação aos sensores SGOR\_2 e SGOR\_4, observa-se que existe uma resposta em função do alongamento, porém carregada com muitas distorções, onde o ganho de resistência apresenta variações abruptas no decorrer da análise. Além disso, as faixas de alongamento máximo para os sensores SGOR\_2 e SGOR\_4 correspondem a 0,6-0,7 mm e 0,7-0,8 mm, respectivamente, pois, nestes pontos os sensores começam a apresentar respostas elétricas de um material isolante, qual seja, valores de resistência muito alta e inversão na polaridade. Uma possível causa destes resultados, pode ser a morfologia já degradada de tais sensores, as quais se tornam extremamente sensíveis a qualquer deformação externa.

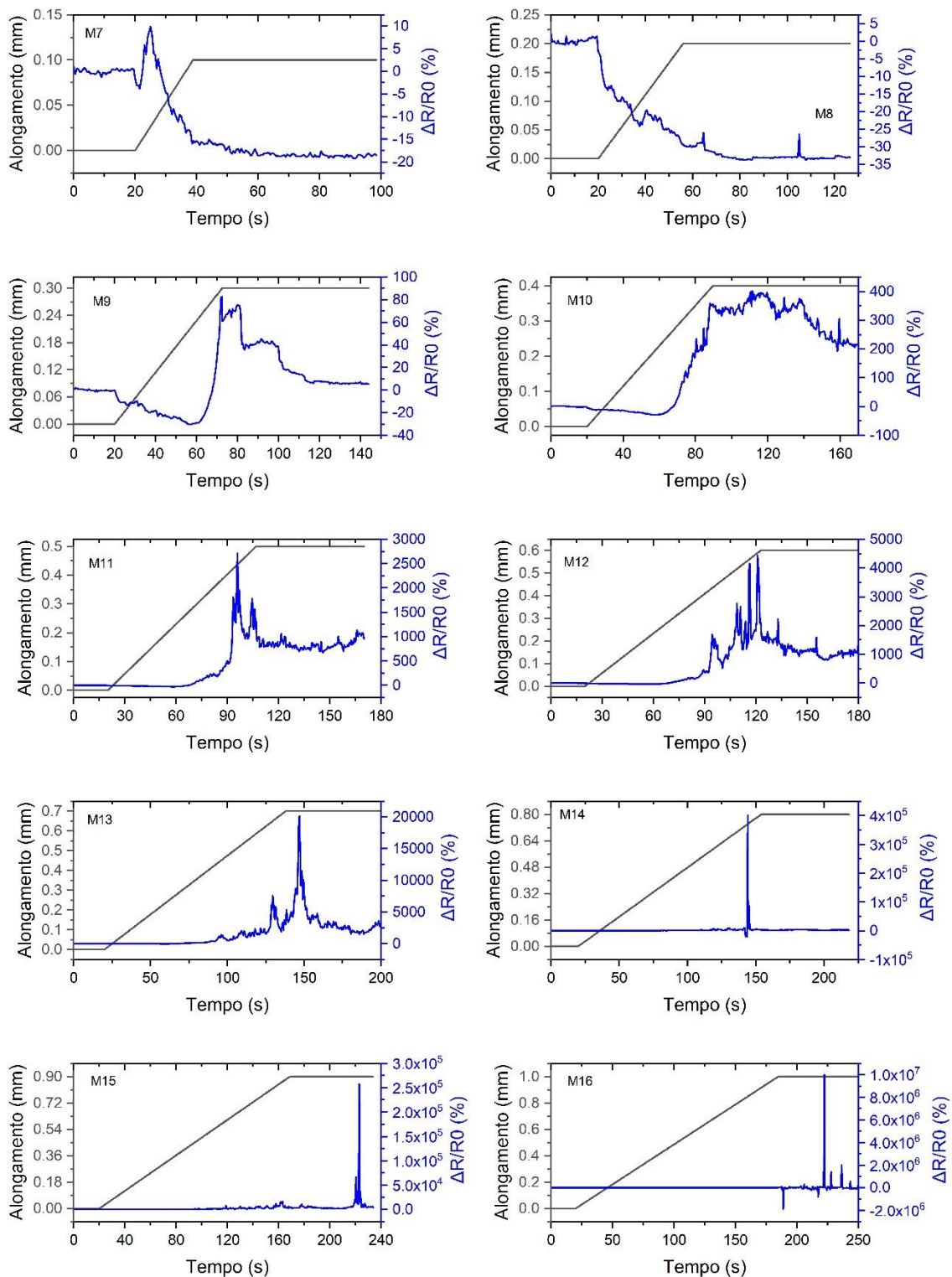
Conforme literatura [4], [9], [25], o funcionamento básico de sensores deste tipo se baseia no surgimento de fissuras e quebras de contato entre folhas de OGr da matriz condutora, o que ficará devidamente confirmado analisando as micrografias dos sensores apresentadas nas seções seguintes. Em virtude disto, se não há uma base condutora razoavelmente homogênea, e com caminhos condutores em quantidade suficiente para abrigar as quebras graduais provenientes da deformação, é bem provável que a resposta elétrica não seja estável. Pois, se existem poucos caminhos condutores em uma matriz condutora, o efeito causado pela quebra de um destes caminhos é muito maior quando comparado à um sensor com uma matriz mais saudável.

Figura 49 - Gráficos de resposta elétrica do sensor SGOR\_2 em função da deformação estabilizada.



Fonte: do autor.

Figura 50 - Gráficos de resposta elétrica do sensor SGOR\_4 em função do tempo em regime de deformação estabilizada



Fonte: do autor.

É possível notar que a tendência à perda de ganho de resistência após estabilização do alongamento é comum a todos os sensores apresentados, com

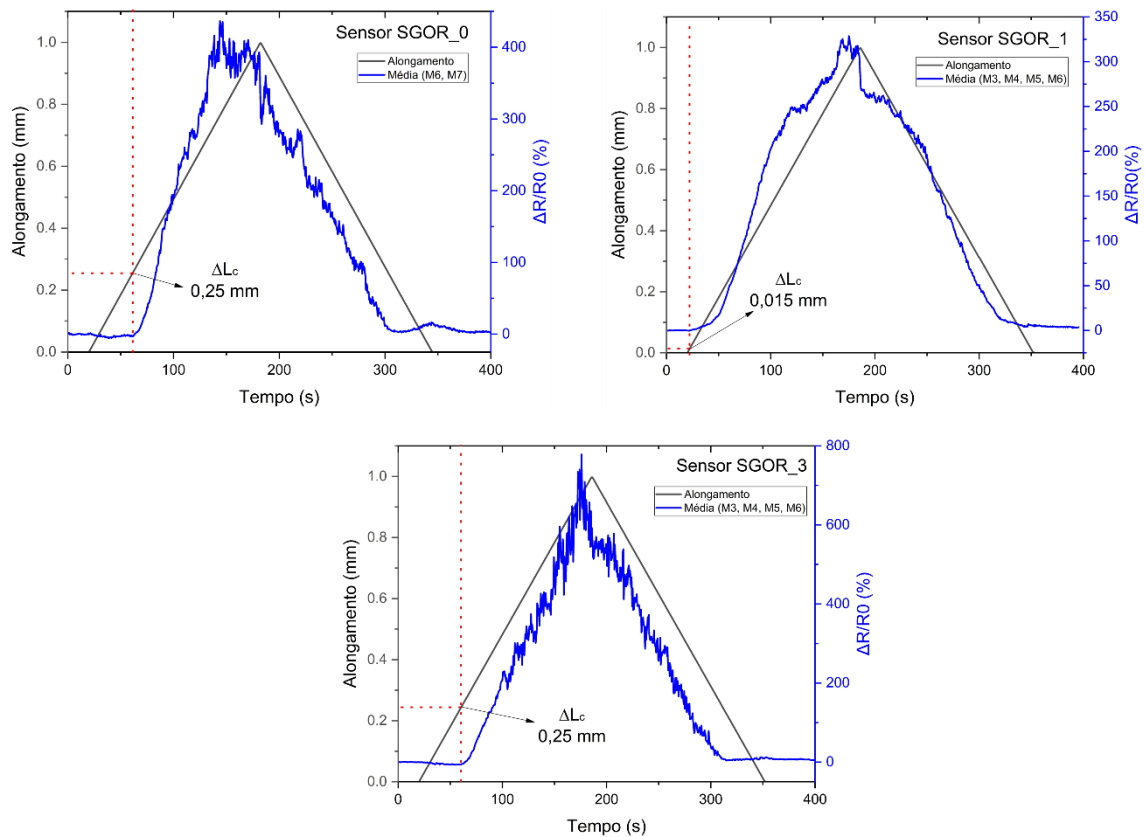
intensidades que variam entre os sensores, bem como entre as faixas de alongamento. Ainda não está claro a causa deste fenômeno, contudo, existe a possibilidade de ser decorrente de efeitos da relaxação de tensão do substrato flexível de PDMS.

Materiais poliméricos apresentam uma característica mecânica intermediária entre elásticos e viscosos, ou seja, são materiais viscoelásticos, e seu comportamento mecânico depende da temperatura e do tempo de aplicação de determinada tensão ou deformação. Foi observado experimentalmente, que ao submeter um polímero a uma deformação constante, a tensão necessária para manter a deformação diminui com o passar o tempo, fenômeno conhecido como relaxação de tensão. Tal fenômeno é associado a mudanças conformacionais de grupos ou segmentos da cadeia polimérica, decorrentes de rotações em torno das ligações químicas. Além disso, os polímeros apresentam a característica de armazenar energia mecânica na forma de energia potencial ou elástica, o que faz com que exista uma diferença de fase entre o pico de tensão máxima e de deformação máxima, quando submetidos a solicitações cíclicas [60].

### 5.2.3 Procedimento de Cálculo das Deformações

Dado ao exposto na seção anterior, principalmente ao problema relacionado à fixação dos sensores na máquina, exemplificado na Figura 46, será considerado um alongamento de corte ( $\Delta L_c$ ) para calcular os valores de deformação dos sensores. O critério para escolha deste alongamento de corte, foi por observação dos gráficos de resposta, escolhendo um ponto de alongamento a partir do qual a curva de ganho de resistência apresenta apenas tendência de crescimento, indicativo de que o sensor começou a ser deformado. Para isto, foram realizadas médias das curvas de ganho de resistência dos sensores, e os pontos escolhidos estão descritos nos gráficos da Figura 51.

Figura 51 - Indicação dos alongamentos de corte dos sensores para cálculo das deformações.



Fonte: do autor.

Com os alongamentos de corte seleccionados, as deformações que serão apresentadas em todos os gráficos no decorrer do trabalho foram calculadas conforme equação (10).

$$\varepsilon[\%] = \frac{(\Delta L - \Delta L_c)}{L} \cdot 100 \quad (10)$$

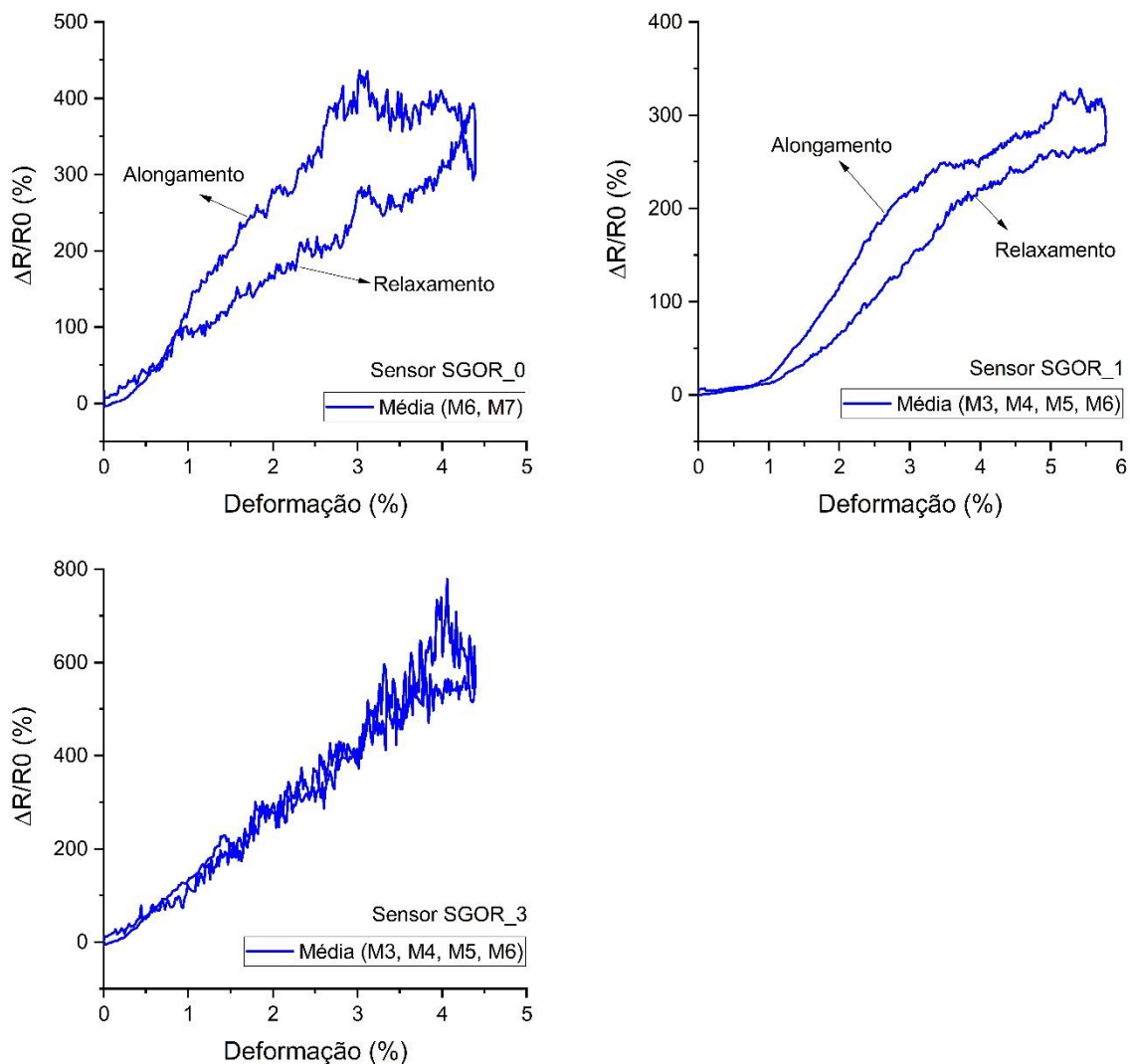
#### 5.2.4 Histerese na Resposta dos Sensores

Para uma melhor visualização da histerese existente na resposta elétrica dos sensores, ao serem submetidos a um ciclo de deformação/relaxamento, foram feitas médias aritméticas das medidas M3, M4, M5, e M6 para cada um dos sensores SGOR\_1 e SGOR\_3, e referente ao sensor SGOR\_0, foi feita uma média aritmética das medidas



M6 e M7. Após a obtenção destas médias, foram gerados os gráficos em função da deformação, conforme Figura 52 a seguir.

Figura 52 - Gráficos do ganho de resistência elétrica em função da deformação dos sensores SGOR\_0, SGOR\_1 e SGOR\_3.



Fonte: do autor.

Conforme pode ser observado na Figura 52, os sensores SGOR\_0 e SGOR\_1, apresentaram um comportamento de histerese considerável, enquanto o sensor SGOR\_3 não apresentou uma característica evidente de histerese. Percebe-se, ainda, que após relaxamento, todos eles recuperam seu valor de resistência com diferenças desprezíveis, comparadas aos seus respectivos  $R_0$ 's.

Segundo Amjadi *et al* [4], a histerese em sensores de deformação com substratos flexíveis poliméricos se dá, principalmente, pela natureza viscoelástica desses

polímeros, bem como pela interação entre componentes do meio condutor junto ao substrato ou matriz polimérica. Tais materiais, os polímeros, MET uma elevada tendência a relaxação de tensão, o que pode ser a causa da potencialização da taxa de recuperação da resistência inicial durante o ciclo de relaxamento. Esta tendência à recuperação da resistência inicial ficará bem evidenciada na seção seguinte, onde serão apresentados os testes de deformação estabilizada. Além disso, a histerese também pode ocorrer devido à escorregamentos de folhas de OGr no interior da matriz condutora, causados por eventuais quebras de ligação com outros componentes da matriz condutora ou com o próprio substrato.

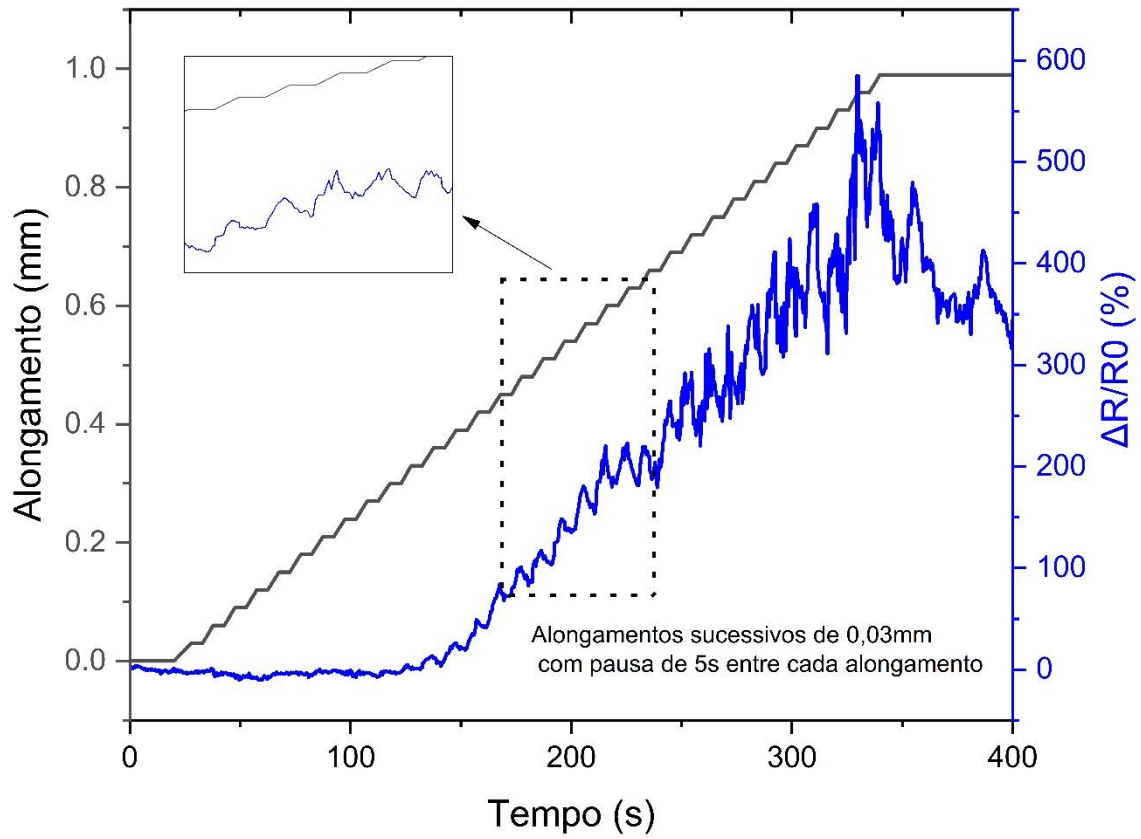
Logo, a partir destas análises, pode-se deduzir que as diferenças de histerese entre os sensores aqui apresentados são decorrentes, principalmente, de distinções entre os substratos flexíveis produzidos, em virtude de não ter sido possível implementar um padrão de produção que garantisse a homogeneidade mecânica de todos os substratos.

#### 5.2.5 Resposta ao Alongamento Pausado

São apresentadas nas figuras Figura 53 e Figura 55 as respostas elétricas dos sensores SGOR\_0 e SGOR\_3, respectivamente, em função do alongamento pausado com *delay* de 5s. Na Figura 54, está descrita a resposta elétrica do sensor SGOR\_1 em função do alongamento pausado com *delay* de 10 segundos. Nota-se uma boa resposta dinâmica dos sensores ao alongamento, pois há aumento de resistência elétrica nos pontos em que ocorre alongamento, contudo, o fenômeno de perda de ganho de resistência pode prejudicar a leitura em função do tempo em que ela é realizada após alongamento. Fica evidente que tal fenômeno está relacionado ao estado de tensões existente no sensor, pois, nos momentos em que o sensor volta a ser alongado, cessa-se a tendência de queda e o sensor volta a apresentar ganho de resistência elétrica. Pela análise dos gráficos, observa-se que as taxas de perda são relacionadas com os respectivos ganhos de resistência observados em alongamentos imediatamente anteriores. Ou seja, nos pontos em que há uma taxa maior de aumento no ganho de resistência, conseqüentemente haverá uma taxa maior de perda de resistência na

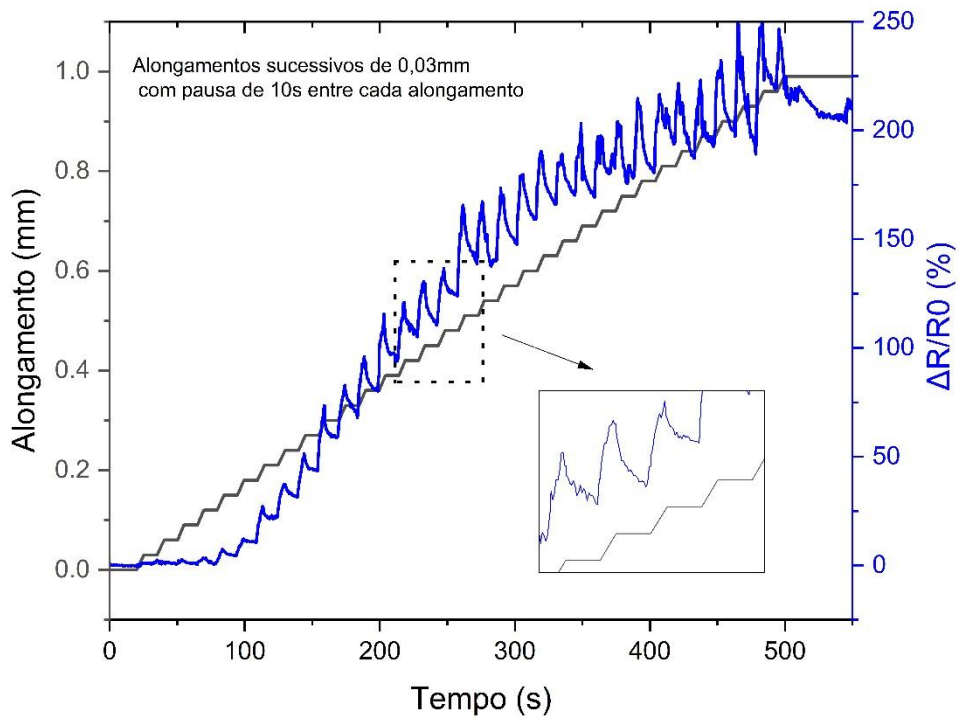
estabilização correspondente, o qual se configura, também, como um indicativo de que tal fenômeno está relacionado à relaxação de tensão.

Figura 53 - Resposta elétrica do sensor SGOR\_0 ao alongamento pausado (M21).



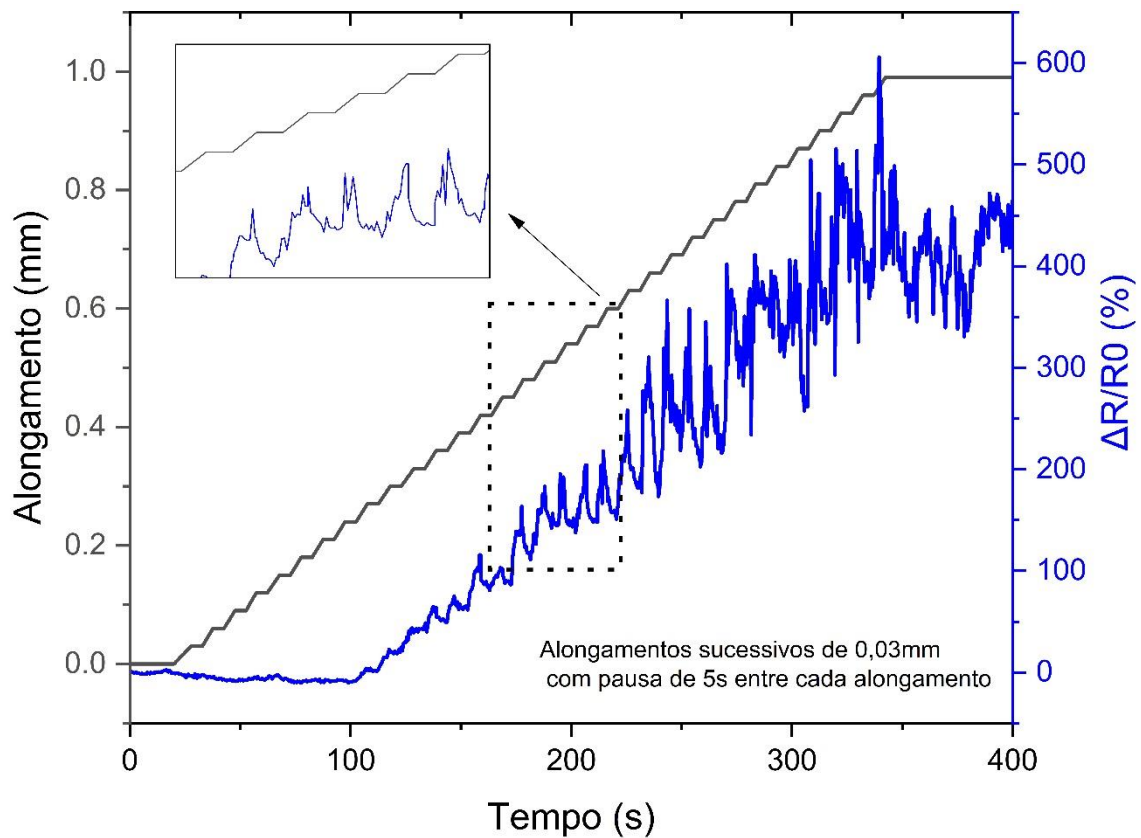
Fonte: do autor.

Figura 54 - Resposta elétrica do sensor SGOR\_1 ao alongamento pausado (M8).



Fonte: do autor.

Figura 55 - Resposta elétrica do sensor SGOR\_3 em função do alongamento pausado (M17).

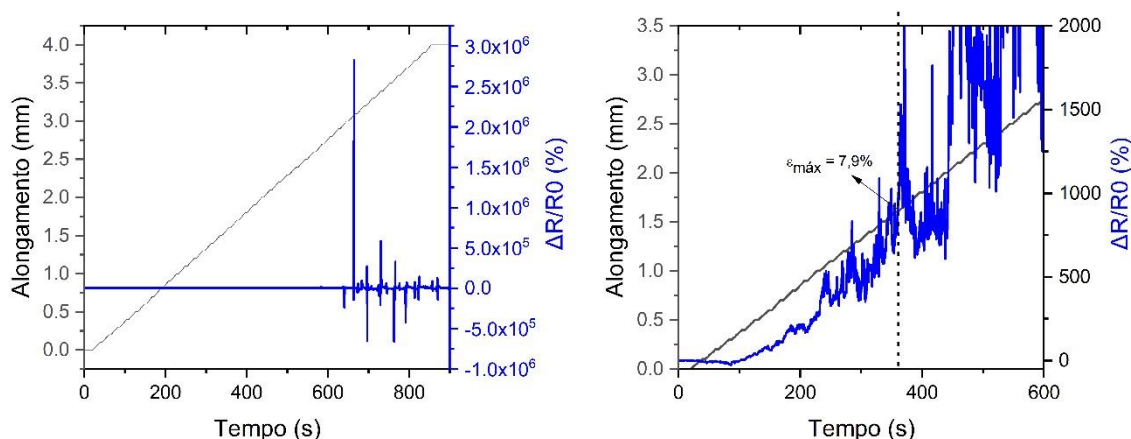


Fonte: do autor.

### 5.2.6 Deformação Máxima Suportada Pelo Sensor

Para verificar a robustez, o sensor SGOR\_0 foi submetido a alongamentos pausados e sucessivos de 0,1 mm, com tempo de pausa entre cada alongamento de 5 segundos, até o máximo de 4 mm, o qual corresponde à uma deformação de 22%, conforme equação (10). Consta no gráfico da Figura 56 a resposta elétrica desta análise. O sensor apresentou uma resposta elétrica perceptível até o ponto que corresponde a uma deformação de 7,9%. Após este ponto, foram observados picos de resistência característicos de um material isolante.

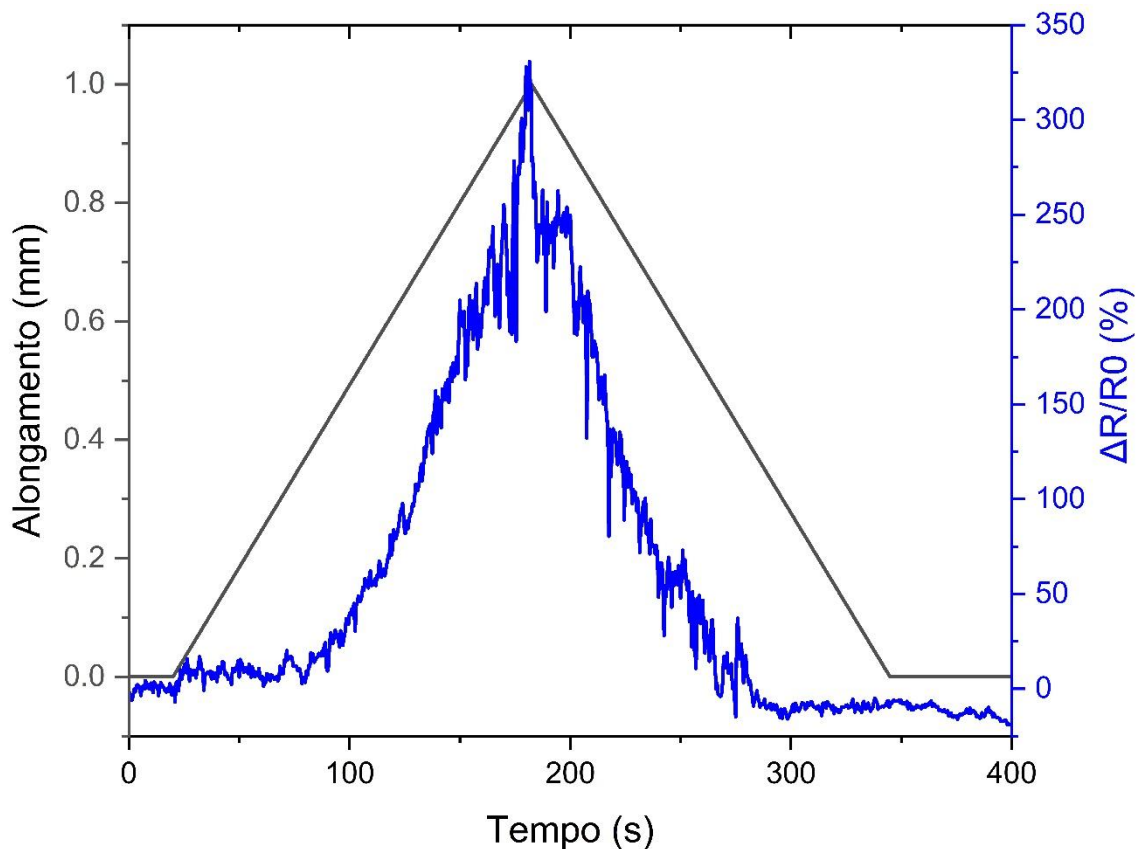
Figura 56 - Gráfico da resposta do sensor SGOR\_0 ao alongamento máximo suportado (M22). Esquerda: tempo total da análise. Direita: zoom da parte que apresentou resposta observável.



Fonte: do autor.

Tal comportamento ocorre devido ao aumento da densidade e distância entre as fissuras morfológicas na matriz condutora, bem como, das desconexões entre folhas de OGr, impedindo desta forma a passagem de corrente elétrica. Após o relaxamento deste teste de alongamento máximo, o sensor foi submetido a outro teste, o qual está representado na Figura 57. Observa-se que, mesmo após sofrer uma grande deformação (22%), o sensor foi capaz de responder eletricamente, mostrando assim uma ótima robustez.

Figura 57 - Resposta elétrica do sensor SGOR\_0 após sofrer deformação de 22% (M23).

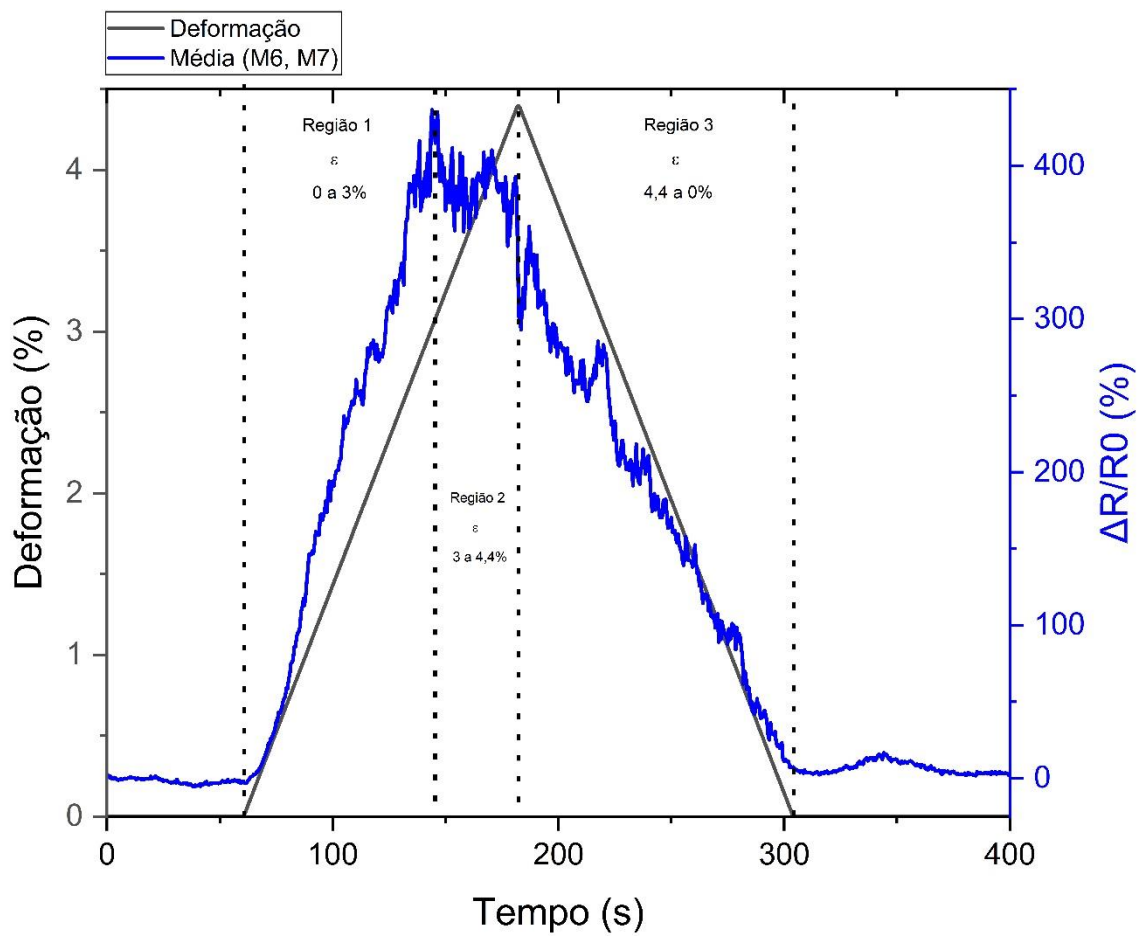


Fonte: do autor.

### 5.2.7 Análise Sobre os Fatores de Ganho (FG) e Linearidade de Resposta dos Sensores SGOR

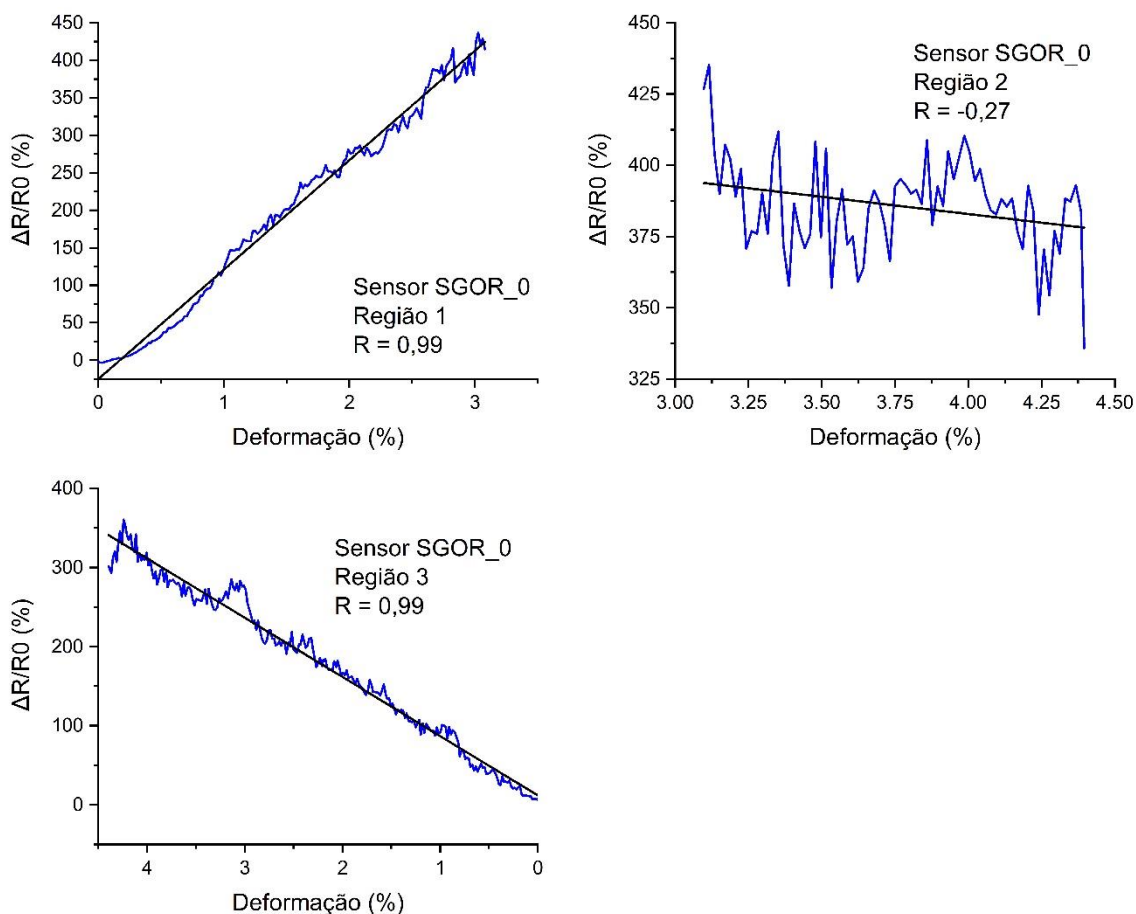
Consta na Figura 58 uma ilustração das regiões características de resposta do sensor SGOR\_0, e na Figura 59, as respectivas curvas destas regiões mostradas no formato  $\Delta R/R_0$  x deformação, juntamente com a reta (cor preta) proveniente de regressão linear gerada automaticamente pelo software *OriginLab*. Foi realizado o mesmo procedimento para os sensores SGOR\_1 e SGOR\_3, conforme pode ser observado nas Figuras Figura 60, Figura 61, Figura 62 e Figura 63.

Figura 58 – Regiões características de resposta elétrica do sensor SGOR\_0.



Fonte: do autor.

Figura 59 – Regressão linear simples das regiões características de resposta elétrica do sensor SGOR\_0.



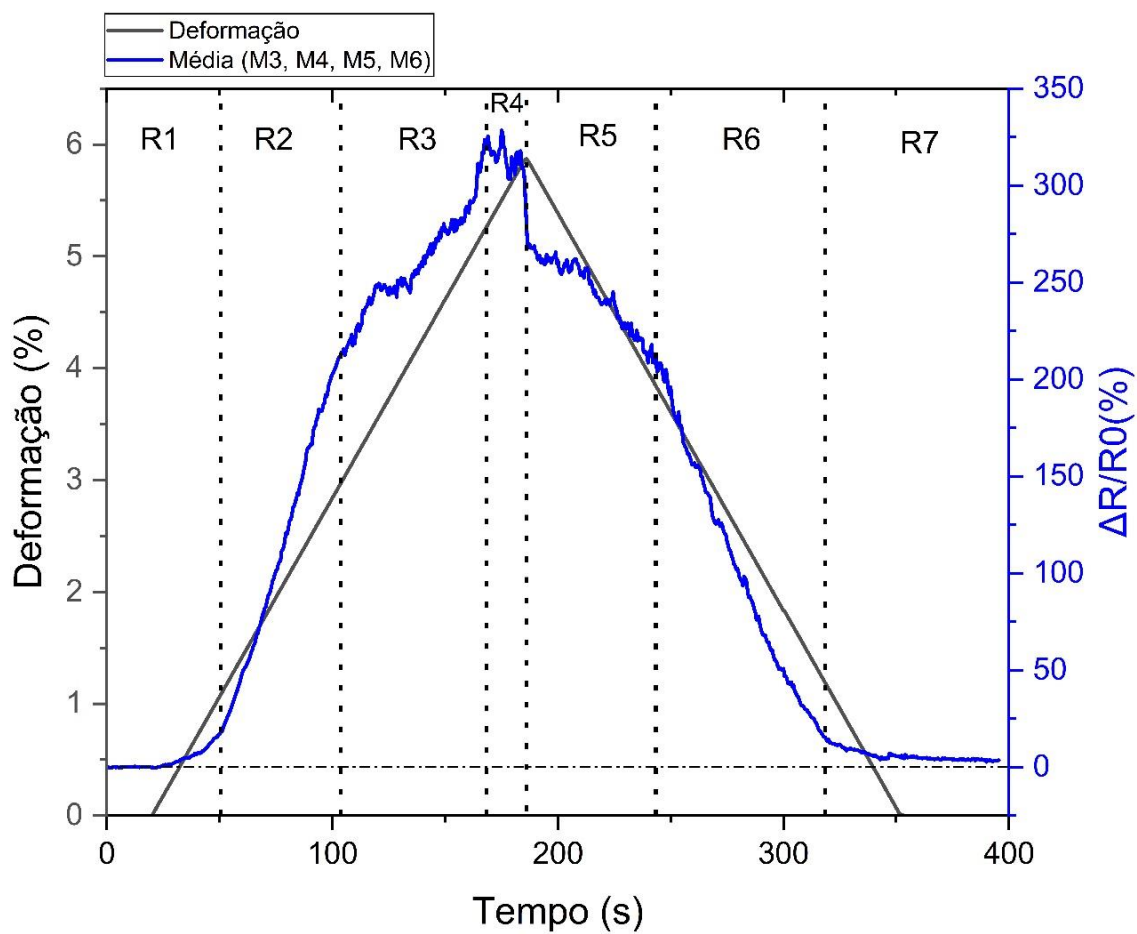
Fonte: do autor.

O coeficiente de determinação de Pearson ( $R$ ) mede o grau de correlação linear entre duas variáveis quantitativas. Em uma regressão linear simples, ao elevarmos o valor de  $R$  ao quadrado, obtemos o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) que indica a proporção da variabilidade dos valores observados que podem ser explicados pelo modelo de regressão linear [61].

Observa-se que, no caso do sensor SGOR\_0, sua resposta em função de deformação na região 1 ( $\epsilon = 0 - 3\%$ ), bem como na região 3 ( $\epsilon = 4,4$  a  $0\%$ ), apresentaram correlações muito fortes, conforme valor de  $R$  correspondente à 99, o qual indica que 98% das respostas de ganho de resistência elétrica podem ser explicadas pela deformação do sensor. Na região 2 ( $\epsilon = 3 - 4,4\%$ ) observa-se uma correlação negativa fraca entre o comportamento do ganho de resistência elétrica e a deformação, em virtude de apresentar um  $R$  de apenas -0,3.

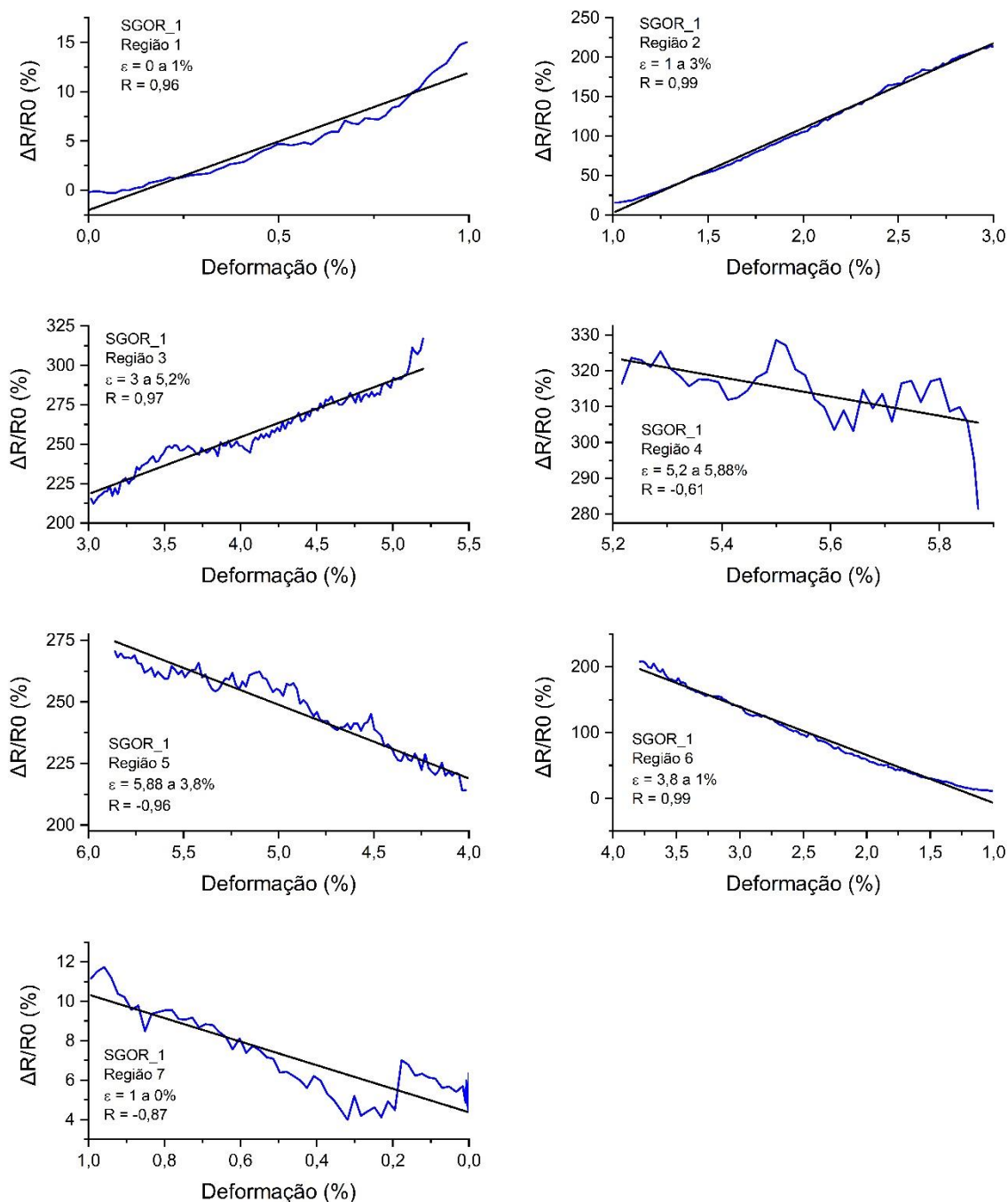


Figura 60 - Regiões características de resposta elétrica do sensor SGOR\_1.



Fonte: do autor.

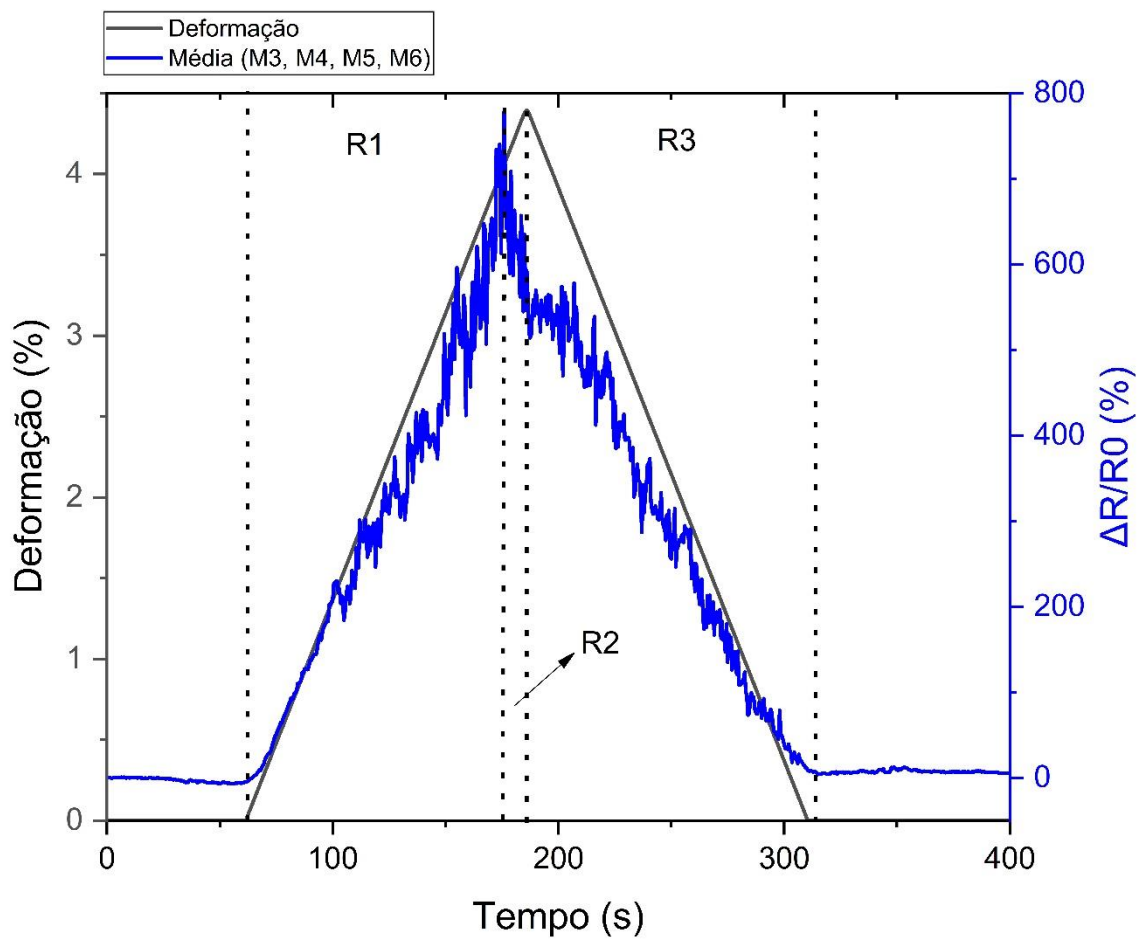
Figura 61 – Regressão linear simples das regiões características de resposta elétrica do sensor SGOR\_1



Fonte: do autor.

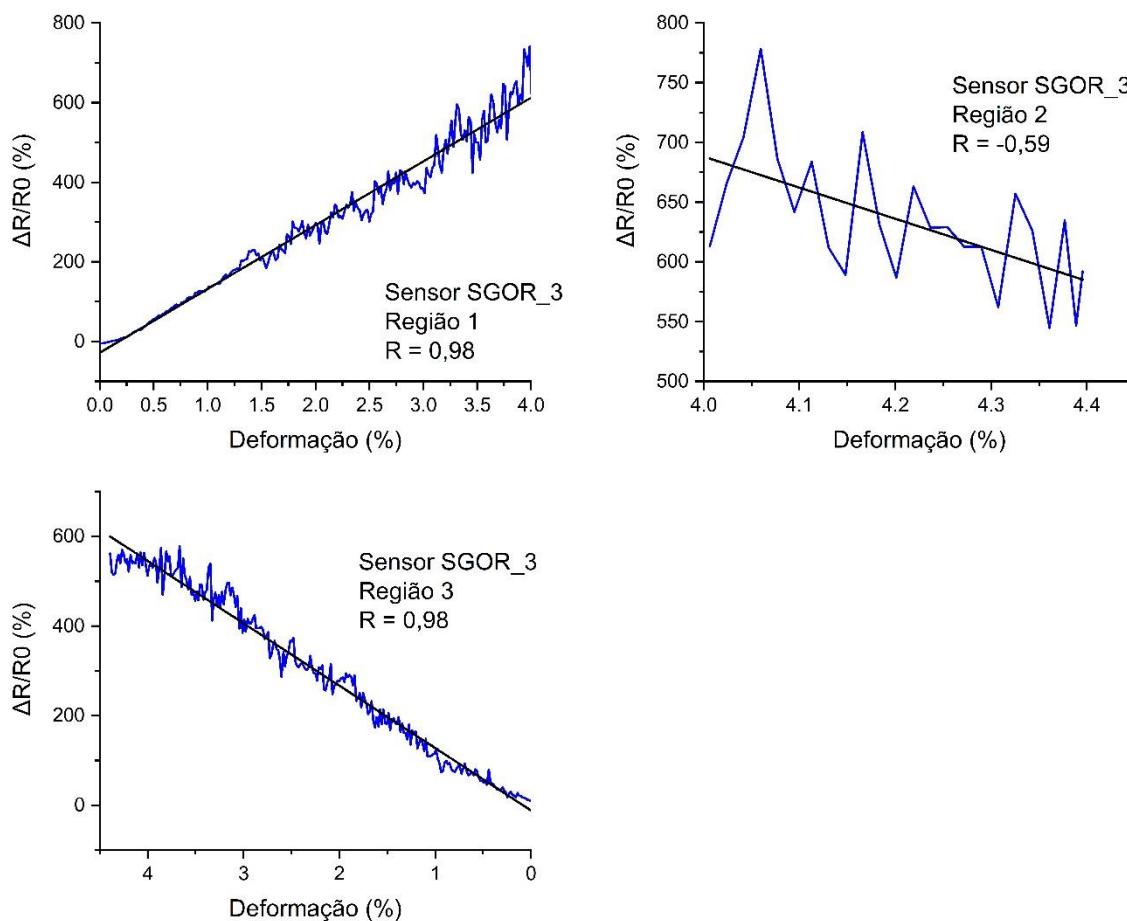
Já no caso do sensor SGOR\_1, nota-se correlação positiva muito forte entre ganho de resistência e deformação para todas as faixas de deformação até 5,2%. Na faixa de deformação 5,2-5,88%, o ganho de resistência do sensor apresentou correlação moderada em função da deformação ( $R = -0,61$ ), indicando que, nessas faixas mais altas, ocorrem fenômenos inconclusivos que interferem na resposta.

Figura 62 - Regiões características de resposta elétrica do sensor SGOR\_3.



Fonte: do autor.

Figura 63 – Regressão linear simples das regiões características de resposta elétrica do sensor SGOR\_3.



Fonte: do autor.

Em relação ao sensor SGOR\_3, nota-se que nas regiões 1 e 3, o ganho de resistência do sensor apresentou correlação muito forte em função da deformação ( $R = 0,98$ ). Na região 2 a correlação foi negativa com valor de  $-0,59$ .

Para que os resultados das regressões lineares sejam conclusivos, é preciso realizar certas validações de modo a garantir que tais resultados sejam confiáveis. Uma das técnicas de se garantir a validade dos resultados é a partir da análise dos resíduos, verificando o atendimento dos 3 itens a seguir: os erros devem ter distribuição normal; a variância do erro deve ser constante (homocedasticidade); e os erros devem ser interdependentes [62].

A verificação de distribuição normal dos erros pode ser realizada por meio do teste de Shapiro-Wilk, o qual parte do pressuposto da normalidade dos dados, e quando retorna um  $p\text{-valor} > 0,05$  pode-se assumir a normalidade. Já a homocedasticidade pode ser verificada a partir do teste Breusch-Pagan. Quando este último teste é realizado, e o

p-valor for menor que 0,05, tem-se evidências suficientes para dizer que os erros apresentam uma característica heterocedástica, ou seja, não há homocedasticidade. Por último, a interdependência dos valores pode ser verificada através do teste de Durbin-Watson, o qual possui valores de referência dependentes da quantidade de dados de uma determinada amostra, bem como das variáveis relacionadas ao experimento em estudo [62].

Foram realizados os testes citados no parágrafo acima utilizando o *software R Studio*, para as seguintes regiões de resposta elétrica à deformação: região 2 do sensor SGOR\_0; regiões 1, 2 e 3 do sensor SGOR\_1; e região 2 do sensor SGOR\_3. Constam na Tabela 7 os resultados. Entende-se por “QTD de medições” a quantidade de medições de corrente elétrica realizadas na região de deformação estudada, que serviram como base de cálculo do ganho de resistência.

Tabela 7 - Análise de resíduos de regressão linear das regiões de resposta elétrica características dos sensores.

Região 1    QTD de medições = 162		
Teste	Resultado	Comentário
Shapiro-Wilk	W = 0,97222     p-valor = 0,002396	Não Normalizado
Breusch-Pagan	BP = 17,483     df = 1     p-valor = 2,899e-05	Heterocedástico
Durbin-Watson	Lag = 1     Autocorrelação = 0,7866     D-W = 0,42 p-valor = 0	Dependência

Região 1    QTD de medições = 57		
Teste	Resultado	Comentário
Shapiro-Wilk	W = 0,90039     p-valor = 0,0001987	Não Normalizado
Breusch-Pagan	BP = 9,8413     df = 1     p-valor = 0,001706	Heterocedástico
Durbin-Watson	Lag = 1     Autocorrelação = 0,863     D-W = 0,07 p-valor = 0	Dependência

Região 2    QTD de medições = 113		
Teste	Resultado	Comentário
Shapiro-Wilk	W = 0,95387     p-valor = 0,000652	Não Normalizado
Breusch-Pagan	BP = 10,452     df = 1     p-valor = 0,001225	Heterocedástico
Durbin-Watson	Lag = 1     Autocorrelação = 0,89     D-W = 0,117 p-valor = 0	Dependência

Região 3    QTD de medições = 124		
Teste	Resultado	Comentário
Shapiro-Wilk	W = 0,94365     p-valor = 5,752e-05	Não Normalizado
Breusch-Pagan	BP = 1,4473     df = 1     p-valor = 0,229	Homocedástico

Durbin-Watson	Lag = 1     Autocorrelação = 0.77     D-W = 0.344 p-valor = 0	Dependência
---------------	--	-------------

Região 1    QTD de medições = 226		
Teste	Resultado	Comentário
Shapiro-Wilk	W = 0,93578     p-valor = 2,147e-08	Não Normalizado
Breusch-Pagan	BP = 49,691     df = 1     p-valor = 1,8e-12	Heterocedástico
Durbin-Watson	Lag = 1     Autocorrelação = 0,505     D-W = 0.978 p-valor = 0	Dependência

Fonte: do autor.

Observa-se que, apesar de apresentarem altos valores de coeficiente de determinação, as regressões lineares de respostas das regiões de deformação características não passaram pela validação por análise de resíduos, indicando, desta forma, a não linearidade na resposta elétrica do sensor.

Segundo revisão publicada por Amjadi *et al* [4], geralmente, sensores de deformação à base de filmes finos de material condutor apresentam respostas elétricas não lineares em função da deformação, dado que tal resposta depende da mudança de um estado de morfologia homogenia para não homogenia após deformação. A linearidade na resposta é um fator importante, pois a não linearidade requer processos de calibração complexos e difíceis. Além disso, observa-se um fator de troca, pois, geralmente, quando um sensor apresenta alta sensibilidade ( $FG \geq 50$ ), sua resposta não é linear e não apresenta alta extensibilidade ( $\epsilon \geq 100\%$ ); por outro lado, quando o sensor apresenta alta extensibilidade e linearidade de resposta, não se observa uma alta sensibilidade. No nosso caso, os sensores apresentaram alta sensibilidade, conforme pode ser observado na Tabela 8, com resposta não linear e com baixa extensibilidade, estando de acordo com o geralmente verificado na literatura. O FG foi calculado utilizando-se a equação (6).

Tabela 8 - Valores de fator de ganho para as faixas de deformação linearizadas.

SGOR_0		
Faixa de Deformação [%]	Linearidade	Fator de Ganho (FG)
0 - 3	Não linear	140
3 - 4,4	Inconclusivo	Inconclusivo

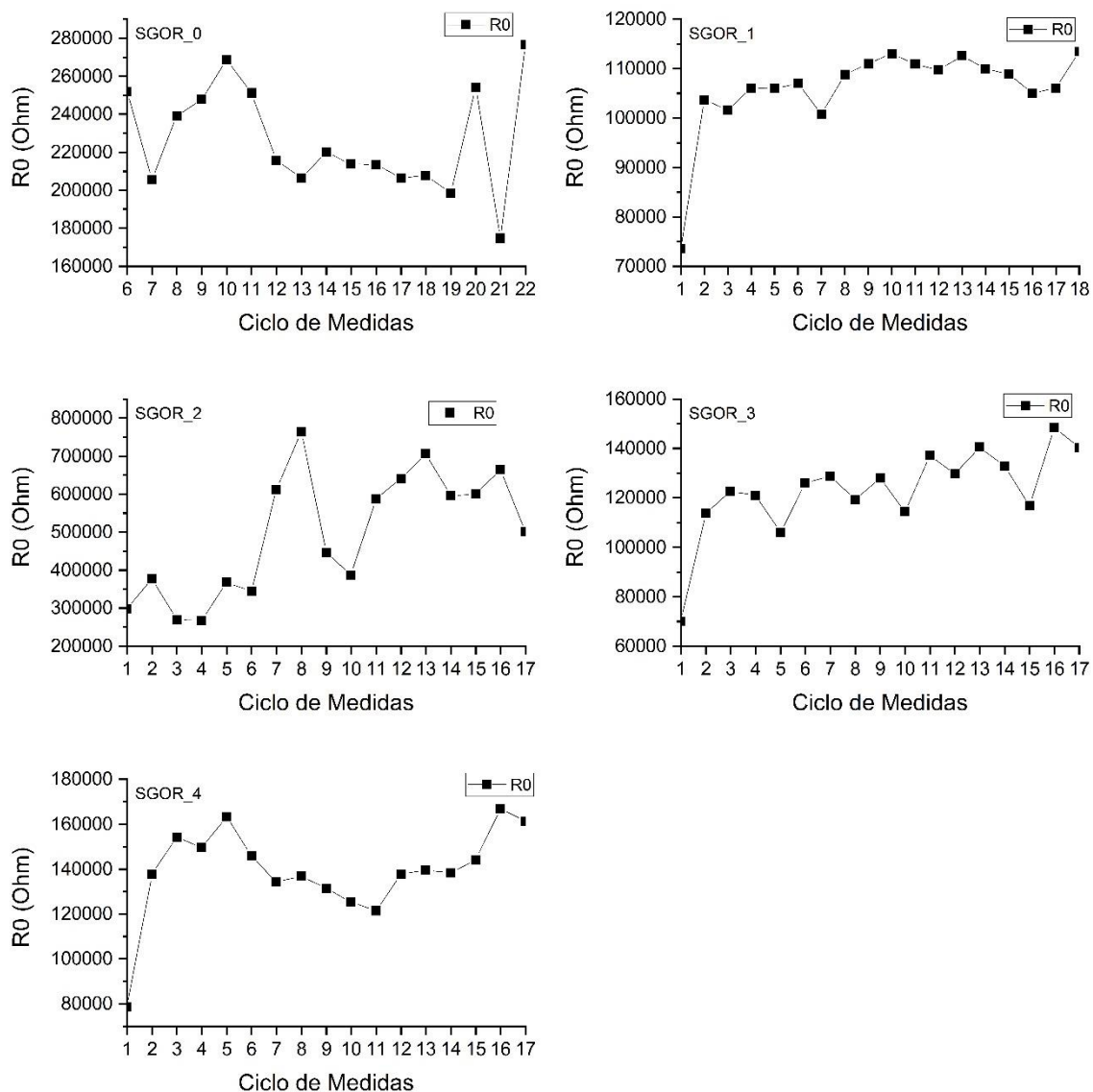
<b>SGOR_1</b>		
<b>Faixa de Deformação [%]</b>	<b>Linearidade</b>	<b>Fator de Ganho (FG)</b>
0 - 1	Não Linear	15,4
1 - 3	Não Linear	100,08
3 - 5,2	Não Linear	46,21
5,2 – 5,88	Inconclusivo	Inconclusivo
<b>SGOR_3</b>		
<b>Faixa de Deformação [%]</b>	<b>Linearidade</b>	<b>Fator de Ganho (FG)</b>
0 - 4	Não linear	185
4 – 4,4	Inconclusivo	Inconclusivo

*Fonte: do autor.*

### 5.2.8 Variações de Valores de Resistências Iniciais (R0)

Constam na Figura 64 os gráficos da evolução dos valores de resistência inicial (R0) dos sensores para cada ciclo de medidas realizado. Pela análise dos gráficos, observa-se que as resistências possuem uma tendência de aumento conforme vão se somando ciclos de deformação ao histórico do sensor. O sensor SGOR\_0 é o único que não apresenta essa tendência de aumento, o que nos leva a crer que a referida tendência se estabiliza em certo ponto, pois tal sensor foi o que sofreu deformações importantes em ciclos de medidas anteriores às mostradas.

Figura 64 - Evolução dos valores de resistência inicial ( $R_0$ ) dos sensores SGOR testados.



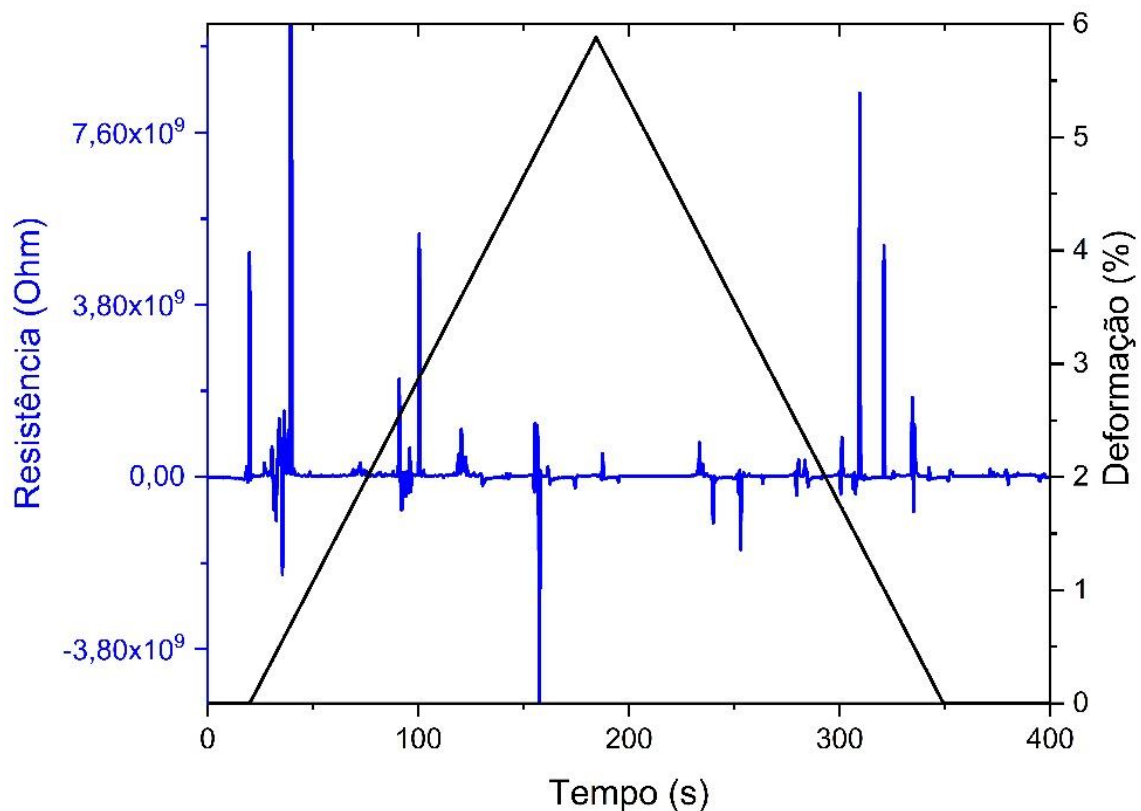
Fonte: do autor.

### 5.2.9 Resposta Elétrica de Sensor de Óxido de Grafeno sem Redução (SGO)

Está apresentado na Figura 65 a resposta de um sensor de óxido de grafeno sobre substrato de PDMS sem redução. Verifica-se que tal sensor não possui qualquer resposta à deformação, conforme o esperado, uma vez que se configura como um material isolante se não houver qualquer tipo de redução.



Figura 65 - Resposta elétrica do Sensor de OG sem redução (SGO).

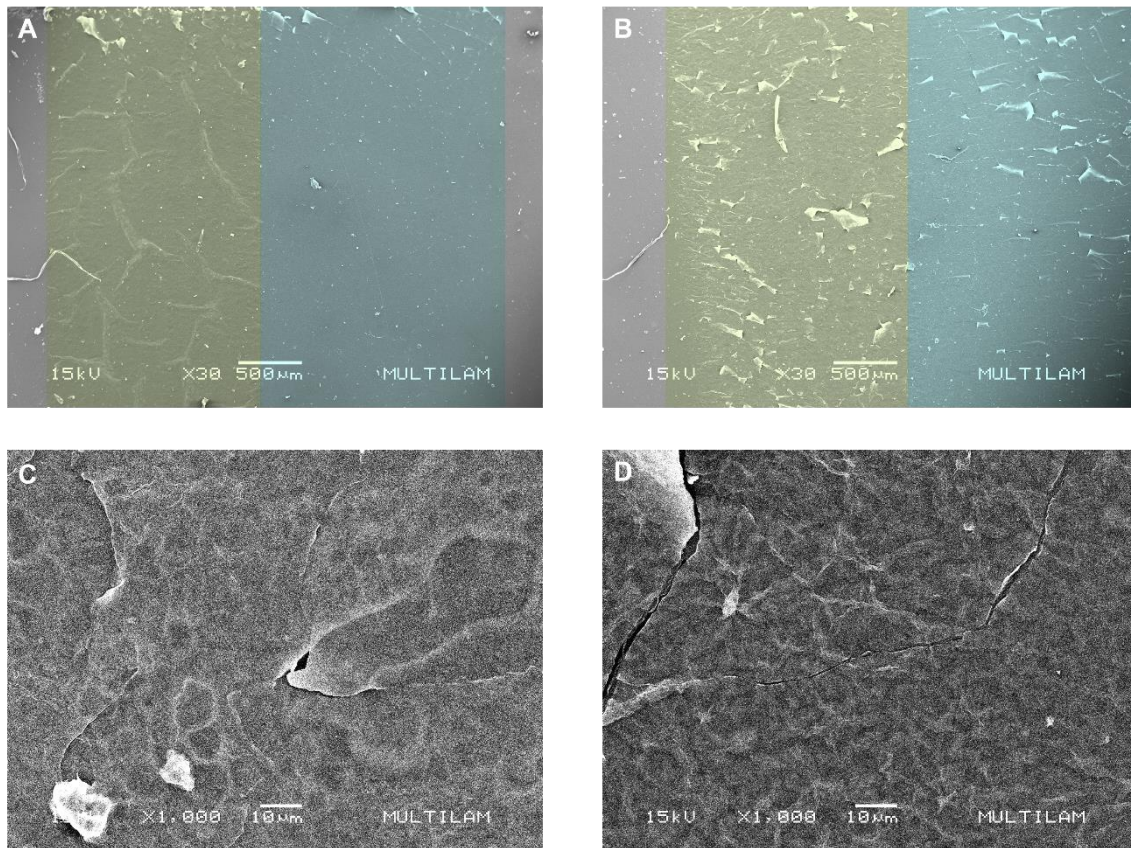


Fonte: do autor.

### 5.2.10 Análises Morfológicas dos Sensores SGOR e SGO

São apresentadas na Figura 66 as micrografias eletrônicas de amostras de PDMS com óxido de grafeno não reduzido, e reduzido na mesma potência utilizada para redução dos sensores SGOR. As imagens foram coloridas utilizando o software Paint.net, sendo que as levemente esverdeadas correspondem ao OGr, e as levemente azuladas correspondem ao OG. Conforme ilustrado na Figura 15, os sensores precisam ser retirados de uma plaquinha de vidro utilizada como suporte para pintura. A Figura 66.A corresponde à amostra antes de ser retirada do vidro, no qual se observa morfologias de OGr e OG intactas sobre o substrato de PDMS. A parte reduzida se diferencia por apresentar um aspecto enrugado e com caminhos de altura mais elevada, o que lembra um mapa topográfico.

Figura 66 - Óxido de grafeno depositado sobre substrato de PDMS reduzido (área levemente verde) e não reduzido (área levemente azul). A) Antes de retirar do vidro; B) Após retirada do vidro; C) Parte reduzida com ampliação de x1000; D) Parte não reduzida com ampliação de x1000.

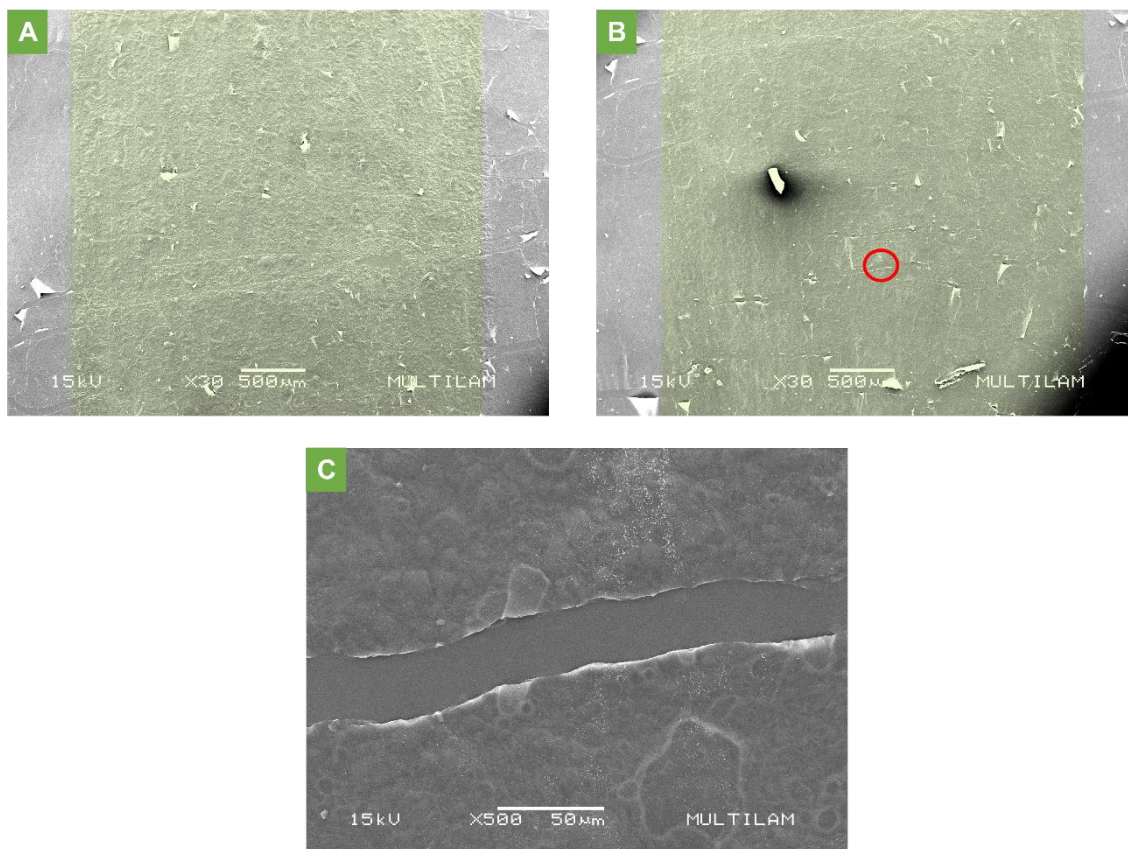


Fonte: do autor.

Os defeitos localizados na parte superior da Figura 66.A são decorrentes de um risco causado acidentalmente pela pinça ao manusear a amostra. A Figura 66.B corresponde à amostra após retirada do vidro utilizado como suporte para pintura. Verifica-se que este manuseio causa grandes alterações morfológicas nos sensores, principalmente nas partes reduzidas, pois é a que apresenta uma densidade maior de folhas de OGr sobrepostas ou dobradas.

Com o intuito de ilustrar o princípio de funcionamento dos sensores, o sensor SGOR\_4 foi fixado em uma placa de vidro utilizando supercola em posição deformado à 5,88%, e submetido a análise de micrografia eletrônica de varredura, Figura 67. As áreas levemente esverdeadas correspondem às partes reduzidas.

Figura 67 - Sensor SGOR\_4 em posição deformada à 5,88%. A) Micrografia x30 de parte aleatória do sensor; B) Micrografia 30x de outra parte aleatória do sensor; C) Micrografia x500 da parte circulado em vermelho da figura B.



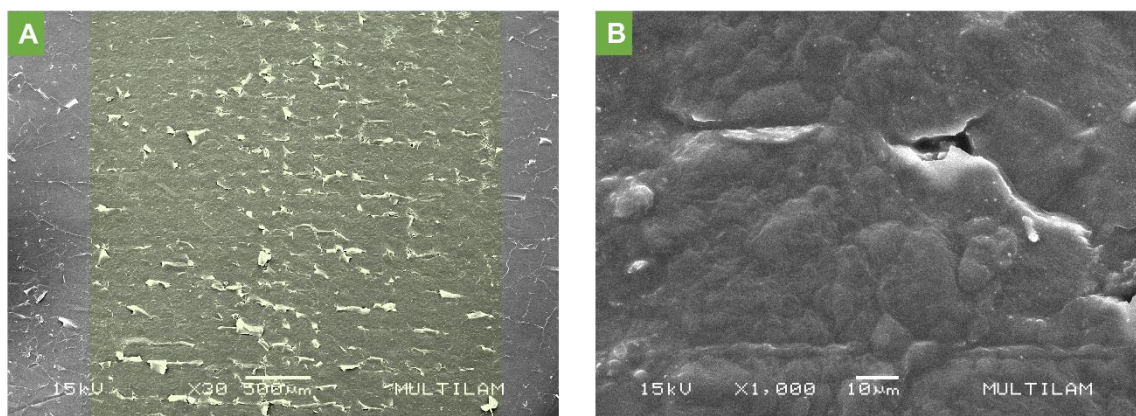
Fonte: do autor. 1

Pela análise da Figura 67, fica evidente o mecanismo de resposta dos sensores em função da deformação. Nota-se, que o sensor deformado apresenta fissuras morfológicas distribuídas por todo o seu comprimento, com tamanhos diferentes e orientação majoritariamente perpendicular à direção de aplicação da tensão mecânica. Verifica-se que a fissura destaca na Figura 67.C possui contornos e sinais concordantes em ambos os lados opostos entre si, indicando que, antes da deformação, faziam parte de uma mesma estrutura de OGr, a qual foi fendida pela deformação aplicada ao sensor. O aumento da densidade e da largura dessas fissuras é o principal mecanismo de resposta do sensor, pois, na medida em que vão se ampliando, aumenta-se a quantidade de eventos de espalhamento de corrente elétrica, bem como, diminui-se a quantidade de caminhos disponíveis para passagem de corrente elétrica. Ou seja, a resistência elétrica do sensor é amplificada.

O fato de os sensores apresentarem resposta elétrica até determinado ponto de deformação, indica que o aumento de densidade e tamanho de fissuras morfológicas atingiu uma intensidade que dificultou totalmente a passagem de corrente elétrica através do sensor.

São apresentados na Figura 68 as micrografias eletrônicas do sensor SGOR\_0 relaxado, após ter sofrido a deformação máxima descrita na seção 5.2.6. Nota-se que, após relaxado, a morfologia do sensor fica marcada pelas fissuras criadas pela deformação, onde se verifica prevalência de folhas de OGr dobradas e sobrepostas, em densidade maior ao observado na amostra que não sofreu deformação, Figura 66.B. Esta degradação morfológica acumulada é a causa do aumento das resistências iniciais observadas no decorrer do trabalho, e mostradas na seção 5.2.8.

Figura 68 -A) Micrografia x30 do sensor SGOR\_0 relaxado após sofrer deformação máxima; B) Magnificação x10000 de região aleatória da figura A.



Fonte: do autor.

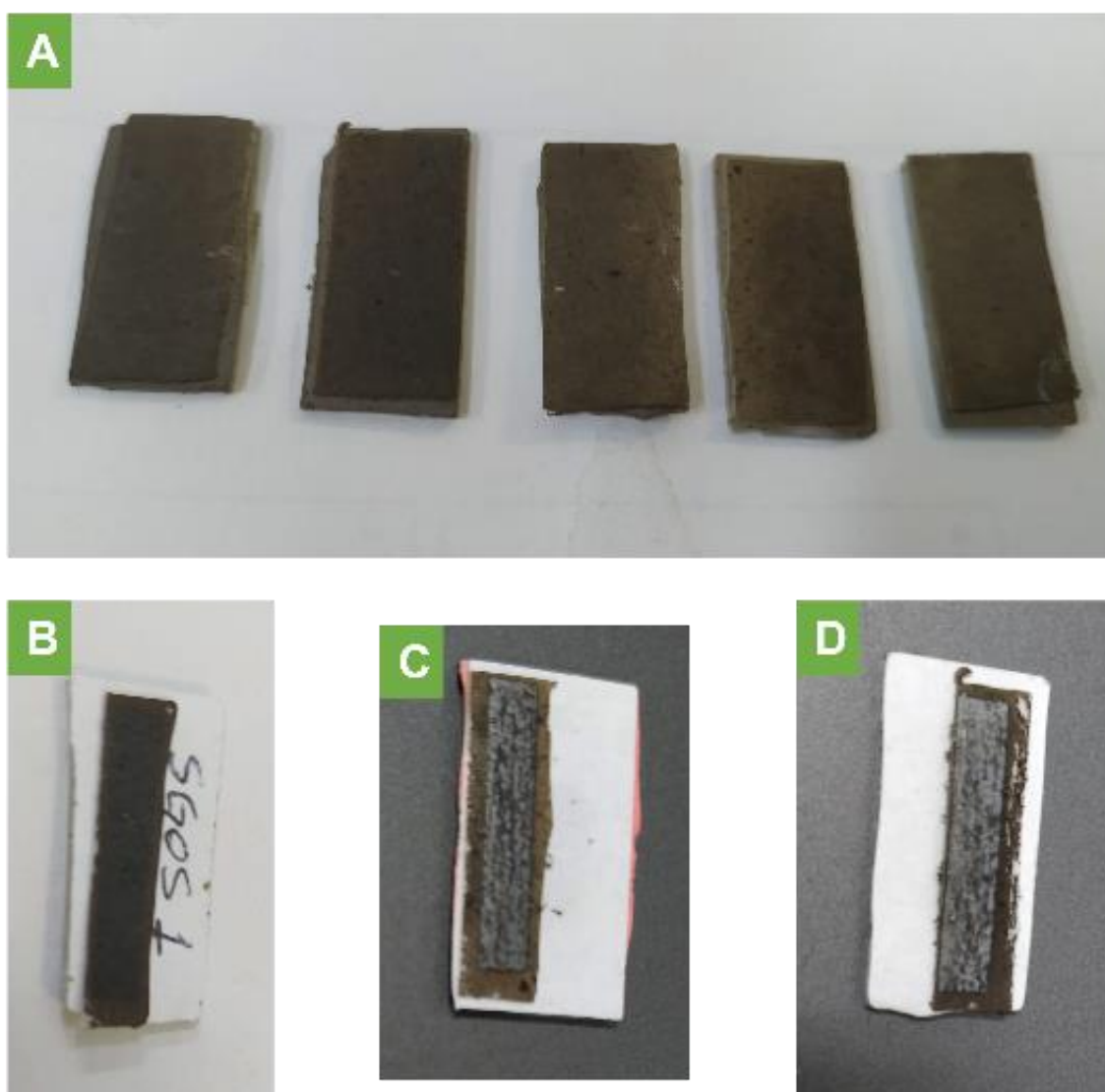
### 5.3 Resposta Elétrica dos Sensores de OGr Decorados com Partículas de SiO<sub>2</sub> em Função da Deformação

#### 5.3.1 Resposta dos Sensores de OGr/SiO<sub>2</sub> em Função da Deformação Seguida de Relaxamento

Primeiramente, vale frisar que os sensores decorados com as partículas de sílica biogênica (SGOSR) adquiriram um aspecto bem diferente comparado aos com OGr

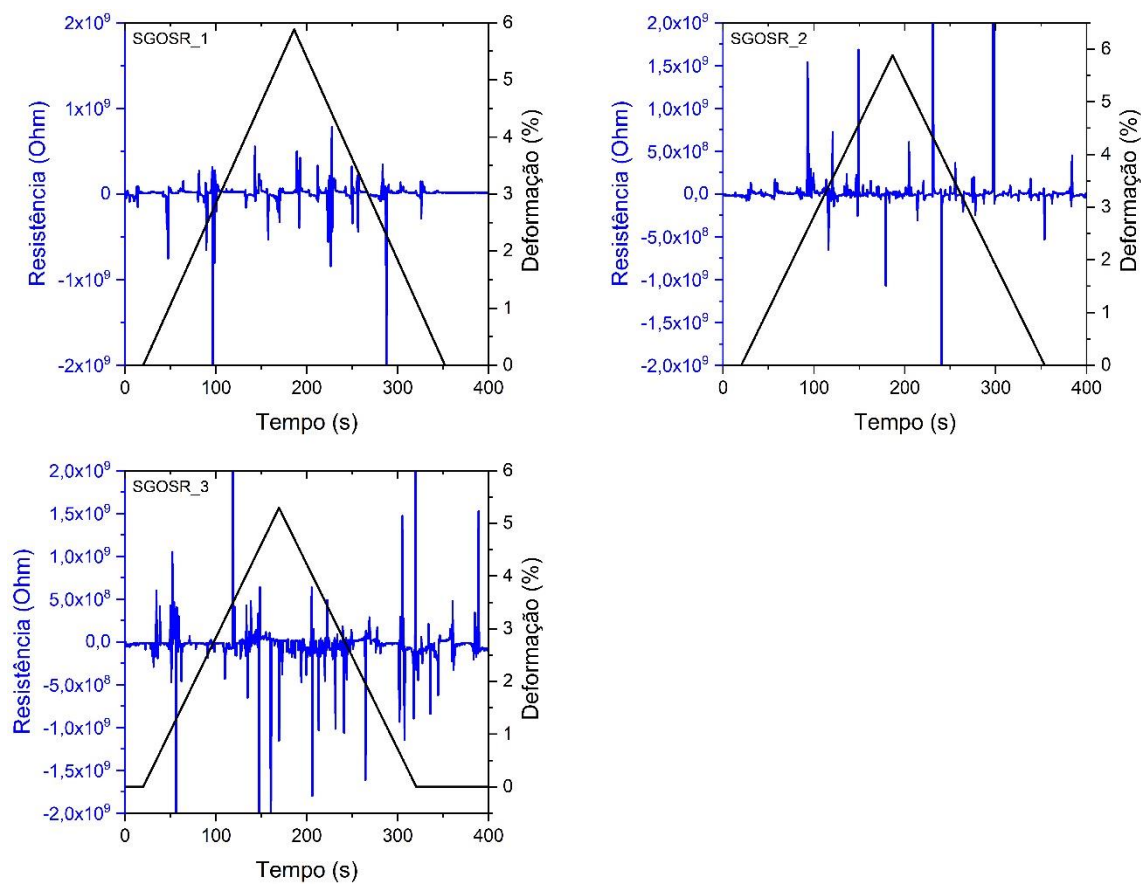
apenas (SGOR). Inicialmente, foi testado um sensor (SGOSR\_1) reduzido com a mesma potência utilizada para redução dos sensores SGOR, contudo, não foi observado qualquer resposta à deformação, conforme pode ser observado no gráfico da Figura 70. O sensor apresentou características de material isolante, similares ao apresentado na Figura 65. Em virtude disto, foram reduzidos outros dois sensores: SGOSR\_2 e SGOSR\_3, com potência regulada no software *J Tech Photonics Laser Tool* de 400 e 550, respectivamente. Constam na Figura 69 as fotos dos sensores reduzidos e não reduzidos.

Figura 69 - Fotos dos sensores decorados com sílica. A) Não reduzidos; B) Sensor SGOSR\_1 (potência regulada 150); C) Sensor SGOSR\_2 (potência regulada 400); D) Sensor SGOSR\_3 (potência regulada 550).



Fonte: do autor.

Figura 70 - Respostas elétricas dos sensores SGOSR.



Fonte: do autor.

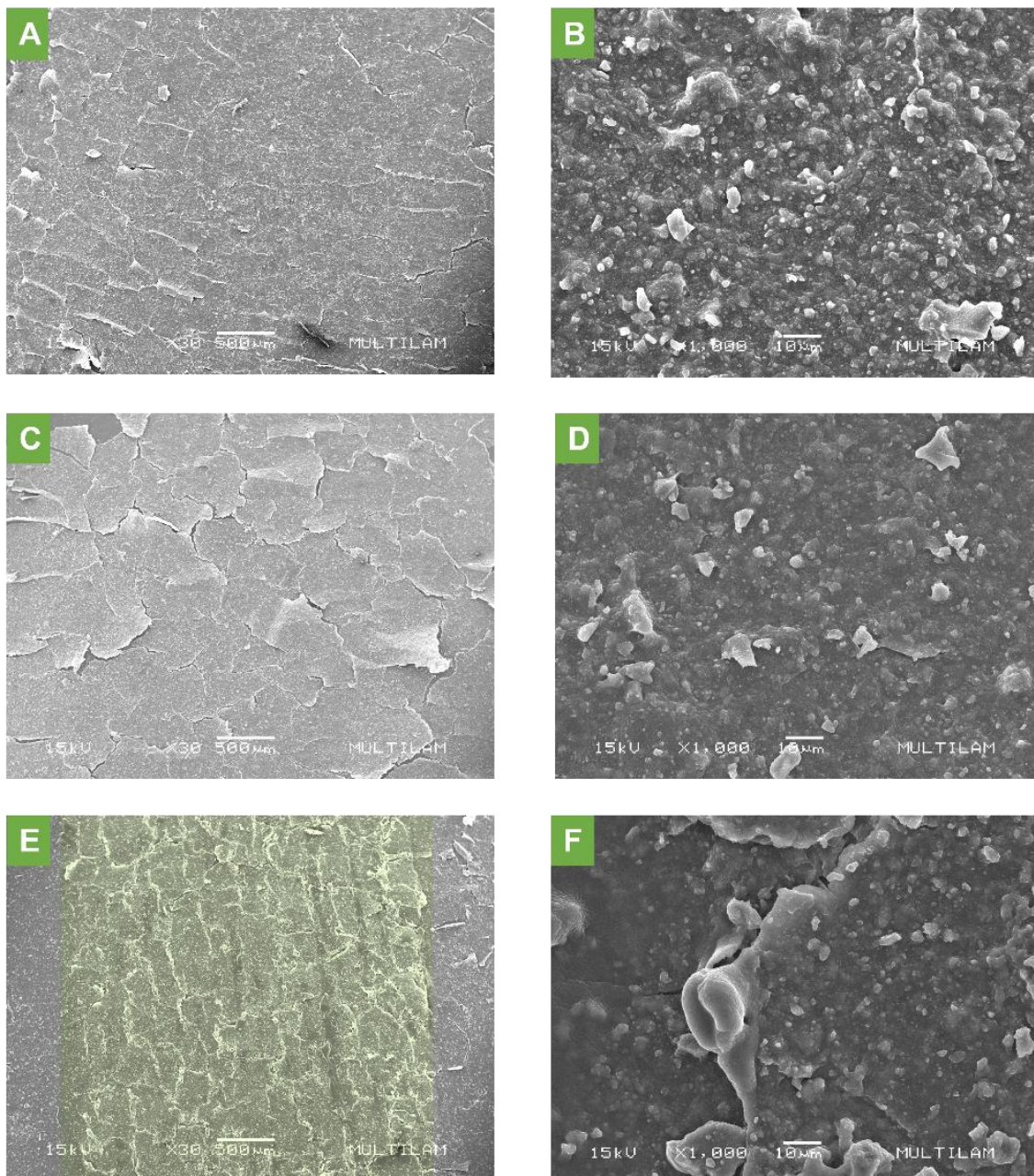
As reduções em potência maiores não foram suficientes para fazer os sensores funcionarem, conforme pode ser observado pela análise dos gráficos da Figura 70.

### 5.3.2 Análise Morfológica dos Sensores de OGr/SiO<sub>2</sub>

Constam na Figura 71 as micrografias eletrônicas dos sensores SGOSR relaxados, após ter sofrido deformação de 5,88%, e de amostra de OGr decorado com sílica sobre substrato de PDMS, reduzido com potência regulada na extensão *J Tech Photonics* de 150, sem ter sofrido qualquer deformação. Nota-se que não é possível diferenciar as regiões reduzidas tanto da amostra, quanto do sensor SGORS\_1, reduzidos à potência regulada de 150. Isto indica a necessidade de serem utilizadas potências maiores de redução. Tal fato pode ser causado pela presença significativa de partículas de sílica na

matriz condutora, as quais absorvem o calor gerado pelo laser, não restando calor suficiente para reduzir as folhas de OG.

Figura 71 - A) Amostra de OGr decorado com sílica sobre substrato de PDMS, reduzido com potência regulada de 150; B) Magnificação x1000 de região aleatória da figura A; C) Sensor SGOSR\_1 relaxado, após sofrer deformação de 5,88%; D) Magnificação x1000 de região aleatória da figura C; E) Sensor SGOSR\_2 relaxado, após sofrer deformação de 5,88%; F) Magnificação x1000 de região aleatória figura D.



Fonte: do autor.

Ao reduzir o sensor com potência do laser maior, percebe-se uma diferenciação da área reduzida (levemente esverdeada) para a não reduzida, conforme Figura 71.E. Contudo, conforme relatado na seção 5.3.1, os sensores reduzidos em potência maior também apresentaram resposta característica de um material isolante, não apresentando qualquer resposta elétrica à deformação. Isto pode ser causado pelo excesso de partículas de sílica adicionadas à matriz condutora (partículas brancas de formato irregular e tamanho diversificado). Percebe-se que os sensores ficaram repletos de sílica, o que causou até mesmo uma nítida fragilização na matriz condutora, dado ao aspecto de terra seca observado nas Figuras Figura 71 A, B e C. Este excesso de partículas de sílica explica a inexistência de resposta elétrica do sensor, pois as partículas constituem-se como pontos causadores de espalhamento de corrente elétrica. Logo, como existem muitos pontos, a passagem de corrente se torna inviabilizada. Apesar de não ter sido obtido um resultado satisfatório, ficou claro que o método utilizado de produção é adequado para dispersar as partículas de sílica na matriz condutora de OGr, possibilitando futuras tentativas com uma quantidade menor de partículas de  $\text{SiO}_2$ .



## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, foi desenvolvido e estudada a resposta elétrica de sensores de deformação a base de OGr sobre substrato flexível de PDMS, produzidos utilizando técnica de *spray-coating* automatizada e redução térmica à laser. Foi estudado o efeito da decoração de nanopartículas de sílica biogênica nos sensores de deformação à base de OGr, produzidas a partir de cascas de arroz, utilizando método de calcinação combinada com lixiviação ácida. Para a realização dos testes de deformação, foi desenvolvida uma máquina automatizada via Arduino, com estrutura adaptada de impressora 3D, no qual o movimento é fornecido por motor de passo ligado à uma barra roscada com passo de 2 mm. A partir dos resultados observados, algumas conclusões podem ser tomadas, conforme descrito nos parágrafos a seguir.

O processo de calcinação posterior à lixiviação ácida para obtenção de sílica biogênica se mostrou eficaz, visto que, foi obtido sílica amorfa com pureza acima de 99%, conforme análise quantitativa por EDS. Quanto à diminuição de tamanho das partículas, foi utilizado o método de moagem manual em almofariz, seguido de erosão sonoquímica em ultrassom de ponteira. Foi observado que o processo de moagem manual em almofariz, por si só, já converte as partículas produzidas em nanosílica, sendo que, a erosão sonoquímica causa, no mínimo, a dispersão das partículas maiores.

O processo de calcinação direta das cascas de arroz não é adequado quando se objetiva a produção de sílica com alto teor de pureza, dado que, a amostra proveniente deste processo apresentou um teor de sílica de apenas 84,01%, e bastante contaminada por impurezas, principalmente potássio. Foi conferido que a presença de partículas negras na sílica produzida podem ser resultantes do aprisionamento de carbono causado pela fusão superficial do potássio, dado ao alto teor deste elemento na resposta EDS focalizada nas partículas negras.

Já o método de calcinação direta com circulação de ar se mostrou ineficaz para o caso das cinzas de bagaço de cana fornecidas pela Usina Biosev S/A. Verificou-se uma alta contaminação de impurezas, principalmente o óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Essa elevada contaminação pode ser proveniente de sujeira e detritos terrosos aderidos ao bagaço, antes de ser submetido à caldeira. Vale ressaltar que os teores de impurezas presentes na planta variam de acordo com as condições de plantio.

O método de *spray-coating* automatizado se mostrou eficaz na produção dos sensores de deformação, contudo, uma disposição de pintura onde o substrato flexível não precisasse ser fixado ou colado em um suporte rígido seria melhor, pois, verificou-se danificação morfológica na matriz condutora, decorrente do processo de retirada do sensor da placa de vidro utilizada como suporte rígido. Esta danificação de manuseio é um ponto de inconclusão e incerteza, pois não é possível saber o efeito causado nos sensores.

Aparentemente, os sensores apresentam sensibilidade alta à defeitos morfológicos pré-existentes, e a matriz condutora não suporta muitos manuseios, sendo frágil à riscos e apertos, o que indica que um tipo de estrutura sanduíche seria mais adequado para o sensor proposto.

O conjunto compreendido pela máquina desenvolvida para aplicação das deformações e relógio comparador se mostrou excelente, pois foi possível controlar alongamentos com dimensões na ordem de micrômetros e com padrões de alongamento/relaxamento diversos. Pela combinação do motor de passo Nema 17 - o qual possui funcionalidade de micropassos – com a barra roscada trapezoidal de passo  $2.2\pi^{-1}$  [mm.rad<sup>-1</sup>], foi possível alongar os sensores com uma média de velocidade extremamente baixa ( $5,92 \times 10^{-3} \pm 5,98 \times 10^{-5}$  mm/s), o que possibilitou um ótimo controle visual dos alongamentos pela movimentação do ponteiro do relógio comparador. Apesar disso, verificou-se limitações relacionadas à fixação do sensor na máquina de deformação. O aperto para fixação do sensor, faz com que este se curve, causando inconclusões quanto ao real momento que a deformação começa a ocorrer.

Os sensores de OGr desenvolvidos neste trabalho apresentaram alta sensibilidade, sendo que o maior fator de ganho correspondeu à 185 em uma faixa de deformação de 0 a 4%, ultrapassando valores de FG de sensores de OGr encontrados na literatura [4], [5], [9]. As respostas elétricas dos sensores para faixas de deformação perto de 4,4% se mostraram inconclusivas, dado a inconsistências observadas nas respostas elétricas.

Apesar de os sensores terem apresentado respostas elétricas diferentes entre si, as respostas elétricas sucessivas de um mesmo sensor são concordantes. Existe, apenas, uma diferença observada entre os primeiros ciclos de medidas e os sucessores. Isto ocorre, dado às degradações morfológicas irreversíveis na matriz condutora, causadas

pelas deformações aplicadas. Tal degradação ocorre em maior intensidade no primeiro ciclo de deformação, e apresenta uma tendência de queda até a estabilização, conforme vão se somando os ciclos de deformação ao histórico do sensor.

Verificou-se que a resposta do sensor não é linear, e que a resposta para baixas deformações é inconclusiva, dado às limitações do aparato de medição, conforme citado acima. Uma das formas de resolução deste problema, seria a implementação na máquina de algum instrumento de medição de força, ou torque, de forma a informar em qual ponto o sensor começa a oferecer resistência ao movimento, ou seja, desta forma, seria possível verificar quando o sensor realmente começa a se deformar.

Verificou-se que o sensor apresenta uma tendência muito alta de perda no ganho de resistência após estabilização da deformação, e que tal fenômeno está intimamente relacionado à alteração do estado de tensões no sensor. A principal hipótese causadora deste fenômeno corresponde aos efeitos de relaxação de tensão, advindos da natureza viscoelástica do substrato flexível. Para confrontação desta hipótese, seria interessante fazer um estudo do comportamento mecânico do substrato flexível, o que possibilitaria até mesmo elaborar um padrão de calibração para a resposta do sensor.

Confirmou-se, através da análise de micrografias eletrônicas, que a resposta do sensor é governada pela criação e aumento de densidade e tamanho de fissuras na matriz condutora de OGr. Estas fissuras podem ser diretamente proporcionais aos eventos de espalhamento de corrente elétrica, e inversamente proporcionais aos caminhos condutores disponíveis, o que causa o aumento de resistência elétrica característica, observada ao se deformar o sensor.

Foi observado que os sensores possuem uma ótima robustez quanto à deformação sofrida, pois, um deles continuou a apresentar resposta elétrica após ter sofrido uma grande deformação de 22%.

Os sensores com matriz condutora de OGr, decorada com partículas de sílica biogênica, não apresentaram qualquer resposta elétrica em função da deformação, pois resultaram em um material isolante. Tal revés pode ter ocorrido pelo excesso de partículas de sílica adicionadas à matriz condutora, visto que, tais partículas resultam em pontos de espalhamento de corrente elétrica. O excesso de partículas de sílica também pode ter sido o elemento causador da maior dificuldade observada na redução

térmica a laser dos sensores, causada possivelmente pela absorção de calor pelas partículas de sílica.

Apesar disso, observou-se que o processo de *spray-coating* automatizado foi eficaz com relação à dispersão das partículas de sílica na matriz condutora de OGr, o que possibilita uma futura tentativa de desenvolvimento de sensores com adição de quantidades menores de partículas de sílica.

## REFERÊNCIAS

- [1] J. R. Windmiller and J. Wang, "Wearable Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review," *Electroanalysis*, vol. 25, no. 1, pp. 29–46, 2013, doi: 10.1002/elan.201200349.
- [2] M. Amjadi, Y. J. Yoon, and I. Park, "Ultra-stretchable and skin-mountable strain sensors using carbon nanotubes-Ecoflex nanocomposites," *Nanotechnology*, vol. 26, no. 37, p. 375501, 2015, doi: 10.1088/0957-4484/26/37/375501.
- [3] M. Amjadi, P. Aekachan, L. Sangjun, R. Seunghwa, and P. Inkyu, "Highly stretchable and sensitive strain sensor based on silver nanowire-elastomer nanocomposite," *ACS Nano*, vol. 8, no. 5, pp. 5154–5163, 2014.
- [4] M. Amjadi, K. U. Kyung, I. Park, and M. Sitti, "Stretchable, skin-mountable, and wearable strain sensors and their potential applications: a review," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, no. 11, pp. 1678–1698, 2016.
- [5] M. J. Yee *et al.*, "Carbon nanomaterials based films for strain sensing application— a review," *Nano-Structures and Nano-Objects*, vol. 18, p. 100312, 2019.
- [6] J. Chen *et al.*, "Polydimethylsiloxane (PDMS)-based flexible resistive strain sensors for wearable applications," *Appl. Sci.*, vol. 8, no. 3, 2018.
- [7] J. P. Holman, *Experimental methods for engineers*, 8 ed., vol. s1-VIII, no. 193. New York: The McGraw-Hill Companies, Inc., 2012.
- [8] C. Yan *et al.*, "Highly stretchable piezoresistive graphene-nanocellulose nanopaper for strain sensors," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 13, pp. 2022–2027, 2014, doi: 10.1002/adma.201304742.
- [9] T. Gong *et al.*, "Highly responsive flexible strain sensor using polystyrene nanoparticle doped reduced graphene oxide for human health monitoring," *Carbon N. Y.*, vol. 140, pp. 286–295, 2018, [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.09.007>.
- [10] R. Rahimi, M. Ochoa, W. Yu, and B. Ziaie, "Highly stretchable and sensitive unidirectional strain sensor via laser carbonization," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 8, pp. 4463–4470, 2015, doi: 10.1021/am509087u.
- [11] G. He and Q. Pan, "Synthesis of polystyrene and polystyrene/poly(methyl methacrylate) nanoparticles," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 25, no. 17, pp.

- 1545–1548, 2004.
- [12] Degradex, “Polystyrene microspheres and nanoparticles.” <http://www.degradex.com/polystyrene-microspheres.html> (accessed Dec. 12, 2020).
- [13] V. P. Della, D. Hotza, J. A. Junkes, and A. P. N. Oliveira, “Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz,” *Quim. Nova*, vol. 29, no. 6, pp. 1175–1179, 2006.
- [14] R. V. Krishnarao, J. Subrahmanyam, and T. J. Kumar, “Studies on the formation of black particles in rice husk silica ash,” vol. 21, pp. 99–104, 2001.
- [15] J. F. de Oliveira, “Obtenção de sílicas mesoporosas altamente ordenadas a partir das cinzas da casca de arroz e do bagaço de cana-de-açúcar,” Universidade de São Paulo, 2014.
- [16] A. V. Ortiz, “Desenvolvimento de processo de obtenção de nanopartículas de sílica a partir de resíduo de fonte renovável e incorporação em polímero termoplástico para a fabricação de nanocompósito,” Universidade de São Paulo, 2016.
- [17] J. W. Dally and W. F. Riley, *Experimental stress analysis*, 3rd ed. Highstown: McGraw-Hill, Inc., 1991.
- [18] J. Oliver and C. A. de Saracibar, “Continuum mechanics for engineers. Theory and problems,” 2016, doi: 10.13140/RG.2.2.25821.20961.
- [19] W. D. Callister Jr, *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*, 5 ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002.
- [20] “Strain Gages Series C.” <https://www.hbm.com/pt/3067/strain-gages-series-c-o-especialista-para-temperaturas-extremas/> (accessed Oct. 10, 2021).
- [21] X. Xiao *et al.*, “High-strain sensors based on ZnO nanowire/polystyrene hybridized flexible films,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 45, pp. 5440–5444, 2011.
- [22] M. Zheng *et al.*, “Strain sensors based on chromium nanoparticle arrays,” *Nanoscale*, vol. 6, no. 8, pp. 3930–3933, 2014.
- [23] X. Li *et al.*, “Stretchable and highly sensitive graphene-on-polymer strain sensors,” *Sci. Rep.*, vol. 2, pp. 1–6, 2012.
- [24] N. Hu, Y. Karube, C. Yan, Z. Masuda, and H. Fukunaga, “Tunneling effect in a

- polymer/carbon nanotube nanocomposite strain sensor," *Acta Mater.*, vol. 56, no. 13, pp. 2929–2936, 2008.
- [25] J. Zhao *et al.*, "Ultra-sensitive strain sensors based on piezoresistive nanographene films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 6, 2012.
- [26] X. Ye, Z. Yuan, H. Tai, W. Li, X. Du, and Y. Jiang, "A wearable and highly sensitive strain sensor based on a polyethylenimine-rGO layered nanocomposite thin film," *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, no. 31, pp. 7746–7752, 2017, [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C7TC01872J>.
- [27] K. S. Novoselov *et al.*, "Electric field effect in atomically thin carbon films," *Science (80-. )*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [28] Y. Zhu *et al.*, "Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 35, pp. 3906–3924, 2010.
- [29] D. C. B. Alves, "Estudo e aplicações de nanomateriais multifuncionais: propriedades de transporte de nanotubos de titanato e novos materiais baseados em óxido de grafeno," Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.
- [30] G. H. Lee *et al.*, "High-strength chemical-vapor-deposited graphene and grain boundaries," *Science (80-. )*, vol. 340, no. 6136, pp. 1074–1076, 2013.
- [31] K. I. Bolotin *et al.*, "Ultrahigh electron mobility in suspended graphene," *Solid State Commun.*, vol. 146, no. 9–10, pp. 351–355, 2008.
- [32] I. D. Barcelos, "Crescimento de grafeno por CVD em folhas de cobre," Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.
- [33] A. D. Smith *et al.*, "Electromechanical piezoresistive sensing in suspended graphene membranes," *Nano Lett.*, vol. 13, no. 7, pp. 3237–3242, 2013.
- [34] D. R. Dreyer, A. D. Todd, and C. W. Bielawski, "Harnessing the chemistry of graphene oxide," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 15, pp. 5288–5301, 2014.
- [35] B. Y. Zhou *et al.*, "Microstructuring of graphene oxide nanosheets using direct laser writing," pp. 1–5, 2009.
- [36] S. Pei and H. M. Cheng, "The reduction of graphene oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 9, pp. 3210–3228, 2012, [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>.
- [37] H. A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. M. Stoltenberg, Z. Bao, and Y. Chen, "Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors,"

- vol. 2, no. 3, pp. 463–470, 2008.
- [38] G. Eda and M. Chhowalla, “Chemically derived graphene oxide: Towards large-area thin-film electronics and optoelectronics,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 22, pp. 2392–2415, 2010.
- [39] G. Eda, G. Fanchini, and M. Chhowalla, “Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 5, pp. 270–274, 2008.
- [40] K. C. Yung, H. Liem, H. S. Choy, Z. C. Chen, K. H. Cheng, and Z. X. Cai, “Laser direct patterning of a reduced-graphene oxide transparent circuit on a graphene oxide thin film,” vol. 244903, 2013.
- [41] C. Marquez, N. Rodriguez, R. Ruiz, and F. Gamiz, “Electrical characterization and conductivity optimization of laser reduced graphene oxide on insulator using point-contact methods,” 2016.
- [42] A. Isenmann, “Silicones: síntese, propriedades e usos.” [http://sistemas.timoteo.cefetmg.br/nos/\\_media/bd:artigotecnico:quimica:silicones\\_08\\_2018.pdf](http://sistemas.timoteo.cefetmg.br/nos/_media/bd:artigotecnico:quimica:silicones_08_2018.pdf) (accessed Sep. 01, 2020).
- [43] S. Park *et al.*, “Silicones for Stretchable and Durable Soft Devices: Beyond Sylgard-184,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 13, pp. 11261–11268, 2018.
- [44] L. Rodríguez-machín, L. E. Arteaga-pérez, R. A. Pérez-bermúdez, Y. Casas-ledón, W. Prins, and F. Ronsse, “Effect of citric acid leaching on the demineralization and thermal degradation behavior of sugarcane trash and bagasse,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 108, no. November 2017, pp. 371–380, 2018.
- [45] J. da S. Junior, “Obtenção de xerogel de sílica a partir das cascas de arroz em uma aproximação bottom-up para produção de materiais em eletrônica,” Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.
- [46] CONAB, “Acompanhamento da safra brasileira 2019/2020,” *Acompan. da Safra Bras. Grãos 2019/2020*, pp. 1–29, 2020.
- [47] CONAB, “Acompanhamento da safra brasileira - Cana-de-açúcar, v. 6 - Safra 2019/20, n. 4 - Quarto levantamento - Abril 2020,” *Cia. Nac. Abast.*, pp. 1–58, 2019, [Online]. Available: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana/boletim-da-safra-de-cana-de-acucar>.
- [48] E. L. Foletto, R. Hoffmann, R. S. Hoffmann, U. L. Portugal, and S. L. Jahn,



- “Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz,” *Quim. Nova*, vol. 28, no. 6, pp. 1055–1060, 2005.
- [49] A. Bahurudeen, D. Kanraj, V. Gokul Dev, and M. Santhanam, “Performance evaluation of sugarcane bagasse ash blended cement in concrete,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 59, pp. 77–88, 2015, [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.03.004>.
- [50] F. C. Lanning, “Silicon in rice,” *Plant Const.*, vol. 11, no. 5, pp. 435–437, 1963.
- [51] J. F. Martirena Hernández, B. Middendorf, M. Gehrke, and H. Budelmann, “Use of wastes of the sugar industry as pozzolana in lime-pozzolana binders: study of the reaction,” vol. 28, no. 11, pp. 3–8, 1998.
- [52] L. Sun and K. Gong, “Silicon-based materials from rice husks and their applications,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, no. 25, pp. 5861–5877, 2001.
- [53] M. Sarangi, S. Bhattacharyya, and R. C. Behera, “Effect of temperature on morphology and phase transformations of nano-crystalline silica obtained from rice husk,” *Phase Transitions*, vol. 82, no. 5, pp. 377–386, 2009.
- [54] “No Title.” <https://www.masterwalkershop.com.br/> (accessed Oct. 31, 2021).
- [55] G. C. Cordeiro, R. D. Toledo Filho, and E. D. M. R. Fairbairn, “Caracterização de Cinza do Bagaço de Cana-de-Açúcar Para Emprego Como Pozolana em Materiais Cimentícios,” *Quim. Nova*, vol. 32, no. 1, pp. 82–86, 2009, doi: 10.1590/S0100-40422009000100016.
- [56] J. James and M. S. Rao, “Silica from rice husk through thermal decomposition,” *Thermochim. Acta*, vol. 97, no. C, pp. 329–336, 1986.
- [57] K. A. Kusters, S. E. Pratsinis, S. G. Thoma, and D. M. Smith, “Ultrasonic fragmentation of agglomerate powders,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 48, no. 24, pp. 4119–4127, 1993.
- [58] K. A. Kusters, S. E. Pratsinis, S. G. Thoma, and D. M. Smith, “Energy-size reduction laws for ultrasonic fragmentation,” *Powder Technol.*, vol. 80, no. 3, pp. 253–263, 1994.
- [59] L. S. Gomes, A. C. R. Furtado, and M. C. Souza, “A Sílica e Suas Particularidades,” *Rev. Virtual Química*, vol. 10, no. 4, p. 22, 2018, [Online]. Available: <http://rvq.s bq.org.br>.
- [60] S. N. Cassu and M. I. Felisberti, “Dynamic mechanical behavior and relaxations in

polymers and polymeric blends,” *Quim. Nova*, vol. 28, no. 2, pp. 255–263, 2005, doi: 10.1590/s0100-40422005000200017.

- [61] S. E. Shimakura, “No Title,” 2006. <http://leg.ufpr.br/~silvia/CE003> (accessed Nov. 14, 2021).
- [62] O. H. CAPP, Edison; NIENOV, “Bioestatística quantitativa aplicada,” p. 260, 2020.
- [63] A. e CIA, “No Title,” 1/04/2015, 2015. <https://www.arduinoecia.com.br/driver-a4988-com-motor-de-passo-nema-17/> (accessed Nov. 03, 2021).

## APÊNDICE 1

A fixação do atuador solenoide JF-0630B na máquina de pintura foi realizada conforme Figura 72, de forma a pressionar o pino de acionamento do aerógrafo, quando energizado.

*Figura 72 - Foto do atuador solenoide fixado à máquina de pintura.*

S



*Fonte: do autor.*

Já o sensor infravermelho reflexivo LM393, foi fixado no interior da caixa de “toddyinho”, via fita dupla face, conforme Figura 73. O sensor foi posicionado sobre a esteira a uma distância de 10 cm da borda. O sensor consiste basicamente em um

emissor e receptor de IR, sendo que o funcionamento traduz-se na emissão de ondas infravermelho, e se tiver um objeto em sua frente, as ondas serão refletidas. Como a cor negra absorve as ondas emitidas pelo sensor, foi colado fita isolante no entorno da esteira, em posições equivalentes às posições dos sensores de deformação a serem fabricados. Ou seja, quando a esteira com fita isolante passava na frente do sensor, alterava-se o sinal, e o atuador solenoide era energizado.

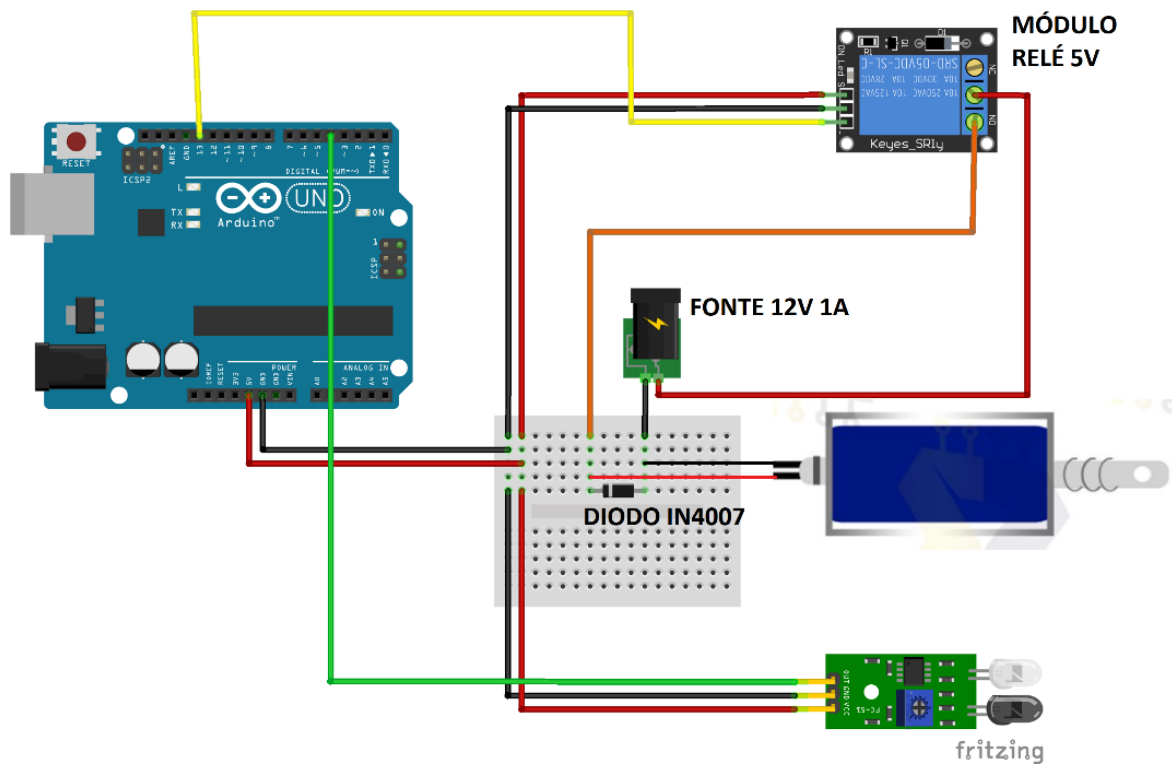
*Figura 73 - Montagem da máquina de pintura automatizada.*



*Fonte: do autor.*

Consta na Figura 74 o circuito de ligação do conjunto.

Figura 74 - Circuito para controle automatizado da máquina de pintura.



Fonte: do autor.

Já o código utilizado para controle consta descrito a seguir:

```
#define pinSensor 4
#define pinPistola 13

void setup() {
  pinMode (pinSensor, INPUT);
  pinMode (pinPistola, OUTPUT);
  digitalWrite(pinPistola, LOW);
}

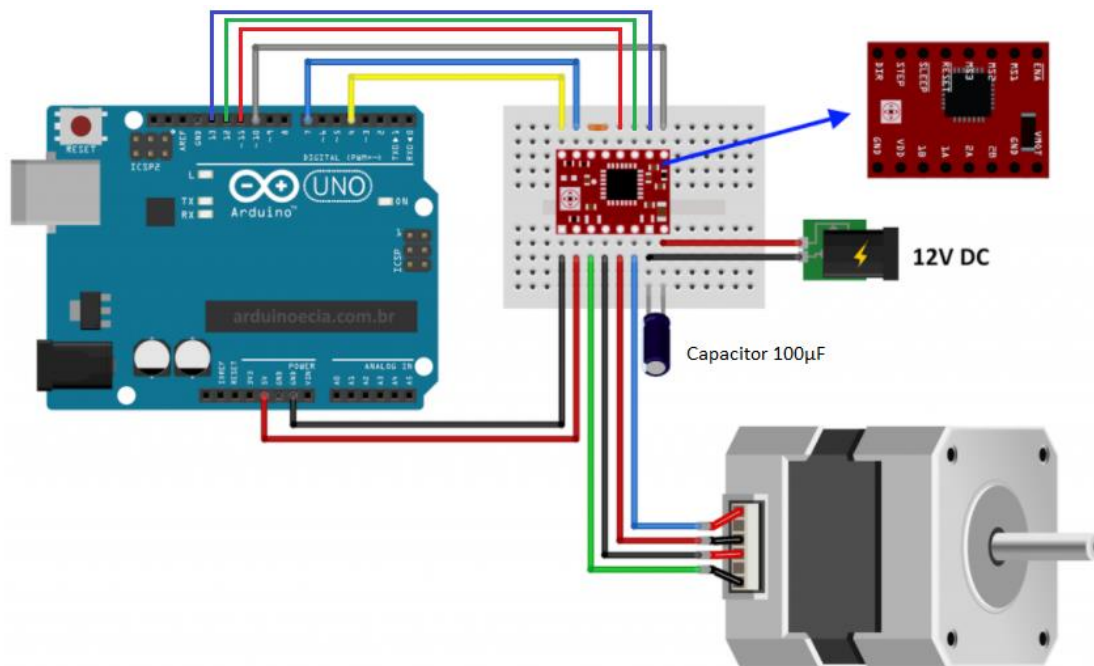
void loop() {
  bool estadoSensor = digitalRead(pinSensor);

  if (estadoSensor)
  {digitalWrite(pinPistola, LOW);}
  else {digitalWrite(pinPistola, HIGH);}
}
```

## APÊNDICE 2

O circuito elétrico do motor de passo que controla o movimento da plataforma móvel está ilustrado na Figura 75.

Figura 75 - Circuito elétrico do motor de passo utilizado para controlar movimento da máquina.



Fonte: Adaptado de [63].

O código de Arduino utilizado consta descrito a seguir:

```
#include <AccelStepper.h>

int i=0;
int z=0;
unsigned long temp1;
unsigned long temp2;
unsigned long temp3;
unsigned long tempHL;
unsigned long tempP;
unsigned long tp;
unsigned long tempI;
unsigned long ti;
unsigned long delayI = 10000;
unsigned long delayP = 5000;
long receivedMMdistance = 0; //distância em mm do computador
long receivedDelay = 0; //delay entre dois passos, recebido do computador
long receivedAcceleration = 0; //aceleração recebida do computador
char receivedCommand; //caracteres de comando
/* s = Start (CCW) // precisa de valores e passo e velocidade
 * o = open (CCW) // precisa de valores e passo e velocidade
 * c = close (CW) //precisa de valores e passo e velocidade
 * a = set acceleration // precisa do valor de aceleração
 * n = stop right now! // apenas "n" necessário
 * q = full step
```

```

* w = half step
* e = quarter step (1/4)
* r = eight step (1/8)
* t = sixteenth step (1/16)
* v = inverter direção de movimento (OPEN p/ CLOSE)
* p = pausar movimento
* m = zerar contadores
* d = configurar delay
*/

bool newData, runallowed = false; // booleans para novo comando recebido através do
monitor serial, e tag para permitir movimento
AccelStepper stepper(1, 7, 4);

// Variáveis para definição de micropasso e para driver A4988
#define ENABLE 10 //Ativa o driver do motor
#define MS1 13 //Seleciona micropasso
#define MS2 12 //Seleciona micropasso
#define MS3 11 // Seleciona micropasso

void setup(){
  Serial.begin(9600); //define baud rate
  Serial.println("Testando Accelstepper"); //printa mensagem
  pinMode (ENABLE, OUTPUT);
  pinMode (MS1, OUTPUT);
  pinMode (MS2, OUTPUT);
  pinMode (MS3, OUTPUT);
  //definição de velocidade e aceleração máximas
  stepper.setMaxSpeed(1000); //VELOCIDADE = Passos / segundo
  stepper.setAcceleration(1000); //Aceleração = Passos / (segundo)^2
  digitalWrite (ENABLE, HIGH); //desativa saídas, para o motor não esquentar (sem
corrente)
  digitalWrite (MS1, LOW);
  digitalWrite (MS2, LOW);
  digitalWrite (MS3, LOW);}

void loop(){
  checkSerial(); //checa existência de novos comandos no monitor serial
  continuousRun2(); //método para controle do motor}

void continuousRun2() //método para o motor{
  if (runallowed == true){
    if (abs(stepper.currentPosition()) < receivedMMdistance) //abs() é necessário por
conta do '<'{
      digitalWrite (ENABLE,LOW); //ativa pinos
      stepper.run(); //movimenta o motor (isso vai movimentar o motor por 1 passo a cada
loop)}
    else //programa entra nessa parte após completar movimento{
      runallowed = false; //desativa movimento ->
      digitalWrite (ENABLE, HIGH); // desativa alimentação
      Serial.print("POS: ");
      Serial.println(stepper.currentPosition()); // printa pos -> mostra o último número
de passos relativo
      stepper.setCurrentPosition(0); //reseta posição para 0
      Serial.print("POS: ");
      Serial.println(stepper.currentPosition()); // printa pos -> mostra o último número
de passos relativo; checando se é 0}}

    else //programa entra nessa parte se runallowed é FALSE, não faz nada{
      return;}}

void checkSerial() //método para receber comandos{
  if (Serial.available() > 0) //se alguma coisa acontece{
    receivedCommand = Serial.read(); // vai ler o caractere
    newData = true; //cria a flag}
  if (newData == true) //se recebemos algo (conforme acima){
    //START - MEASURE
    if (receivedCommand == 's') //parte de medida{
      //exemplo s 2000 500 - 2000 steps (5 revoluções com 400 passo/rev micropasso) e
500 passo/s velocidade
      runallowed = true; //permite movimento
      receivedMMdistance = Serial.parseFloat(); //valor dos passos
      receivedDelay = Serial.parseFloat(); //valor da velocidade
      Serial.print(receivedMMdistance); //printa valores para checagem
      Serial.print(receivedDelay);
      Serial.println("Measure "); //printa a ação
      stepper.setMaxSpeed(receivedDelay); //configura velocidade

```

```

    stepper.move(receivedMMdistance); //configura distância)

//START - CLOSE
if (receivedCommand == 'c') //fechando{
    //exemplo: c 2000 500 - 2000 steps (5 revoluções com 400 passo/rev micropasso) e
500 passo/s velocidade
    temp1=millis();
    delay (delayI);
    runallowed = true; //permite movimento
    temp1=millis();
    receivedMMdistance = Serial.parseFloat(); //valor dos passos
    receivedDelay = Serial.parseFloat(); //valor da velocidade
    Serial.print(receivedMMdistance); //printa valores para checagem
    Serial.print(receivedDelay);
    Serial.println("CLOSE"); //printa a ação
    stepper.setMaxSpeed(receivedDelay); //configura velocidade
    stepper.move(receivedMMdistance); //configura distância)

//START - OPEN
if (receivedCommand == 'o') //ABRINDO - rotaciona o motor na direção inversa do "c"
{
    //exemplo: o 2000 500 - 2000 steps (5 revoluções com 400 passo/rev micropasso) e
500 passo/s velocidade
    temp1=millis();
    delay (delayI);
    runallowed = true; //permite movimento

    receivedMMdistance = Serial.parseFloat(); //valor dos passos
    receivedDelay = Serial.parseFloat(); //valor da velocidade

    Serial.print(receivedMMdistance); //printa valores para checagem
    Serial.print(receivedDelay);
    Serial.println("OPEN"); //printa a ação
    stepper.setMaxSpeed(receivedDelay); //configura velocidade
    stepper.move(-1 * receivedMMdistance); ///configura distância
    tempI=millis();
    z++;
    ti=tempI-temp1;
    Serial.print("ti(");
    Serial.print(z);
    Serial.print(")");
    Serial.println(ti);
}

//STOP - STOP
if (receivedCommand == 'n') //imediatamente para o motor
{
    runallowed = false; //desativa movimento

    temp2=millis();
    tempHL=(temp2-temp1);
    stepper.setCurrentPosition(0); // reconfigura posição
    Serial.println("STOP ");
    Serial.println("Tempo de Acionamento");
    Serial.println(tempHL);
    Serial.println("Obs: para inversão de movimento ==> Tempo de acionamento (volta) =
Tempo de Acionamento - Tempo de Acionamento (ida)");
    stepper.stop(); //stop motor
    digitalWrite (ENABLE, HIGH);;
}

//SET ACCELERATION
if (receivedCommand == 'a') //configura novo valor de aceleração
{
    runallowed = false;

    receivedAcceleration = Serial.parseFloat();

    stepper.setAcceleration(receivedAcceleration);

    Serial.println("ACC Updated ");
}
}

```



```

//SET FULL STEP
if (receivedCommand == 'q') //configura full step
{
  runallowed = false;

  digitalWrite (MS1, LOW);
  digitalWrite (MS2, LOW);
  digitalWrite (MS3, LOW);
  Serial.println("Modo Full Step Ativado");
}

//SET HALF STEP
if (receivedCommand == 'w') //configura half step
{
  runallowed = false;

  digitalWrite (MS1, HIGH);
  digitalWrite (MS2, LOW);
  digitalWrite (MS3, LOW);
  Serial.println("Modo Half Step Ativado");
}

//SET QUARTER STEP
if (receivedCommand == 'e') //configura quarter step
{
  runallowed = false;

  digitalWrite (MS1, LOW);
  digitalWrite (MS2, HIGH);
  digitalWrite (MS3, LOW);
  Serial.println("Modo Quarter Step Ativado");
}

//SET EIGHTH STEP
if (receivedCommand == 'r') //configura eighth step
{
  runallowed = false;

  digitalWrite (MS1, HIGH);
  digitalWrite (MS2, HIGH);
  digitalWrite (MS3, LOW);
  Serial.println("Modo Eight Step Ativado");
}

//SET SIXTEENTH STEP
if (receivedCommand == 't') //configura sixteenth step
{
  runallowed = false;

  digitalWrite (MS1, HIGH);
  digitalWrite (MS2, HIGH);
  digitalWrite (MS3, HIGH);
  Serial.println("Modo Sixteenth Step Ativado");
}

//INVERTER MOVIMENTO (OPEN P/ CLOSE)
if (receivedCommand == 'v') //inverter imediatamente direção de movimento
{
  runallowed = false;

  temp3=millis();
  tempHL=(temp3-temp1);
  stepper.setCurrentPosition(0);
  Serial.println("STOP ");
  Serial.println("Tempo de Acionamento (Ida)");
  Serial.println(tempHL);
  stepper.stop();

  runallowed = true;
}

```

```

    stepper.setMaxSpeed(receivedDelay);
    stepper.move(receivedMMdistance);
}

//MOVIMENTO PAUSADO
if (receivedCommand == 'p') //pausar imediatamente o movimento
{
    runallowed = false;

    stepper.setCurrentPosition(0);
    Serial.println("Pausado (delay 5s)");
    stepper.stop();
    tempP=millis();
    i++;
    tp=tempP-templ;
    Serial.print("tp(");
    Serial.print(i);
    Serial.print(")=");
    Serial.println(tp);
    delay (delayP);

    runallowed = true;

    stepper.setMaxSpeed(receivedDelay);
    stepper.move(-1 * receivedMMdistance);
    tempI=millis();
    z++;
    ti=tempI-templ;
    Serial.print("ti(");
    Serial.print(z);
    Serial.print(")=");
    Serial.println(ti);
}

//ZERAR CONTADORES
if (receivedCommand == 'm') //zera todos os contadores
{
    i = 0;
    z = 0;
    Serial.println("Contadores zerados");
}

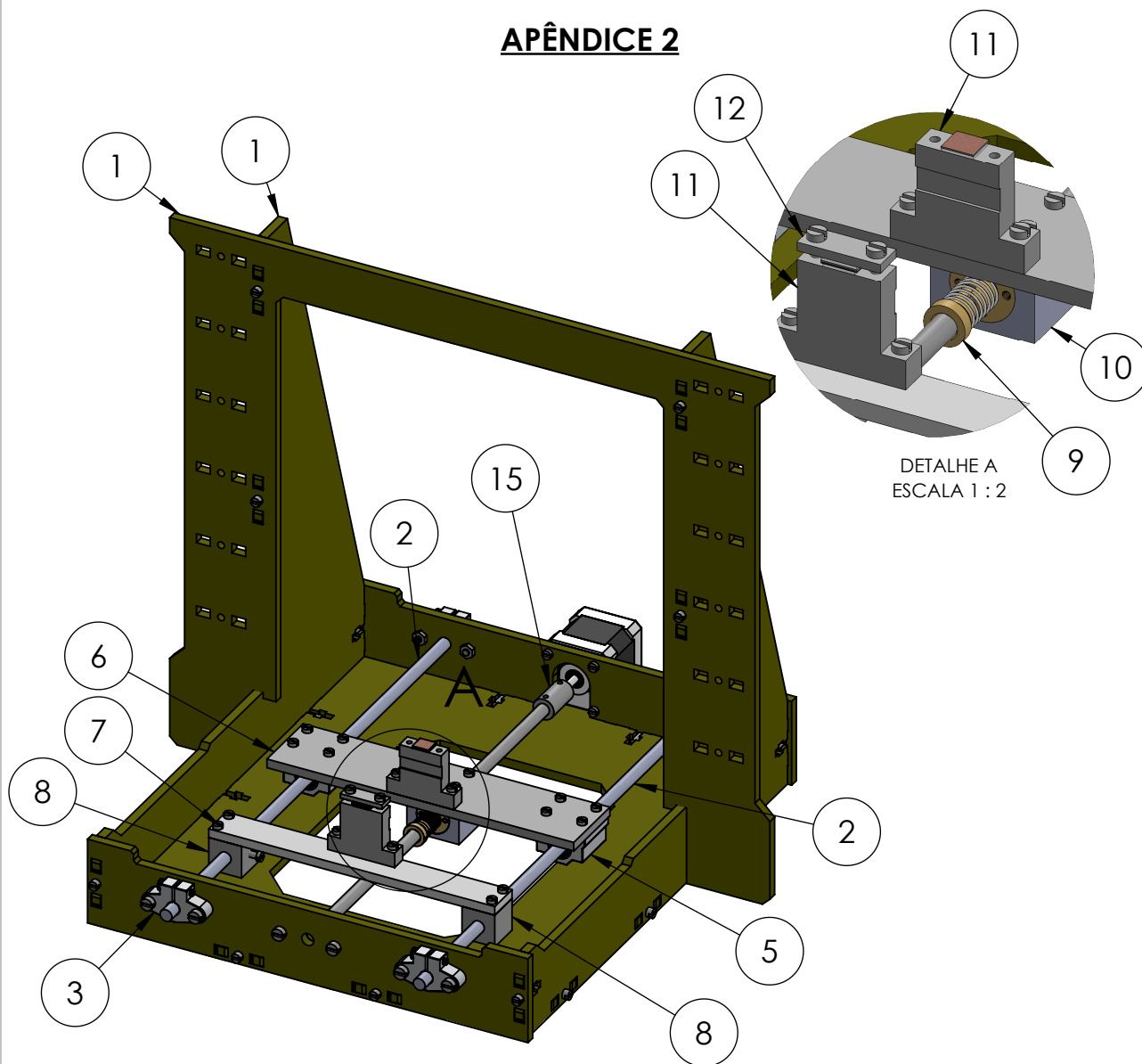
//CONFIGURAR DELAY
if (receivedCommand == 'd') //configura os delay's. Exemplo: d20000 5000 (delay
inicial configura-se em 20s e delay de pausa em 5s)
{
    delayI = Serial.parseFloat();
    delayP = Serial.parseFloat();
    Serial.println("Delays configurados");
}

}

newData = false;
}

```

## APÊNDICE 2



Vista Trimétrica Frontal

Tabela de Peças e Materiais

Item	QTD	Descrição	Material/Especificação
1		Chapa de 6mm	MDF
2	2	Eixo 8 mm x 340mm	Aço cromado temperado
3	4	Suporte para eixo	SHF8
4	1	Motor de Passo	NEMA 17
5	2	Rolamento Linear	Scs8uu
6	1	Chapa de 1/4"	Aço 1020
7	1	Chapa de 1/4"	Aço 1020
8	2	Bloco para Fixação	PLA
9	1	Castanha antifolga	TR8 - passo 2mm
10	1	Suporte para castanha	Alumínio
11	2	Base fixação sensor	PLA
12	2	Peça para prender o sensor	PLA
13	1	Fuso TR8 - passo 2mm	Aço inox
14	1	Mancal	KFL 8mm
15	1	Acoplamento rígido 5mm p/ 8mm	Alumínio

Projeto: Equipamento Para Realização de Ensaios de Tração

Título: Vista geral



**Fundação Universidade Federal de  
Mato Grosso do Sul  
Instituto de Física**

Local: Campo Grande - MS

Data: 03/11/2021

Folha: 1/5

Projetista:  
Felipe Alencar

Escala: s/e

Unidade: milímetros

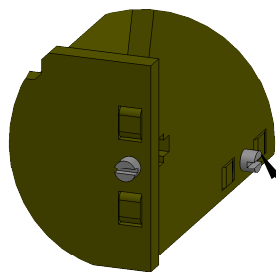
4

3

2

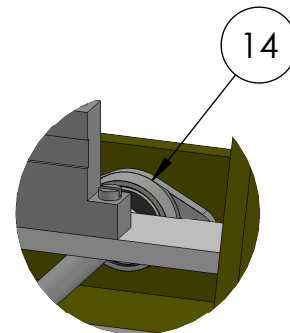
1

## APÊNDICE 2

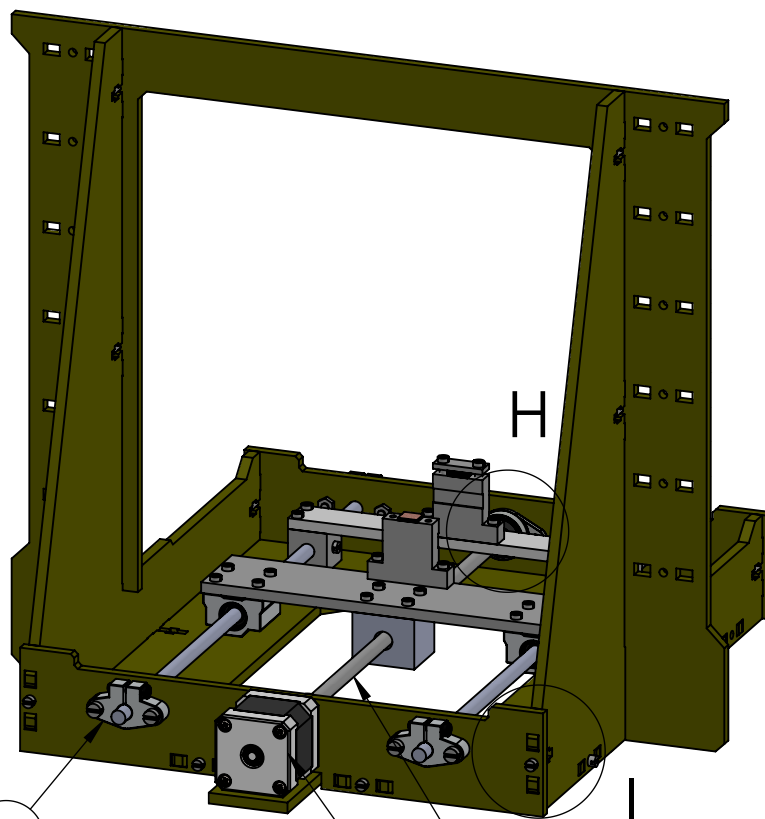


DETALHE I  
ESCALA 1 : 2

Estrutura montada por encaixes e fixada por parafuso e porca



DETALHE H  
ESCALA 1 : 2



3

4

13

Vista Dimétrica Posterior

Tabela de Peças e Materiais

Item	QTD	Descrição	Material/Especificação
1		Chapa de 6mm	MDF
2	2	Eixo 8 mm x 340mm	Aço cromado temperado
3	4	Suporte para eixo	SHF8
4	1	Motor de Passo	NEMA 17
5	2	Rolamento Linear	Scs8uu
6	1	Chapa de 1/4"	Aço 1020
7	1	Chapa de 1/4"	Aço 1020
8	2	Bloco para Fixação	PLA
9	1	Castanha antifolga	TR8 - passo 2mm
10	1	Suporte para castanha	Alumínio
11	2	Base fixação sensor	PLA
12	2	Peça para prender o sensor	PLA
13	1	Fuso TR8 - passo 2mm	Aço inox
14	1	Mancal	KFL 8mm
15	1	Acoplamento rígido 5mm p/ 8mm	Alumínio

Projeto:  
Equipamento Para Realização de Ensaios de Tração

Título:  
Vista geral 2



Fundação Universidade Federal de  
Mato Grosso do Sul  
Instituto de Física

Local:  
Campo Grande - MS

Data:  
03/11/2021

Folha:  
2/5

Projetista:  
Felipe Alencar

Escala:  
s/e

Unidade:  
milímetros

4

3

2

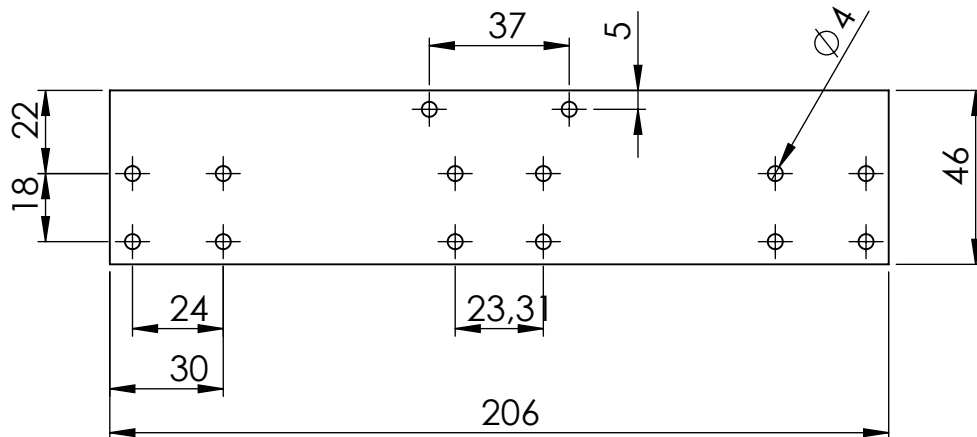
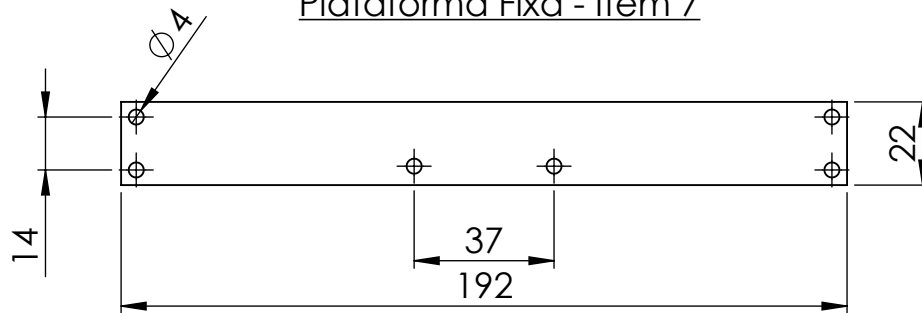
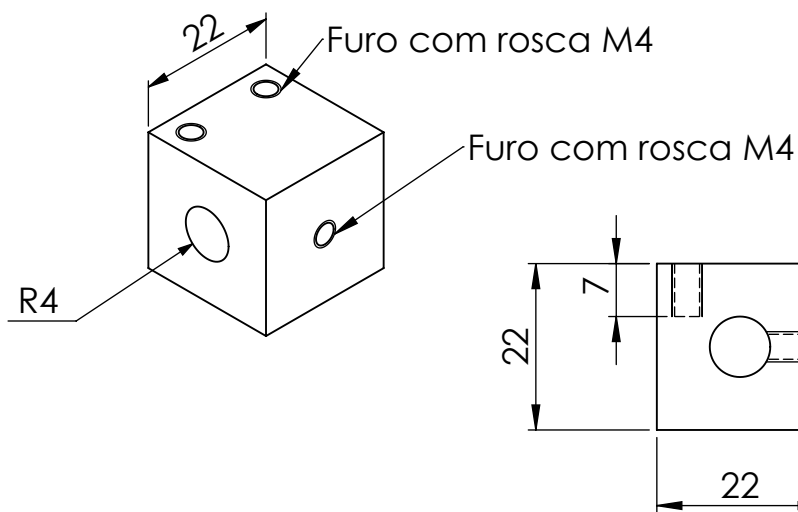
1

4

3

2

1

**APÊNDICE 2**Plataforma Móvel - Item 6Plataforma Fixa - Item 7Blocos de fixação - Item 8

Projeto: Equipamento Para Realização de Ensaios de Tração

Título: Detalhamento de peças



**Fundação Universidade Federal de  
Mato Grosso do Sul  
Instituto de Física**

Local: Campo Grande - MS

Data: 03/11/2021

Folha: 3/5

Projetista:  
Felipe Alencar

Escala: s/e

Unidade: milímetros

4

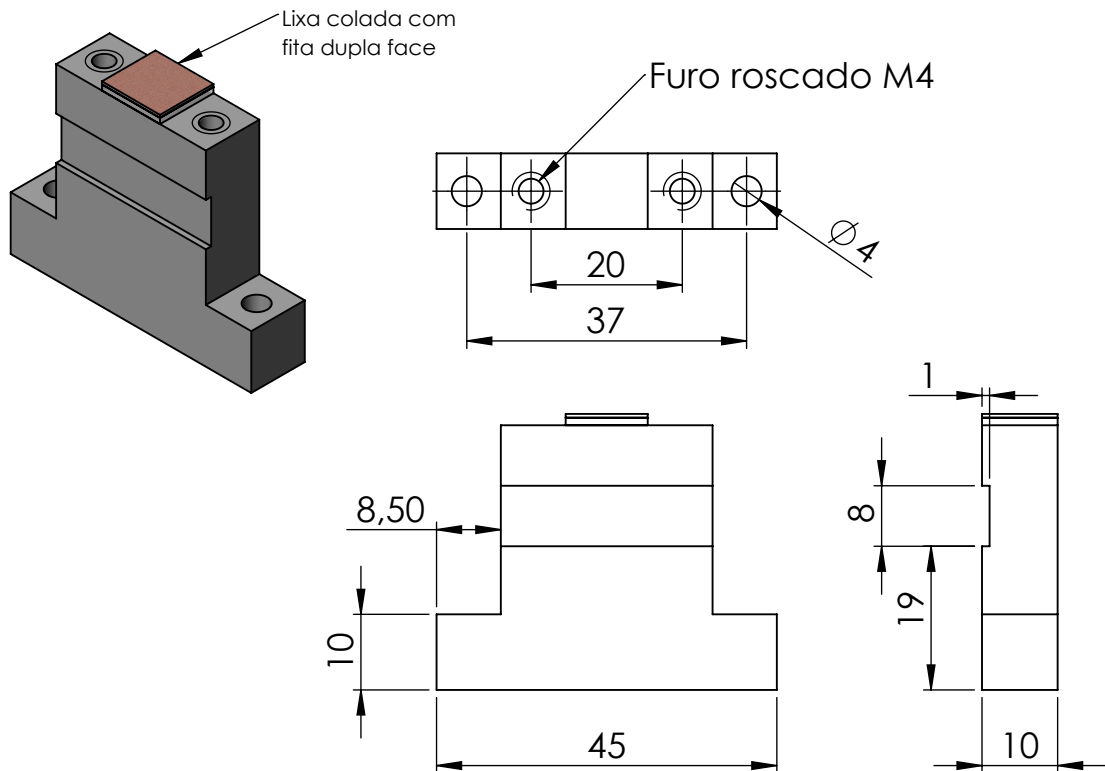
3

2

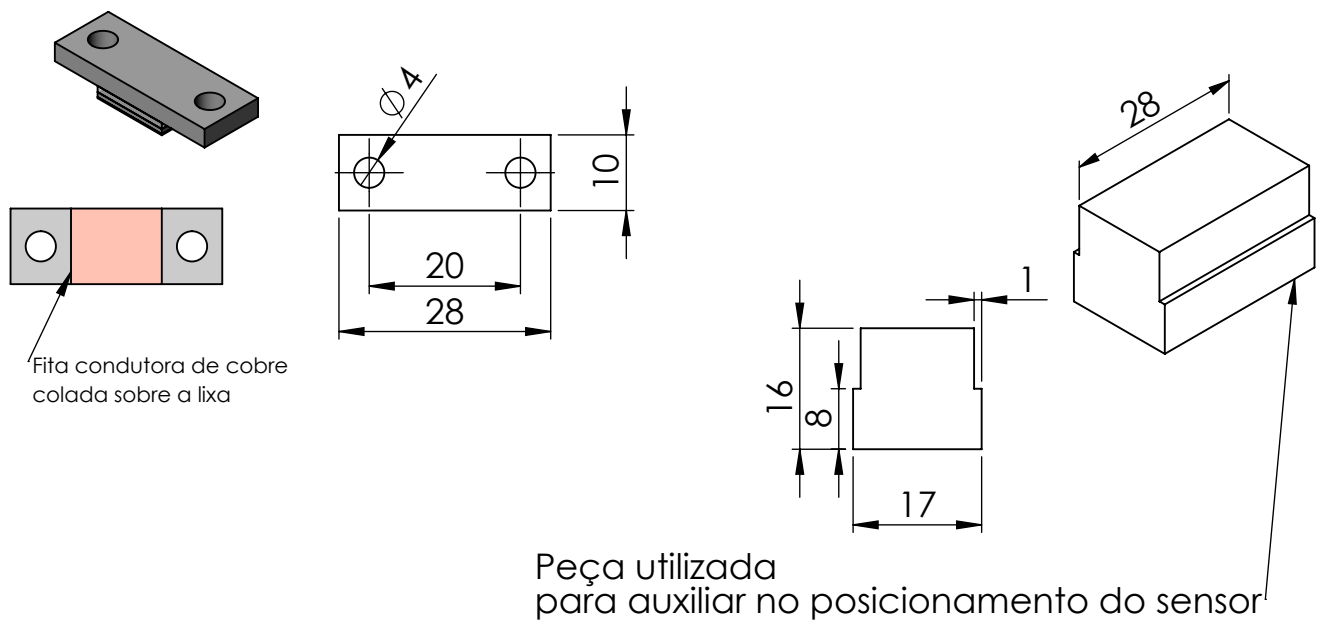
1

## APÊNDICE 2

### Base para fixação dos sensores - Item 11



### Base para fixação dos sensores - Item 12



Projeto: Equipamento Para Realização de Ensaios de Tração

Título: Detalhamento de peças



Fundação Universidade Federal de  
Mato Grosso do Sul  
Instituto de Física

Local: Campo Grande - MS

Data: 03/11/2021

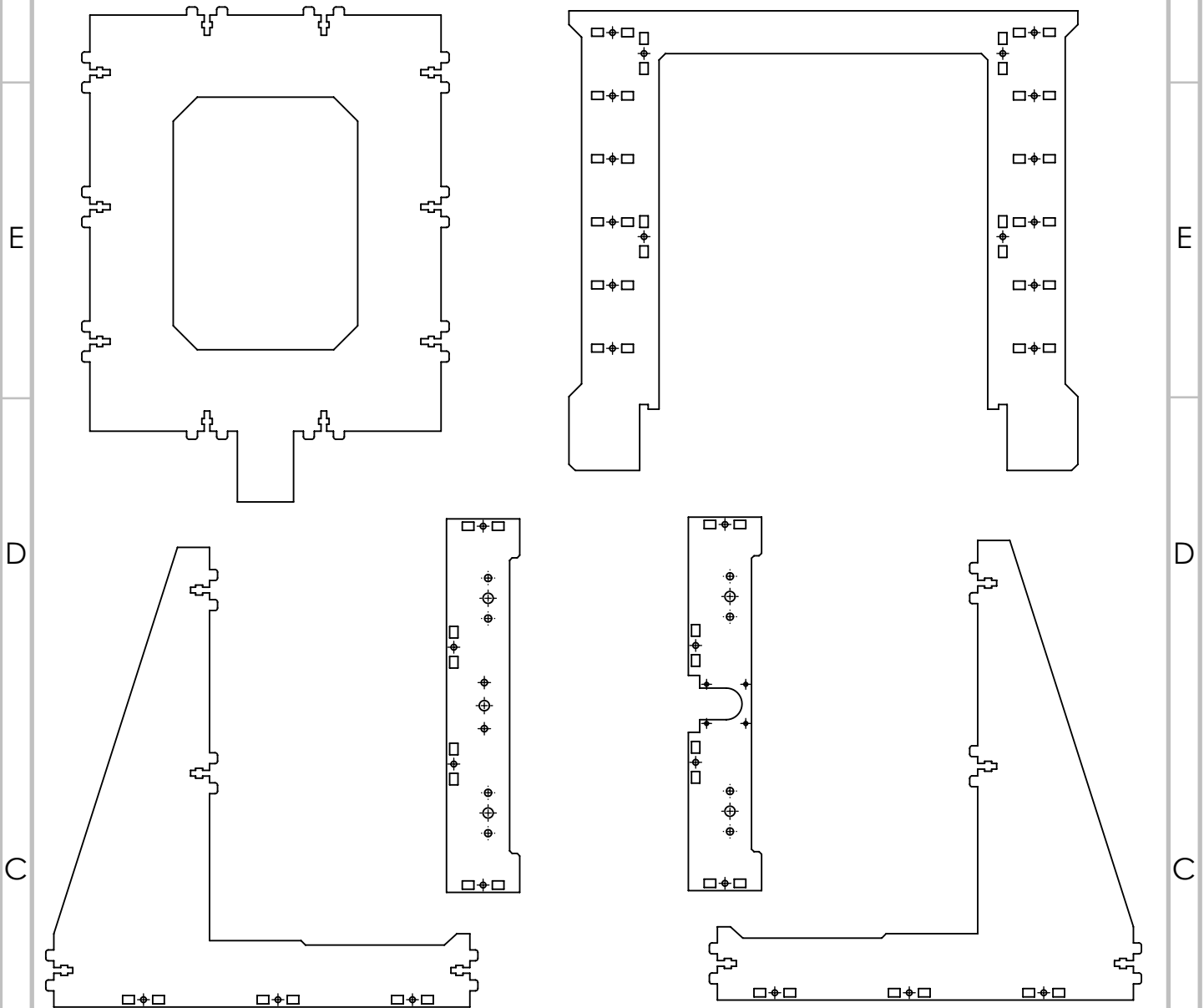
Folha: 4/5

Projetista:  
Felipe Alencar


Escala: s/e

Unidade: milímetros

## APÊNDICE 2



Disponível para download no link a seguir:  
[https://1drv.ms/u/s!AkK7iB9AjUnQg\\_AOOnFRWry9ZONHlw?e=hbh7Vg](https://1drv.ms/u/s!AkK7iB9AjUnQg_AOOnFRWry9ZONHlw?e=hbh7Vg)

Projeto: Equipamento Para Realização de Ensaios de Tração		Título: Peças em MDF para corte	
 <b>Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul</b> <b>Instituto de Física</b>	Local: Campo Grande - MS	Data: 03/11/2021	
	Folha: 5/5	Projetista: Felipe Alencar	
	Escala: s/e	Unidade: milímetros	