



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Departamento de Física e Química
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**“Preparação e Caracterização Elétrica do Compósito
de Poliuretano/Negro de Fumo”**

MICHAEL JONES DA SILVA

Ilha Solteira – SP
Agosto/2009



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Departamento de Física e Química
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

“Preparação e Caracterização Elétrica do Compósito de Poliuretano/Negro de Fumo”

MICHAEL JONES DA SILVA

Orientadora: Prof^ª. Dra. Darcy Hiroe Fujii Kanda
Co-orientador: Prof. Dr. Haroldo Naoyuki Nagashima

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual Paulista – UNESP, Campus de Ilha Solteira, Departamento de Física e Química como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais.
Área de conhecimento: Física da matéria condensada.

Ilha Solteira – SP
Agosto/2009

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

S586p	<p>Silva, Michael Jones da. Preparação e caracterização elétrica do compósito de poliuretano/negro de fumo / Michael Jones da Silva. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2009. 101 f. : il.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de Conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2009</p> <p>Orientador: Darcy Hiroe Fujii Kanda Co-orientador: Haroldo Naoyuki Nagashima Bibliografia: p. 94-101</p> <p>1. Compósitos poliméricos. 2. Polímeros – Propriedades elétricas. 3. Poliuretano.</p>
-------	--



CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Preparação e caracterização elétrica de compósito de Poliuretano/Negro de Fumo

AUTOR: MICHAEL JONES DA SILVA

ORIENTADOR: Prof. Dr. HAROLDO NAOYUKI NAGASHIMA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:

Haroldo M. Nagashima

Prof. Dr. HAROLDO NAOYUKI NAGASHIMA

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Jose Antonio Malmonge

Prof. Dr. JOSÉ ANTONIO MALMONGE

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Rodrigo Fernando Bianchi

Prof. Dr. RODRIGO FERNANDO BIANCHI

Departamento de Física / Universidade Federal de Ouro Preto

Data da realização: 21 de agosto de 2009.

Dedicatória

Dedico esse trabalho:

À Deus, que se fez presente em todos os momentos de minha vida me conduzindo e iluminando meu caminho pelas sombras, incertezas e escuridão.

Aos meus queridos pais que tanto amo, Sergio e Cleusa, que me educaram com sacrifício e dificuldades, mas acima de tudo com honestidade, força e muita luta.

Ao meu irmão Regian e minha irmã Pamela, que mesmo distante sempre me apoiarão nessa caminhada.

Ao amigo Valentin Elcio Curti, que me ajudou no momento mais difícil da minha vida.

À Di meu amor, minha namorada, companheira e amiga. Poucas são as palavras para dizer o quanto te amo e te admiro. Obrigado por fazer parte de minha vida e dos meus Sonhos.

“Posso, tudo posso, naquele que me fortalece, nada e ninguém no mundo vai me fazer desistir. Quero, tudo quero, sem medo entregar meus projetos, deixar me guiar nos caminhos que Deus desejou pra mim. Vou perseguir tudo aquilo que Deus já escolheu pra mim. Vou persistir mesmo nas marcas daquela dor, o que ficou vou me lembrar. Realizar o sonho mais lindo que Deus sonhou, em meu lugar estar na espera de um novo que vai chegar, vou persistir, continuar a esperar e crer, mesmo quando a visão se turva e o coração só chora, mas na alma a certeza da vitória.”

Pe. Fabio de Melo

“A maior recompensa do nosso trabalho não é o que nos pagam por ele, mas aquilo em que ele nos transforma.”

John Ruskin

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Darcy Hiroe Fujii Kanda, pela valiosa orientação, paciência, dedicação e, principalmente, pela sua amizade, não medindo esforços para me proporcionar a oportunidade de adquirir novos conhecimentos e evoluir como pessoa.

Em especial, ao Prof. Dr. Haroldo Naoyuki Nagashima, pela co-orientação, paciência, dedicação, apoio e amizade demonstrado ao longo desse trabalho, meu respeito, gratidão e admiração.

Ao Prof. Dr. José Antonio Malmonge, pelas dicas e sugestões valiosas nas discussões de resultados e nas medidas experimentais e, também por sua amizade.

Ao Prof. Dr. Rodrigo Fernando Bianchi por participar de minha banca de defesa e, pelas sugestões de grande importância para o trabalho.

Aos todos os professores do DFQ, que de alguma forma contribuíram para meu desenvolvimento como pessoa e profissional. Em especial aos professores do GPol: Edinilton M. Cavalcante, Luis F. Malmonge, Hermes A. de Aquino, Marcelo O. Orlandi, Walter K. Sakamoto.

Às secretárias, do Departamento de Física e Química, Rosemary e Solange, pela atenção e serviços prestados.

Aos técnicos de laboratório, Gilberto, Mário e Levi, pela amizade e serviços prestados.

Às secretárias e funcionários da seção de Pós-Graduação de Ilha Solteira: Adelaide Amaral dos Santos Passipieri, Onilda de Oliveira Akasaki, Ailton dos Reis e Márcia Regina Nagamachi Chaves, pela atenção fornecida em todas as ocasiões necessárias.

Aos servidores administrativos da biblioteca pelo atendimento e atenção.

Aos Colegas da pós-graduação e graduação da Feis: Acelino, Adriano, Alaison (*Lalo*), Alex, Aline, Anderson Felix, Anderson Maurity, Anderson Justo, Andréia, Banarji Behera, Bruno Teiga, Bruna Mantovani, Cícero, Daniel, Daniela, Denise, Diego, Elen Poliani, Eliza, Elton, Élton José, Fabio Alencar, Fernando, Gilberto, Gisele, Guilherme Ferreira, Guilherme Torsoni, Juliana, Juliana Jorge, Julio, Larissa, Layciane, Lucas, Marcio (UEMS), Michela, Milena, Nair, Niléia, Paulo R., Paulo (*bob*), Reginaldo Soares, Ricardo Santim, Rudi, William, Valdecir e Vanessa Orsi pela feliz convivência e companheirismo no decorrer do curso.

Aos amigos (as) que aqui conquistei e tanto admiro: Angelo R. F. Pipi, Diego (biro), Fabrícia Lunas, Francine Bettio, Giovana Salmazo, Helio I. Junior, Leandro (GPP), Lilian Cardoso, Salmo Sidel, Silvia (GPP), Suelino Gabriel, Reginaldo Naves, Renan Maciel, Renata C. Gutierrez e Thais (GOU) pelos os momentos de felicidade e alegria.

Aos amigos de republica: João Borges, Ricardo (borboleta), Igor (vermei), Rullian (da rosca), Patrick (skeeter), Rafael, Ricardo (pão), Reginaldo (Lera).

Ao GOU (Grupo de Oração Universitário) e ao GPP (Grupo de Partilha dos Profissionais do Reino) que tem me apresentado um Deus maravilhoso que eu ainda não conhecia.

Aos Professores de Graduação da Unifev: Prof. Dr. Paulo B. Ramos, Prof. Dr. Fernando C. da Silva, Prof. Dr. Ricardo H. T. da Silva, Prof. M.Sc. Angelo Rober Pulici, em especial, ao Prof. M.Sc. Rogério Rodrigues de Souza.

Aos queridos amigos que ficaram em Álvares Florence (gapira), Simonsen e Votuporanga. Em especial, Cezar, Del, Denise, Edson C., Edson Lima, Eliamara, Érica, Genivaldo, Ivan C., Kelly, Luciane, Lucimara, Márcia R., Michele S., Nilton, Paula, Renato, Rita e Hudson (*In memoriam*).

Aos familiares e amigos, que, mesmo à distância, contribuíram para o sucesso aqui conquistado.

Enfim agradeço a CAPES, PPGCM, PROAP e ao DFQ pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as propriedades elétricas e dielétricas de um compósito à base de poliuretano derivado de óleo de mamona (PU) e negro de fumo (NF). As amostras de PU/NF foram preparadas com quantidades fixas de pré-polímero e poliol (seguindo uma fração 10/7 em massa) e com diferentes quantidades de NF. Medidas de espectroscopia de impedância permitiram analisar as propriedades elétricas do compósito em campo elétrico alternado em diferentes temperaturas, enquanto que, o método de quatro pontas foi utilizado para calcular a condutividade *dc* das diferentes amostras. Neste trabalho, também, foi desenvolvido um modelo estatístico bidimensional de redes de resistores e capacitores que gera a estrutura morfológica e calcula a condutividade alternada do compósito PU/NF a partir de uma técnica de matriz de transferência proposto por Derrida . As curvas da permissividade real e imaginária em função da frequência para amostras de PU/NF com diferentes proporções de NF demonstraram o mesmo comportamento qualitativo, ou seja, possuindo maiores valores para baixas frequências e altas temperaturas e decrescendo com aumento da frequência. As medidas de permissividade dielétrica imaginária apresentaram picos de relaxação devido ao processo de polarização interfacial entre o negro de fumo e a matriz polimérica. No entanto, esses picos são mais pronunciados quando se utiliza o módulo elétrico, que minimiza os efeitos de condução *dc*. O modelo estatístico reproduziu bem os dados experimentais obtidos das medidas de espectroscopia de impedância. A partir dos ajustes teórico-experimentais pode-se observar que a condutividade elétrica para a amostra 99/01 ocorre predominantemente por condução eletrônica nas regiões isolantes, obedecendo ao modelo modificado de Abrahams e Miller. Entretanto, para as amostras 95/05 e 90/10 o modelo de Abrahams e Miller predomina em baixas frequências (abaixo de 10^3 Hz) e o modelo de Drude é predominante para as frequência mais elevadas (acima de 10^4 Hz).

Palavras-chave: Poliuretano, negro de fumo, compósito, propriedades elétricas, modelo estatístico.

ABSTRACT

In this work we investigated the electrical properties of the polyurethane derived from castor oil (PUR) and carbon black (CB) composite. Samples of PUR/CB were prepared by fixed quantities of the pre-polymer and polyol (following a ratio of 10/7 by weight) and mixing different amount of the CB. Measurement of impedance spectroscopy was used to analyze the transport properties of the composite as function of applied electric field at different temperatures. The method of four probes was used to measurement the dc conductivity of the PUR/CB composites. A statistical model two-dimensional was developed based on networks of resistors and capacitors that generates the morphological structure and calculates the alternating conductivity of the PUR/CB composite using a transfer matrix technique proposed by Derrida et al. The plots of real and imaginary permittivity as a function of frequency for the samples of PUR/CB with different amount CB showed the same qualitative behavior with higher values for low frequencies and high temperatures. Measurement of imaginary dielectric permittivity showed peaks due to the process of interfacial polarization relaxation between the carbon black and polymeric matrix. However, these peaks are more pronounced when using the electrical modulus, which minimizes the effects of *dc* conduction. The statistical model reproduced well the experimental data obtained from the measurement of impedance spectroscopy. From theoretical and experimental settings it can be observed that the electrical conductivity for the 99/01 sample is predominantly by electron conduction in the insulating regions, in according at modified model of Miller and Abrahams. However, for samples 95/05 and 90/10 model of Abrahams and Miller dominates at low frequencies (below 10^3 Hz) and the Drude model is predominant in the higher frequency (above 10^4 Hz).

Keywords: Polyurethane, carbon black, composites, electrical properties, statistical model.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Obtenção do poliuretano por meio da reação do diisocianato com poliol ^[15]	20
Figura 2: Segmentos flexíveis e segmentos rígidos na estrutura do poliuretano.	20
Figura 3: Estrutura dos agregados de negro de fumo constituído de partículas primária ^[19]	22
Figura 4: Formas de conectividades para compósitos com dois componentes. As setas indicam a direção que cada componente do compósito se conectam ^[23]	25
Figura 5: Gráfico da variação da polarização em função frequência, para polarização de orientação, iônica e eletrônica ^[1]	27
Figura 6: Representação das coordenadas retangulares do vetor planar da impedância Z ^[25]	29
Figura 7: Exemplo de uma rede quadrada bidimensional; (a) de $(1-p)S$ sítios desocupados e (b) de $(p)S$ sítios ocupados.	32
Figura 8: Exemplo da percolação de sítios de uma rede bidimensional entre eletrodos para concentrações de sítios p ; (a) para $p < p_c$, (b) para $p = p_c$ e (c) para $p > p_c$	33
Figura 9: Exemplo da percolação de ligação de uma rede bidimensional para concentrações sítios p ; (a) para $p < p_c$, (b) para $p = p_c$ e (c) para $p > p_c$	33
Figura 10: Diagrama de energia que demonstra o processo de condução hopping (em vermelho) e tunelamento (em verde) de um elétron com energia através da barreira de potencial ^[1]	34
Figura 11: Diagrama de barreiras de potencial para três diferentes temperaturas, onde $T_1 < T_2 < T_3$ ^[27]	35
Figura 12: (a) Tira semi-infinita com N linhas, L colunas, onde $N+1$ representa o número de sítios. As voltagens U_i são aplicadas no sítio i da coluna L por meio de uma fonte de voltagem externa. (b) Tira semi-infinita com acréscimo da coluna $L+1$, no qual uma voltagem é aplicada no sítio por meio de fonte de voltagem externas ^[13]	38
Figura 13: Demonstração da construção de uma tira bidimensional, quando a matriz A é modificada ao adicionar um resistor horizontal R no sítio α e um resistor vertical R' no sítio β ^[38]	43
Figura 14: Circuito equivalente de Abrahams e Miller, onde $R_{m'm}$ é impedância do resistor, C_m a capacitância e U_m é o potencial do campo elétrico externo no sítio m ^[1]	47
Figura 15: Diagrama de obtenção do compósito de poliuretano e negro de fumo. ...	51
Figura 16: Amostras do compósito PU/NF e PU obtidas pelo método casting para realização das medidas experimentais.	51

Figura 17: Ilustração do método de quatro pontas utilizado nas medidas da condutividade do compósito PU/NF.	54
Figura 18: Esquema do método de duas pontas para medidas de condutividade dc das amostras do PU e do compósito PU/NF com 1% de NF.	55
Figura 19: Preenchimentos dos eletrodos na rede quadrada bidimensional, as linhas grossas representam os eletrodos.	56
Figura 20: Estágios da simulação dos grãos de negro de fumo na rede quadrada bidimensional.	57
Figura 21: Estágios da simulação das regiões duras na rede quadrada bidimensional. As linhas vermelhas representam os segmentos duros horizontais e as verdes os verticais.	58
Figura 22: Estágios da simulação do crescimento molecular na rede quadrada bidimensional. As linhas azuis são ligações moleculares, enquanto as verdes são saltos entre duas moléculas.	59
Figura 23: Gráfico da permissividade dielétrica real em função da frequência em diferentes temperaturas do compósito PU/NF 99/01.	62
Figura 24: Gráfico da permissividade dielétrica imaginária em função da frequência em diferentes temperaturas do compósito PU/NF 99/01.	63
Figura 25: Gráfico da permissividade dielétrica real em função da frequência em diferentes temperaturas do compósito PU/NF 95/05.	64
Figura 26: Gráfico da permissividade dielétrica imaginária em função da frequência em diferentes temperaturas do compósito PU/NF 95/05.	65
Figura 27: Gráfico da permissividade dielétrica real em função da frequência em diferentes temperaturas do compósito PU/NF 90/10.	66
Figura 28: Gráfico da permissividade dielétrica imaginária em função da frequência em diferentes temperaturas do compósito PU/NF 90/10.	66
Figura 29: Gráfico do módulo elétrico real em função da frequência para diferentes temperaturas das amostras (a) 99/01, (b) 95/05 e (c) 90/10.	68
Figura 30: Gráfico do módulo elétrico imaginário em função da frequência para diferentes temperaturas das amostras (a) 99/01, (b) 95/05, e (c) 90/10.	69
Figura 31: Gráfico da frequência máxima em função de $1/T$ para as amostras (a) 99/01 e (b) 90/10. As energias de ativação foram obtidas a partir do coeficiente angular da reta da Figuras 31(a) e 31(b).	70
Figura 32: Gráfico da condutividade dc do compósito PU/NF em função da quantidade em massa de NF introduzido na matriz polimérica do poliuretano.	71
Figura 33: Gráfico da condutividade real em função da frequência em diferentes temperaturas do compósito PU/NF 99/01.	72
Figura 34: Gráfico da condutividade imaginária em função da frequência em diferentes temperaturas do compósito PU/NF 99/01.	73
Figura 35: Gráfico da condutividade imaginária em função da frequência em diferentes temperaturas do compósito PU/NF 95/05.	74

Figura 36: Gráfico da condutividade imaginária em função da frequência em diferentes temperaturas do compósito PU/NF 95/05.....	74
Figura 37: Gráfico da condutividade real em função da frequência em diferentes temperaturas do compósito PU/NF 90/10	75
Figura 38: Gráfico da condutividade imaginária em função da frequência em diferentes temperaturas do compósito PU/NF 90/10.....	75
Figura 39: Gráfico da condutividade real em função da frequência em temperatura ambiente do compósito PU/NF para diferentes quantidades de NF introduzido na matriz polimérica.	76
Figura 40: Gráficos, (a) da permissividade dielétrica real, (b) do módulo elétrico e (c) da condutividade real em função da frequência em diferentes temperaturas do compósito PU/NF com 10% de NF.....	78
Figura 41: Simulação do PU puro utilizando uma célula 80 x 80 sítios formada por regiões duras e moles. Barras verticais pretas: eletrodos; saltos intramoleculares: segmentos vermelhos; saltos intermoleculares: amarelos; saltos entre segmentos moleculares e o eletrodo; verdes; ligações de NF azuis; saltos entre os segmentos moleculares e grãos de negro de fumo; ciano.....	80
Figura 42: Estrutura do compósito PU/NF com 1% de NF utilizando uma célula 80 x 80 sítios, formada por regiões duras, moles e grãos de negro de fumo. Barras verticais pretas: eletrodos; saltos intramoleculares: segmentos vermelhos; saltos intermoleculares: amarelos; saltos entre segmentos moleculares e o eletrodo; verdes; ligações de NF azuis; saltos entre os segmentos moleculares e grãos de negro de fumo; ciano.....	81
Figura 43: Estrutura do compósito PU/NF com 5% de NF utilizando uma célula 80 x 80 sítios, formada por regiões duras, moles e grãos de negro de fumo. Barras verticais pretas: eletrodos; saltos intramoleculares: segmentos vermelhos; saltos intermoleculares: amarelos; saltos entre segmentos moleculares e o eletrodo; verdes; ligações de NF azuis; saltos entre os segmentos moleculares e grãos de negro de fumo; ciano.....	82
Figura 44: Estrutura do compósito PU/NF com 10% de NF utilizando uma célula 80 x 80 sítios, formada por regiões duras, moles e grãos de negro de fumo. Barras verticais pretas: eletrodos; saltos intramoleculares: segmentos vermelhos; saltos intermoleculares: amarelos; saltos entre segmentos moleculares e o eletrodo; verdes; ligações de NF azuis; saltos entre os segmentos moleculares e grãos de negro de fumo; ciano.....	83
Figura 45: Impedância de salto de portadores de carga entre dois sítios da matriz polimérica.....	84
Figura 46: Gráfico das componentes real e imaginária da condutividade em função da frequência para o compósito PU/NF com 1% de NF.....	86
Figura 47: Gráfico das componentes real e imaginária da condutividade em função da frequência para o compósito PU/NF com 5% de NF.....	86
Figura 48: Gráfico das componentes real e imaginária da condutividade em função da frequência para o compósito PU/NF com 10% de NF.....	87

Figura 49: Comportamento da resistência de salto dos portadores de carga presentes na matriz polimérica em função da frequência.	87
Figura 50: Comportamento da capacitância entre dois sítios pertencentes à matriz polimérica em função da frequência.....	88
Figura 51: Diagrama de barreiras de energia potencial na matriz polimérica.	88
Figura 52: Diagrama de barreiras de energia potencial na matriz polimérica, no regime de baixa frequência. i e j: sítios; ΔE_{ij} : diferença entre níveis de energia.	91
Figura 53: Diagrama de barreiras de energia potencial na matriz polimérica, no regime de alta frequência. i e j: sítios; ΔE_{ij} : diferença entre níveis de energia.	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Relação entre as quatro funções básicas, onde $\mu = i\omega C_0$ e C_0 é a capacitância no vácuo ^[25]	31
Tabela 2: Valores das constantes (5.4) e (5.5) utilizadas no cálculo de resistência R e da capacitância C.....	89
Tabela 3: Valores do tempo de espera (segundos) dos portadores de carga da matriz polimérica PU para diferentes frequências.....	89
Tabela 4: Valores da diferença entre os níveis de energia de dois sítios E_{ij} da matriz polimérica utilizados para a simulação da condutividade do compósito PU/NF para diferentes valores de frequência.	90
Tabela 5: Valores da distância média de saltos r_{ij} na matriz polimérica utilizados para a simulação da condutividade do compósito PU/NF para diferentes frequências.....	90

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
OBJETIVO.....	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1. O Poliuretano	19
2.1.1. O Poliuretano a base de poliol vegetal (óleo de mamona).....	21
2.2 Negro de Fumo	21
2.3. Compósitos.....	22
2.3.1. Compósitos poliméricos	23
2.3.2. Compósitos poliméricos condutores.....	23
2.3.2.1 Conectividade em compósitos	24
2.4 Dielétricos e Polarização	25
2.5. Impedância	28
2.6. Teoria da Percolação.....	31
2.7. Mecanismo de condução em materiais desordenados	34
2.8. Matriz de Transferência	37
2.8.1. Geometria A	38
2.8.2. Geometria B	42
2.9. Modelos de condução elétrica	46
2.10. Fortran	49
3. MATERIAL E MÉTODOS	50
3.1. Procedimento experimental	50
3.1.1. Obtenção da amostra.....	50
3.1.2. Medida de impedância	52
3.1.3. Medidas da condutividade dc pelo método de duas e quatro pontas.....	53
3.2. Metodologia de simulação da estrutura e da condutividade do compósito PU/NF	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
4.1. Análise elétrica e dielétrica	61
4.1.1. Análise da permissividade complexa	61
4.1.2. Análise pelo o módulo elétrico	67
4.1.3. Análise da condutividade	70
4.1.4. Análise comparativa entre a condutividade real, módulo imaginário e permissividade real	77
4.2. Simulação da estrutura do compósito PU/NF com diferentes quantidades de NF	78
4.3. Simulação da Condutividade	83
5. CONCLUSÃO.....	93
6. REFERÊNCIAS BIBIOGRÁFICAS	94

1. INTRODUÇÃO

A busca em produzir novos materiais com propriedades superiores (como as propriedades mecânicas, elétricas, físicas e químicas) a dos materiais formados naturalmente tem impulsionado avanços tecnológicos e industriais nas últimas décadas, sobretudo no setor eletro e eletrônico. Com o avanço desse setor se faz necessário a produção de materiais com propriedades elétricas e de processamento que possam substituir materiais convencionais, tais como: ligas metálicas, cerâmicas e materiais poliméricos ^[1]. Neste contexto, destacam-se os compósitos que são definidos como materiais multifásicos formados por dois ou mais constituintes. Dentro da classe de materiais compósitos podem ser destacados os que são formados por uma matriz polimérica e por uma segunda fase dispersa tais como: partículas de cerâmica, sólidos condutores, semicondutores, entre outros ^[1,2,3]. Neste contexto, compósitos poliméricos condutores formados por uma matriz polimérica isolante e por um sólido condutor podem combinar as propriedades mecânicas e a processabilidade dos polímeros com as propriedades elétricas de um sólido condutor ^[4].

Os compósitos poliméricos condutores podem ser aplicados como, por exemplo, protetores de radiação eletromagnética em componentes eletrônicos, dissipadores eletrostáticos, sensores de gás e adesivos condutores ^[5,6]. Em particular, para as aplicações eletrônicas, pode-se ainda deslocar a ampla variedade de polímeros usados como matriz, como as resinas epóxi, o silicone, a poliamida e o poliuretano ^[6]. Normalmente para essas aplicações, podem ser incorporados na matriz materiais inorgânicos como metais ou cerâmicas, orgânicos como negro de fumo, entre outros ^[6], propiciando, portanto, a preparação de novos materiais que unem a versatilidade de processamento e o baixo custo do polímero, com as propriedades semicondutoras ou metálicas de alguns materiais inorgânicos ou orgânicos.

Compósitos à base de materiais poliméricos com negro de fumo têm sido estudados como sensores de gás desde 2004 demonstrando o potencial desses materiais na identificação de diferentes gases ^[7,8]. Chen et al. (2004) produziu um sensor utilizando um compósito de poliuretano em solução aquosa com negro de

fumo possuindo baixo limiar de percolação e bastante sensível a vapores de solventes orgânicos.

No entanto, pesquisas têm sido realizadas nos últimos anos na tentativa de obter compósitos poliméricos com negro de fumo possuindo baixo limiar de percolação ^[22]. A redução do limiar de percolação dos compósitos poliméricos condutores é muito significativa, pois reduz o custo e facilita processamento de obtenção e, também melhora as propriedades mecânicas e elétricas ^[22].

A condutividade dos compósitos poliméricos com negro fumo pode alcançar várias ordens de magnitude, quando a quantidade de negro de fumo atinge o limiar de percolação. Para concentrações inferiores a esse limiar, por outro lado, a condutividade do compósito é aproximadamente igual a da matriz polimérica, enquanto que, para concentrações superiores é observado um aumento na condutividade do compósito em várias ordens de grandeza. De acordo com a teoria de percolação quando a concentração de negro de fumo no compósito polimérico atinge o limiar de percolação, um caminho ininterrupto é formado pelo qual fluirá uma corrente elétrica.

Psarras (2007) ^[9] ao estudar as propriedades de transporte de cargas no compósito polimérico de resina epóxi/negro de fumo, utilizou o modelo de salto de alcance variável de portadores de carga (*variable range hopping, VRH*), para verificar o comportamento da condutividade *dc* abaixo e acima do limiar de percolação. Com o modelo *VRH*, Psarras observou que para as concentrações de negro fumo inferiores ao limiar de percolação a condutividade por *hopping* é dominante. No entanto, para concentrações superiores ao limiar de percolação, o contato físico entre os aglomerados de negro de fumo passa a apresentar um segundo mecanismo de condução. Desta forma, tanto a condutividade *hopping* quando os contatos entre aglomerados contribuem para a condutividade resultante da amostra.

A dificuldade de distinguir e quantificar os diferentes processos de condução de carga elétrica está na complexidade das estruturas morfológicas dos compósitos condutores. Para contribuir com o entendimento dos processos de condução envolvidos na condutividade elétrica desses materiais, modelos computacionais têm sido desenvolvidos por muitos pesquisadores nas últimas décadas ^[10,11]. Para essa finalidade, existem vários modelos disponíveis na literatura tais como: o modelo de percolação e condução desenvolvido por Kirkpatrick (1973) ^[12], a técnica de matriz

de transferência desenvolvida por Derrida (1982)^[13], o ajuste teórico para calcular a condutividade de compósitos de duas fases proposto por Fan (1995)^[14].

No presente trabalho, foram obtidos filmes do compósito de poliuretano derivado de óleo de mamona com o negro de fumo para várias composições. As propriedades elétricas do compósito foram estudadas a partir da técnica de espectroscopia de impedância para diferentes temperaturas e do método de quatro pontas. Um modelo estatístico de rede resistores e capacitores foi proposto para descrever a estrutura e simular a condutividade elétrica complexa desses compósitos. O modelo leva em consideração a dispersão das cadeias poliméricas, as regiões condutoras do negro de fumo e o transporte de carga intramoleculares e intermoleculares. A impedância das ligações condutoras do negro de fumo foi calculada pelo modelo modificado de Drude^[44], enquanto que, a impedância dos segmentos intermoleculares e intramoleculares da matriz polimérica foram calculadas utilizando o modelo modificado de Abrahams e Miller^[40]. A condutividade complexa da rede de resistores e capacitores foi calculada utilizando a técnica de matriz de transferência desenvolvida por Derrida.

OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi obter compósito PU/NF na forma de filme e estudar as suas propriedades elétricas como função da frequência do campo elétrico, da temperatura e da quantidade de negro de fumo, por meio da espectroscopia de impedância e da aplicação de um modelo estatístico que simula medidas de condutividade alternada do compósito de PU/NF.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma revisão da literatura dos materiais utilizados na obtenção do compósito PU/NF, bem como, a definição de materiais dielétricos e polarização, da impedância, da teoria da percolação, dos mecanismos de condução em sólidos desordenados, da técnica de matriz de transferência e dos modelos de condução. Esta revisão é realizada para compreender os mecanismos de condução do compósito PU/NF sob ação de campo elétrico *dc* e *ac*.

2.1. O Poliuretano

Em 1937, o professor Otto Bayer e sua equipe desenvolveram o polímero poliuretano por meio da polimerização de dois ou mais isocianatos (diisocianato) com o polioliol ^[15]. Entretanto, o seu desenvolvimento como polímero elastômero ocorreu somente na década de 1940 na Inglaterra e na Alemanha ^[15]. Desde então, o poliuretano tem ganhado destaque no setor industrial e tecnológico de plástico por apresentar diferentes propriedades como: altas resistências à abrasão, ao desgaste e ao impacto ^[16,17,18]. Destaca-se ainda que este polímero pode ser aplicado em áreas variadas, como por exemplo, na indústria automotiva, na produção de móveis, nos eletrodomésticos etc. ^[15,16,17]. Ademais, os poliuretanos podem ser obtidos utilizando diferentes pólios como poliéteres, poliésteres alifáticos, poliésteres aromáticos, entre outros e também diferentes isocianatos como os aromáticos, os alifáticos etc ^[15,17].

Segundo Villar ^[15], polioliol é um composto contendo grupos hidroxilas capazes de reagir com os isocianatos para formar os poliuretanos. Já os isocianatos são compostos que possuem o grupo com terminação isocianatos NCO, esses grupos reagem com compostos que contém átomos de hidrogênio ativo, tais como: os polióis, a água, os extensores de cadeia, entre outros ^[15]. A fórmula estrutural que caracteriza o poliuretano está ilustrada na Figura 1.

2.1.1. O Poliuretano a base de polioli vegetal (óleo de mamona)

Polióis são compostos capazes de reagir com isocianatos para formar o PU por possuírem grupos hidroxilados, esse tipo de composto é caracterizado pela variedade de aplicações. Por exemplo, em espumas flexíveis e elastômeros utilizam-se polióis com alto peso molecular (entre 1000 e 6000) e baixa funcionalidade (entre 1,8 e 3), enquanto que, para espumas rígidas e em tintas de alto desempenho são utilizados polióis de curtas cadeias e alta funcionalidade (entre 3 e 12), o que propicia cadeias mais rígidas (ligações cruzadas) ^[15].

Para as diferentes aplicações de PU, existe uma variedade de polióis como: poliéteres, poliésteres alifáticos, poliésteres aromáticos, os obtidos de óleos naturais, o polibutadieno líquido hidroxilado entre muitos outros ^[15].

O polioli obtido do óleo de mamona é o único encontrado na natureza na forma em que é utilizado, pois apresenta teores de triglicerídeo entre 40 a 50% na semente da planta da mamona (*Ricinus Communis*), essa planta é encontrada em climas tropicais e subtropicais, muito abundante no Brasil ^[15]. O polioli de óleo de mamona pode ser obtido por dois processos muito simples: pela prensagem das sementes ou por extração com solvente ^[15].

2.2. Negro de Fumo

O negro de fumo (NF) é caracterizado por conter partículas muito leves, extremamente finas, grande área superficial, tamanho das partículas variando entre 10-500 nm produzidas pela combustão incompleta de derivados de petróleo e gás natural ou de compostos orgânicos como hidrocarbonetos ^[16,19]. Sua estrutura é constituída de agregados formados por pequenas esferas conhecidas como partículas primárias ou nódulos que são formadas por minúsculas pilhas de grafite (Figura 3), mas o que caracteriza mesmo esse material é a sua composição química, sua microestrutura e sua morfologia ^[19].

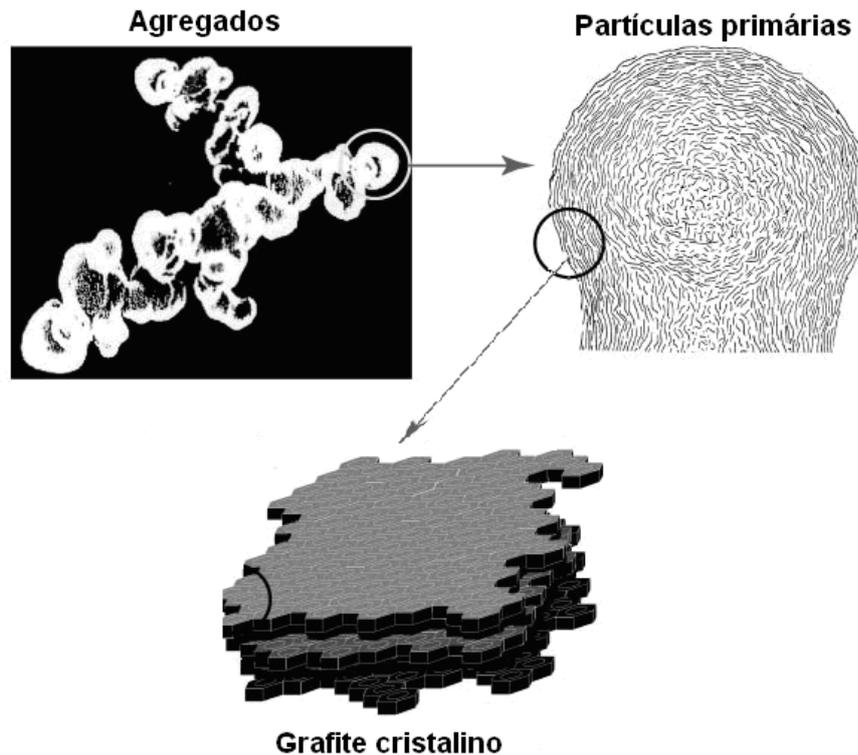


Figura 3: Estrutura dos agregados de negro de fumo constituído de partículas primária^[19].

O negro de fumo é utilizado como reforço em materiais poliméricos, como pigmento preto em tintas de impressão etc. O NF também pode ser utilizado para melhorar as propriedades elétricas de materiais poliméricos, por possuir condutividade da ordem de $0,1$ e $1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ ^[19]. Finalmente quando introduzido na matriz polimérica tem como finalidade melhorar as propriedades mecânicas, elétricas, físicas e químicas desses polímeros^[16,19].

2.3. Compósitos

A classe de materiais formada pela combinação de diferentes materiais convencionais é conhecida como compósitos. Os compósitos são definidos basicamente como materiais multifásicos (ligas metálicas, metais, concreto, compósitos com matriz cerâmica, matriz polimérica e muitos outros) constituídos por no mínimo duas fases^[1]. Quando esses constituintes são misturados, um novo material pode ser obtido possuindo propriedades distintas de seus componentes

individuais, como por exemplo: a composição, a estrutura e as propriedades físicas e químicas ^[1,4].

Dentre os mais variados setores industriais, a indústria aeronáutica é que mais tem utilizado materiais compósitos, principalmente pela necessidade de materiais estruturais de baixas densidades, fortes, rígidos e que apresentem alta resistência à abrasão e ao impacto ^[1,20].

2.3.1. Compósitos poliméricos

Os materiais formados por uma matriz polimérica e que utilizam como segunda fase sólidos condutores, semicondutores, cerâmicas, fibras de vidro e até mesmo resinas poliméricas são denominados compósitos poliméricos ^[1]. Esse tipo de compósito tem sido aplicado em revestimento de aeronaves na indústria aeroespacial, isoladores elétricos na indústria de eletroeletrônicos, na indústria automotiva etc. ^[20].

O objetivo de introduzir diferentes materiais inorgânicos na matriz polimérica é obter materiais com alto módulo elástico, resistência mecânica e até mesmo materiais condutores elétricos ^[1,2,6,20,21]. Outra característica dos compósitos poliméricos que o diferencia dos demais tipos de compósitos é seu custo, em geral, reduzido de produção ^[1,4,20]. Dessa forma, compósitos poliméricos são facilmente encontrados em uma variedade de dispositivos modernos, fazendo desse material um dos mais utilizados nos ramos tecnológicos e industriais ^[1,20].

2.3.2. Compósitos poliméricos condutores

Com o avanço das pesquisas na compreensão das propriedades elétricas dos compósitos poliméricos condutores, vários setores tecnológicos e industriais tem utilizado essa classe de compósito para aplicação em dispositivos eletro-eletrônico.

Essa classe de material compósito pode combinar a leveza, a flexibilidade e a fácil obtenção do polímero com as propriedades condutoras de um sólido condutor ou semicondutor ^[21].

As principais aplicações dos compósitos poliméricos condutores são: protetor da radiação eletromagnética em componentes eletrônicos, adesivos condutores, sensores de gás etc. ^[5,6,22]. Para as aplicações eletrônicas, pode-se utilizar uma variedade de polímeros como matriz (resina epóxi, silicone, poliamida, poliuretano etc). Normalmente para essas aplicações, podem ser incorporados na matriz dos compósitos, materiais inorgânicos como metal ou cerâmica, orgânico como negro de fumo, entre outros ^[6,22].

Para ampliar as aplicações, esforços consideráveis têm sido feitos para compreender as diferentes propriedades que surgem quando materiais condutores são incorporados na matriz polimérica. Dentre esses esforços, uma variedade de técnicas experimentais vem sendo utilizada, como por exemplo, a técnica de espectroscopia de impedância que tem sido empregada para medir a condutividade dos compósitos condutores ^[6,22].

2.3.2.1. Conectividade em compósitos

O conceito de conectividade é utilizado para explicar como são formados os materiais compósitos, isto é, como os componentes de um material se encontram conectados. Este conceito foi introduzido por Newnham et al. em 1978 para classificar os diferentes tipos de materiais compósitos ^[6].

Para compósitos de dois componentes a conectividade é descrita por dois dígitos (0, 1, 2 e 3), que representa a direção que os componentes podem ser ligados. Por exemplo, o dígito 3 é usado em componentes que são conectados em três direções, já o dígito 0 indica que componente não pode ser conectado em direção alguma.

Com essa definição são possíveis 10 tipos de conectividade para materiais compósitos formado por dois componentes, sendo eles: 0-0, 0-1, 0-2, 0-3, 1-1, 2-1, 3-1, 2-2, 3-2 e 3-3 (na Figura 4 estão ilustrados alguns exemplos) ^[6,23].

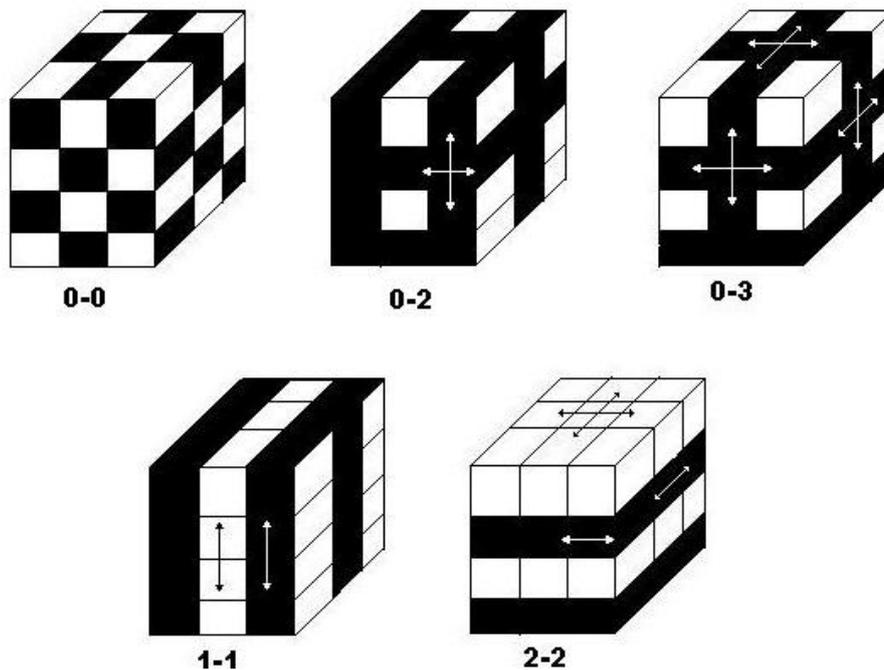


Figura 4: Formas de conectividades para compósitos com dois componentes. As setas indicam a direção que cada componente do compósito se conectam ^[23].

Os compósitos poliméricos condutores que possui conectividade 0-3, o número 3 representa a conectividade do polímero, enquanto que, 0 representa a conectividade do material condutor disperso na matriz polimérica.

2.4. Dielétricos e Polarização

Um material pode ser considerado um dielétrico ideal quando não possui cargas livres em seu meio, no entanto, até mesmo os materiais mais isolantes contêm entidades carregadas como moléculas, que por sua vez são constituídas de núcleos atômicos e elétrons ^[24]. Sob a influência de um campo elétrico as cargas positivas se deslocam na direção do campo elétrico e as cargas negativas na direção contrária. O processo no qual o campo elétrico exerce uma força sobre as entidades carregadas de uma molécula, separando-as, é conhecido como polarização e é representado pela equação:

$$P = \varepsilon_0 (k - 1) E , \quad (2.1)$$

sendo E o campo elétrico que atravessa o dielétrico, k a constante dielétrica e ϵ_0 a permissividade elétrica no vácuo.

A polarização pode ser dividida em quatro mecanismos básicos, sendo eles a polarização eletrônica, atômica (iônica ou molecular), de alinhamento dos dipolos e polarização de cargas espaciais (interfacial e superficial) [1,35].

Na polarização eletrônica os elétrons dos átomos se deslocam em relação ao núcleo sob influência do campo, ou seja, o núcleo atômico desloca-se no mesmo sentido do campo elétrico e a nuvem eletrônica no sentido oposto, deslocando os centros de cargas dentro do átomo. O tempo necessário para que ocorra a polarização eletrônica é de 10^{-15} s [1,35].

A polarização atômica (iônica ou molecular) surge quando há deslocamento de uma carga iônica em relação a outros íons ou na distorção do arranjo de um núcleo atômico em uma molécula do dielétrico. Esse tipo de polarização necessita de 10^{-13} s para ocorrer [1,35].

Já na polarização dipolar, as moléculas com momento de dipolo permanente (polares) orientam-se de acordo com o campo elétrico aplicado levando um tempo de 10^{-9} s para acontecer. Esse tipo de polarização também ocorre para moléculas sem momento dipolo permanente (apolares), que são polarizadas quando colocadas na presença de um campo elétrico [1,35].

Os processos de polarização eletrônica, iônica e de dipolos acontecem devido às cargas ligadas localmente a átomos e moléculas, entretanto, podem ocorrer tipos de polarização por meio de cargas que se movem de um ponto a outro dentro do dielétrico [35]. Este tipo de polarização é conhecido como polarização de carga espacial, que surge decorrente das impurezas que se deslocam pelo material sob influência do campo elétrico.

A polarização de cargas espaciais pode ser dividida em dois processos básicos, conhecidos como polarização interfacial e superficial. Quando portadores de cargas livres são impedidos de se moverem pelo material aprisionando-se nas interfaces têm-se o surgimento da polarização interfacial. Já na polarização superficial, portadores de cargas livres se acumulam na superfície do material contribuindo na polarização do dielétrico.

A polarização total P_T de um dielétrico, é representada como a soma de todos os processos de polarização que podem ocorrer no material.

$$P_T = P_e + P_i + P_d + P_s + \dots + P_n \quad (2.2)$$

A polarização de um material dielétrico também ocorre, quando esse material é introduzido em um campo elétrico alternado. A frequência do campo aplicado tem influência sobre todos os mecanismos de polarização que ocorrem no dielétrico. Por exemplo, quando um dielétrico é imerso em um campo elétrico alternado, os dipolos desse material acompanham a inversão do campo. No entanto, com aumento da frequência os dipolos acompanham essa inversão até que a frequência do campo e a frequência natural dos dipolos do material entrem em ressonância, quando isso ocorre, tem-se um processo chamado relaxação. O processo de relaxação está relacionado com a perda, por causa do forte atrito que amortece a rotação do dipolo ^[35].

Os diferentes processos de polarização não ocorrem no mesmo intervalo de frequência, por exemplo, o movimento de núcleos pesados como íons é mais lento que o movimento de elétrons, ou seja, é mais provável que aconteça a polarização eletrônica em altas frequências do que a polarização iônica. Na Figura 5 ilustram-se os intervalos de frequência onde os diferentes processos de polarização são predominantes.

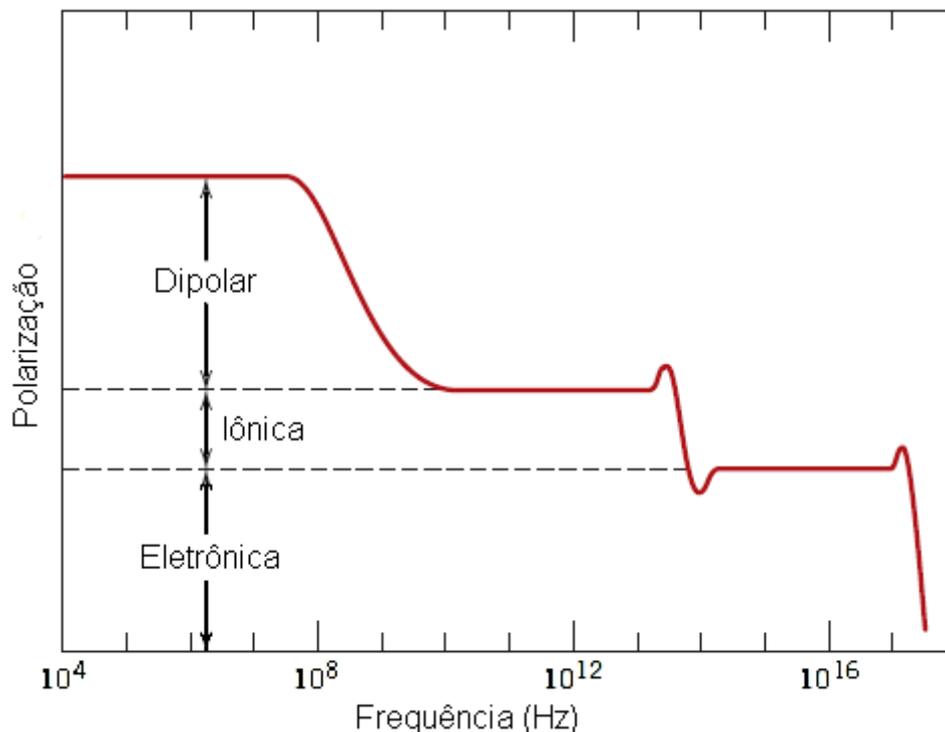


Figura 5: Gráfico da variação da polarização em função frequência, para polarização de orientação, iônica e eletrônica ^[1].

2.5. Impedância

Na análise e estudo das propriedades elétricas de materiais, a técnica de espectroscopia de impedância é muito utilizada para compreender os diferentes processos de condução. A impedância é definida como a oposição que um circuito oferece à corrente elétrica alternada que flui através do material. Essa quantidade pode ser expressa como:

$$Z = \frac{\hat{V}}{\hat{I}}, \quad (2.3)$$

onde Z é a impedância (Ohm), \hat{V} e \hat{I} são fasores da tensão (Volts) e da corrente (Ampère).

Ao aplicar um estímulo elétrico por meio de uma fonte alternada nos eletrodos de uma amostra, tal como uma diferença de potencial $V(t)$ com amplitude V_m e frequência angular ω ($\omega = 2\pi f$), como descrito pela equação:

$$V(t) = V_m \sin(\omega t), \quad (2.4)$$

obtem-se como resposta uma corrente I :

$$I(t) = I_m \sin(\omega t - \theta), \quad (2.5)$$

onde I_m é a amplitude da corrente e θ é a diferença de fase entre I e V . Para comportamento puramente resistivo, a diferença de fase é igual a zero, enquanto que, para o comportamento puramente capacitivo, a diferença de fase entre essas duas quantidade é 90° , sendo que a fase da corrente está adiantada em relação a voltagem. Logo pode-se definir a impedância como demonstrado na equação (2.3):

$$Z(t) = \frac{V(t)}{I(t)}.$$

Para um comportamento puramente resistivo, no qual I e V estão em fase, a impedância é definida como:

$$Z = R. \quad (2.6)$$

Já para comportamento puramente capacitivo, onde I e V estão fora de fase $\theta = 90^\circ$, Z é expresso como a parte imaginária desse circuito RC , como:

$$Z = iX_C , \quad (2.7)$$

onde X_C é reatância capacitiva:

$$X_C = \frac{1}{\omega C} . \quad (2.8)$$

O conceito de impedância elétrica foi proposto por Oliver Heaviside, no entanto, foram A. E. Kennelly e C. P. Steinmetz que o desenvolveu em termos de diagrama de vetores e em representação num plano complexa ^[25]. Assim, para um vetor planar S em um sistema ortogonal de eixos que representa a soma das componentes cartesianas a e b , este pode ser escrito utilizando a notação de números complexos como $S = a + ib$ (i é o número imaginário, $i = \sqrt{-1}$).

De maneira análoga, o vetor impedância Z também pode ser representado num plano complexo, cujas componentes cartesianas são dadas pelo comportamento resistivo e capacitivo, sendo R parte real do plano complexo e X_C parte imaginária, como representado na Figura 6 e expresso como:

$$Z = Z' + iZ'' = R + iX_C . \quad (2.9)$$

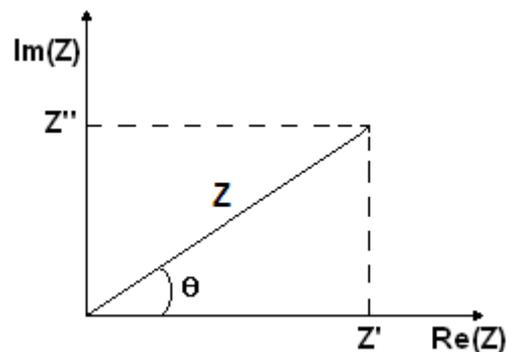


Figura 6: Representação das coordenadas retangulares do vetor planar da impedância Z ^[25].

Uma análise do gráfico da impedância imaginária Z'' em função da impedância real Z' da Figura 6 pode-se chegar as seguintes relações:

$$\text{Re}(Z) = Z \cos \theta , \quad (2.10)$$

$$\text{Im}(Z) = Z \sin \theta , \quad (2.11)$$

e:

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right). \quad (2.12)$$

A impedância elétrica Z também pode ser calculada em termos do seu módulo, conhecida como diagrama de Argand ^[25]:

$$Z = \left[(Z')^2 + (Z'')^2 \right]^{1/2} \quad (2.13)$$

Ainda, há três diferentes quantidades além da impedância que são importantes em espectroscopia de impedância, sendo elas: admitância, permissividade dielétrica e módulo elétrico. A quantidade admitância que é recíproca da impedância do sistema é dada por:

$$Y = \frac{1}{Z} = G + iB, \quad (2.14)$$

onde G é a condutância e B a susceptância.

$$G = \frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2}$$

$$B = -\frac{Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2}$$

As outras duas quantidades são: o módulo elétrico complexo e permissividade dielétrica complexa:

$$\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon'' = \frac{Y^*}{(i\omega C_0)} = \frac{\sigma^*(\omega)}{i\omega\epsilon_0}, \quad (2.15)$$

$$M^* = \frac{1}{\epsilon^*} = M' + iM'', \quad (2.16)$$

onde,

$$M' = \frac{\epsilon'}{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2},$$

$$M'' = \frac{\epsilon''}{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2}.$$

A relação entre as quatro quantidades está disposta na Tabela 1.

Tabela 1: Relação entre as quatro funções básica, onde $\mu = i\omega C_0$ e C_0 é a capacitância no vácuo [25].

	M	Z	Y	ε
M	M	μZ	μY^1	ε^{-1}
Z	$\mu^{-1} M$	Z	Y^1	$\mu^{-1} \varepsilon^{-1}$
Y	μM^1	Z^1	Y	$\mu \varepsilon$
ε	M^1	μZ^1	μY^1	ε

A representação e análise dos dados de impedância dependem, de maneira geral, do tipo de material que está sendo estudado, por exemplo, no estudo da resposta elétrica de materiais dielétricos como polímeros é mais conveniente representar os dados utilizando a constante dielétrica complexa ε^* [25].

2.6. Teoria da Percolação

A partir de certa quantidade de material condutor introduzido na matriz polimérica ocorre um fenômeno interessante, o sistema que não conduzia corrente elétrica, passa a conduzir e esse fenômeno pode ser compreendido por meio da teoria da percolação [6].

O conceito da teoria da percolação proposto por Broadbent e Hammersly na década de 50 para estudar a passagem de um fluido em um meio desordenado, é utilizado para compreender os mecanismos de condução em compósitos poliméricos condutores [26,27,28]. Dois modelos podem ser utilizados para estudar a teoria da percolação: a percolação por sítios e a por ligação [6,26,27,28].

Para compreender o conceito de percolação por sítios, pode-se considerar uma rede quadrada bidimensional formada por S sítios vazios, no qual, todos os

sítios da rede são separados com a mesma distância entre seus vizinhos mais próximos (Figura 7(a)).

No estudo de compósito polimérico condutor, pode-se imaginar que os sítios da rede têm a probabilidade p de ser preenchido por grãos condutores ou isolantes e, também a probabilidade $1-p$ de ficar vazio (Figura 7(b)), onde os aglomerados são definidos como os sítios vizinhos preenchidos mais próximos.

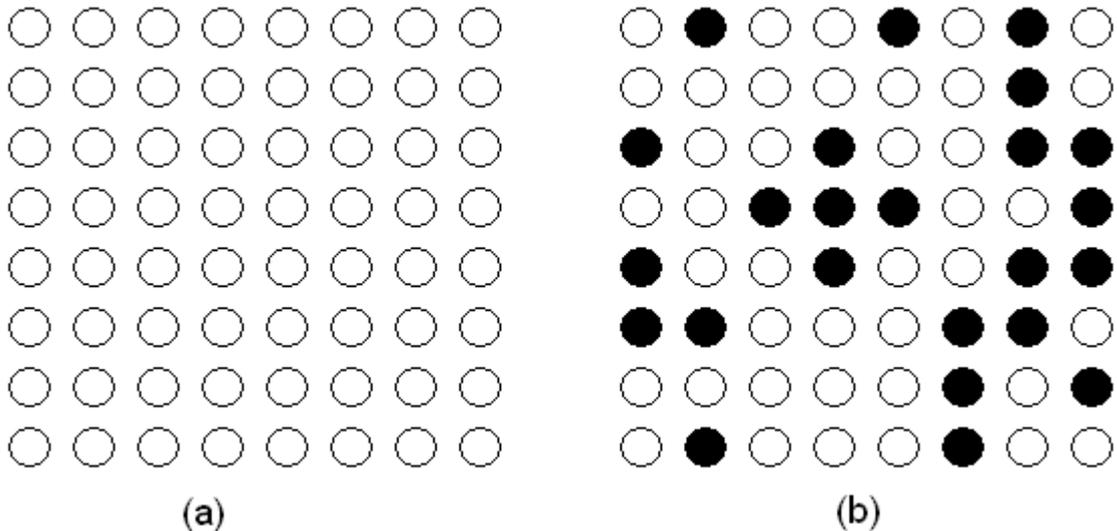


Figura 7: Exemplo de uma rede quadrada bidimensional; (a) de $(1-p)S$ sítios desocupados e (b) de pS sítios ocupados.

Supondo-se agora que eletrodos são colocados em ambas as extremidades da rede quadrada (Figura 8) e uma diferença de potencial é aplicada no eletrodo superior, então uma corrente será observada fluindo através da rede que dependerá da quantidade de sítios preenchido. Logo, para pequenas quantidades de sítios condutores ocupados não haverá fluxo de corrente, por existir muitos sítios vazios entre os sítios preenchidos (Figura 8(a)). Já para grandes quantidades de sítios ocupados haverá um grande fluxo de corrente pela rede bidimensional, porque possuirá menores quantidades de sítios vazios entre os sítios preenchidos formando caminhos ininterruptos pela rede quadrada (Figura 8(c)). Entretanto, há certa concentração de sítios preenchidos que é chamada de concentração crítica (ou limiar de percolação) da rede bidimensional quadrada (aproximadamente 60% de sítios preenchidos). Neste caso, quando a concentração de sítios p se aproxima da concentração crítica p_c , surge o primeiro caminho ininterrupto de sítios ocupados de um eletrodo ao outro, podendo-se dizer que o sistema percolou (Figura 8(b)).

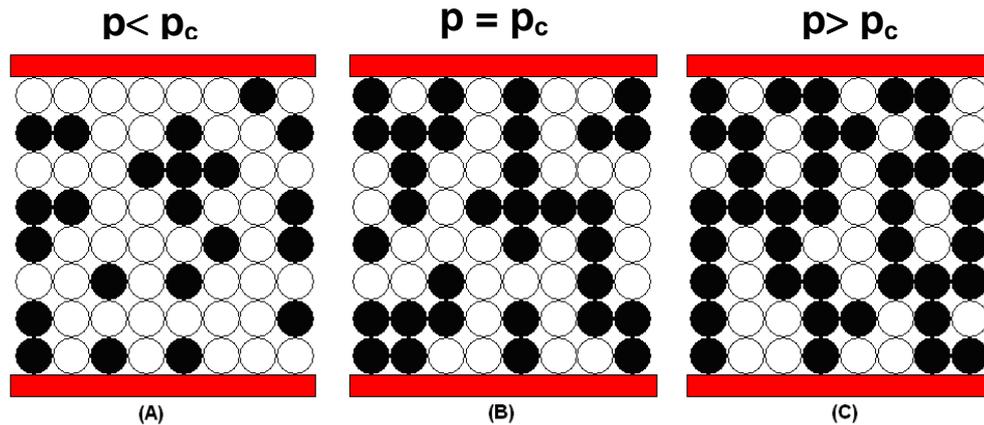


Figura 8: Exemplo da percolação de sítios de uma rede bidimensional entre eletrodos para concentrações de sítios p ; (a) para $p < p_c$, (b) para $p = p_c$ e (c) para $p > p_c$.

Assim, pode-se definir que para $p < p_c$ o sistema não conduzirá; para $p > p_c$ o sistema terá uma condutividade alta e, para $p = p_c$ o sistema percolará sendo esta condição a primeira evidência de condutividade.

O modelo de percolação por ligação segue o mesmo raciocínio anterior, entretanto, para esse modelo, os sítios da rede quadrada bidimensional serão conectados por ligações. Pode-se imaginar que essas ligações sejam resistores (Figura 9) com resistência R e, que somente haverá condutividade no sistema se a concentração de ligações p (resistores) for igual ou maior que p_c , (onde o limiar de percolação para ligação entre sítios é de 50%) como mostrado na Figura 9(a), 9(b) e 9(c).

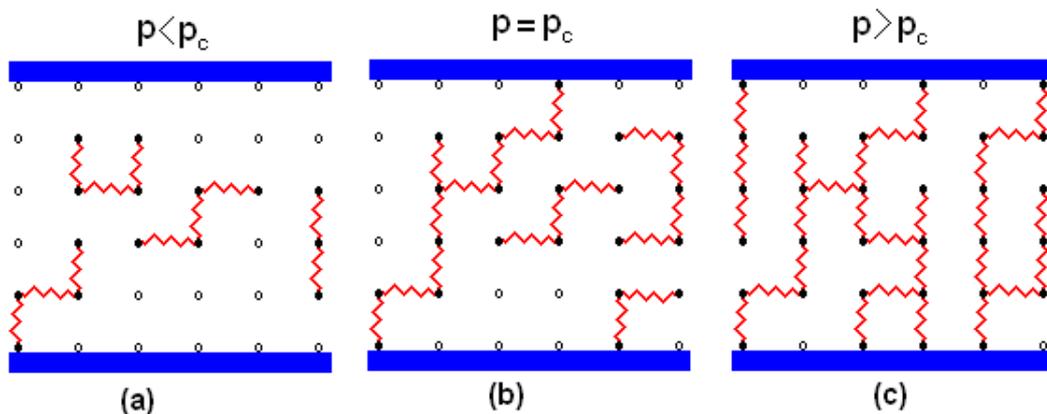


Figura 9: Exemplo da percolação de ligação de uma rede bidimensional para concentrações sítios p ; (a) para $p < p_c$, (b) para $p = p_c$ e (c) para $p > p_c$.

Se o número de ligações entre sítios vizinhos em uma rede quadrada é p e o limiar de percolação é p_c , a condutividade σ da rede bidimensional pode ser determinada por uma lei de potência [6]:

$$\sigma(p) \propto (p - p_c)^t, \quad (2.17)$$

onde t é o expoente crítico com valores entre 1 e 1,5 para redes bidimensionais e de 1,5 a 2 para redes tridimensionais ^[6,26,27,28].

2.7. Mecanismo de condução em materiais desordenados

O comportamento elétrico de materiais desordenados pode ser entendido a partir de um modelo de distribuição aleatória de barreiras livres proposta por Dyre (1988) ^[29] que oferece um tratamento realista para a condução iônica e eletrônica. Este modelo é baseado em mecanismos de condução *hopping* e tunelamento assistido por fônon.

A condutividade por tunelamento ocorre quando elétrons possuem uma probabilidade de transpor uma barreira de potencial mesmo que a sua energia seja menor que a altura da barreira. Para ocorrer esse processo de condução a distância entre os estados localizados tem que ser menor que 10 nm ^[6].

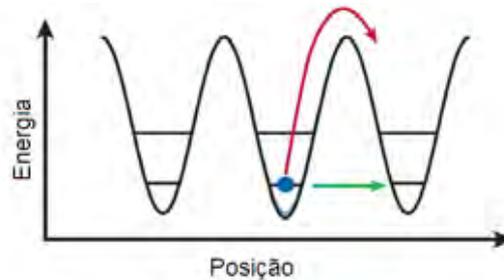


Figura 10: Diagrama de energia que demonstra o processo de condução hopping (em vermelho) e tunelamento (em verde) de um elétron com energia através da barreira de potencial ^[30].

A condutividade por tunelamento é um processo que depende apenas de fatores como a altura e espessura das barreiras de potencial, podendo ser dependente ou independente da temperatura ^[36]. A condutividade por tunelamento em função da temperatura é dada pela seguinte equação:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_1}{(T + T_0)}\right), \quad (2.18)$$

onde T_0 e T_1 são constantes que dependem da altura e espessura da barreira de potencial e σ_0 é uma constante do material. Para baixas temperaturas e campo elétrico elevado, o tunelamento induzido pelo campo elétrico se torna importante e a resistividade tem um comportamento exponencial ^[31]:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(-\frac{E_0}{E}\right), \quad (2.19)$$

onde E_0 , assim como T_0 está relacionado com o tamanho da barreira de potencial.

A condutividade por saltos (*hopping*) ocorre quando portadores de cargas saltam barreiras de potencial de um estado localizado para outro absorvendo ou emitindo fônons ^[32,33]. Fônons são ondas de vibração moleculares produzidos pelo deslocamento térmico dos átomos do material ^[1].

A Figura 11 apresenta três diagramas de distribuição de barreiras de potenciais W_S com uma pequena dispersão $\rho(W_S)$ e uma distribuição de níveis de energia $\rho(\Delta\varepsilon)$, para três temperaturas diferentes. A altura média das barreiras de potencial diminui à medida que a temperatura aumenta, enquanto que, $\Delta\varepsilon$ aumenta.

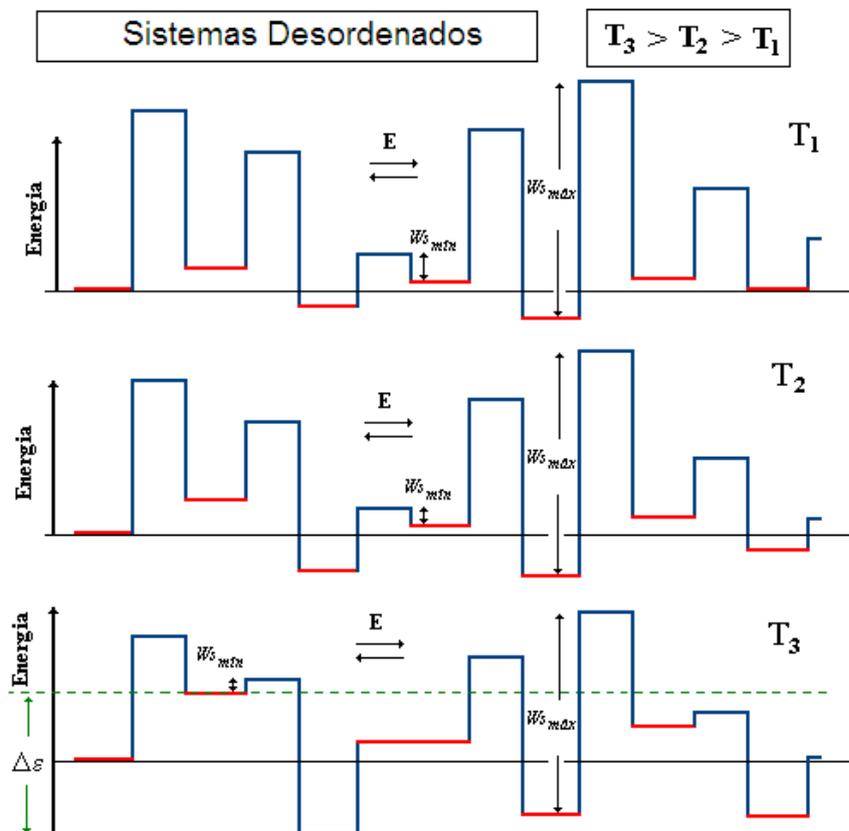


Figura 11: Diagrama de barreiras de potencial para três diferentes temperaturas, onde $T_1 < T_2 < T_3$ ^[27].

Diferentemente da condutividade por tunelamento, a condutividade por *hopping* é um mecanismo totalmente dependente da temperatura. Em baixas temperaturas, o número de portadores ativados termicamente diminui devido ao decréscimo na quantidade de fônons com o decréscimo da temperatura. Para um portador de carga saltar de um estado localizado para outro, esse requer certa quantidade energia ^[37]. Segundo Mott ^[33], se a diferença de energia ΔE entre dois estados localizados for muito grande, a distância do salto entre dois estados ocorrerá somente entre estados vizinhos mais próximos, isto é, a condutividade será proporcional a kT (k constante de Boltzmann e T é temperatura) como mostra a equação (2.20):

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (2.20)$$

no qual ΔE é a variação da energia entre dois estados localizados mais próximos. Já para uma quantidade de energia menor, o portador de carga poderá saltar para estados localizados mais distantes.

Mott ^[33] observou que à medida que a temperatura diminui, a energia de ativação E_C também decresce, ocasionando o aumento na distância do salto e favorecendo o salto entre estados localizados mais distantes no material. Sendo assim, a relação entre a temperatura e a condutividade é dada por:

$$\sigma = A \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^v\right], \quad (2.21)$$

onde T_0 é uma constante do material (conhecida como temperatura característica de Mott) e A uma constante que está relacionada com a interação fônon-elétron (ou a condutividade em função da temperatura T). O expoente v está relacionado com a condutividade em diferentes dimensões, isto é, para a condutividade: tridimensional $v = 1/4$, bidimensional $v = 1/3$ e unidimensional $v = 1/2$ ^[37].

O mecanismo de condução em compósitos polímero/sólido condutor depende criticamente da fração do volume e também da geometria do material condutor introduzido no material ^[6]. Em baixas quantidades, a distância entre as partículas ou agregados é grande e a condutividade é limitada pela matriz polimérica ^[6,34]. No entanto, quando a quantidade do material condutor atinge o limiar de percolação, a condutividade aumenta abruptamente ^[6,26,34]. Em quantidades

suficientemente grandes de material condutor, as partículas ou agregados tornam-se próximos o bastante para ligarem uns aos outros produzindo caminhos de condução por todo material ^[6,26].

Considerando que o compósito polimérico possui uma estrutura desordenada com morfologia bastante complexa, quatro aspectos básicos de condução podem ser levados em conta: (i) a condução na matriz polimérica, (ii) nas regiões condutoras, (iii) entre as regiões condutoras adjacentes e (iv) entre a matriz polimérica e as regiões condutoras ^[6,27,35].

Devido à estrutura desordenada desses materiais, o movimento de portadores de cargas é dificultado por barreiras de potencial existentes ao longo da sua trajetória. Essas barreiras podem ser associadas à dificuldade do portador de carga saltar de um estado localizado para o outro no interior da matriz polimérica, de transpor a interface entre a região isolante e a região condutora, de transpor as regiões isolantes entre dois agregados condutores, entre outros ^[36].

O conceito de *hopping* foi utilizado por Sheng ^[37] para investigar o transporte de elétrons e buracos em metais granulados, quando portadores de cargas saltam de um grão condutor para um grão neutro. O modelo *hopping* também é aplicado em compósito polimérico condutor, no qual portadores de cargas podem saltar de grãos condutores para grãos condutores adjacentes, entre grãos condutores e moléculas, entre moléculas adjacentes etc ^[6,22].

2.8. Matriz de Transferência

Nessa seção é feita uma discussão da técnica de matriz de transferência desenvolvida por Derrida et. al que foi empregada para calcular a condutividade dc de uma rede de resistores aleatórios. Essa técnica é dividida em duas partes, sendo a primeira a geometria A e posteriormente a geometria B.

2.8.1. Geometria A

A técnica de matriz de transferência foi desenvolvida por Derrida et al.^[13] para calcular a condutividade elétrica dc de uma rede de resistores aleatórios que simula a estrutura de um material. A principal diferença entre essa técnica e as demais, é que a condutividade de uma rede de resistores aleatórios pode ser calculada ao mesmo tempo em que a rede é construída ^[13,38].

Para descrever a técnica de matriz de transferência, primeiro considere uma tira com N ligações verticais e por L colunas. Nessa tira, todos os sítios da primeira linha horizontal ($N=1$) e todos os sítios da última linha horizontal ($N+1$) estão conectados por ligações de resistência zero (Figura 12). Logo a condutividade é calculada entre a primeira linha e última linha ($N+1$) por meio da unidade de comprimento horizontal.

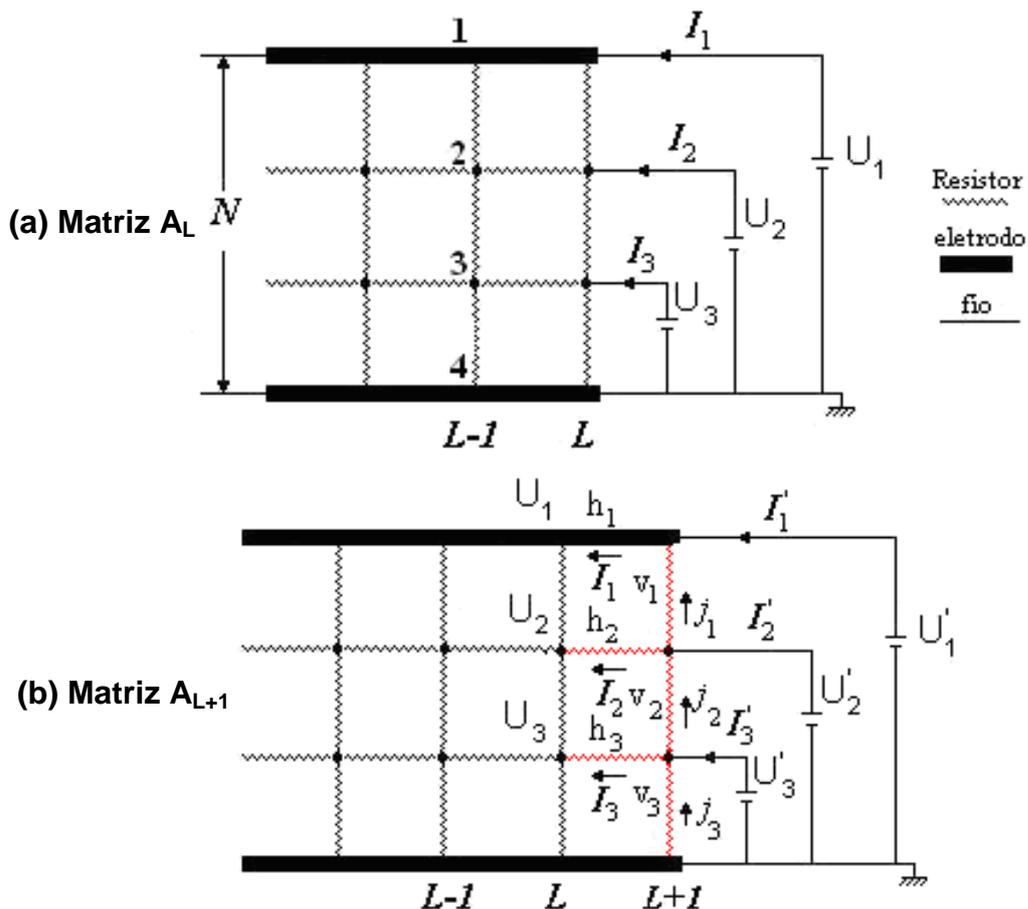


Figura 12: (a) Tira semi-infinita com N linhas, L colunas, onde $N+1$ representa o número de sítios. As voltagens U_i são aplicadas no sítio i da coluna L por meio de uma fonte de voltagem externa. (b) Tira semi-infinita com acréscimo da coluna $L+1$, no qual uma voltagem é aplicada no sítio por meio de fonte de voltagem externas ^[13].

Todavia, para caracterizar os efeitos de uma tira semi-infinita entre as colunas L e $-\infty$ é necessário introduzir a matriz A_L . Feito isso, aplica-se uma voltagem U_i no sítio i da coluna L , que é conectada a uma fonte de voltagem externa por meio de um fio (Figura 12). Logo o sítio da última linha ($(N+1)$ -ésimo) estará sempre a uma voltagem $U_{N+1} = 0$, no qual haverá uma corrente I_i em cada fio da coluna L . Sendo assim, a matriz A_L dá a definição da corrente I_i em função da U_i :

$$I_N = A_L U_N \Rightarrow \begin{pmatrix} I_1 \\ I_2 \\ \vdots \\ I_N \end{pmatrix} = A_L \begin{pmatrix} U_1 \\ U_2 \\ \vdots \\ U_N \end{pmatrix}. \quad (2.22)$$

Por meio dessa definição (Figura 12), pode-se observar como a matriz A_L é transformada na matriz A_{L+1} , quando um novo resistor horizontal h_i e vertical v_i é adicionado:

$$\begin{pmatrix} I'_1 \\ I'_2 \\ \vdots \\ I'_N \end{pmatrix} = A_{L+1} \begin{pmatrix} U'_1 \\ U'_2 \\ \vdots \\ U'_N \end{pmatrix}. \quad (2.23)$$

No entanto, para obter a matriz A_{L+1} é inicialmente considerada, somente a introdução de um resistor horizontal h_i , onde se fixa uma tensão no sítio i da coluna $L+1$ pela fonte de tensão externa, escrita pela seguinte equação:

$$U_i = U'_i - h_i I_i. \quad (2.24)$$

Entretanto, como foi adicionado apenas um resistor horizontal h_i , então, em vez da matriz A_{L+1} que envolve ambos os resistores, vertical e horizontal, será adotada a matriz B_{L+1} representando o acréscimo de apenas um resistor horizontal. Nessa nova matriz também fluirá uma corrente I quando uma voltagem U' for aplicada no sítio i da coluna $L+1$:

$$(I) = B_{L+1} (U'). \quad (2.25)$$

A equação definida (2.24) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$U = U' - H(I), \quad (2.26)$$

onde a matriz H é uma matriz diagonal:

$$H_{ij} = h_i \delta_{ij}, \quad (2.27)$$

e $h_1 = 0$ porque todos os sítios da primeira linha estão conectados por ligações com resistência zero (a primeira fileira é constituído pelo eletrodo).

Pela definição das equações (2.22) e (2.26), pode-se chegar a uma nova equação para U :

$$U' = U + H(I) \rightarrow U' = U + H(A_L U) \rightarrow U' = U(1 + HA_L),$$

$$U' = U(1 + HA_L).$$

Agora colocando U' em evidência chega-se na equação para U ,

$$U = (1 + HA_L)^{-1} U'. \quad (2.28)$$

Com a expressão de U e as equações (2.22) e (2.25), obtém-se à expressão da matriz B_{L+1} , quando é adicionado um resistor horizontal h_i . Substituindo a equação (2.25) em (2.22) chega-se:

$$\begin{aligned} I &= A_L U \rightarrow B_{L+1} U' = A_L U \\ U' &= \frac{A_L U}{B_{L+1}} \end{aligned} \quad (2.29)$$

Agora, substituindo (2.28) em (2.29), encontra-se a equação para a matriz B_{L+1} .

$$U = \frac{B_{L+1} U'}{A_L} \rightarrow (1 + HA_L)^{-1} (U') = \frac{B_{L+1} U'}{A_L}$$

$$B_{L+1} = A_L (1 + HA_L)^{-1}. \quad (2.30)$$

Logo, a equação (2.30) é a definição da matriz de transferência quando um resistor horizontal é adicionado na matriz A_L .

O mesmo procedimento é adotado quando é adicionado um resistor na vertical, onde uma voltagem U' é aplicada no sítio i da coluna $L+1$, no qual uma corrente j_i flui pelo o resistor v_i :

$$j_i = \frac{[U'_{i+1} + U'_i]}{v_i}. \quad (2.31)$$

De acordo com a lei dos nós, a corrente I'_i no fio conectado ao sítio i da coluna $L+1$ (para uma voltagem imposta) é dada por:

$$I'_i = I_i + j_{i-1} - j_i, \quad (2.32)$$

Sendo:

$$j_{i-1} = \frac{U'_i + U'_{i-1}}{v_{i-1}}$$

$$j_i = \frac{U'_{i+1} + U'_i}{v_i},$$

substituindo j_{i-1} e j_i na equação (2.32) e rearranjando os termos, encontra-se a expressão para I'_i

$$I'_i = I_i + \left[\frac{1}{v_i} + \frac{1}{v_{i-1}} \right] U'_i - \left[\frac{1}{v_i} \right] U'_{i+1} - \left[\frac{1}{v_{i-1}} \right] U'_{i-1}. \quad (2.33)$$

Essa equação permanece válida para $i=1$ quando se toma $1/v_0=0$. Sendo assim a equação (2.33) tem novamente a forma de uma matriz:

$$(I') = (I) + V(U'), \quad (2.34)$$

onde V é uma matriz tridiagonal a qual representa o efeito das cadeias verticais na coluna $L+1$:

$$V_{ij} = \left[\frac{1}{v_i} + \frac{1}{v_{i-1}} \right] \delta_{ij} - \left[\frac{1}{v_i} \right] \delta_{j,i+1} - \left[\frac{1}{v_{i-1}} \right] \delta_{j,i-1}. \quad (2.35)$$

Sendo assim, usando as equações (2.25), (2.30) e (2.34), pode-se encontrar um expressão para a matriz A_{L+1} .

Substituindo (2.25) em (2.30), encontra-se:

$$I = A_L (1 + HA_L)^{-1} (U'), \quad (2.36)$$

rearranjando a equação (2.34) e substituindo em (2.36), obtém-se a expressão para a matriz A_{L+1} :

$$I' - V(U') = I \rightarrow I' - V(U') = A_L (1 + HA_L)^{-1} (U'),$$

como é sabido que $I' = A_{L+1} U'$, então I' é substituído na expressão acima

$$A_{L+1}U' - V(U') = A_L(1 + HA_L)^{-1}(U')$$

$$\rightarrow U'(A_{L+1} - V) = A_L(1 + HA_L)^{-1}(U')$$

$$\rightarrow \frac{U'(A_{L+1} - V)}{U'} = \frac{A_L(1 + HA_L)^{-1}(U')}{U'}$$

$$A_{L+1} = V + A_L(1 + HA_L)^{-1}. \quad (2.37)$$

Logo, pode-se constatar que a estrutura das matrizes H e V é tal que a matriz A_{L+1} permanece sempre simétrica. Assim, A_L contém $N(N+1/2)$ termos independentes que caracteriza a tira semi-infinita e que equivalem a $N(N+1/2)$ resistores, sendo um para cada par de sítios. Logo, a condutividade Σ_N por unidade de comprimento L e espessura N da tira é dada por:

$$\Sigma_N = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{A_L^{-1}(1,1)^{-1}}{L}. \quad (2.38)$$

2.8.2. Geometria B

Como discutido anteriormente, Derrida et al. desenvolveu uma técnica que consiste em calcular a condutividade elétrica de uma rede de resistores aleatório. Derrida propôs um novo método baseado na matriz de transferência, onde em cada estágio da construção de uma tira horizontal, uma voltagem unitária é aplicada em seu eletrodo superior e uma voltagem igual a zero no eletrodo inferior.

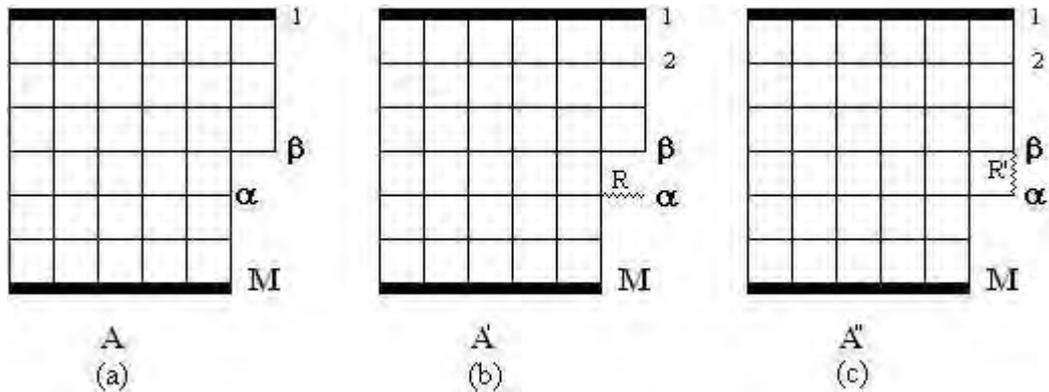


Figura 13: Demonstração da construção de uma tira bidimensional, quando a matriz A é modificada ao adicionar um resistor horizontal R no sítio α e um resistor vertical R' no sítio β [38].

Quando se pretende calcular a condutividade elétrica de uma tira em construção, apenas a parte esquerda da tira é considerada. Para medir a condutância da matriz A , um fio é ligado em todos os sítios da seção e uma voltagem V_α é aplicada no sítio α dessa matriz (Figura 13) e em resposta uma corrente I_β fluirá pelo fio ligado no sítio β , como expressa pela equação:

$$I_\beta = \sum_{\alpha} A_{\beta\alpha} V_\alpha. \quad (2.39)$$

Ao adicionar uma ligação horizontal (resistor), os efeitos desse acréscimo influem na condutividade da tira. Pela equação (2.37), fazendo $V=0$, pode-se chegar a uma expressão da condutividade quando um novo resistor horizontal é adicionado,

$$A_{L+1} = A_L (1 + HA_L)^{-1} \quad (2.40)$$

tornando-se $A_{L+1} \rightarrow A'$ e $A_L \rightarrow A$, e substituindo na equação (2.40) tem-se:

$$A = A' (1 + HA_L)^{-1}. \quad (2.41)$$

Colocando o elemento i,j na equação (2.41), obtém-se:

$$\begin{aligned} [A'(1 + HA)^{-1}]_{ij} &= A_{ij} = \sum_{u=1}^N A'_{iu} (1 + HA)_{uj}^{-1} \\ &= A'_{ij} + \sum_{u=1}^N A'_{iu} (HA)_{uj} \rightarrow \\ &\rightarrow A_{ij} = A'_{ij} + \sum_{u=1}^N A'_{iu} (HA)_{uj} \end{aligned} \quad (2.42)$$

Entretanto, como foi introduzido um resistor horizontal R no sítio α , a matriz diagonal H é expressa da seguinte forma:

$$H_{um} = R\delta_{\alpha u}\delta_{\alpha m}$$

onde os índices do somatório u e m estão relacionados com a matriz, isto é, $u = m = \alpha$ quando uma resistência é colocada entre dois sítios ($ij = (iu).(uj)$), logo:

$$A_{i\alpha} = \sum_{u=1}^N \delta_{u\alpha} A_{u\alpha}$$

e

$$A_{\alpha j} = \sum_{m=1}^N \delta_{\alpha m} A_{mj} ,$$

portanto,

$$\sum_{u=1}^N A'_{iu} \sum_{m=1}^N H_{um} A_{mj} = RA_{i\alpha} A_{\alpha j} ,$$

Deste modo, a equação (2.42) pode ser reescrita como ^[27]:

$$A_{ij} = A'_{ij} + RA'_{i\alpha} A_{\alpha j} , \quad (2.43)$$

Fazendo, $j = \alpha$ e rearranjando a equação (2.43), obtêm-se ^[27]:

$$A_{i\alpha} = A'_{i\alpha} + RA'_{i\alpha} A_{\alpha\alpha} \rightarrow A_{i\alpha} = A'_{i\alpha} (1 + RA_{\alpha\alpha}) \rightarrow$$

$$\rightarrow A'_{i\alpha} = \frac{A_{i\alpha}}{(1 + RA_{\alpha\alpha})} . \quad (2.44)$$

Agora substituindo (2.44) em (2.43), chega-se à expressão quando um resistor horizontal R é adicionado no sítio α , ou seja, quando a matriz A se transforma na nova matriz A' .

$$A_{ij} = A'_{ij} + RA'_{i\alpha} A_{\alpha j} \leftrightarrow A'_{i\alpha} = \frac{A_{i\alpha}}{1 + RA_{\alpha\alpha}}$$

$$A'_{ij} = A_{ij} - \frac{RA_{i\alpha} A_{\alpha j}}{1 + RA_{\alpha\alpha}} . \quad (2.45)$$

Similarmente, o mesmo procedimento é feito quando um resistor vertical R' é adicionado entre os sítios α e β . Fazendo $A_{L+1} \rightarrow A''$ e $A_L \rightarrow A'$ e $H = 0$ na equação (2.37), a mesma pode ser reescrita como:

$$A'' = V + A', \quad (2.46)$$

agora, colocando os elementos ij na expressão acima, obtém-se:

$$A''_{ij} = V_{ij} + A'_{ij}, \quad (2.47)$$

onde, V_{ij} é dado pela equação (2.35),

$$V_{ij} = \left[\frac{1}{v_i} + \frac{1}{v_{i-1}} \right] \delta_{ij} - \left[\frac{1}{v_i} \right] \delta_{j,i+1} - \left[\frac{1}{v_{i-1}} \right] \delta_{j,i-1}.$$

Adicionando uma resistência vertical R' entre os sítios α e β (Figura 13), onde $\beta = \alpha - 1$, tem-se:

$$\frac{1}{v_i} = \frac{1}{R'} \delta_{i+1,\alpha} = \frac{1}{R'} \delta_{i,\beta} \quad (2.48)$$

e,

$$\frac{1}{v_{i-1}} = \frac{1}{R'} \delta_{i,\alpha}. \quad (2.49)$$

Substituindo (2.48) e (2.49) na equação (2.35), encontra-se uma nova expressão para V_{ij} :

$$V_{ij} = \frac{1}{R'} \left[\delta_{i,\beta} + \delta_{i,\alpha} \right] \delta_{i,j} - \delta_{i,\beta} \delta_{j,i+1} - \delta_{i,\alpha} \delta_{j,i-1}, \quad (2.50)$$

rearranjando a equação acima, chega-se:

$$V_{ij} = \frac{1}{R'} (\delta_{\alpha,i} - \delta_{\beta,j}) (\delta_{\alpha,j} - \delta_{\beta,j}). \quad (2.51)$$

Agora substituindo a equação (2.51) em (2.47), obtém-se a equação para A''_{ij} :

$$A''_{ij} = V_{ij} + A'_{ij} \leftrightarrow V_{ij} = \frac{1}{R'} (\delta_{\alpha,i} - \delta_{\beta,j}) (\delta_{\alpha,j} - \delta_{\beta,j})$$

$$A''_{ij} = A'_{ij} + \frac{1}{R'} (\delta_{\alpha,i} - \delta_{\beta,j})(\delta_{\alpha,j} - \delta_{\beta,i}). \quad (2.52)$$

Logo, a condutividade da tira de comprimento L e largura N é dado por:

$$\Sigma_N = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{A_L(1,1)}{L} \quad (2.53)$$

Para medidas da condutividade da tira, calcula-se a corrente que flui quando uma voltagem é aplicada entre a primeira e última linha da matriz A . $A_L(1,1)$ define a corrente quando uma unidade de voltagem é aplicada na primeira linha da matriz. Logo a equação (2.53) fornece a condutividade por unidade de comprimento para $L \rightarrow \infty$.

2.9. Modelos de condução elétrica

Segue abaixo alguns modelos de condução elétrica utilizados para descrever os mecanismos de transporte em materiais desordenados.

Modelo de Abrahams e Miller

Um dos primeiros estudos para analisar o transporte eletrônico entre estados localizados foi o modelo de condução elétrica propostos por Abrahams e Miller em 1960 ^[27,39]. Esse modelo foi elaborado para calcular a condutividade *hopping dc* de uma rede de circuito RC equivalente, governada pela lei de Kirchhoff (Figura 14). No entanto, muitos pesquisadores têm utilizado o modelo proposto por Abrahams e Miller para estudar os processos de condução *ac* em sólidos desordenados.

Böttger et. al (1978) ^[40] modificou o modelo de Abrahams e Miller para estudar a condutividade *hopping ac* em baixa frequência em sistema desordenados. Esse modelo consiste em estudar a condutividade *hopping* entre dois vizinhos mais

próximos em um sistema unidimensional, descrito por um circuito equivalente de rede de resistores com capacitores dispostos aleatoriamente (Figura 14).

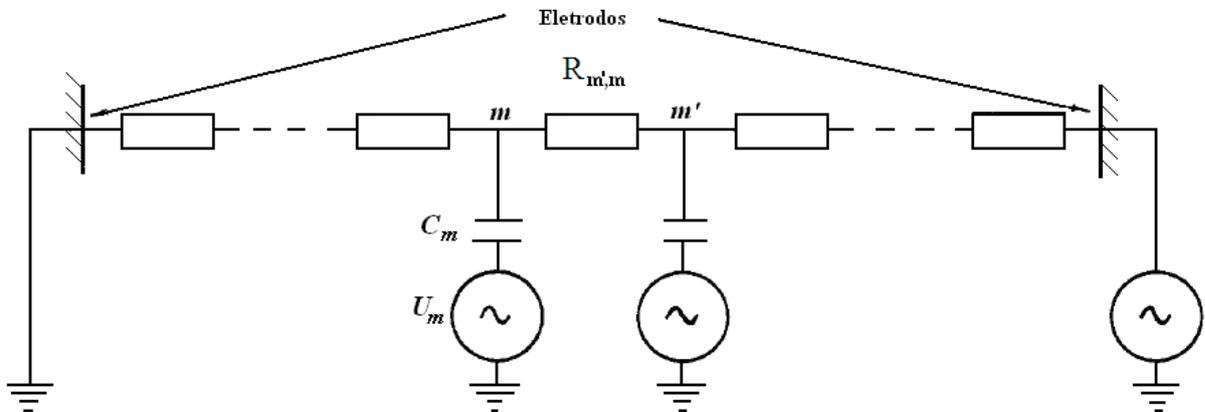


Figura 14: Circuito equivalente de Abrahams e Miller, onde $R_{m'm}$ é impedância do resistor, C_m a capacitância e U_m é o potencial do campo elétrico externo no sítio m ^[40].

A equação básica para essa rede de resistores e capacitores aleatórios é governada pela lei de Kirchhoff's e escrita como ^[21,40]:

$$i\omega C_m (U_m - u_m) = \sum_{m'} (U_m - u_m) R_{m'm}^{-1}, \quad (2.54)$$

sendo, u_m o potencial do campo externo E no sítio m , C_m a capacitância e $R_{m'm}$ a resistência entre os sítios m e m' . Os valores de C_m e $R_{m'm}$ são expressos para o processo de condução *hopping* entre dois sítios sob ação de um campo elétrico dc. Essas quantidades são escritas pelas seguintes equações:

$$C_m = \frac{e^2}{kT} \exp\left(-E_{m'm}/kT\right) \quad (2.55)$$

$$R_{m'm} = R_0 \exp\left[2\alpha|r_{m'm}| + E_{m'm}/kT\right], \quad (2.56)$$

onde e é a carga do elétron, k a constante de Boltzmann, T a temperatura, $r_{m'm}$ a posição dos sítios ($r_{m'} - r_m$), $E_{m'm}$ a diferença de energia entre os sítios m' e m , α é a recíproca do raio de Bohr e R_0 é uma constante com dimensões de uma resistência dada por:

$$R_0 = \frac{e^2}{kT}. \quad (2.57)$$

O modelo de Abrahams e Miller também foi modificado por Wu et. al ^[41] (2002) a fim de calcular a condutividade ac de filmes metálicos de alumínio depositado sobre um substrato de poliamida. Nesse modelo Wu estudou a condutividade ac de uma rede de impedância aleatória. O modelo consiste de resistores conectados entre muitos pares de ilhas i,j , no qual cada sítio da rede também está conectado por capacitores ligados a um gerador de potencial elétrico aterrado ^[41]. Logo a equação (2.56) é a modificada para esse modelo e expressa da seguinte forma:

$$R_{ij} = \frac{kT}{e^2 v_{ph}} \exp\left(\frac{E_{ij}}{kT} + \frac{2r_{ij}}{a}\right), \quad (2.58)$$

sendo, v_{ph} a frequência de fônon, r_{ij} é a distância entre as ilhas condutoras e a é o raio de localização. Para esse modelo a resistência descreve a dificuldade que uma unidade de carga tem para saltar de uma ilha para outra, entretanto, a capacitância (equação (2.55)) está relacionada com a geração de cargas por uma unidade de campo elétrico aplicado ^[41].

Modelo de Drude

Drude em 1900 desenvolveu um modelo de condução elétrica baseado na teórica cinética dos gases, onde os elétrons ligados fracamente ao núcleo podiam se deslocar pelo material sob a ação de um campo elétrico ^[42]. O modelo de Drude é utilizado principalmente para análise da condutividade elétrica em metais, mas esse modelo também tem sido adaptado para polímeros condutores ^[43]. O modelo ainda explica a alta condutividade independente da frequência, em frequências muito altas ^[43]. Logo, em um metal tradicional o modelo de Drude modificado para a condutividade ac é descrito pela seguinte equação ^[44]:

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau_{tr}}, \quad (2.59)$$

no qual ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi f$), τ_{tr} é o tempo médio de espera e σ_0 é uma constante dada por:

$$\sigma_0 = \frac{\omega_p^2 \tau_{tr}}{4\pi}, \quad (2.60)$$

onde ω_p^2 é a frequência de plasma escrita como:

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi e^2 n}{m_e} \quad (2.61)$$

sendo, n a densidade de portadores de cargas, m_e é massa do elétron. Substituindo (2.61) em (2.60) obtém-se:

$$\sigma_0 = \frac{ne^2 \tau_{tr}}{m_e}, \quad (2.62)$$

A equação (2.62) é conhecida como modelo de condução metálico (condutividade dc) de Drude.

2.10. Fortran

Em 1956 foi criada uma das primeiras linguagens de programação de alto nível, o Fortran ^[45]. A linguagem Fortran foi desenvolvida com o intuito de resolver problemas científicos por meio do uso de computadores. Ainda hoje, essa é uma das linguagens mais utilizadas no meio técnico-científico ^[46].

Por meio de operadores algébricos e simbologia de variáveis, o Fortran permite tradução e elaboração de fórmulas consistindo em uma linguagem voltada para problemas que possam ser formulados matematicamente, essa linguagem é utilizada em campos como da física, da engenharia, da matemática e da estatística ^[45,46].

O Fortran tem sucesso nos meios científicos e acadêmicos por usar uma terminologia simples que permite elaborar códigos extremamente sofisticados para a resolução de problemas complexos ^[46].

3. MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo é discutido o método de obtenção das amostras do compósito PU/NF e também as técnicas experimentais utilizadas para calcular a condutividade *ac* e *dc*. Ainda é feita uma discussão da metodologia utilizada para simular a estrutura e a condutividade *ac* do compósito PU/NF.

3.1. Procedimento experimental

3.1.1. Obtenção da amostra

As amostras de poliuretano PU foram obtidas usando dois componentes: o polioliol e o pré-polímero. Para a obtenção do compósito PU/NF, os componentes polioliol, pré-polímero e o negro de fumo foram pesados:, seguindo uma proporção em massa na fração 10/7 de pré-polímero/polioliol, sendo 1,5 g de pré-polímero e 1,05 g de polioliol para obter uma amostra que será denominada de pura.

Os compósitos foram produzidos variando a quantidade de NF para quantidades fixas de PU. As quantidades de NF foram variadas entre 1% a 12% em massas do compósito.

Após a pesagem, todos os componentes foram misturados em um *becker* com 2 ml de clorofórmio por 10 min com a ajuda de um agitador magnético. Feito isso, a mistura foi levada à câmara de vácuo para eliminação das bolhas. Em seguida foram feitos filmes finos com espessura variando entre 100 μm a 300 μm pelo método de *casting* depositadas sobre um substrato de vidro. A evaporação do solvente e a cura da amostra do material foram realizadas à temperatura ambiente.

Após serem preparadas, as amostras PU/NF foram metalizadas em ambas as faces com alumínio por evaporação em atmosfera evacuada, sendo o diâmetro de metalização nas faces das amostras de 0,9 cm. Na Figura 15 está representado o

diagrama de obtenção do compósito PU/NF. O aspecto das amostras depois de prontas pode ser visto nas fotos da Figura 16.

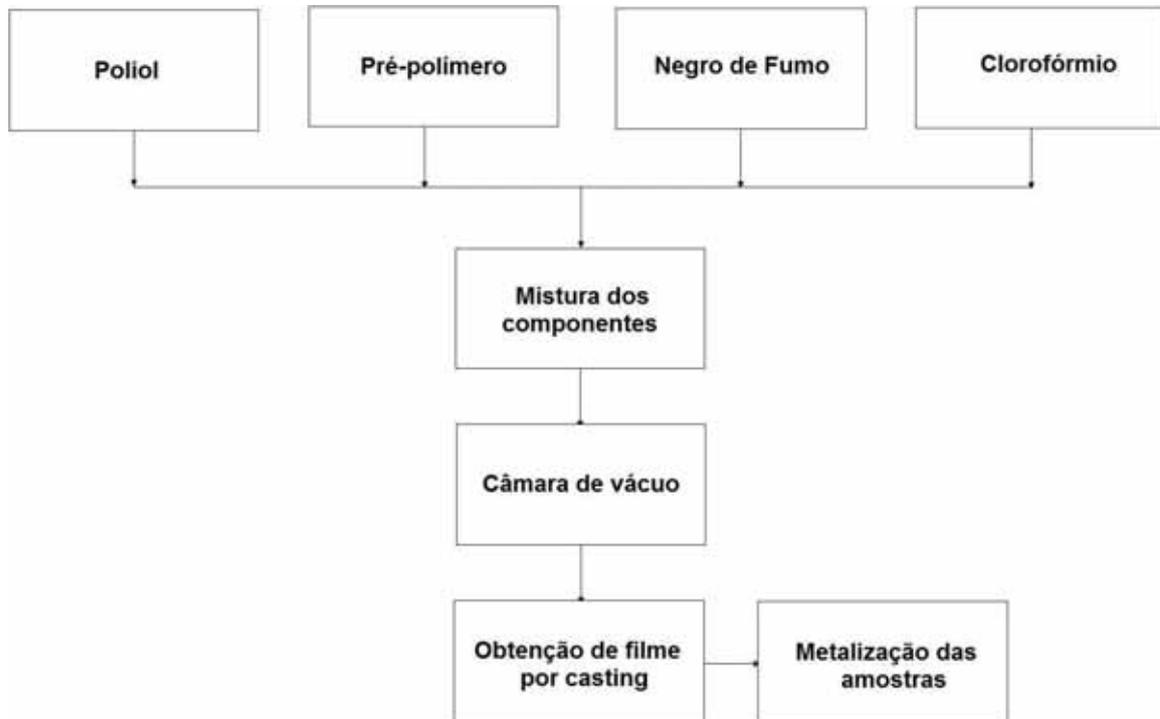


Figura 15: Diagrama de obtenção do compósito de poliuretano e negro de fumo.

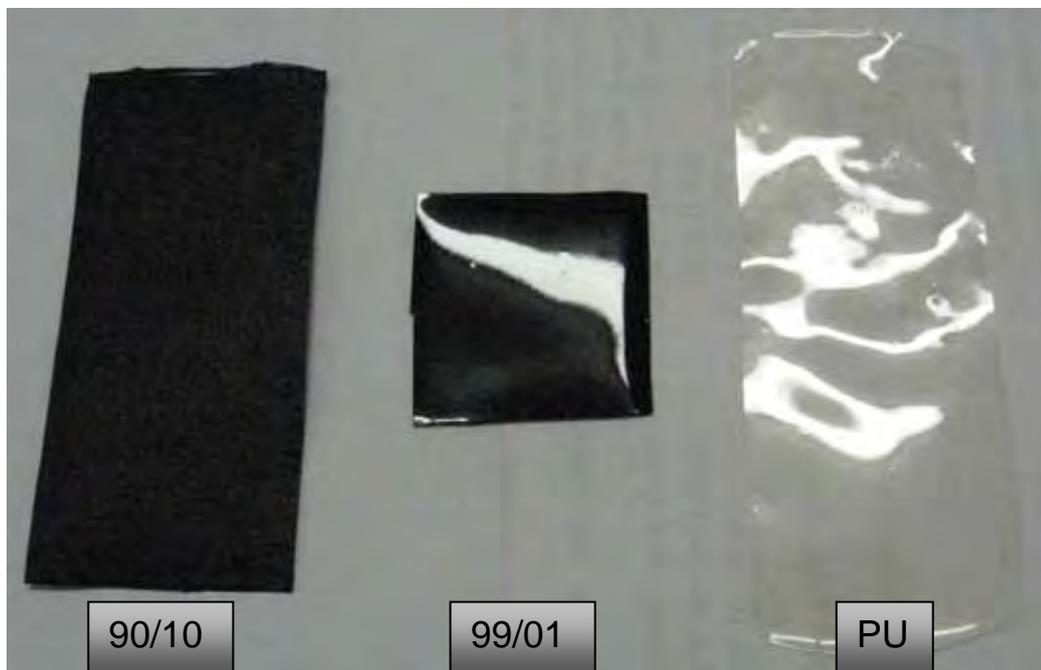


Figura 16: Amostras do compósito PU/NF e PU obtidas pelo método casting para realização das medidas experimentais.

O poliuretano utilizado nesse trabalho foi obtido do óleo de mamona, onde os componentes, pré-polímero e poliíol foram fornecidos pelo Grupo de Química

Analítica e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Química da USP, campus de São Carlos – SP. A estequiometria utilizada foi 10/7 fornecida pelo fornecedor. Para obtenção do compósito PU/NF foi utilizado o negro de fumo condutor XE2/PRINTEX XE2 da *Degussa*, na qual as partículas possuem tamanho de 35 nm, área superficial específica de 1000 m²/g e densidade de 0,10 g/cm³.

3.1.2. Medida de impedância

Para as medições de impedância foi utilizado um analisador de impedância da *Hewlett Packard* 4192A, acoplado a um sistema de aquisição de dados. Esse sistema consiste de um controlador de temperatura *CONTEMP CTM 45*, um computador para armazenagem dos dados e uma câmara contendo os eletrodos, fabricado pela *Toyo Seiki*, na qual as medidas podem ser realizadas em diferentes atmosferas.

A amostra foi colocada no porta-amostra e resfriada (nitrogênio líquido) até a temperatura de -50 °C dando início às medições. Ao atingir -50 °C manteve-se o sistema nesta temperatura para estabilizar a temperatura da amostra com o termopar. Em seguida a amostra foi aquecida até uma temperatura final de 80°C a uma taxa de aquecimento de ½ °C/min e as medições foram realizadas a cada 5°C. Em cada medida a frequência foi varrida de 10 Hz a 10 MHz em um tempo de aproximadamente 1, 30 min.

Foram feitas medidas de admitância real e imaginária ($Y = G + iB$) em função da frequência, em diferentes temperaturas, seguindo a programação feita no controlador de temperatura. Com os dados obtidos da admitância calculou-se a permissividade dielétrica real ϵ' , a permissividade dielétrica imaginária ϵ'' e a condutividade real σ' e imaginária σ'' , utilizando a equação (2.21) nas seguintes formas respectivamente. A constante dielétrica real:

$$\epsilon' = Y'' \frac{L}{A \omega \epsilon_0}; \quad (3.1)$$

a perda dielétrica ϵ'' :

$$\varepsilon'' = Y' \frac{L}{A \omega \varepsilon_0}; \quad (3.2)$$

a condutividade real:

$$\sigma' = \omega \varepsilon_0 \varepsilon''; \quad (3.3)$$

a condutividade imaginária :

$$\sigma'' = \omega \varepsilon_0 \varepsilon', \quad (3.4)$$

onde A é a área metalizada, L é a espessura e ω é a frequência angular que é expressa como $\omega=2\pi f$, onde f é a frequência de oscilação do campo elétrico.

A partir dos dados experimentais obtidos por meio da técnica de espectroscopia de impedância, foi simulada a condutividade do compósito PU/NF com o código desenvolvido no decorrer do trabalho por meio de um ajuste teórico-experimental.

3.1.3. Medidas da condutividade *dc* pelo método de duas e quatro pontas

Nas medidas de condutividade *dc* das amostras com quantidades de NF superiores a 3% foi utilizado o método de quatro pontas, que consiste em aplicar uma corrente nas pontas externas e como respostas medir uma tensão entre as pontas internas, como ilustrado na Figura 17. Para realizar as medições foi utilizada uma fonte de tensão-corrente da *KEITHLEY model 236 Source measure unit* conectado a um computador e um sistema de quatro pontas fabricado pela *Signatone*.

Para as medições utilizando o método quatro pontas, as medidas foram realizadas para uma faixa de corrente entre 500 *nA* a 10 μA , obtendo como respostas uma voltagem a cada 200 *nA* de corrente aplicada.

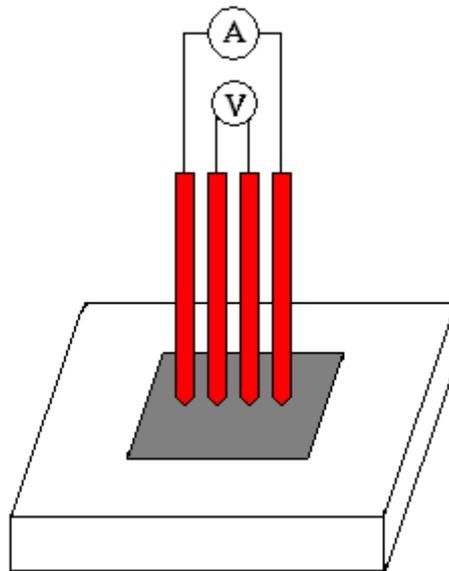


Figura 17: Ilustração do método de quatro pontas utilizado nas medidas da condutividade do compósito PU/NF.

Com dados da corrente e da tensão, foi calculada a condutividade dc do compósito PU/NF com diferentes quantidades de NF. Para o cálculo da condutividade utilizou a seguinte equação:

$$\sigma = \frac{I}{V} \frac{0,22}{d} \quad (3.5)$$

onde I é a corrente, V a voltagem, d a espessura da amostra e 0,22 é uma constante que relaciona largura, espessura, comprimento da amostra e a distância entre cada contato elétrico ^[47].

As medidas da condutividade dc da amostra do PU e do compósito PU/NF com 1% de NF metalizadas em ambas as faces foram realizadas utilizando o método de duas pontas. O sistema de medidas consiste de uma fonte de tensão modelo 247 *high voltage supply* e um Eletrômetro modelo 610C ambos da *KEITHLEY Instruments*. Para calcular a condutividade uma diferença de potencial foi aplicada entre nas áreas metalizadas da amostra e uma corrente medida utilizando eletrômetro como ilustrado na Figura 18.

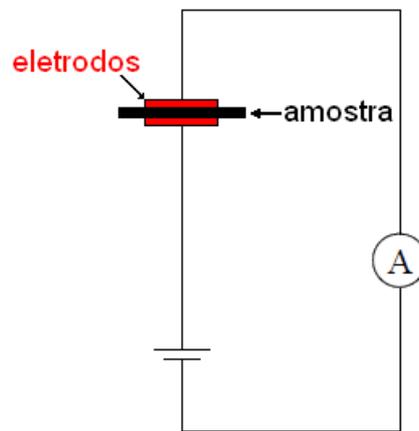


Figura 18: Esquema do método de duas pontas para medidas de condutividade *dc* das amostras do PU e do compósito PU/NF com 1% de NF.

A condutividade das amostras PU e 99/01 foram calculadas utilizando a seguinte equação:

$$\sigma = \frac{I}{V} \frac{d}{A} \quad (3.6)$$

onde A é a área metalizada na amostra.

3.2. Metodologia de simulação da estrutura e da condutividade do compósito PU/NF

O objetivo deste capítulo é descrever passo a passo a simulação da estrutura do compósito PU/NF, utilizada para compreender como ocorre o processo de condução elétrica do material compósito aqui estudado.

Considerando que o compósito é formado por grãos de negro de fumo e uma matriz polimérica constituída de regiões duras (ou segmentos rígidos) e moles (segmentos flexíveis) a construção da estrutura, é feita inicialmente simulando os eletrodos, seguido dos grãos de negro de fumo e posteriormente das regiões duras e moles.

Na simulação da estrutura do compósito PU/NF, primeiro são adicionados ao programa os dados de entrada para simular a rede quadrada bidimensional. Esses dados consistem na dimensão da matriz quadrada, no raio médio do grão de negro

de fumo e o tamanho da molécula de PU ambos seguindo uma distribuição gaussiana, a quantidade em massa de NF disperso na matriz polimérica, a densidade de ligação da rede, entre outros.

O primeiro passo da simulação é o preenchimento dos eletrodos, representado pelos sítios da primeira e última linha da rede quadrada bidimensional (Figura 19). As linhas tracejadas representam as linhas da célula bidimensional que não contribuem na simulação da estrutura do compósito PU/NF.

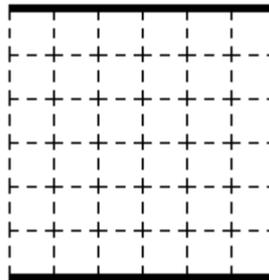


Figura 19: Preenchimentos dos eletrodos na rede quadrada bidimensional, as linhas grossas representam os eletrodos.

Feito isso, sorteia-se o tamanho do grão de NF utilizando um gerador de números aleatórios. O tamanho L do NF obedece então, a uma distribuição de probabilidade gaussiana centrada em L_0 com dispersão ΔL [27]. A distribuição gaussiana é representada pela seguinte equação:

$$L = \sqrt{-2 \times \Delta L \times \ln(R_1)} \times \cos[2\pi \times \Delta L \times (R_2)] + L_0 \quad (3.7)$$

em que R_1 e R_2 são chamados de números aleatórios (*random number*) que varia entre 0 e 1. Para preencher sítios da matriz com regiões NF, primeiro é sorteada a semente (sítio i,j) utilizando um gerador de números aleatórios. Após o preenchimento da semente é iniciada a ocupação dos sítios vizinhos que estão dentro do raio médio calculado pela distribuição gaussiana.

Junto com a ocupação dos sítios, também são feitas ligações (resistores) entre dois sítios vizinhos ocupados como ilustrado na Figura 20. Essas ligações são contadas por um contador de ligação que terá como função controlar o tamanho da rede bidimensional.

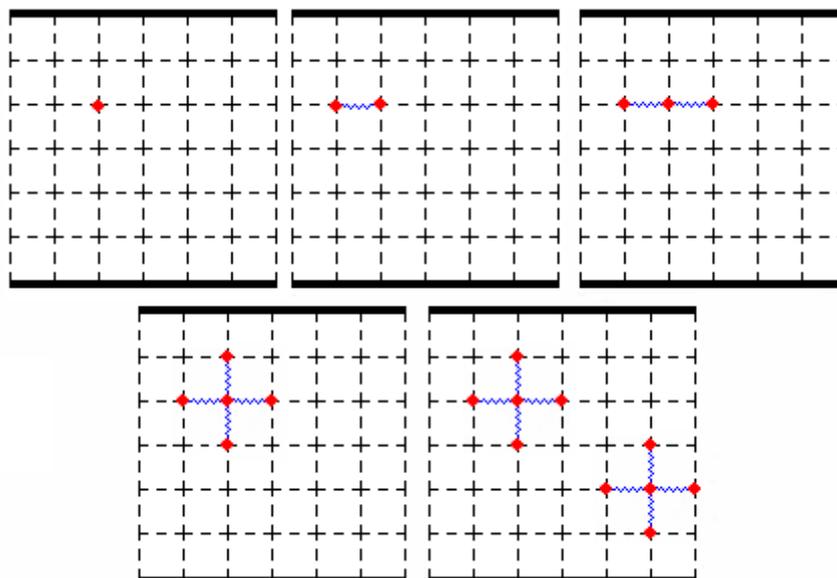


Figura 20: Estágios da simulação dos grãos de negro de fumo na rede quadrada bidimensional.

Esse procedimento é repetido até que a quantidade de NF na matriz polimérica seja atingida. O objetivo aqui é simular no programa as mesmas quantidades de NF utilizadas na obtenção experimental das amostras.

Na simulação molecular foram simuladas as regiões duras e moles. As regiões duras são segmentos moleculares que podem estar orientados em uma direção. Já as regiões moles são segmentos moleculares sem orientação e com crescimento aleatório.

Após o preenchimento de algumas regiões da rede quadrada com NF, o próximo passo realizado é a ocupação de sítios vagos da rede que representarão os segmentos duros. Esses sítios serão ocupados provisoriamente até que essas regiões sejam ocupadas em definitivo pelas moléculas em fase de crescimento. As regiões duras são criadas com crescimento preferencial na vertical ou na horizontal (Figura 21), com finalidade de fazer as moléculas que estão crescendo em direções aleatórias, crescerem apenas em uma direção quando encontrarem os segmentos duros na rede quadrada.

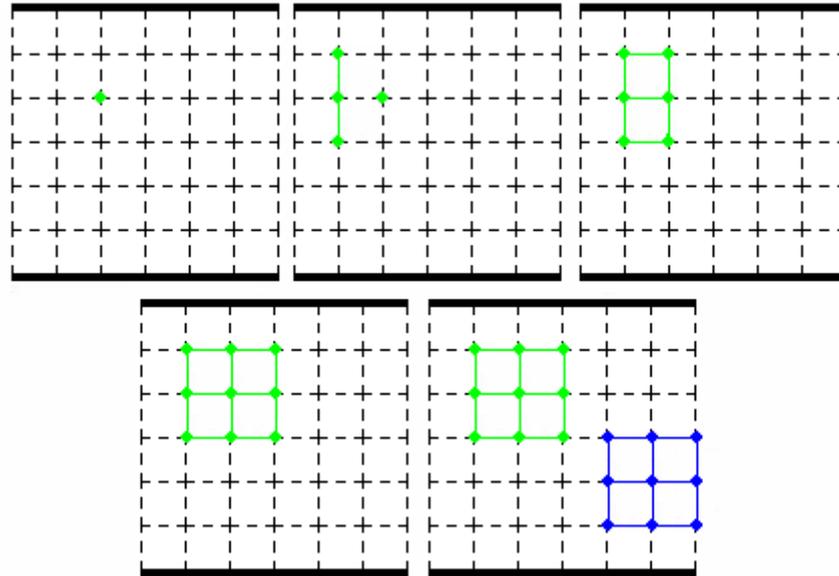


Figura 21: Estágios da simulação das regiões duras na rede quadrada bidimensional. As linhas vermelhas representam os segmentos duros horizontais e as verdes os verticais.

Após o preenchimento dos sítios da rede quadrada bidimensional com grão de NF e segmento duro, o próximo passo realizado é o crescimento molecular. Para o crescimento molecular, é adotada a mesma metodologia empregada para criar os grãos de NF, utilizando uma distribuição de probabilidade gaussiana para o tamanho das moléculas do PU.

Para o crescimento molecular, primeiro sorteia-se a semente utilizando um gerador de número aleatório (*random number*) que tem a finalidade de escolher os elementos i e j da matriz (sítio i,j) preenchendo o sítios que estão (Figura 22). Após esse passo, inicia-se o crescimento molecular utilizando também um gerador de número aleatório dividido em quatro partes, com a finalidade de escolher a direção que a molécula deverá crescer (entre 0 e 0.25 crescimento para cima, de 0.25 a 0.50 para baixo, de 0.50 a 0.75 para a direita e 0.75 a 1 para esquerda).

Ao mesmo tempo em que acontece o crescimento molecular são realizadas ligações moleculares entre o sítio atual e o anterior. Quando uma ligação é feita entre dois sítios um contador registra essa ligação, este é empregado para controlar a dimensão da estrutura do compósito e também o número de moléculas.

O mesmo procedimento é adotado quando um sítio é ocupado, ou seja, um contador também é adicionado para contar o número de sítios preenchidos no processo de crescimento molecular.

O crescimento só poderá ser interrompido se o número de ligação atingir o mesmo valor de densidade de ligação. Outros processos que podem interromper o crescimento molecular são: quando o número de sítios ocupados pela molécula for igual ao tamanho calculado pela distribuição gaussiana ou quando ocorrer o truncamento molecular (este acontece quando todos os sítios vizinhos mais próximos estão ocupados). Desta forma, ao atingir o número máximo de sítios ocupados, ou se ocorrer o truncamento, uma nova semente é escolhida, reiniciando o processo descrito anteriormente. No entanto, esse processo só será finalizado quando o número de ligações for igual a densidade de ligação que foi dada no início do programa.

No crescimento molecular levamos em consideração a probabilidade de haver salto entre duas moléculas, entre uma molécula e um grão de NF e entre uma molécula e um eletrodo. Além dos saltos, a molécula pode ainda penetrar em regiões duras, parando de crescer em sentidos aleatórios e passando a crescer apenas em uma direção preferencial. Isso só é possível, porque os sítios nas regiões duras são previamente reservados. As ligações que não forem preenchidas entre esses sítios na região dura são consideradas como sítios vazios, não contribuindo para a condutividade do compósito. Na Figura 22 esta representada o crescimento molecular do PU.

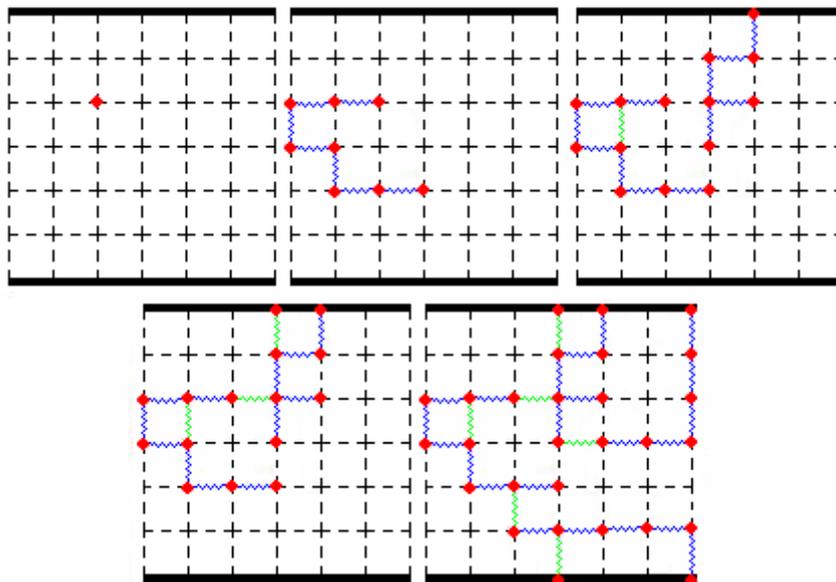


Figura 22: Estágios da simulação do crescimento molecular na rede quadrada bidimensional. As linhas azuis são ligações moleculares, enquanto as verdes são saltos entre duas moléculas.

Após a construção da célula bidimensional, que representa a estrutura do compósito, o modelo estatístico realiza o cálculo da condutividade alternada para uma determinada frequência. Em seguida uma nova célula é construída e justaposta ao lado direito da primeira, levando-se em conta as conexões entre elas. O valor da condutividade é atualizado e o processo se repete até que uma tira semi-infinita tenha sido gerada.

O cálculo da condutividade foi baseado na técnica de matriz de transferência desenvolvida por Derrida ^[38] em 1984 que permite calcular a condutividade de uma rede bidimensional de resistores aleatórios. O valor da condutividade converge para um valor constante à medida que o tamanho da tira de resistores torna-se cada vez maior.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise elétrica e dielétrica

Com os dados obtidos nas medidas de espectroscopia de impedância, pôde-se calcular a condutividade complexa ac (σ^*), a permissividade dielétrica complexa (ϵ^*) e o módulo elétrico complexo (M^*) do compósito PU/NF com diferentes quantidades de NF, em função da frequência f e da temperatura T .

4.1.1. Análise da permissividade complexa

A classe de materiais poliméricos é conhecida como isolante por esses materiais possuírem baixa concentração de portadores de cargas livres.

Materiais isolantes como polímeros pertencem à classe de materiais dielétricos e normalmente suas propriedades dielétricas são expressas em termos da permissividade dielétrica complexa. Com os dados obtidos nas medições foram realizados os cálculos da permissividade dielétrica real e imaginária do compósito PU/NF e posteriormente, representado em gráficos em função da frequência do campo elétrico alternado em diferentes temperaturas. O cálculo da permissividade dielétrica real e imaginária foi realizado utilizando-se as equações 3.1 e 3.2:

$$\epsilon' = Y'' \frac{L}{A\omega\epsilon_0}$$

e

$$\epsilon'' = Y' \frac{L}{A\omega\epsilon_0}$$

O comportamento da permissividade real em função da frequência em diferentes temperaturas para a amostra de PU/NF contendo 1% de NF (99/01) está ilustrado na Figura 23. Observa-se no gráfico que ϵ' decresce com o aumento da frequência, esse comportamento é característico de materiais dielétricos, onde os dipolos e cargas espaciais são polarizados acompanhando a oscilação do campo elétrico alternado. Conforme os dipolos vão acompanhando a inversão do campo com o aumento da frequência, os valores de ϵ' vão diminuindo em consequência do material tornar-se mais condutor. Os valores de ϵ' também são maiores para as mais altas temperaturas em baixas frequências, isso porque as cadeias poliméricas ganham maior mobilidade com aumento da temperatura aumentando o número de dipolos polarizados.

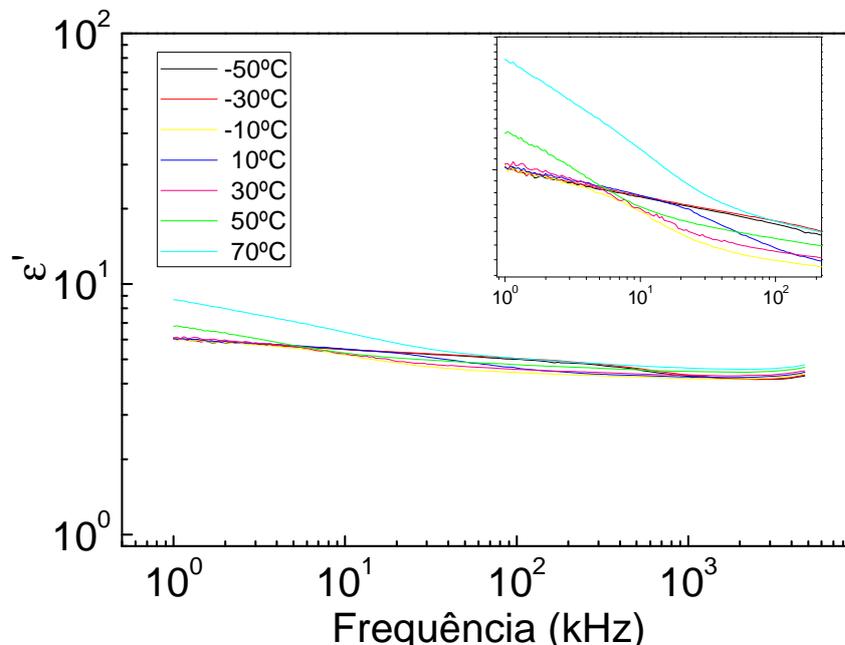


Figura 23: Gráfico da permissividade dielétrica real em função da frequência em diferentes temperaturas do composto PU/NF 99/01.

Ainda na Figura 23 (ilustração em destaque) nota-se um decréscimo mais acentuado entre 1 a 100 kHz, que são provenientes dos processos de relaxação que ocorre no material dielétrico. Esses processos são mais evidentes na Figura 24, onde os picos se deslocam para frequências mais altas com o decréscimo da temperatura. Como foi discutido, o processo de relaxação acontece quando a frequência de oscilação do campo elétrico entra em ressonância com a frequência natural dos dipolos no material, gerando perdas devido a um forte atrito que amortece a rotação dos dipolos. Na Figura 24 também é observada que a

permissividade elétrica imaginária ϵ'' apresenta maiores valores para baixas frequências para mais altas temperaturas.

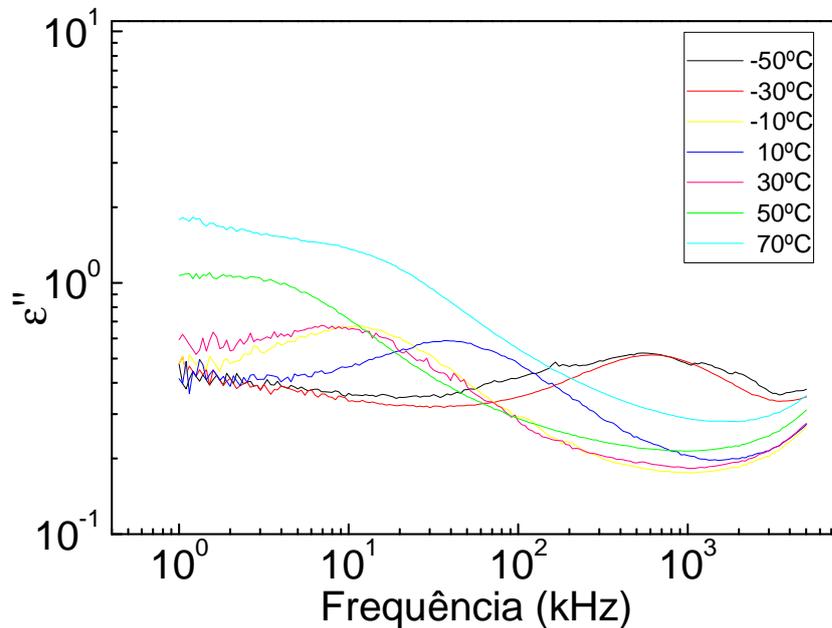


Figura 24: Gráfico da permissividade dielétrica imaginária em função da frequência em diferentes temperaturas do composto PU/NF 99/01.

O aumento da quantidade de material condutor na matriz polimérica tem grande influência nas propriedades dielétricas dos compostos poliméricos condutores. Esse comportamento foi observado por Psarras et. al (2003) ^[48] na análise dielétrica do composto de resina epóxi com partículas de metálicas (níquel). Psarras observou que a permissividade dielétrica real ϵ' elevou com o aumento da quantidade de partículas de metal introduzido no composto. Segundo Psarras o aumento da permissividade em baixas frequências e altas temperaturas é devido a dois mecanismos, sendo eles: (i) o acúmulo de carga nas interfaces do material e a (ii) mobilidade dos segmentos moleculares.

As amostras estudadas nesse trabalho têm demonstrado comportamento semelhante daquele reportado pela literatura ^[48]. Esse comportamento está ilustrada na Figura 25 para a amostra 95/05. Por meio da análise das curvas das Figuras 23 e 23, pode ser observado que a intensidade de ϵ' é maior para a amostra 95/05 em relação a amostra 99/01. De acordo com a literatura ^[48], esses altos valores de ϵ' são atribuídos ao acúmulo de carga nas interfaces e também pela maior mobilidade de dos segmentos moleculares com o aumento da temperatura e em baixas

frequências. No entanto, ϵ' vai decrescendo à medida que a frequência de oscilação do campo elétrico aumenta para toda faixa de temperaturas (Figura 25).

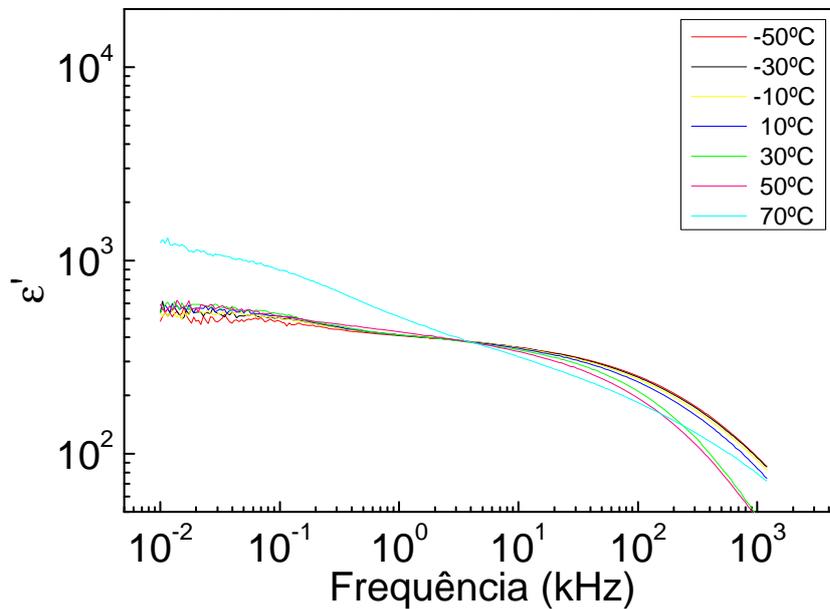


Figura 25: Gráfico da permissividade dielétrica real em função da frequência em diferentes temperaturas do composto PU/NF 95/05.

Assim como ϵ' , ϵ'' apresenta altos valores em baixas frequências com o aumento da quantidade de NF na matriz do composto PU/NF. Esse comportamento pode ser observado na Figura 26 para amostra 95/05 em função da frequência em diferentes temperaturas. Devido ao acúmulo de cargas nas interfaces no volume da amostra 95/05, pode-se observar picos de relaxação entre as frequências de 10 a 100 kHz. Esses processos de relaxação podem ser devidos a polarização interfacial.

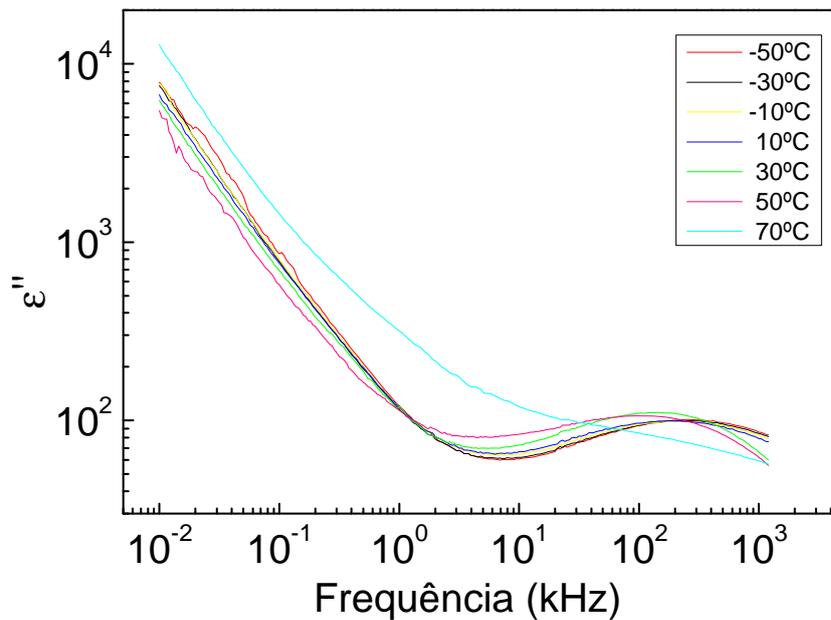


Figura 26: Gráfico da permissividade dielétrica imaginária em função da frequência em diferentes temperaturas do compósito PU/NF 95/05.

A análise da permissividade dielétrica real e imaginária também foi realizada para a amostra 90/10. O comportamento de ϵ' e ϵ'' em função de frequência para diferentes temperaturas para a amostra 90/10 está ilustrado nas Figuras 27 e 28, onde ϵ' apresenta um comportamento bem diferente das demais amostras aqui estudadas. Observa-se na Figura 27 que ϵ' não é influenciada pelo o campo elétrico alternado para faixa de frequências entre 100 Hz a 100 kHz. Isso pode estar relacionado com tempo de resposta dos portadores de cargas nas regiões condutoras que acompanham a inversão do sentido do campo elétrico.

Quando o campo elétrico inverte seu sentido, os portadores de cargas tendem a acompanhar essa inversão. Entretanto, dentro das regiões condutoras os elétrons respondem mais rapidamente ao campo elétrico do que nas regiões isolantes por possuírem menores barreiras de energia. Devido à rápida resposta dos elétrons ao campo elétrico eles permanecem a maior parte do tempo parados nas interfaces ou se deslocam por grandes distâncias (caminhos ininterruptos) até que o campo elétrico inverta o sentido novamente. Porém, com o aumento da frequência esse tempo de espera dos elétrons diminui, ocasionando o decréscimo de ϵ' .

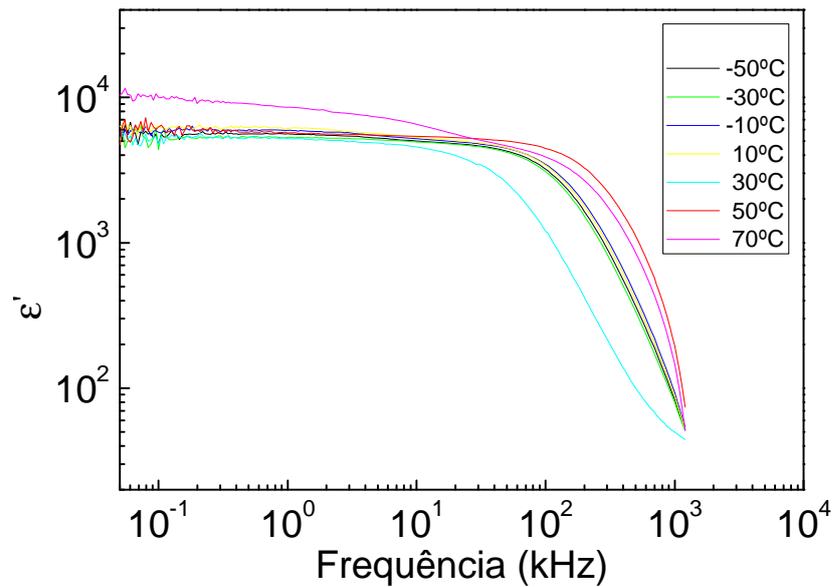


Figura 27: Gráfico da permissividade dielétrica real em função da frequência em diferentes temperaturas do composto PU/NF 90/10.

Já para ϵ'' (Figura 28) o comportamento é o mesmo das demais amostras, onde ϵ'' decresce com o aumento da frequência, mas possuindo valores maiores do que as amostras com quantidades menores de NF. Na Figura 28 são observados picos de relaxação entre as frequências 10 kHz a 100 kHz.

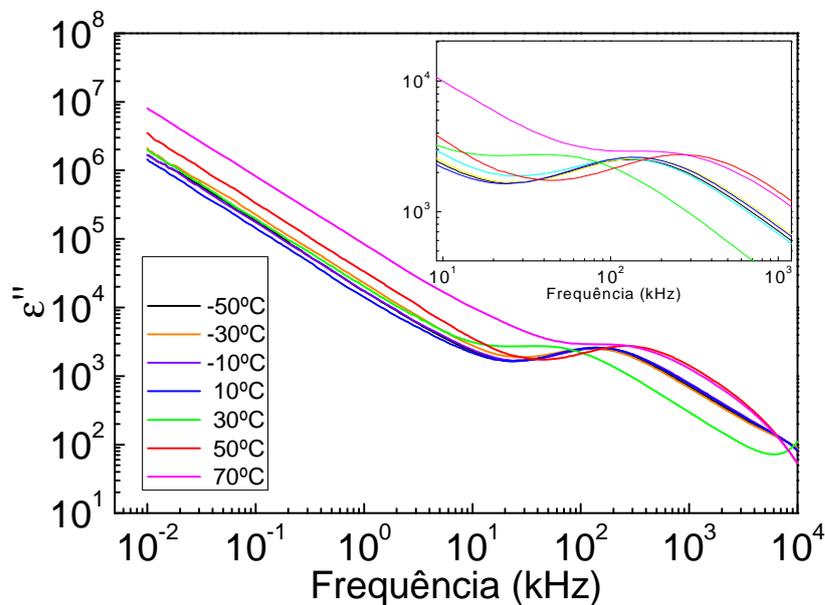


Figura 28: Gráfico da permissividade dielétrica imaginária em função da frequência em diferentes temperaturas do composto PU/NF 90/10.

Devido aos altos valores de condutividade dc e da permissividade dielétrica em baixas frequências, apresentados em amostras de PU/NF com proporções acima

de 5% de NF, alguns processos de relaxação são mascarados pelo o efeito de injeção de cargas por meio dos eletrodos e condução de impurezas pelo material [49]. Para diminuir esses efeitos, outros métodos podem ser utilizados para estudar as propriedades dielétricas do compósito PU/NF, dentre eles, o módulo elétrico complexo que é recíproco da permissividade dielétrica complexa. Utilizando o módulo elétrico os efeitos de polarização interfacial podem ser minimizados e o processo de relaxação da condutividade melhor analisado [50].

4.1.2. Análise pelo módulo elétrico

O módulo elétrico é uma ferramenta desenvolvida para descrever as respostas dielétricas de materiais isolantes. No entanto, o módulo elétrico também tem sido utilizado para analisar os processos de relaxação em materiais condutores (iônicos e eletrônicos) [48,50,51].

Para o cálculo do módulo elétrico real e imaginário, foi utilizada a equação (2.22):

$$M^* = \frac{1}{\epsilon^*} = M' + iM''$$

onde M' e M'' são expressos como:

$$M' = \frac{\epsilon'}{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2} \quad \text{e} \quad M'' = \frac{\epsilon''}{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2}.$$

As Figuras 29 e 30 ilustram os gráficos M' e M'' para todas as amostras estudadas neste trabalho em função da frequência e diferentes temperaturas. Na Figura 29 a intensidade das curvas do M' tem aumentado, com o aumento da frequência do campo elétrico aplicado.

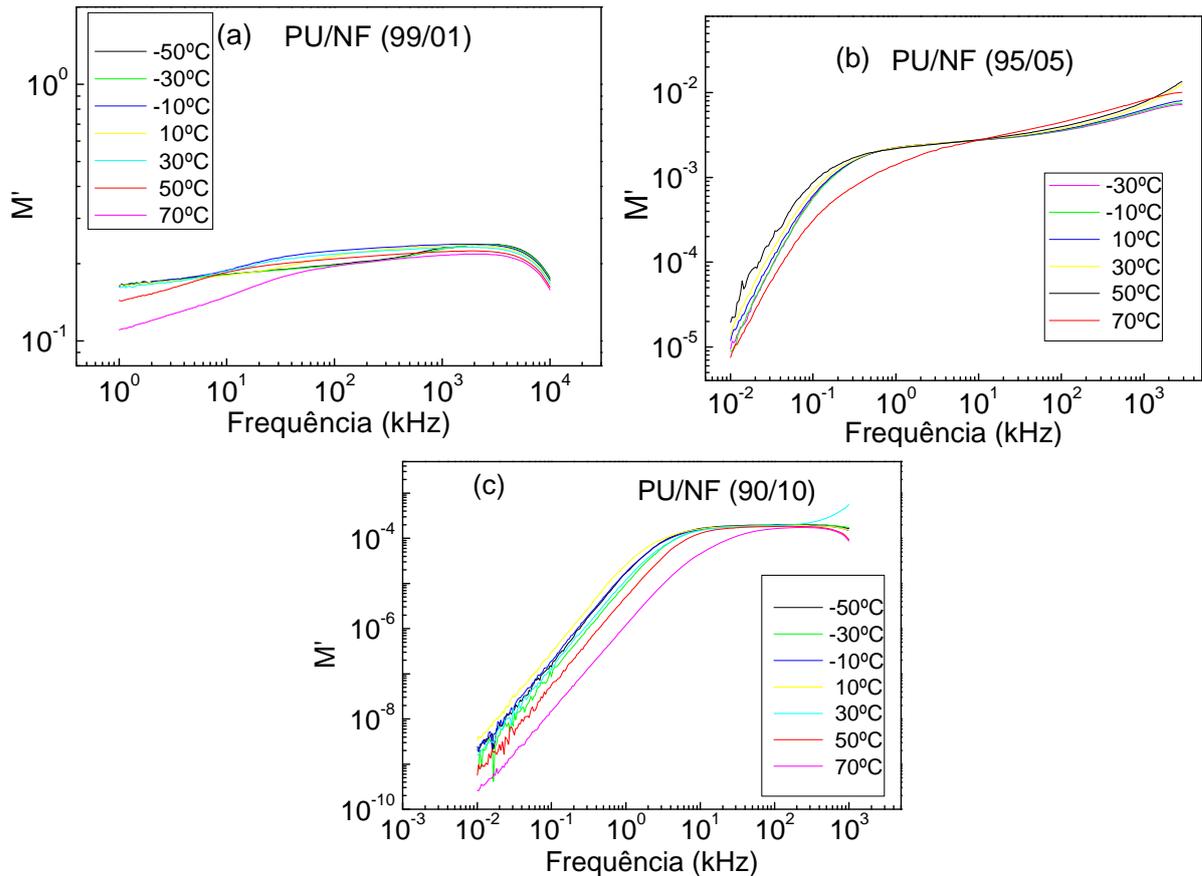


Figura 29: Gráfico do módulo elétrico real em função da frequência para diferentes temperaturas das amostras (a) 99/01, (b) 95/05 e (c) 90/10.

A Figura 30 ilustra as curvas de M'' em função da frequência em diferentes temperaturas para as três amostras analisadas. Os picos observados na Figura 30(a) podem ser decorrentes de dois processos de polarização, o dipolar e de cargas espaciais ^[52]. Já nas Figuras 30(b) e 30(c), os picos surgem da relaxação da condutividade, ou seja, quando ocorre a transição da condutividade dc ($\sigma'(f)$ independente da frequência) para a condutividade ac ($\sigma'(f)$ dependente da frequência) ^[53]. Logo, o lado do esquerdo do pico está relacionado com o movimento dos portadores de cargas para as maiores distâncias, enquanto que, o lado direito do pico está relacionado com o movimento dos portadores de cargas localizados em regiões cada vez menores a medida que a frequência aumenta ^[48].

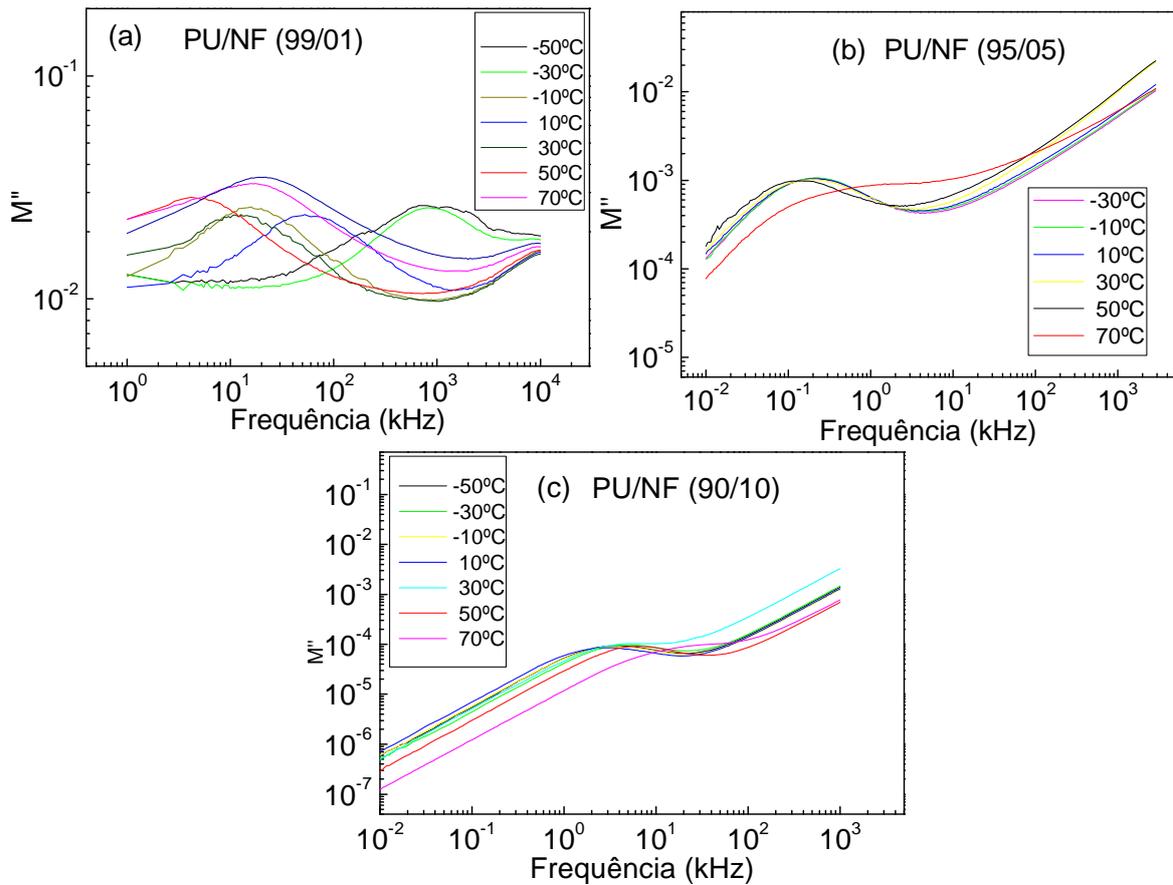


Figura 30: Gráfico do módulo elétrico imaginário em função da frequência para diferentes temperaturas das amostras (a) 99/01, (b) 95/05, e (c) 90/10.

Fazendo uma análise comparativa entre as Figuras 23 e 30(a), pode-se observar que os picos de relaxação que estavam superpostos no gráfico da permissividade dielétrica imaginária são mais pronunciados quando o módulo elétrico imaginário é utilizado. Isso tem sido evidente para todas as amostras.

Com a frequência máxima f_{\max} dos picos de relaxação de M'' em função do inverso da temperatura, pode-se calcular a energia de ativação. O valor da frequência máxima obedece a equação de Arrhenius:

$$f_{\max} = A \exp\left(\frac{-E}{kT}\right), \quad (4.1)$$

indicando uma dependência da f_{\max} com a temperatura. Na Figura 31 está ilustrado o comportamento da f_{\max} em função de $1/T$. A energia de ativação das amostras 99/01 e 90/10 foram determinadas calculando o coeficiente angular da reta das Figuras 31(a) e 31(b), sendo os valores de E para a amostra 99/01 igual a 0,46 eV e para amostra 90/10 igual a 0,40 eV.

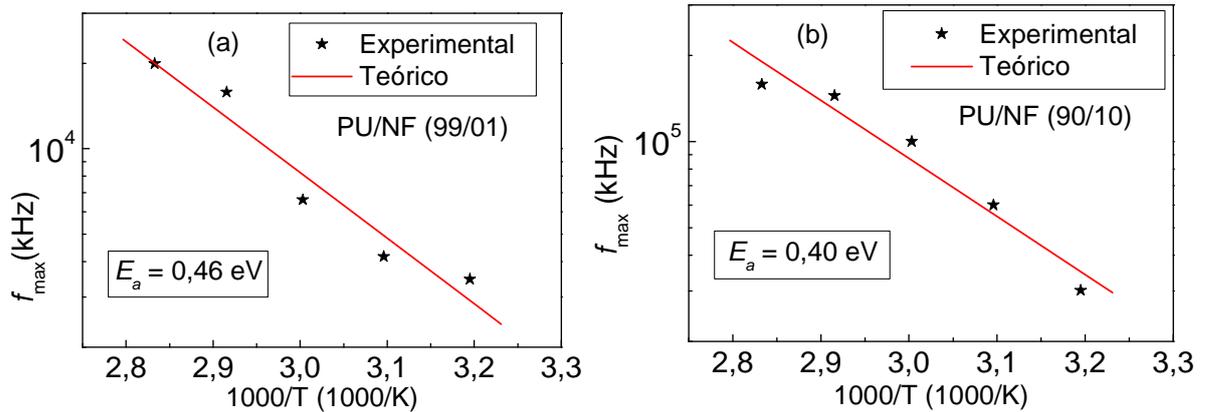


Figura 31: Gráfico da frequência máxima em função de $1/T$ para as amostras (a) 99/01 e (b) 90/10. As energias de ativação foram obtidas a partir do coeficiente angular da reta da Figuras 31(a) e 31(b).

As energias calculadas para as duas amostras demonstram que a energia de ativação tem decrescido com o aumento da quantidade de NF introduzido na matriz polimérica. Esse decréscimo da energia de ativação com aumento da quantidade de NF na matriz polimérica também tem sido reportado pela literatura para o compósito de polimetilmetacrilato (PMMA) com negro de fumo ^[54].

4.1.3. Análise da condutividade

Materiais poliméricos isolantes possuem baixas concentrações de portadores de cargas livres, por isso, suas respostas elétricas e dielétricas estão principalmente associadas com fenômenos de relaxação que ocorrem por influência do campo elétrico ac ^[6,55,56,57]. Tais processos ocorrem por meio dos efeitos de orientação dipolar ou pelo deslocamento de cargas espaciais quando um campo elétrico é aplicado na amostra ^[57]. Entretanto, quando cargas condutoras, tais como partículas metálicas, grafite, fibras metálicas, polímeros condutores e negro de fumo são introduzidas em uma matriz polimérica isolante, o comportamento da condutividade elétrica desse material compósito passa a ser influenciado pelas fases dos materiais constituintes, pelo tamanho e forma dos grãos condutores e pela fração do volume ^[6,56,57]. Quando a concentração de material condutor é pequena a

distância entre os grãos ou agregados condutores é muito grande, a condutividade é limitada pelas barreiras de potencial elevadas da matriz polimérica propiciando baixa condutividade no sistema [6,55,56,57]. O aumento da quantidade de material condutor na matriz polimérica gera aglomerados (ilhas condutoras) que contribuem para a formação de caminhos ininterruptos através do material, responsáveis pela elevação da condutividade do compósito [6,55,56,57].

Neste trabalho foi analisado o aumento da condutividade dc do compósito PU/NF para diferentes quantidades de negro de fumo. As medidas de condutividade realizadas à temperatura ambiente foram obtidas pelo método de quatro pontas para as amostras com quantidades superiores a 3% de NF, enquanto que, para as amostras de PU e com 1% de NF as medidas de condutividade foram realizadas por meio do método de duas pontas e os resultados são apresentados na Figura 32. Observa-se que a condutividade tem um aumento considerável entre 6% e 8% de NF devido à formação de caminhos de condução no compósito gerados pelos aglomerados de NF.

No entanto, a primeira evidência de condutividade ocorre para a amostra de 3% de NF com valor de aproximadamente 10^{-7} S/m, que é aproximadamente 6 ordens de magnitude maior que do a condutividade do poliuretano. Logo, pode-se constatar que o limiar de percolação do compósito PU/NF está entre as proporções de 3% e 4% de NF introduzido na matriz polimérica.

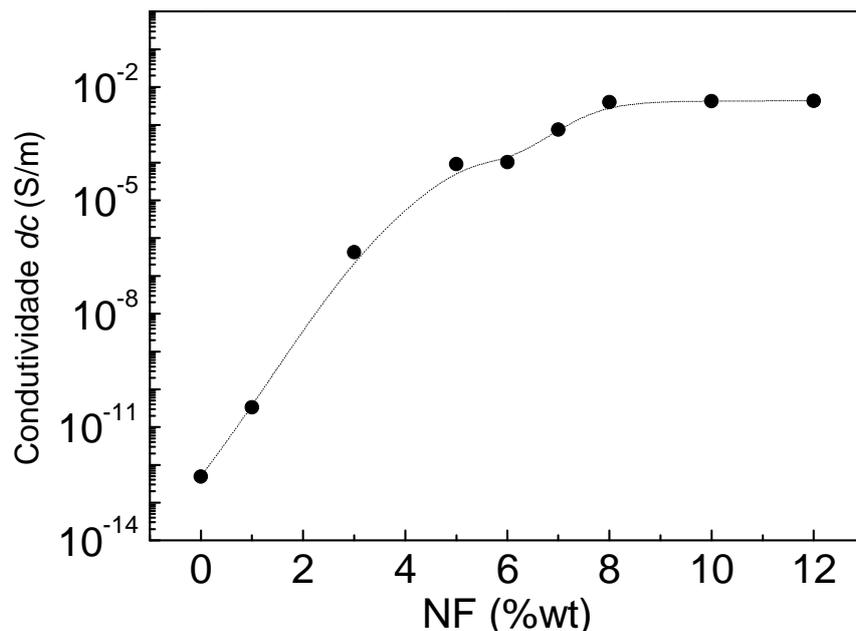


Figura 32: Gráfico da condutividade dc do compósito PU/NF em função da quantidade em massa de NF introduzido na matriz polimérica do poliuretano.

Além do aumento da quantidade de material condutor introduzido na matriz isolante, outros parâmetros podem influenciar a condutividade do compósito polimérico/sólido condutor como, a temperatura e a frequência do campo aplicado. A influência da temperatura na condutividade é mais pronunciada em baixas frequências onde, o campo elétrico força os portadores de cargas a se deslocarem por longas distâncias à medida que a temperatura vai aumentando. Já em altas frequências os portadores de cargas ficam restritos a um espaço muito pequeno, acompanhando a inversão do campo elétrico alternado ^[57].

Pode-se observar da Figura 33 à Figura 38 o comportamento da condutividade real e imaginária do compósito PU/NF com diferentes quantidades de NF em diferentes temperaturas.

A Figura 33 ilustra o comportamento da condutividade real em função da frequência em diferentes temperaturas da amostra 99/01. Observa-se no gráfico que a condutividade é dependente da frequência para toda faixa de frequência estudada. Esse comportamento é característico de sólidos desordenados, o que demonstra que a condutividade está relacionada ao movimento de portadores de cargas dentro das regiões isolantes e condutoras que acompanham a inversão do campo elétrico alternado ^[58]. Esse comportamento é evidente para todas as amostras do compósito PU/NF estudadas neste trabalho.

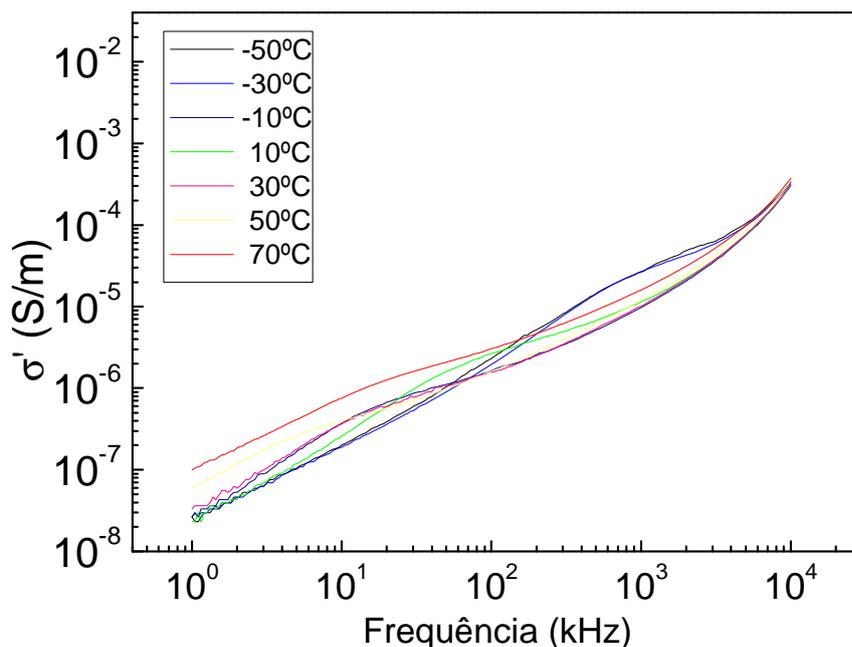


Figura 33: Gráfico da condutividade real em função da frequência em diferentes temperaturas do compósito PU/NF 99/01.

Um determinado material pode ser polarizado ou apresentar condução elétrica quando for submetido a um campo elétrico alternado. Os dipolos e os elétrons livres que acompanham as oscilações do campo contribuem com a condutividade real e os que não acompanham (ficam atrasadas em relação ao campo), contribuem com a condutividade imaginária. A Figura 34 apresenta o comportamento da condutividade imaginária da amostra 99/01 em função da frequência em diferentes temperaturas. Esse comportamento é observado em todas as amostras aqui estudadas.

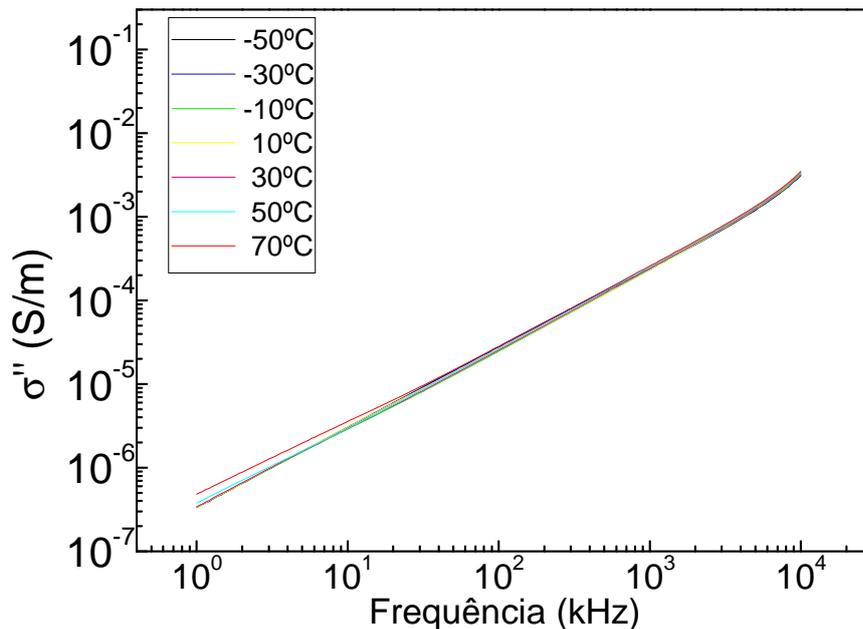


Figura 34: Gráfico da condutividade imaginária em função da frequência em diferentes temperaturas do composto PU/NF 99/01.

Pode-se observar na Figura 35 que a condutividade real da amostra 95/05 é aproximadamente três ordens de grandeza maior que a amostra 99/01 (Figura 33), no regime de baixas frequências. A condutividade real da amostra 95/05 apresenta valores da ordem 10^{-6} S/m (10 Hz), que são oito ordens de grandeza maior que a condutividade da matriz polimérica do PU (aproximadamente 10^{-14} S/m).

A condutividade real de todas as amostras é influenciada pela temperatura, principalmente no regime de baixas frequências, onde a quantidade de portadores de cargas ativada termicamente contribui significativamente para o processo de condução *hopping* ou para o tunelamento assistido por fônons. Já no regime de altas frequências, os portadores de cargas ficam confinados em regiões onde as alturas das barreiras de potencial são menores e o estímulo térmico passa a não ser tão significativo.

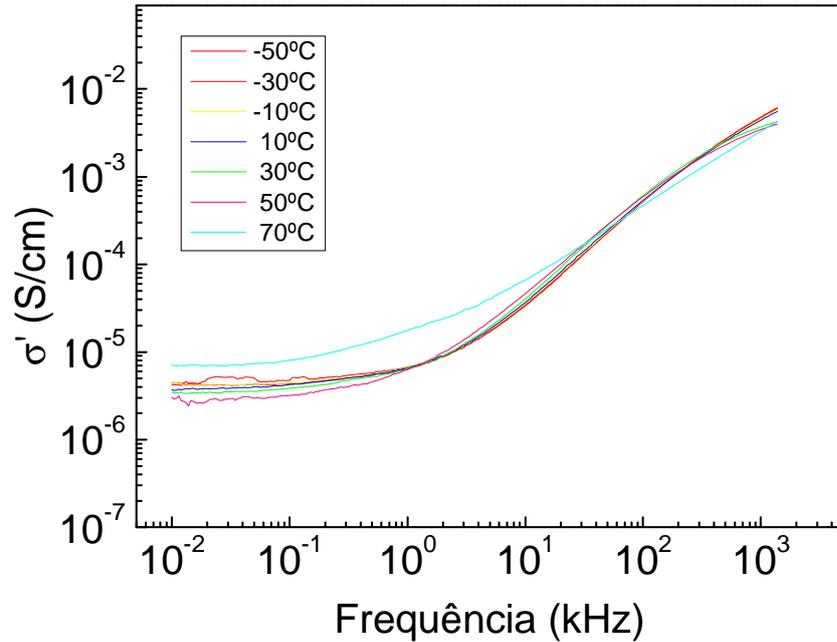


Figura 35: Gráfico da condutividade imaginária em função da frequência em diferentes temperaturas do compósito PU/NF 95/05.

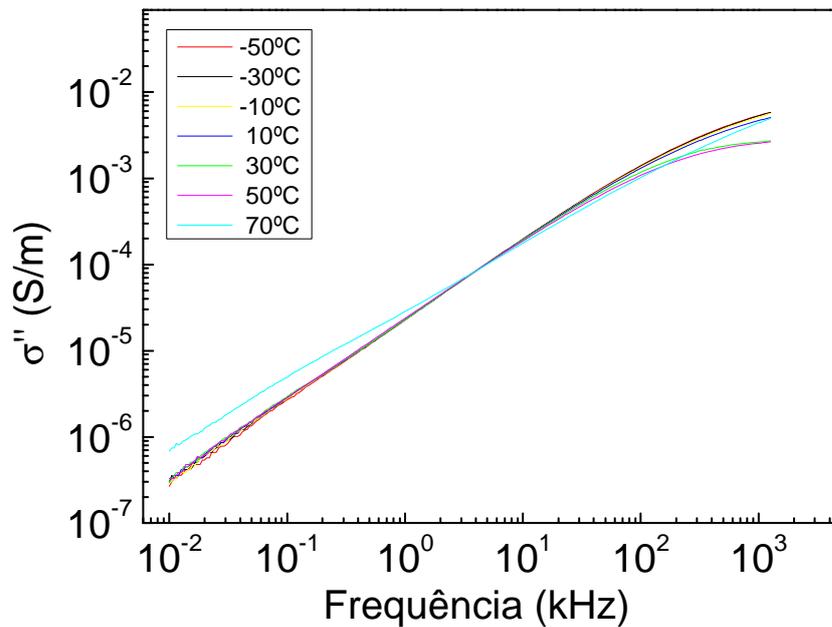


Figura 36: Gráfico da condutividade imaginária em função da frequência em diferentes temperaturas do compósito PU/NF 95/05.

As componentes real e imaginária, da condutividade da amostra 90/10 são apresentadas na Figura 37 e 38, respectivamente. A condutividade real da amostra 90/10 tem um aumento de três ordens de magnitude em comparação com a amostra 95/05 (Figura 35). Esta elevação no valor da condutividade indica que a condução

ocorre a partir da formação de caminhos de condução promovido pelas proximidades dos aglomerados de NF na amostra.

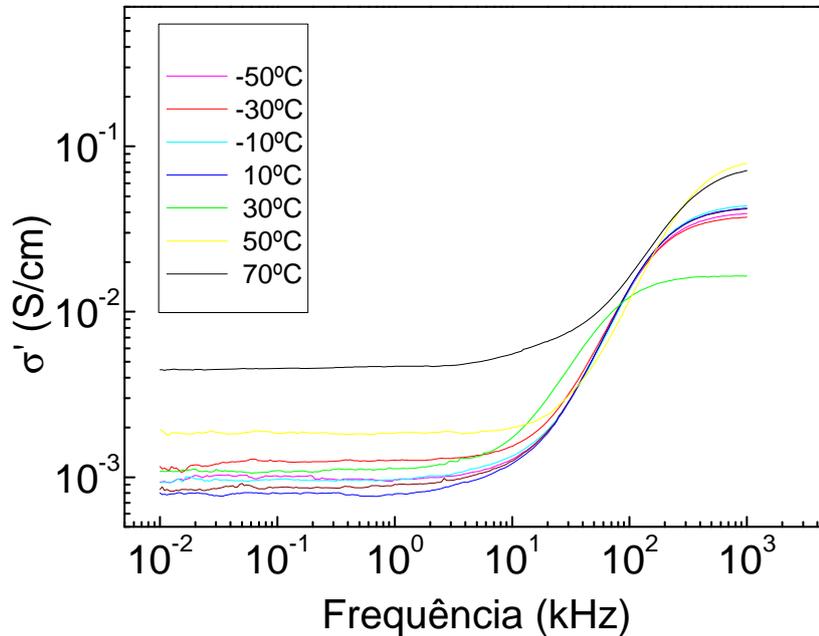


Figura 37: Gráfico da condutividade real em função da frequência em diferentes temperaturas do compósito PU/NF 90/10

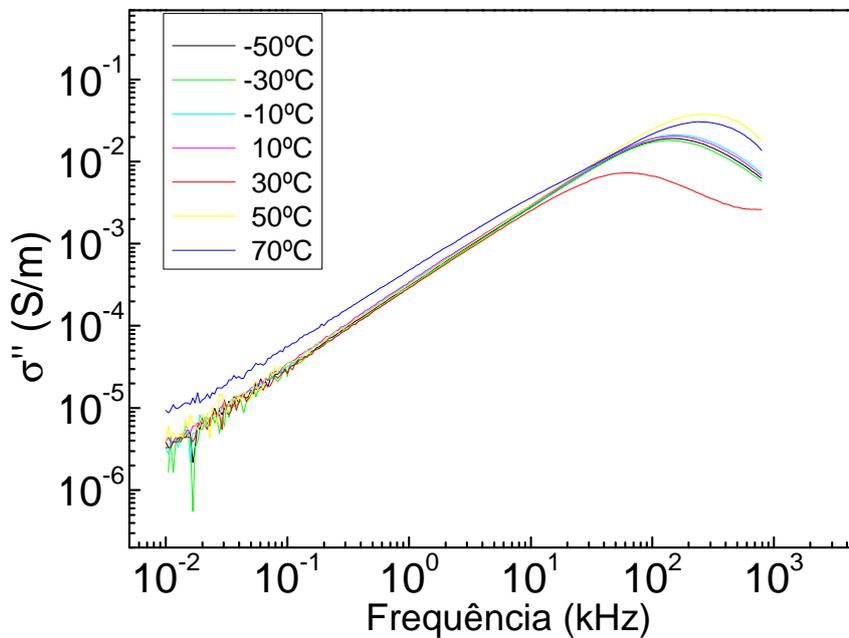


Figura 38: Gráfico da condutividade imaginária em função da frequência em diferentes temperaturas do compósito PU/NF 90/10.

O patamar que aparece na componente real da condutividade da amostra 90/10, no regime de baixas frequências, é da ordem de 10^{-3} S/m. A independência

da condutividade real com a frequência está relacionada com o tempo de espera dos portadores de cargas, presentes nos aglomerados condutores, em relação à frequência do campo aplicado. O tempo que o campo elétrico permanece em um determinado sentido é maior que o tempo de espera médio dos portadores de carga. No entanto, em médias frequências do campo elétrico, o tempo que o campo elétrico permanece em um sentido é da ordem de grandeza do tempo de espera do portador de carga e a condutividade passa a depender da frequência. Em altas frequências, quando o tempo de inversão do campo elétrico passa a ser menor que o tempo de espera a condutividade passa a independe novamente da frequência.

De acordo com a literatura, o comportamento de $\sigma'(f)$ é diferente para os mecanismos de condução por *hopping* e por bandas ^[59]. No processo de condução *hopping*, $\sigma'(f)$ aumenta com a elevação da frequência de oscilação do campo externo, onde os portadores de cargas adquirem energia para saltar por meio do campo elétrico ^[59]. Já no processo de condução por bandas (modelo de Drude), $\sigma'(f)$ decresce com o aumento da frequência do campo elétrico ^[59].

As curvas da componente real da condutividade σ' para compósitos PU/NF com diferentes quantidades de NF a temperatura ambiente, estão ilustradas na Figura 39.

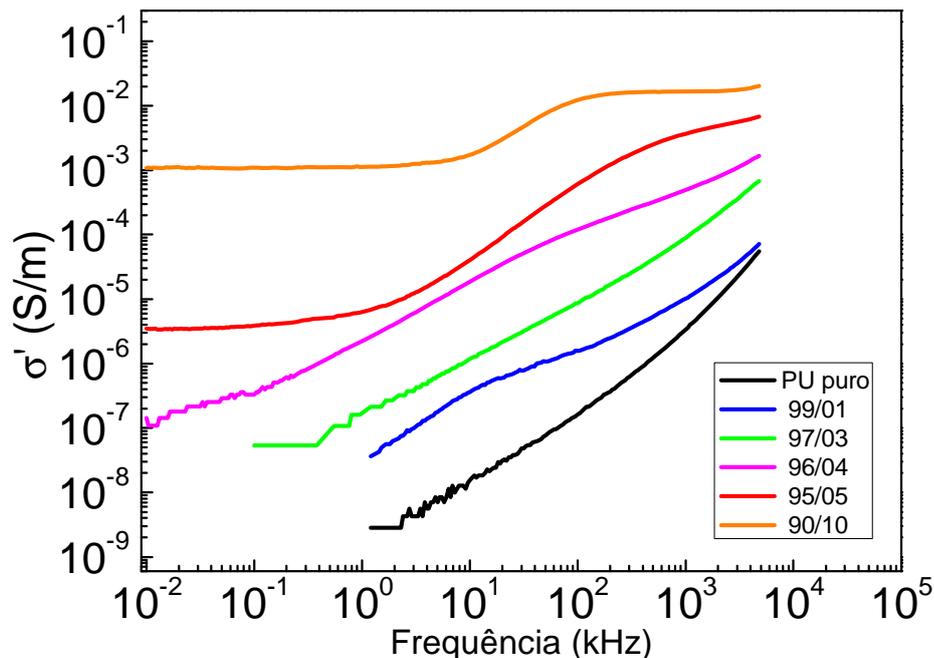


Figura 39: Gráfico da condutividade real em função da frequência em temperatura ambiente do compósito PU/NF para diferentes quantidades de NF introduzido na matriz polimérica.

Observa-se a elevação da condutividade real com o aumento de NF introduzido na matriz do polímero. A ordem de grandeza da condutividade da amostra 90/10 em comparação a amostra de PU pura em 1 kHz é de aproximadamente 6 ordens de magnitude. Para amostras com quantidades de NF superiores a 4%, observa-se no gráfico da condutividade real um patamar em baixas frequências, enquanto que, as amostras com quantidades inferiores a 4% de NF a condutividade é dependente da frequência.

4.1.4. Análise comparativa entre a condutividade real, módulo imaginário e permissividade real

Uma análise comparativa entre as quantidades $\sigma'(f)$, $\varepsilon'(f)$ e $M'(f)$ pode ser realizada para as diferentes amostras aqui estudadas. Para isso, selecionamos os gráficos da $\sigma'(f)$, $\varepsilon'(f)$ e $M'(f)$ das amostras 90/10.

Por meio dos gráficos ilustrados na Figura 40(a) e 40(c), pode-se observar que o comportamento das curvas de $\sigma'(f)$ e $\varepsilon'(f)$ apresentam uma independência com a frequência entre 10 Hz a 5 kHz. Com essa análise pôde-se constatar que com o aumento da quantidade de NF houve um aumento da condutividade do compósito. O aumento da quantidade de NF também contribui na elevação de $\varepsilon'(f)$, pois a quantidade de portadores de cargas presa nas interfaces poliuretano-negro de fumo e entre as regiões duras e moles do poliuretano é maior, aumentando a intensidade da polarização interfacial.

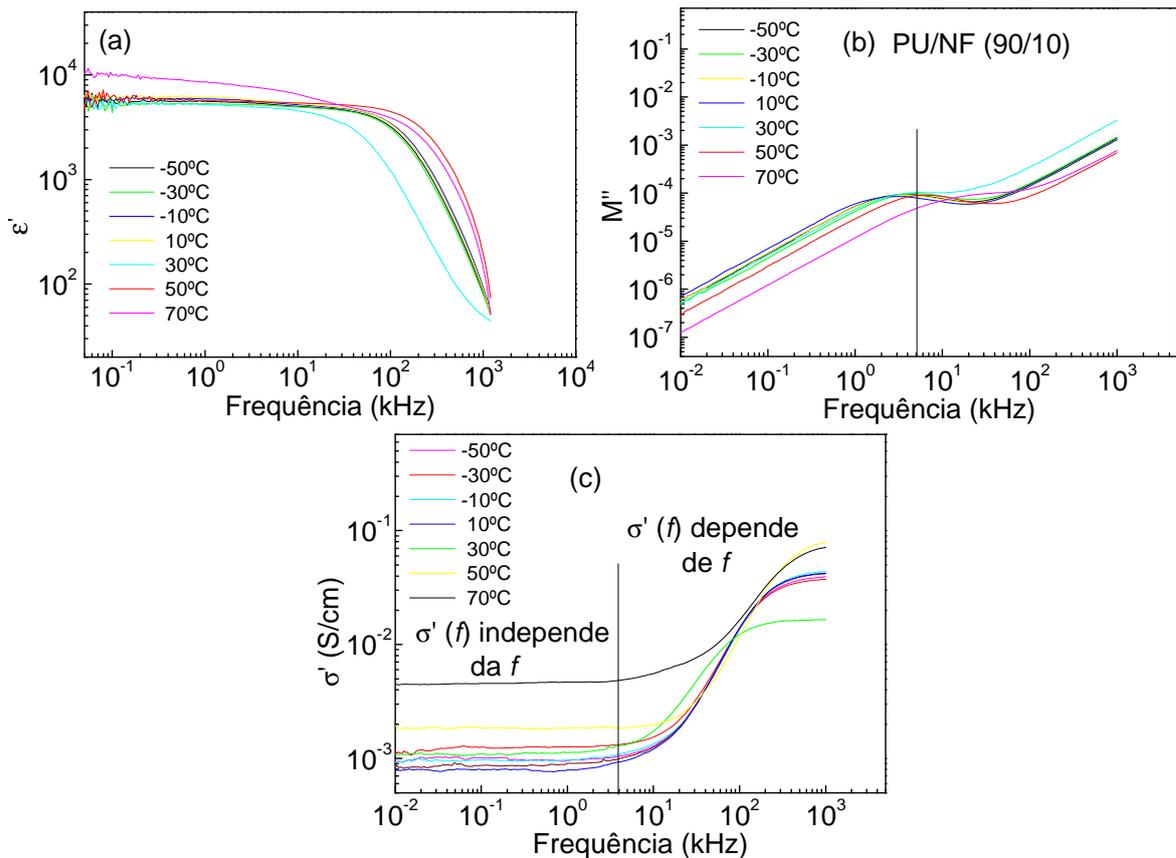


Figura 40: Gráficos, (a) da permissividade dielétrica real, (b) do módulo elétrico e (c) da condutividade real em função da frequência em diferentes temperaturas do compósito PU/NF com 10% de NF.

O pico de relaxação da condutividade observado no gráfico do M'' (Figura 40(b)) pode ser confirmado pelo o gráfico de $\sigma'(f)$. Como já discutido esse pico ocorre entre a transição da condutividade dc para ac em aproximadamente 5 kHz para amostra 90/10. Na Figura 40(c) pode ser confirmado essa transição, onde, no lado esquerdo da linha em destaque, $\sigma'(f)$ tem comportamento independente da frequência, enquanto que, do lado direito o comportamento é depende.

4.2. Simulação da estrutura do compósito PU/NF com diferentes quantidades de NF

O modelo estatístico desenvolvido nesse trabalho foi utilizado para gerar a estrutura morfológica do compósito PU/NF para diferentes quantidades de NF,

empregando a linguagem Fortran 90. Esse modelo permitiu gerar as mesmas quantidades em massa de NF utilizada no compósito real, bem como as estruturas do polímero constituído por regiões duras e moles.

Foram utilizadas neste trabalho redes quadradas com dimensões de 80 x 80 de sítios onde 55% de ligações foram preenchidas, ou seja, acima do limiar de percolação dessa rede que é de 50%.

As Figuras 41 a 44 ilustram algumas estruturas das amostras estudadas no presente trabalho. Os eletrodos são representados por barras verticais pretas, os segmentos vermelhos representam saltos intramoleculares; os amarelos, saltos intermoleculares; os verdes, saltos entre segmentos moleculares e o eletrodo; os segmentos azuis representam ligações de NF; os segmentos em ciano são saltos entre os segmentos moleculares e os grãos de negro de fumo.

A Figura 41 ilustra uma célula de 80 x 80 sítios que representa a estrutura do poliuretano com a presença de segmentos duros (ordenados) dispersos entre regiões formadas por segmentos moles (desordenados).

Nas Figuras 42, 43 e 44 estão ilustradas células de 80 x 80 sítios que representam a estrutura do compósito de PU/NF na proporção de 99/01, 95/05 e 90/10, respectivamente.

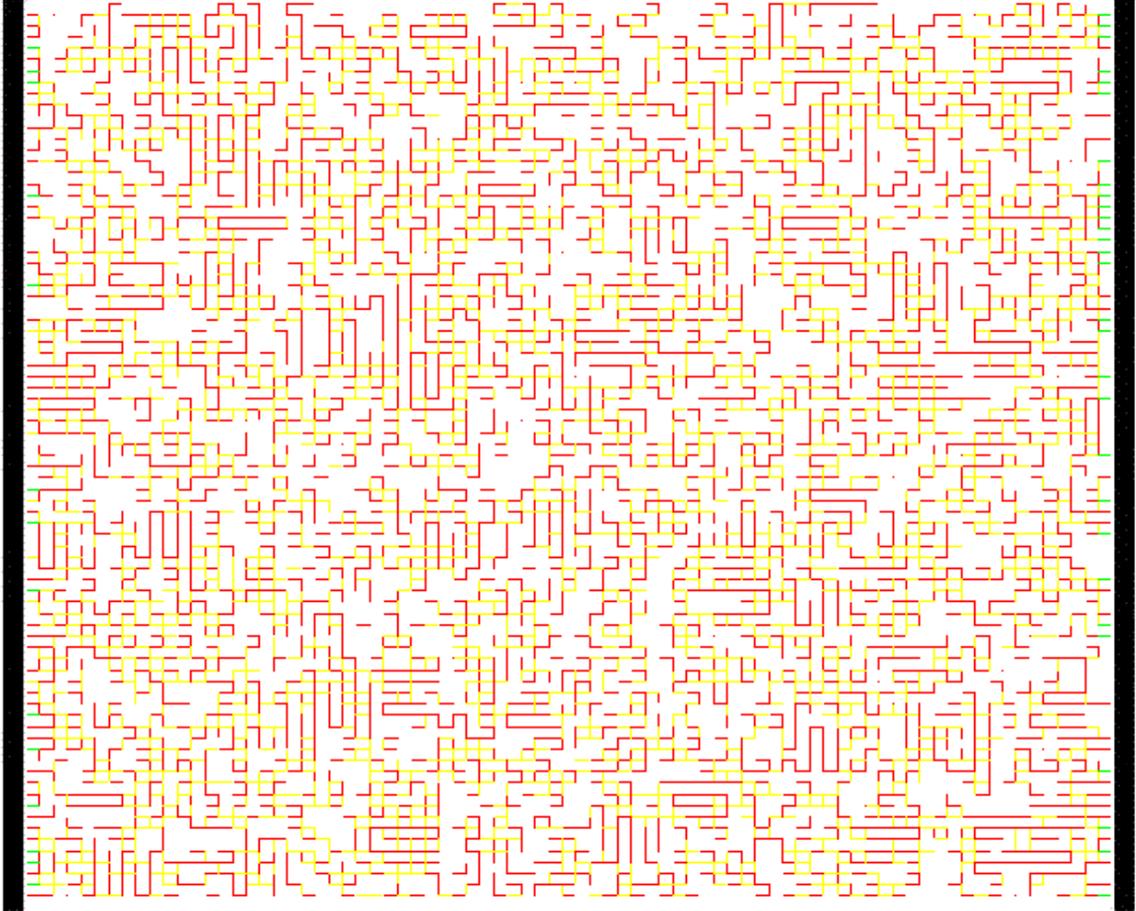


Figura 41: Simulação do PU puro utilizando uma célula 80 x 80 sítios formada por regiões duras e moles. Barras verticais pretas: eletrodos; saltos intramoleculares: segmentos vermelhos; saltos intermoleculares: amarelos; saltos entre segmentos moleculares e o eletrodo; verdes; ligações de NF azuis; saltos entre os segmentos moleculares e grãos de negro de fumo; ciano.



Figura 42: Estrutura do compósito PU/NF com 1% de NF utilizando uma célula 80 x 80 sítios, formada por regiões duras, moles e grãos de negro de fumo. Barras verticais pretas: eletrodos; saltos intramoleculares: segmentos vermelhos; saltos intermoleculares: amarelos; saltos entre segmentos moleculares e o eletrodo; verdes; ligações de NF azuis; saltos entre os segmentos moleculares e grãos de negro de fumo; ciano.

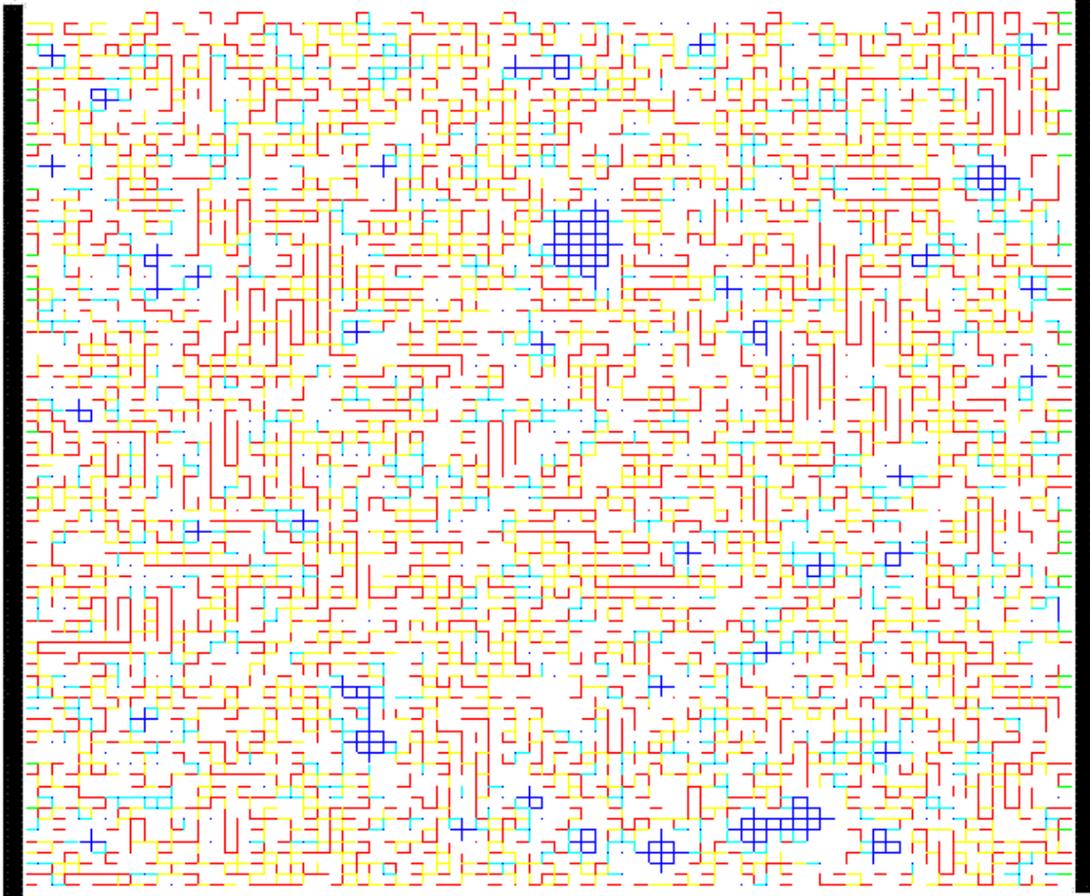


Figura 43: Estrutura do compósito PU/NF com 5% de NF utilizando uma célula 80 x 80 sítios, formada por regiões duras, moles e grãos de negro de fumo. Barras verticais pretas: eletrodos; saltos intramoleculares: segmentos vermelhos; saltos intermoleculares: amarelos; saltos entre segmentos moleculares e o eletrodo; verdes; ligações de NF azuis; saltos entre os segmentos moleculares e grãos de negro de fumo; ciano.

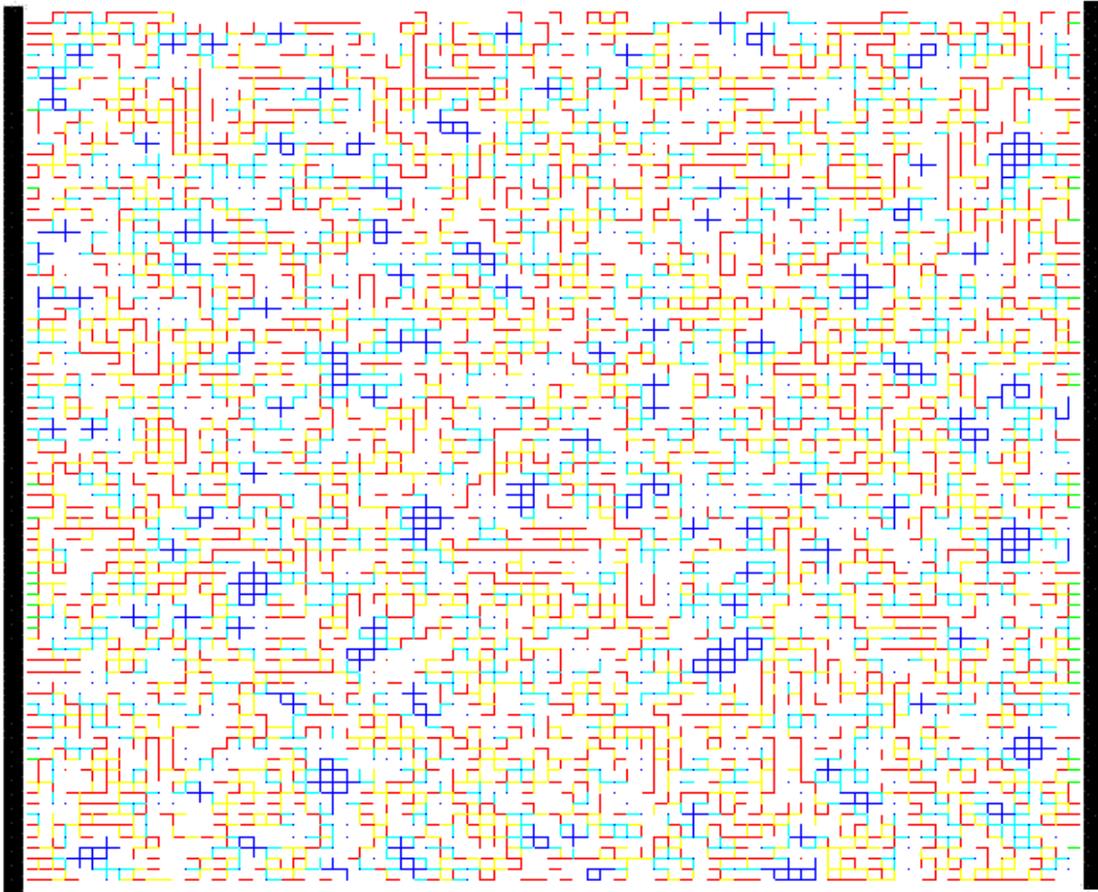


Figura 44: Estrutura do compósito PU/NF com 10% de NF utilizando uma célula 80 x 80 sítios, formada por regiões duras, moles e grãos de negro de fumo. Barras verticais pretas: eletrodos; saltos intramoleculares: segmentos vermelhos; saltos intermoleculares: amarelos; saltos entre segmentos moleculares e o eletrodo; verdes; ligações de NF azuis; saltos entre os segmentos moleculares e grãos de negro de fumo; ciano.

4.3. Simulação da Condutividade

Após gerar a primeira célula, o modelo estatístico permite calcular a condutividade complexa a partir da incorporação de uma técnica de matriz de transferência desenvolvida por Derrida em 1984 ^[13]. Os valores de impedância das ligações moleculares e dos saltos de portadores podem ser calculados previamente se forem propostas os mecanismos de condução adequados para o compósito.

A rede de resistores e capacitores utilizada por Abrahams e Miller para representar a estrutura de materiais desordenados consiste de sítios da rede que são conectados por resistores R , onde um capacitor é conectado a cada sítio da

rede por meio de uma fonte de voltagem aterrada, onde a resistência e a capacitância são dadas pelas equações (2.55) e (2.58):

$$C_m = \frac{e^2}{kT} \exp\left(\frac{-E_{m'm}}{kT}\right) \quad (2.55)$$

$$R_{ij} = \frac{kT}{e^2 v_{ph}} \exp\left(\frac{E_{ij}}{kT} + \frac{2r_{i,j}}{a}\right) \quad (2.58)$$

Em nosso modelo, cada ligação entre dois sítios da matriz polimérica foi representada por uma associação de resistor e capacitor em paralelo, como ilustrado na Figura 45.

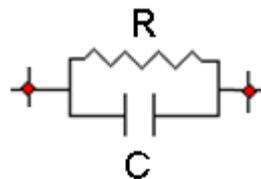


Figura 45: Impedância de salto de portadores de carga entre dois sítios da matriz polimérica.

Desta forma, introduzimos na equação da capacitância uma constante A que pode ser relacionada com um parâmetro geométrico do capacitor entre dois sítios da matriz polimérica. Na equação da resistência foi introduzida uma função dependente de frequência angular ω que sugere diminuição das alturas médias das barreiras de potencial com o aumento da frequência do campo elétrico aplicado ^[60]. As expressões da resistência e a da capacitância entre dois sítios da matriz polimérica estão apresentadas nas Equações 4.2 e 4.3.

$$C_{ij} = A \frac{e^2}{kT} \exp\left(\frac{-E_{ij}}{kT}\right) \quad (4.2)$$

$$R_{ij} = \frac{kT}{e^2 v_{ph}} \left(\frac{1}{(1 + \omega\tau)}\right) \exp\left(\frac{E_{ij} + eEr_{ij}}{kT} + \frac{2r_{i,j}}{a}\right) \quad (4.3)$$

onde eEr_{ij} é a contribuição do campo elétrico E para a probabilidade de salto.

A impedância Z_{sm} desse circuito RC em paralelo é dada pela equação:

$$Z^* = \frac{R \cdot (1 - iR\omega C)}{1 + (R\omega C)^2} \quad (4.4)$$

onde ω é a frequência angular, R a resistência, C a capacitância e i é o número imaginário.

No modelo estatístico consideramos que dois sítios pertencentes ao negro de fumo são conectados por um único resistor. A impedância Z_{NF} foi calculada pela equação de Drude:

$$Z_{NF} = \frac{(1 - i\omega\tau_{NF})}{B\tau_{NF}} \quad (4.5)$$

onde B é uma constante e τ_{NF} é o tempo médio de espalhamento.

Para simular a condutividade complexa σ^* utilizamos a técnica de matriz de transferência onde foi utilizada a equação (2.52) e (2.35) para a atualização da matriz condutância devido ao acréscimo de ligações verticais e horizontais, respectivamente, onde a resistência R foi trocada pela impedância Z .

$$A''_{ij} = A'_{ij} + \frac{1}{Z} (\delta_{\alpha,i} - \delta_{\beta,j})(\delta_{\alpha,j} - \delta_{\beta,j}).$$

$$A'_{ij} = A_{ij} - \frac{ZA_{i\alpha}A_{\alpha j}}{1 + ZA_{\alpha\alpha}}.$$

Lembrando que, quando se calcula a contribuição das ligações e dos saltos na condutividade do compósito, todos os elementos da matriz (i,j) são atualizados. A condutividade de uma tira semi-infinita de L colunas é dada pela equação (2.53).

$$\Sigma_N = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{A_L(1,1)}{L}$$

Nas Figuras 46 a 48 estão ilustradas as curvas experimentais (componente real e imaginária) da condutividade do compósito PU/NF, obtidas por meio da técnica de espectroscopia de impedância, assim como as curvas teóricas obtidas da simulação.

No ajuste teórico-experimental da condutividade real e imaginária da amostra 99/01, apresentado na Figura 46, observa-se que pequenas variações nos parâmetros do modelo de Abrahams e Miller geravam grandes variações nos valores da condutividade real e imaginária. No entanto, grandes variações nos parâmetros do modelo de Drude praticamente não afetavam os valores da condutividade. Isto sugere que o processo de condução que ocorrem na matriz polimérica predomina sobre o processo de condução que ocorre nos grãos do negro de fumo.

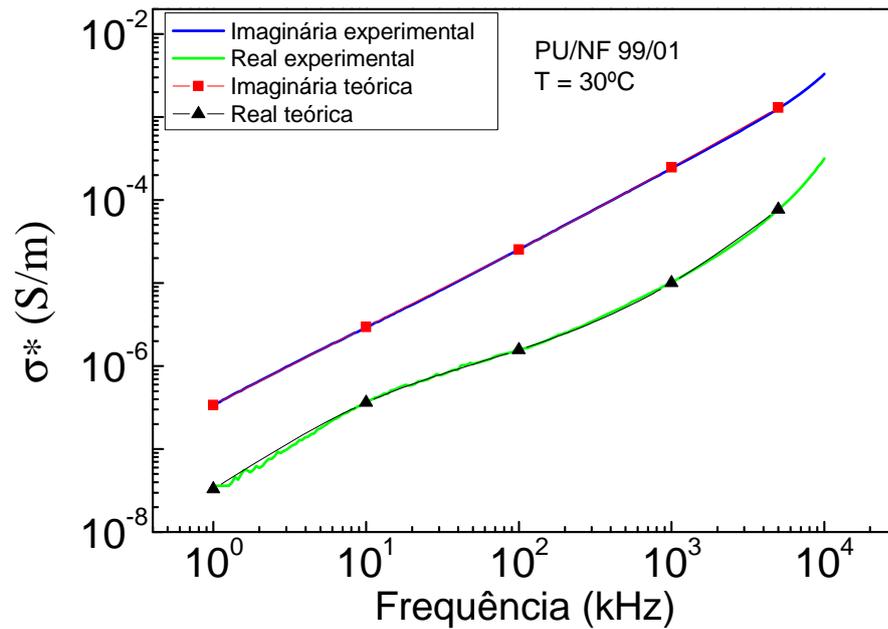


Figura 46: Gráfico das componentes real e imaginária da condutividade em função da frequência para o compósito PU/NF com 1% de NF.

No ajuste teórico-experimental da condutividade complexa da amostra 95/05, apresentada na Figura 47, nota-se uma influência do negro de fumo no valor da condutividade alternada para frequências mais elevadas (acima de $5,0 \times 10^5$ Hz). Para a amostra 90/10, Figura 48, a influência da condutividade do negro de fumo é observada para todos os valores de frequência.

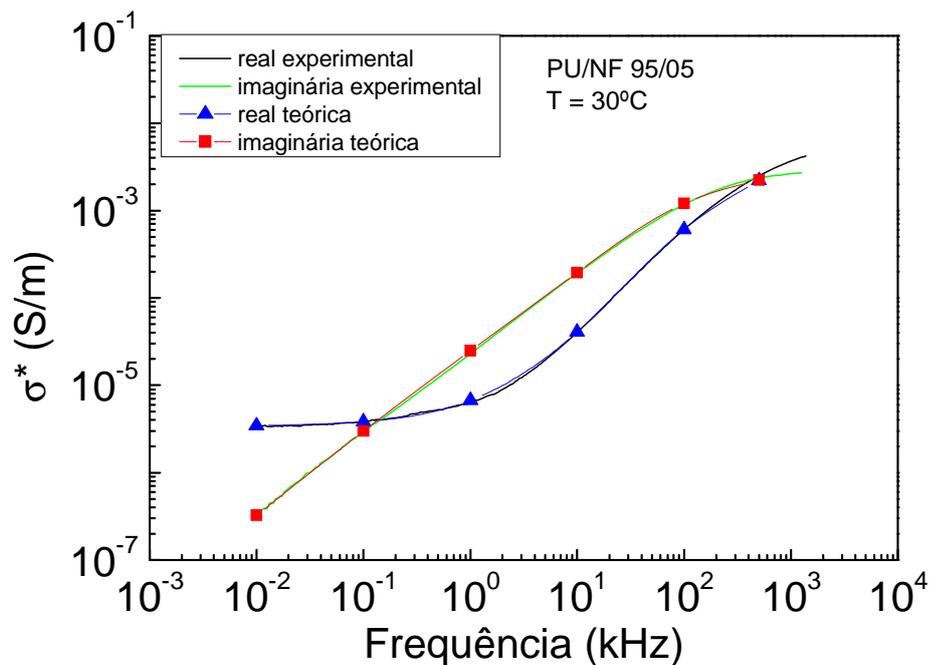


Figura 47: Gráfico das componentes real e imaginária da condutividade em função da frequência para o compósito PU/NF com 5% de NF.

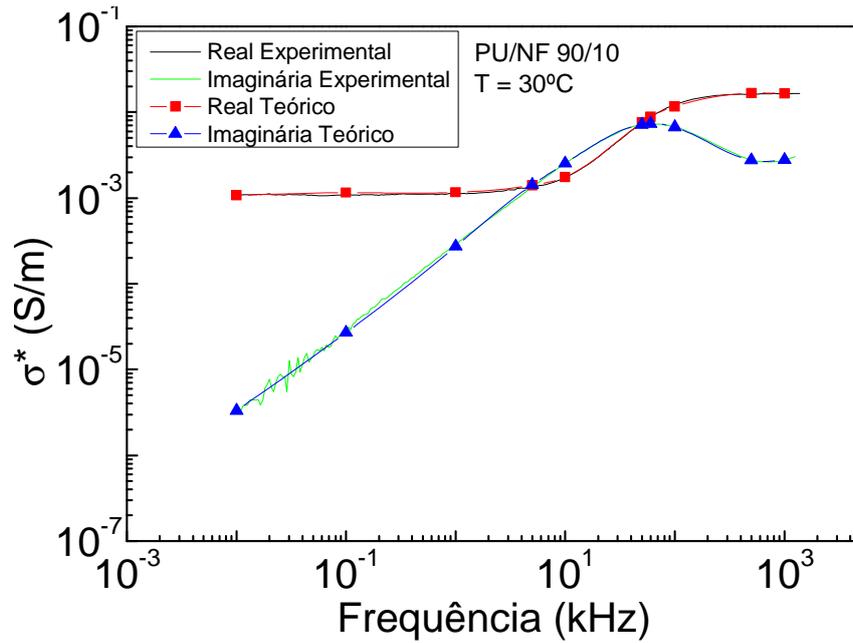


Figura 48: Gráfico das componentes real e imaginária da condutividade em função da frequência para o compósito PU/NF com 10% de NF.

O comportamento da resistência de salto e da capacitância como função da frequência, utilizado no ajuste teórico experimental, para as três amostras aqui estudadas, são apresentados nas Figuras 49 e 50, respectivamente.

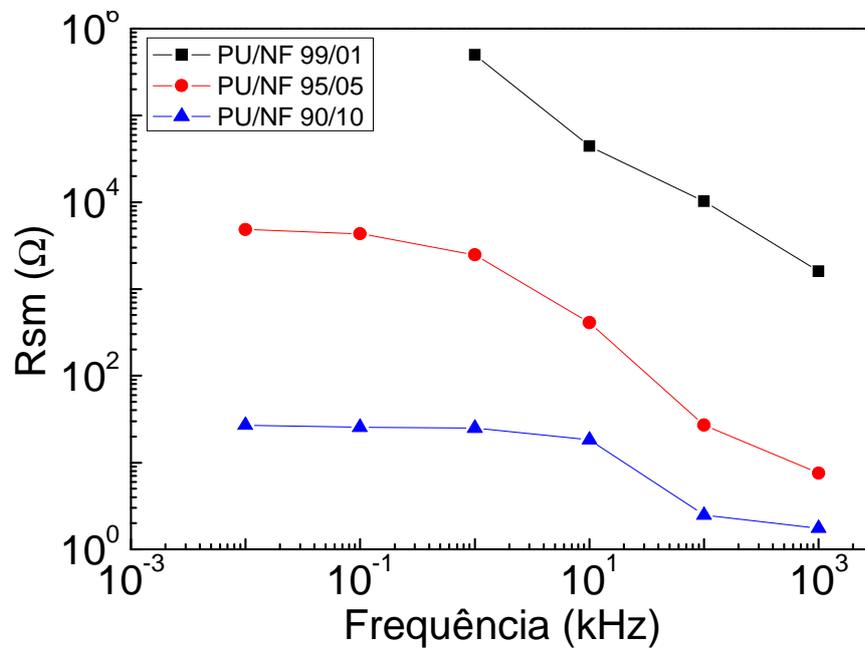


Figura 49: Comportamento da resistência de salto dos portadores de carga presentes na matriz polimérica em função da frequência.

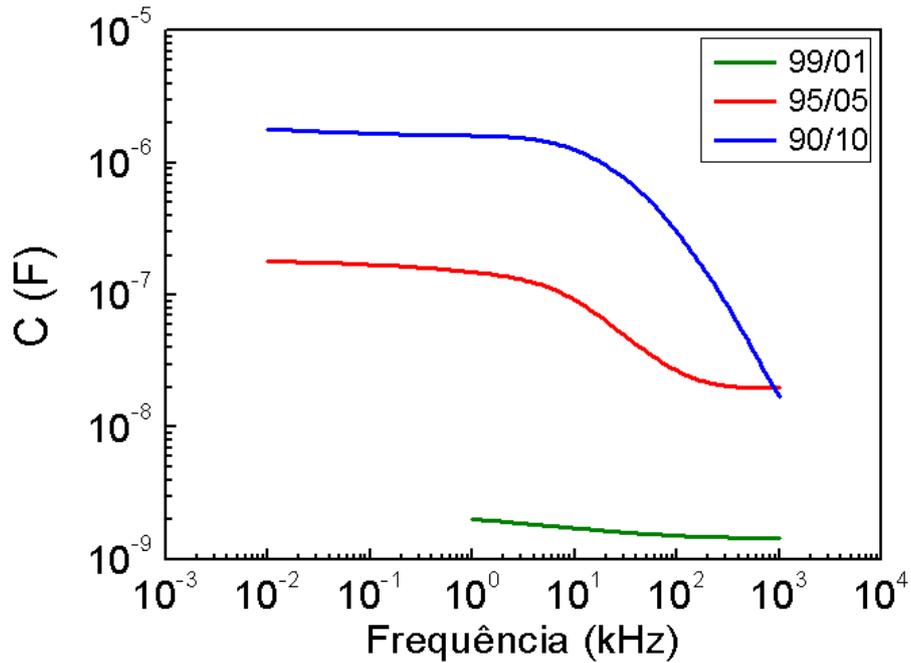


Figura 50: Comportamento da capacitância entre dois sítios pertencentes à matriz polimérica em função da frequência.

As resistências das amostras 95/05 e 90/10 apresentaram valores aproximadamente constantes às baixas frequências e uma queda em seus valores com o aumento da frequência (acima de 1 kHz). Este comportamento pode ser entendido por meio dos diagramas de barreiras de potencial apresentados nas Figuras 51.

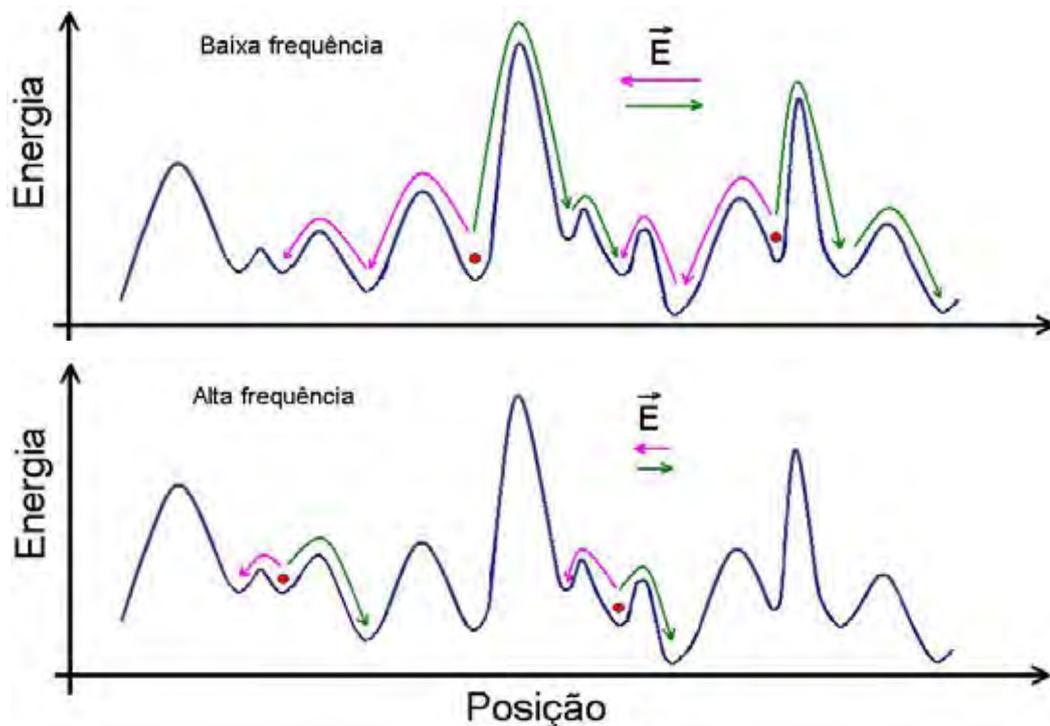


Figura 51: Diagrama de barreiras de energia potencial na matriz polimérica para o processo de condução em baixas e altas frequências.

No regime de baixa frequência o movimento dos portadores de carga é afetado principalmente pelas altas barreiras de energia, que representam grandes obstáculos presentes na matriz polimérica. Em altas frequências, os portadores de carga tornam-se mais localizados em pequenas regiões que contém barreiras de baixa energia, aumentando desta forma, o valor da condutividade.

Os valores das constantes utilizadas nas equações da resistência e da capacitância estão apresentados na Tabela 2. O tempo de espera que o portador de carga necessita para saltar de um sítio para o outro estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 2: Valores das constantes (4.2) e (4.3) utilizadas no cálculo de resistência R e da capacitância C.

Nomes das Constantes	Símbolo	Valores
Constante de Boltzmann	k	1.381×10^{-23} J/K
Temperatura Ambiente	T	303 K
Frequência de Fônon	ν	1.0×10^{13} Hz
Comprimento de localização	a	30.0×10^{-9} m
Parâmetro geométrico	A	99/01
		95/05
Carga do Elétron	e	90/10
		3.60×10^9
		3.8×10^{10}
		3.45×10^{11}
		1.6×10^{-19} C

Tabela 3: Valores do tempo de espera (segundos) dos portadores de carga da matriz polimérica PU para diferentes frequências.

	10 Hz	100 Hz	1 kHz	10 kHz	100 kHz	1 MHz
Amostras	t_{s1}	t_{s2}	t_{s3}	t_{s4}	t_{s5}	t_{s6}
99/01			1.7×10^{-3}	1.7×10^{-3}	5.7×10^{-4}	2.7×10^{-4}
95/05	4.1×10^{-1}	3.90×10^{-2}	4.39×10^{-3}	1.70×10^{-3}	1.70×10^{-3}	1.70×10^{-3}
90/10	74,00	4,70	0,70	9.90×10^{-2}	5.90×10^{-2}	5.00×10^{-2}

Os dados da Tabela 3 mostram que para todas as amostras o tempo de espera decai com a frequência, visto que o portador fica mais confinado em regiões onde a altura média das barreiras de energia diminui com o aumento da frequência. Houve um aumento do tempo de espera dos portadores de carga presentes nos sítios da matriz polimérica com o aumento da quantidade de negro de fumo na amostra. Isto se deve ao aumento da condução ao longo dos caminhos de

condução, que se formam com o acréscimo da quantidade de negro de fumo, visto que a intensidade do campo elétrico local diminui no volume da matriz polimérica.

O ajuste teórico experimental de cada uma das medidas de condutividade alternada em filmes de PU/NF foi realizado variando-se os valores de E_{ij} e r_{ij} , com a frequência. Estes dados estão dispostos nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4: Valores da diferença entre os níveis de energia de dois sítios E_{ij} (eV) da matriz polimérica utilizados para a simulação da condutividade do compósito PU/NF para diferentes valores de frequência.

	10 Hz	100 Hz	1 kHz	10 kHz	100 kHz	1 MHz
Amostras	E_{ij} (eV)	E_{ij} (eV)	E_{ij} (eV)	E_{ij} (eV)	E_{ij} (eV)	E_{ij} (eV)
99/01			0,052	0,056	0,059	0,060
95/05	$5,39 \times 10^{-3}$	$6,45 \times 10^{-3}$	$9,32 \times 10^{-3}$	0,015	0,025	0,048
90/10	$1,00 \times 10^{-3}$	$2,06 \times 10^{-3}$	$3,10 \times 10^{-3}$	$6,81 \times 10^{-3}$	0,036	0,10

Tabela 5: Valores da distância média de saltos r_{ij} (metro) na matriz polimérica utilizados para a simulação da condutividade do compósito PU/NF para diferentes frequências.

	10 Hz	100 Hz	1 kHz	10 kHz	100 kHz	1 MHz
Amostras	r_{ij} (m)					
99/01			$7,63 \times 10^{-8}$	$7,13 \times 10^{-8}$	$6,53 \times 10^{-8}$	$5,93 \times 10^{-8}$
95/05	$5,00 \times 10^{-8}$	$4,80 \times 10^{-8}$	$3,90 \times 10^{-8}$	$2,80 \times 10^{-8}$	$1,5 \times 10^{-8}$	$5,20 \times 10^{-9}$
90/10	$3,50 \times 10^{-8}$	$3,20 \times 10^{-8}$	$3,50 \times 10^{-8}$	$2,39 \times 10^{-8}$	$1,7 \times 10^{-8}$	$1,05 \times 10^{-9}$

Dos dados da Tabela 4 verifica-se que a diferença de energia E_{ij} , entre a energia do sítio i e a energia do sítio j aumenta com a frequência para todas as amostras. Enquanto que os dados da Tabela 5 indicam que a distância média de saltos de portadores de carga r_{ij} que ocorrem na matriz polimérica diminui com o aumento da frequência. Estes resultados mostram que há uma competição entre E_{ij} e r_{ij} , conforme enfatizado por Mott [33].

No regime de baixas frequências o portador de carga localizado no sítio i salta preferencialmente para um sítio j mais distante se este sítio possuir um nível de energia próximo do nível de energia do sítio i , conforme o diagrama de barreiras de energia potencial ilustrado na Figura 52. Já para altas frequências, o portador de carga localizado em um sítio i salta preferencialmente para um sítio j mais próximo

com um nível de energia maior (ou menor) que o nível de energia do sítio i , conforme diagrama de energia potencial apresentado na Figura 53.

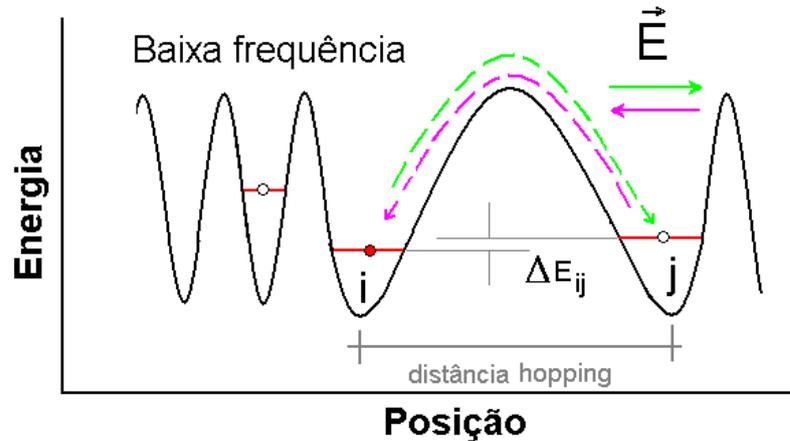


Figura 52: Diagrama de barreiras de energia potencial na matriz polimérica, no regime de baixa frequência. i e j : sítios; ΔE_{ij} : diferença entre níveis de energia.

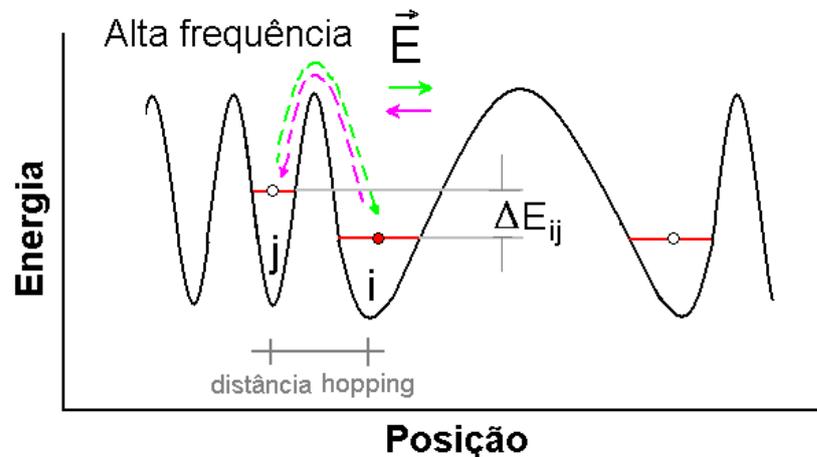


Figura 53: Diagrama de barreiras de energia potencial na matriz polimérica, no regime de alta frequência. i e j : sítios; ΔE_{ij} : diferença entre níveis de energia.

O modelo de Drude foi utilizado na realização dos ajustes teórico-experimentais da condutividade alternada das amostras de PU/NF. O valor da constante $B = 1,4 \times 10^2 \Omega$ na expressão da impedância do modelo de Drude, apresentada na equação (4.5), e o tempo de espalhamento $\tau_{rf} = 9,0 \times 10^{-3} \text{ s}$ foram os mesmos para as amostras 99/01 e 95/05. Para a amostra 90/10, a constante foi de $5,0 \times 10^9 \Omega$ e o tempo de espalhamento variou de 0,1 a 0,38 ns.

A partir da análise dos dados obtidos, pode-se notar que o negro de fumo influenciou pouco no comportamento geral da condutividade complexa das amostras de PU/NF, abaixo do limiar de percolação. No entanto, acima do limiar de percolação, o processo de condução da matriz polimérica sofreu alterações devido à presença de um grande número de estados localizados no volume da amostra.

5. CONCLUSÃO

Compósitos de poliuretano e negro de fumo em diferentes proporções foram obtidos na forma de filmes pelo método *casting* e analisadas quanto às propriedades elétricas e dielétricas por meio de medidas de quatro pontas e impedância.

A partir dos resultados obtidos pelo método de quatro pontas, observamos que o aumento da quantidade de NF introduzido na matriz polimérica aumenta a condutividade do compósito. Com essa análise foi possível determinar o limiar de percolação do compósito PU/NF entre 3% e 4% de NF em massa.

Os resultados da técnica de espectroscopia de impedância demonstraram que os processos de relaxação são mais evidentes em medidas de módulo elétrico do que em medidas de permissividade dielétrica. Medidas de condutividade ac mostram que amostras com quantidade de NF inferiores a 5%, apresentam condutividade dependente da frequência, indicando que o processo de condução *hopping* na matriz isolante é predominante. Entretanto, para amostras com quantidade de NF acima de 5%, as medidas de condutividade apresentam um patamar a baixas frequências, sugerindo que os portadores de carga presentes no NF contribuem significativamente com a condutividade da matriz polimérica.

O modelo estatístico desenvolvido nesse trabalho conseguiu reproduzir bem a estrutura e calcular a condutividade *ac* do compósito PU/NF. Com o modelo, constatou-se que o processo de condução para amostras condutoras em baixas frequências obedece ao modelo modificado de Abrahams e Miller, enquanto que, para as mais altas frequências tanto o modelo de Abrahams Miller, quanto o modelo modificado de Drude têm influência no cálculo da condutividade. Porém para a amostra isolante somente o modelo modificado de Abrahams e Miller tem influência sobre a condutividade, o que demonstra que o processo de condução por saltos é predominante na matriz isolante.

Por meio dos resultados obtidos do ajuste teórico-experimental, também foi possível observar a variação da resistência de salto em função da frequência. Nesse estudo, nota-se que a resistência de salto decresce com aumento da frequência. Esse comportamento sugere que os portadores de cargas ficam confinados em regiões cada vez menores à medida que a frequência do campo elétrico vai aumentando.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais**. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002, 556p
- ² FRANCH-MARIN, P.; TUNNICLIFFE D. L.; DAS-GUPTA, D. K. Dielectric properties and spatial distribution of polarization of ceramic + polymer composite sensors. **Materials Research Innovations** , Berlin, v. 4, p. 334-339, 2001.
- ³ SAKAMOTO, W. K.; FRANCH, P. M.; GUPTA D. K. Characterization and application of PZT/PU and graphite doped PZT/PU composite. **Sensors and Actuators A**, Lausanne, v. 100, p. 165-174, 2002.
- ⁴ LI, F.; QI, L.; YANG, J.; XU, M.; LUO, X.; MA, D. Polyurethane/conducting carbon black composites: structure, electric conductivity, strain recovery behavior, and their relationships. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 75, p. 68-77, 2000.
- ⁵ NOVÁK, I.; KRUPA, I.; CHODÁK, I. Relation between electrical and mechanical properties in polyurethane/carbon black adhesives. **Journal of Materials Science Letters**, London, v. 21, p. 1039-1041, 2002.
- ⁶ STRÜMLER, R.; GLATZ-REICHENBACH, J. Conducting polymer composites. **Journal of Electroceramics**, v.3, n.4, p. 329-346, 1999..
- ⁷ LEI, H.; PITT, W. G.; MCGRATH, L. K.; HO, C. K. Modeling carbon black/polymer composite sensors. **Sensors and Actuators B**, Lausanne, v. 125, p. 396–407, 2007.
- ⁸ CHEN, G. S.; HU, J. W.; ZHANG, M. Q.; LI, M. W.; RONG, M. Z. Gas sensitivity of carbon black/waterborne polyurethane composites. **Carbon**, Elmsford, v. 42, p. 645-651, 2004.

-
- ⁹ PSARRAS, G. C. Charge transport properties in carbon black/polymer composites. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, New York, v. 45, p. 2535–2545, 2007..
- ¹⁰ HAN, D. G.; CHOI, G. M. Computer simulation of the electrical conductivity of composites: the effect of geometrical arrangement. **Electrochimica Acta**, New York, v. 44, p. 4155-4161, 1999.
- ¹¹ DOTELLI, G.; MARI, C.M. Modelling and simulation of the mechanical properties of YSZ/Al₂O₃ composites: a preliminary study. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 148, p. 527-531, 2002.
- ¹² KIRKPATRICK, S. Percolation and conduction. **Reviews of Modern Physics**, Minneapolis, v. 45, p. 574-587, 1973.
- ¹³ DERRIDA, B.; VANNIMENUS, J. A transfer-matrix approach to random resistor networks. **Journal of Physics . A . Mathematical and General**, Bristol, v. 15, p. 557-564, 1982.
- ¹⁴ FAN, Z. A new approach to the electrical resistivity of two-phase composites. **Acta Metallurgica et Materialia**, New York, v. 43, p. 43-49, 1995.
- ¹⁵ VILAR, W. **Química e tecnologia dos poliuretanos**. 3.ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2004. 400p. Disponível em: <www.poliuretanos.com.br>. Acesso em: 30 jun.2009.
- ¹⁶ MARINHO, J. R. D. **Macromoléculas e polímeros**. Ilha Solteira: Manole, 2005. 506 p.
- ¹⁷ CERVINI, P. **Aplicação de eletrodos compósitos a base de poliuretano-grafite**. 2006. 191 f. Tese (Doutorado em Ciências - Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

-
- ¹⁸ MARK, H. F.; BIKALES, N. M.; OBERBERGER, C. G.; MENGES, G. **Encyclopedia of polymer science and technology**. 3.ed. New York: John Wiley & Sons, 2003. v.9, 3112 p.
- ¹⁹ MARK, H. F.; BIKALES, N. M.; OBERBERGER, C. G.; MENGES, G. **Encyclopedia of polymer science and technology**. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, 2003. v.9, 3112 p.
- ²⁰ REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C.: Caracterização mecânica de compósito de poliamida/fibra de carbono via ensaio de cisalhamento interlaminar e de mecânica da fratura. São Carlos, **Polímeros: ciência e tecnologia**, 2000. v. 10, n. 3, p. E4-E10.
- ²¹ NAGASHIMA, H. N. **Análise dos processos de condução em compósitos de PU/NF**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, CBECIMat, 17, 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: Metallum, 2006. p 3331-3339.
- ²² DAI, K.; XU, X. B.; LI, Z. M. Electrically conductive carbon black (CB) filled in situ microfibrillar poly(ethylene terephthalate) (PET)/polyethylene (PE) composite with a selective CB distribution. **Polymer**, Oxford, v. 48, p. 849-859, 2007.
- ²³ EIRAS J. A. **Apostila de Materiais piezoelétrico**. Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas, Departamento de Física. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2004. 34p.
- ²⁴ REITZ, J. R.; MILFORD, J. F.; CHRISTY, R. W. **Fundamentos da teoria eletromagnética**. 9.ed. Rio de Janeiro: Campus, 1982.
- ²⁵ MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems**. 2.ed. Carolina do Norte: John Wiley & Sons, 2005.

-
- ²⁶ STAUFFER, D.; AHARONY, A. **Introduction to percolation theory**. 2.ed. Filadélfia: Taylor & Francis, 1994. 192p.
- ²⁷ NAGASHIMA, H. N. **Simulação de condutividade alternada em sistemas poliméricos e aplicações em polímeros condutivos**. 2000. 155 f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
- ²⁸ BERKOWITZ, B.; EWING, R. P. Percolation theory and network modeling applications in soil physics. **Surveys in Geophysics**, Bedford, v. 19, p. 23-72, 1998.
- ²⁹ DYRE, J. C. The random free-energy barrier model for ac conduction in disordered solids. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 64, n. 5, p. 2456-2468, 1988.
- ³⁰ YAZDANI, A. Watching an atom tunnel. **Nature**, London, v. 409, p. 471-472, 2001.
- ³¹ SHENG, P.; ABELES, B. Voltage-induced tunneling conduction in granular metals at low temperatures. **Physical Review Letters**, New York, v. 28, n. 1, p.34-37, 1972.
- ³² PRIGODIN, V.N.; EPSTEIN, A. J. Nature of insulator-metal transition and novel mechanism of charge transport in the metallic state of highly doped electronic polymers. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 125, p. 43-53, 2002.
- ³³ MOTT, N. F.: **Metal-insulator transitions**. 2.ed, London: Taylor e Francis, 1990. 290 p.
- ³⁴ LIANG, J.; YANG, Q. Aggregate structure and percolation behavior in polymer/carbon black conductive composite. **Journal Applied of Physics**, New York, v. 102, p. 083508-1 – 083508-5, 2007.

-
- ³⁵ SEANOR, D. A. **Electrical properties of polymer**. Orlando: Academic Press, 1982.
- ³⁶ SHENG P.; SICHEL, E. K.; GITTLEMAN, J. I. Fluctuation-Induced tunneling conduction in carbon-polyvinylchloride composites. **Physical Review Letters**, New York, v. 40, p. 1197-1200, 1978.
- ³⁷ SHENG, P. Hopping conduction in granular metals. **Physical Review Letters**, New York, v. 31, p. 44-47, 1973.
- ³⁸ DERRIDA, B.; ZABOLITZKY, J. G.; VANNIMENUS, J.; STAUFFER, D. A transfer matrix program to calculate the conductivity of random resistor network. **Journal of Statistical Physics**, New York, v. 34, p. 31-41, 1984.
- ³⁹ SUMMERFIELD, S., BUTCHER, P. N. A unified equivalent-circuit approach to the theory of ac and dc hopping conductivity in disordered systems. **Journal of Physics C: Solid State of Physics**, London, v. 15, p. 7003-7016, 1982.
- ⁴⁰ BÖTTGER, H.; BRYKSIN, V. V.; YASHIN, G. Y. Cluster approximation in the theory of the ac hopping conductivity in disordered systems: I. One-dimensional systems. **Journal of Physics C: Solid State of Physics**, London, v. 12, p. 2797-2808, 1979.
- ⁴¹ WU F.; MORRIS, J. E. Alternating current electrical properties of island aluminum thin film on polyimide substrate. In: IEEE POLYTRONIC 2002 CONFERENCE, 2002, Hungary. Conference, Piscataway: IEEE, 2002. p. 145-149, 2002.
- ⁴² PÉREZ, C. A. S. O modelo do elétron livre de Drude completa 100 anos. **Caderno Catarinense de Ensino de Física**, Florianópolis, v. 17, n.3, p. 348-359, 2000.

-
- ⁴³ KOHLMAN, R. S.; JOO, J.; WANG, Y. Z.; POUGET, J. P.; KANEKO, H.; ISHIGURO, T.; EPSTEIN, A. J. Drude metallic response of polypyrrole. **Physical Review Letters**, New York, v. 74, p. 773-775, 1995.
- ⁴⁴ JOO, J.; PRIGODIN, V. N.; MIN, Y. G.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Phonon-induced nonmetal-metal transition of a doped polyaniline. **Physical Review B**, New York, v. 50, n. 16, p. 12226-12229, 1994.
- ⁴⁵ CEREDA, R. L. D.; MALDONADO, J. C. **Introdução ao Fortran 77 para microcomputadores**. São Paulo: McGraw-Hill, 1987. 211 p.
- ⁴⁶ ANDREOLI, R. V.; CARVALHO, J. C. **Apostila Fortran**. São José dos Campos: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), 2001. 29p.
- ⁴⁷ GIROTTO E. M., SANTOS, I. A.: Medidas de resistividade elétrica *dc* em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 4, p. 639-647, 2002.
- ⁴⁸ PSARRAS, G. C.; MANOLAKAKI, E.; TSANGARIS, G. M. Electrical relaxations in polymeric particulate composite of epoxy resin and metal particles. **Composites: Part A**, v. 33, p. 375–384, 2002.
- ⁴⁹ ZHANG, J.; MINE, M.; ZHUA, D.; MATSUO, M. Electrical and dielectric behaviors and their origins in the three-dimensional polyvinyl alcohol/MWCNT composites with low percolation threshold. **Carbon**, Elmsford, v. 47, p. 1311-1320, 2009.
- ⁵⁰ MOLAK, A.; PALUCH, M.; PAWLUS, S.; KLIMONTKO, J.; UJMA, Z.; GRUSZKA, I. Electric modulus approach to the analysis of electric relaxation in highly conducting $(\text{Na}_{0.75}\text{Bi}_{0.25})(\text{Mn}_{0.25}\text{Nb}_{0.75})\text{O}_3$ ceramics. **Journal of Physics D: Applied Physics**, London, v. 38, p. 1450–1460, 2005.

-
- ⁵¹ SOARES, B. G.; LEYVA, M. E.; BARRA, G. M. O.; KHAJASTGIR, D. Dielectric behavior of polyaniline synthesized by different techniques. **European Polymer Journal**, New York, v. 42, p. 676-686, 2006.
- ⁵² KANDA, D. H. F.; NAGASHIMA, H. N.; MALMONGE, J. A.; SAKAMOTO, W. K.; CHIERICE, G. O. Effect of polyol excess on the electrical property of vegetable-polyurethane film. **Journal of Materials Science**, Norwells, v. 43, p. 5436–5440, 2008.
- ⁵³ MIGAHED, M. D.; ISHRA, M.; FAHMY, T.; BARAKAT, A. Electric modulus and AC conductivity studies in conducting PPy composite films at low temperature. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, New York, v. 65, p. 1121–1125, 2004.
- ⁵⁴ ELIAMAT, Z. M.; ZIHLIF, A. M.; RAGOSTA, G. Dc electrical conductivity of poly(methyl methacrylate)/carbon black composites at low temperature. **Journal of Materials Science . Materials in Electronics**, London, v. 19, p. 1035-1038, 2008.
- ⁵⁵ CAPACCIOLI, S.; LUCCHESI, M.; ROLLA, P. A.; RUGGERI, G. Dielectric response analysis of a conducting polymer dominated by the hopping charge transport. **Journal Physics: Condensed of Matter**, Bristol, v. 10, p. 5595–5617, 1998.
- ⁵⁶ JÄGER, K. M.; MCQUEEN, D. H.; TCHMUTIN, I. A.; RYVKINA, N. G.; KLÜPPEL, M. Electron transport and ac electrical properties of carbon black polymer composites. **Journal Physics D: Applied Physics**, London, v. 34, p. 2699–2707, 2001.
- ⁵⁷ PSARRAS, G. C. Hopping conductivity in polymer matrix-metal particles composite. **Composites: Part A**, Kidlington, v. 37, p. 1545-1553, 2006.
- ⁵⁸ DYRE, J. C.; SCHRODER, T. B. Universality of ac in disordered solids: **Reviews of Modern Physics**, Minneapolis, v. 72, n. 3, p. 873-891, 2000.

⁵⁹ PRIGODIN, V. N.; EPSTEIN A. J. Quantum hopping in metallic polymers. **Physica B**, Amsterdam, v. 338, p. 310–317, 2003.

⁶⁰ NAGASHIMA, H. N.; ONODY, R. N.; FARIA, R. M. Alternating conductivity of conducting polymers studied by a transfer-matrix technique. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 101, p. 455-456, 1999.