

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
FACULDADE DE ENGENHARIA  
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

**ALEX OTÁVIO SANCHES**

**INFLUÊNCIA DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE NAS PROPRIEDADES  
TÉRMICAS, DIELÉTRICAS E PIEZOELÉTRICAS EM COMPÓSITOS  
ELASTOMÉRICOS A BASE DE POLIURETANO**

Ilha Solteira  
2016

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS**  
**MATERIAIS**

**ALEX OTÁVIO SANCHES**

**INFLUÊNCIA DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE NAS  
PROPRIEDADES TÉRMICAS, DIELÉTRICAS E PIEZOELÉTRICAS  
EM COMPÓSITOS ELASTOMÉRICOS A BASE DE POLIURETANO**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – UNESP como parte dos requisitos para obtenção do título de doutor em Ciência dos Materiais com ênfase em Física da Matéria Condensada.

José Antônio Malmonge  
**Orientador**

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

S211i Sanches, Alex Otávio.  
Influência de nanocristais de celulose nas propriedades térmicas, dielétricas e piezoelétricas em compósitos elastoméricos a base de poliuretano / Alex Otávio Sanches. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2016  
134 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2016

Orientador: José Antônio Malmonge  
Inclui bibliografia

1. Poliuretano. 2. Compósitos trifásicos. 3. PZT. 4. Nanocristais de celulose.  
5. Coeficiente piezoelétrico.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira


**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

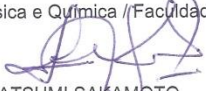
TÍTULO DA TESE: Influência de nanocristais de celulose nas propriedades térmicas, dielétricas e piezoelétricas em compósitos elastoméricos a base de poliuretano

**AUTOR: ALEX OTÁVIO SANCHES**

**ORIENTADOR: JOSE ANTONIO MALMONGE**

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

  
Prof. Dr. JOSE ANTONIO MALMONGE  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

  
Prof. Dr. WALTER KATSUMI SAKAMOTO  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

  
Prof. Dr. CARLOS JOSE LEOPOLDO CONSTANTINO  
Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNESP/Presidente Prudente

  
Prof. Dr. GERSON LUIZ MANTOVANI  
Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas / Universidade Federal do ABC

  
Dr. MORSYLÉIDE DE FREITAS ROSA  
Núcleos Temáticos / Embrapa Agroindústria Tropical

Ilha Solteira, 20 de maio de 2016

## AGRADECIMENTOS

Agradeço

Aos meus pais que me apoiam sempre. Aproveito para pedir desculpas pelas inúmeras ausências durante o doutorado;

Ao meu orientador Prof. Dr. José Antônio Malmonge, pela paciência, amizade e dedicação. Um verdadeiro exemplo a ser seguido;

A Prof. Dra. Darcy Hiroe Fujii Kanda pelo tempo dispensado nas infinitas discussões. Pela preocupação dispensada e amizade. Exemplo de pessoa e profissional;

Ao Prof. Dr. Luiz Francisco Malmonge, pelas discussões científicas (ou não), pela companhia nos congressos e amizade. Exemplo de ser humano, de profissional e com um coração maior que o humor;

Ao Prof. Dr. Walter Katsumi Sakamoto, pelas inúmeras discussões, pela dedicação dispensada e inúmeras ajudas. Exemplo de superação, profissionalismo e dedicação;

Ao Luciano Henrique Siliano Ricco por me acompanhar ainda como aluno de iniciação científica durante a primeira fase deste projeto;

Ao técnico de laboratório Mario Pinto Carneiro Junior pelas mais de 1300 amostras metalizadas (eu contei);

Aos meus amigos Lincon Zadorosny e Rafael Zadorosny. Certamente devo à convivência com vocês o fato de ser um ser humano melhor hoje;

Aos alunos do Grupo de polímeros pela convivência e conversas nas horas de cansaço;

A CAPES pela bolsa de doutorado e as empresas Chemtura Corp. e Orion Engineered Carbons por ceder o poliuretano e o negro de fumo, respectivamente;

E por fim, ao Grupo de polímeros por me dar exemplos a seguir.

"A ciência opera na fronteira entre conhecimento e ignorância. Não temos medo de admitir o que não sabemos. Não há vergonha nisso. A única vergonha é achar que temos todas as respostas." (**Neil deGrasse Tyson**)

## RESUMO

Compósitos particulados de conectividade 0-3 obtidos a partir de cerâmicas ferroelétricas são objetos de inúmeros estudos científicos. Tal fato decorre da necessidade da indústria eletrônica de materiais com altas constantes dielétricas e densidade de energia, para fabricação de componentes passivos integrados em circuitos impressos e fabricação de dispositivos de armazenamento de energia. Por outro lado, a constante dielétrica dessa combinação se limita a baixos níveis para algumas aplicações. A fabricação de compósitos trifásicos vem ganhando atenção devido às elevadas constantes dielétricas obtidas com a inserção de uma terceira fase condutiva. A literatura apresenta tais compósitos com um perfil bem comportado baseado na regra das misturas e na teoria da percolação. Por outro lado, em alguns casos as interações das fases de preenchimento com a matriz, bem como a possível geração de cargas durante o processo de fabricação impedem um comportamento previsível considerando a distribuição não aleatória das fases. Este trabalho teve como objetivo a obtenção e caracterização de compósitos trifásicos empregando-se como matriz o poliuretano a base de água, como segunda fase Titanato Zirconato de Chumbo (PZT) e como terceira fase, para efeito de comparativo, negro de fumo (NF) ou nanocristais de celulose (CNC). Os compósitos trifásicos foram preparados a partir da mistura dos componentes em solução aquosa de PU, e suas propriedades comparadas às obtidas para compósitos bifásicos de PU\_PZT e PU\_NF e PU\_CNC. As caracterizações foram realizadas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), análises termogravimétricas (TG), espectroscopia de impedância e infravermelho, condutividade dc, difração de raios X (DRX), e pela avaliação do coeficiente piezoelétrico. A presença de nanocristais de celulose na matriz PU, promoveu um aumento na transição vítrea e temperatura de início de degradação dos segmentos *soft* em detrimento dos segmentos *hard*, demonstrando uma interação preferencial com os SS. A adição de CNC até 10% em massa impactou de forma substancial as propriedades mecânicas dos nanocompósitos, no entanto, estas foram afetadas consideravelmente em função da umidade. Medidas do coeficiente piezoelétrico ( $d_{33}$ ) dos compósitos PU\_PZT ao longo de 30 dias, evidenciaram uma significativa atenuação do seu valor. O fenômeno de redução do  $d_{33}$  também foi observado para os compósitos trifásicos com NF, embora nestes, a atenuação se restringiu a no máximo 30% dos valores iniciais. O decaimento nos valores do  $d_{33}$  foi atribuído não apenas a um

fenômeno de não compensação de cargas durante a polarização, mas também à relaxação da matriz. Por sua vez, os nanocristais de celulose como terceira fase promoveram uma maior efetividade de polarização dos compósitos, resultando em um aumento do  $d_{33}$  superior a 400% comparativamente aos compósitos bifásicos PU\_PZT dependente do conteúdo cerâmico e de nanocristais. Um efeito de redução do volume livre para concentrações cerâmicas acima de 20% v/v ocasionou maior interação dos CNC com os segmentos hard do PU.

**Palavras Chave:** Poliuretano. Compósitos trifásicos. PZT. Nanocristais de celulose. Coeficiente piezoelétrico.



## ABSTRACT

Particulate polymeric composite with connectivity 0-3 obtained using ferroelectric ceramics as a filler are objects of numerous scientific studies. This is due to the need of the electronics industry materials with high dielectric constants and high energy density, for the manufacture of integrated passive components in printed circuits and manufacturing energy storage devices. On the other hand, the dielectric constant of this combination is limited to low levels for some applications. The manufacture of three-phase composite has gained attention due to the high dielectric constant obtained by inserting a third conductive phase. The literature shows such composites with a well behaved profile based on the rule of mixtures and percolation theory. Moreover, in some cases the interactions of the filling phase with the matrix, as well as the possible generation of charges during the manufacturing process prevents a predictable behavior considering the non-random distribution of phases. This study aimed to obtain and characterize three-phase composites employing as matrix water-based polyurethane, and as a second phase Lead titanate zirconate (PZT) and as a third phase, for comparative purposes, carbon black (NF) or cellulose nanocrystals (CNC). The three-phase composites were prepared adding the fillers in aqueous PU, and their properties compared with those obtained for biphasic composites PU\_PZT, PU\_NF and PU\_CNC. The characterizations were performed by Scanning Electron Microscopy (SEM), Differential Scanning Calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TG), impedance and infrared spectroscopy, dc conductivity, X-ray diffraction (XRD), and the evaluation of the piezoelectric coefficient. The presence of cellulose nanocrystals in PU matrix promoted an increase in the glass transition and onset temperature degradation of the soft segments (SS) to the detriment of hard segments, showing a preferential interaction with the SS. Adding CNC up to 10% (by weight) impacted substantially the mechanical properties of nanocomposites, however, they are considerably affected due to the moisture. Measurements of the piezoelectric coefficient ( $d_{33}$ ) of PU\_PZT composites over 30 days showed a significant attenuation of its value. The  $d_{33}$  reduction phenomenon was also observed for the three-phase composites with NF, restricted to a maximum of 30% of initial values. The decay in the  $d_{33}$  values was not only attributed to a phenomenon of non-compensation of charge during polarization, but also to the relaxation of the matrix. In turn, the cellulose nanocrystals as the third phase promoted greater effectiveness composite polarization resulting in an increase  $d_{33}$  higher than 400%

compared to biphasic composites PU\_PZT dependent of the ceramic and nanocrystal contents. Above 20% v/v of ceramic content possible reduction of free volume occur resulting in a higher interaction of CNC with the hard segments of PU.

**Key words:** Polyurethane. Three phase composites. PZT. Cellulose nanocrystals. Piezoelectric coefficient.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – (a) Reação de síntese do poliuretano; (b) estrutura de repetição dos segmentos do poliuretano; (c) estrutura de organização segmentos soft e hard. ....	22
Figura 2 – Sequência de formação dos agregados e aglomerados de negro de fumo. ....	24
Figura 3 - Configuração típica de uma percolação por (a) sítios; (b) por ligação. ....	26
Figura 4 - Estimativa do comportamento da probabilidade de percolação $\theta p$ . ....	27
Figura 5 – Estrutura molecular da celulose .....	29
Figura 6 – Ciclo de histerese ferroelétrica.....	33
Figura 7 – Cristal perovskita nas fases (a) paraelétrica cubica, e ferroelétrica (b) tetragonal e (c) romboédrica.....	34
Figura 8 – Padrões de conectividade para compósitos bifásicos.....	35
Figura 9 – Modelo representando o desenvolvimento do processo de polarização em compósitos de conectividade 0-3 ao longo do tempo. (a) Polarização líquida das piezopartículas nula ( $E = 0$ ); (b) Instante inicial ( $E \neq 0$ ) um alinhamento instantâneo dos dipolos nas regiões cristalinas ferroelétricas ocorre; (c) Migração de cargas para as regiões de interface e aprisionamento das mesmas por meio de armadilhas coulombianas; (d) Representação de um processo de compensação e não compensação de cargas na polarização.....	37
Figura 10 – Processo de preparação dos compósitos PU_NF. ....	43
Figura 11 – Processo de preparação dos compósitos PU_PZT. ....	44
Figura 12 - Processo de preparação dos compósitos PU_PZT_NF.....	45
Figura 13 - Processo de preparação dos compósitos PU_PZT_CNC.....	46
Figura 14 – (a) Imagem de FEG dos nanocristais de celulose hidrolisados. Distribuição estatística do (b) comprimento e (c) diâmetro das nanofibras. A linha pontilhada refere-se ao ajuste gaussiano dos dados. ....	51
Figura 15 - a) Espectros de absorção na região infravermelho para o PU, CNC e nanocompósitos de PU_CNC; b) exemplo da deconvolução das bandas 1730, 1697, 1634 $\text{cm}^{-1}$ para cálculo da área e c) área normalizada em função do conteúdo de CNC no compósito.....	54
Figura 16 – Imagens de MEV das superfícies das criofraturas do PU e compósitos PU_CNC para diferentes concentrações de CNC: 5,10,15 e 20%. ....	55
Figura 17 - (a) Termogramas de DSC (b) $T_g$ e entalpia para o PU e nanocompósitos de PU_CNC para diferentes concentrações de celulose.....	56
Figura 18 - Curvas (a) TG e (b) DTG da CNC, PU, e nanocompósitos PU_CNC. ....	57
Figura 19 - Temperatura de início de degradação para os segmentos soft ( $T_{\text{ons}}$ ) hard ( $T_{\text{onH}}$ ). ....	58
Figura 20 - Padrão de difração de raios X para os CNC, PU, PU tratado termicamente a 50°C e nanocompósitos PU_CNC.....	59
Figura 21 – (a) Curvas representativas dos ensaios de tração para os filmes de PU e compósitos (b) evolução do módulo de tensão para as deformações de 100, 300 e 500% em função do teor de celulose submetidas a umidade de 30%. ....	61
Figura 22 – Medidas de condutividade DC para os compósitos PU_CNC.....	63
Figura 23 – Medidas de impedância (a) em função da frequência e (b) para frequência de 1 MHz para os compósitos PU_CNC. (c) Perda dielétrica a frequência de 1 MHz em função da concentração de celulose. ....	64
Figura 24 – Micrografias obtidas por MEV dos grãos de PZT (a) 100 $\mu\text{m}$ ; (b) 20 $\mu\text{m}$ ; (c) superfície de um grão; (d) distribuição de tamanho de grãos. ....	66

Figura 25 – Imagens obtidas por MEV da seção transversal dos compósitos criogenicamente fraturados em detrimento da fração cerâmica (a) PU_puro; (b) 10%; (c) 20%; (d) 30%; (e) 40%; (f) distribuição do tamanho de aglomerados. ....	67
Figura 26 – (a) Termogramas dos compósitos PU_PZT; (b) temperatura de fusão e entalpia em função da porcentagem de PZT. ....	69
Figura 27 – Difratoograma de raios x dos compósitos PZT_PU. ....	69
Figura 28 – (a) TG e DTG; temperaturas de (b) início e (c) máxima degradação dos segmentos hard e soft. ....	70
Figura 29 - Condutividade em função da fração cerâmica – compósitos PU_PZT. ....	74
Figura 30 – (a) Dependência da frequência da constante dielétrica para os compósitos PU_PZT; (b) constante dielétrica e tangente de perda a 1MHz em função da fração volumétrica de PZT. ....	75
Figura 31 – Variação da constante dielétrica a 1MHz em função da fração cerâmica e sua comparação com os modelos teóricos apresentados. ....	77
Figura 32 – Coeficiente piezoelétrico medidos em função do tempo para diferentes temperaturas de polarização. ....	78
Figura 33 – Coeficiente piezoelétrico medidos em função do tempo para diferentes tempos de polarização. ....	79
Figura 34 – Coeficiente piezoelétrico medidos em função do tempo para diferentes frações volumétricas de cerâmica. ....	80
Figura 35 - Imagens de MEV obtidas para os compósitos PU_PZT e PU_PZT_NF pelo modo normal e retroespalhamento. ....	82
Figura 36 – (a) Aglomerados de negro de fumo; (b) Silhueta e eixos equivalentes da elipse. ....	83
Figura 37 – (a) Distribuição do tamanho dos aglomerados de NF em função da fração em volume de PZT; (b) Anisometria dos aglomerados de NF em função do volume de PZT. ....	83
Figura 38 – (a) Termogramas dos compósitos PU_PZT_NF; <i>inset</i> termogramas dos compósitos PU_NF. (b) Temperatura de fusão e entalpia dos compósitos PU_NF em função da porcentagem em volume de NF. (c) Temperatura de fusão e entalpia dos compósitos PU_PZT_NF em função da porcentagem de PZT. ....	86
Figura 39 - (a) TG e DTG; temperaturas de (b) início e (c) máxima degradação dos segmentos hard e soft. ....	87
Figura 40 – Curvas de condutividade para as amostras (a) PU_NF e (b) PU_PZT_NF. ....	89
Figura 41 – Dependência da frequência da constante dielétrica dos compósitos PU_PZT_NF. ....	91
Figura 42– constante dielétrica (a) e tangente de perda (b) para frequência de 1MHz em função da porcentagem de PZT e NF. ....	92
Figura 43 – Coeficiente piezoelétrico dos compósitos PU_PZT_NF em função da concentração em volume de PZT e NF para diferente períodos de medida. ....	94
Figura 44 - Imagens de MEV obtidas para os compósitos PU_PZT_CNC com 10% v/v PZT pelo modo normal e retroespalhamento. ....	97
Figura 45 - Imagens de MEV obtidas para os compósitos PU_PZT_CNC com 20% v/v PZT pelo modo normal e retroespalhamento. ....	98
Figura 46 - Imagens de MEV obtidas para os compósitos PU_PZT_CNC com 30% v/v PZT pelo modo normal e retroespalhamento. ....	99
Figura 47 - Imagens de MEV obtidas para os compósitos PU_PZT_CNC com 40% v/v PZT pelo modo normal e retroespalhamento. ....	100

Figura 48 – (a) Termograma dos compósitos PU_PZT_CNC em função da concentração cerâmica para fração fixa de celulose de 10% m/m. (b) Temperatura de fusão em função da concentração cerâmica para os compósitos trifásicos com 10% m/m CNC. (c) Cristalinidade relativa em função da concentração de PZT para fração fixa de celulose de 10% m/m CNC.....	102
Figura 49 - (a) Termograma dos compósitos PU_PZT_CNC em função da concentração celulose para fração fixa de cerâmica em 30% m/m. (b) Termograma dos compósitos PU_PZT_CNC em função da concentração celulose para fração fixa de cerâmica em 40% v/v. (c) Temperaturas de fusão em função da concentração de CNC para os compósitos trifásicos com 30 e 40% v/v PZT. (c) Cristalinidade relativa em função da concentração de CNC para as frações cerâmicas de 30 e 40% v/v.....	103
Figura 50 - (a) TG e DTG para os compósitos trifásicos PU_PZT_CNC.....	104
Figura 51 - Comportamento das temperaturas de início de degradação para o segmento soft ( $T_{ons}$ ) em função da concentração cerâmica e de CNC. ....	106
Figura 52 - Comportamento das temperaturas de início de degradação para o segmento hard ( $T_{onH}$ ) em função da concentração cerâmica e de celulose. ....	107
Figura 53 – Condutividade em função da fração de celulose para as concentrações cerâmicas (a) 10% v/v PZT; (b) 20% v/v PZT; (d) 30 % v/v PZT; (e) 40% v/v PZT.....	109
Figura 54 – Constante dielétrica relativa em função da frequência para os compósitos PU_PZT_CNC. ....	111
Figura 55 - Constante dielétrica relativa ( $\epsilon'$ ) em função da concentração de nanocristais de celulose e PZT para frequência de 1MHz .....	113
Figura 56 – Tangente de perda (tg) em função da concentração de celulose e PZT para frequência de 1MHz.....	114
Figura 57 – Coeficiente piezoelétrico em função da concentração cerâmica e de celulose para diferentes períodos de medida.....	116
Figura 58 – Medidas comparativas do coeficiente piezoelétrico aferidos 30 dias após a polarização para os compósitos PU_PZT, PU_PZT_NF e PU_PZT_CNC.....	118

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais bandas de absorção obtidas do fitting gaussiano do espectro infravermelho da região compreendida entre 1600-1750. ....	53
Tabela 2 – Parâmetros térmicos para PU e nanocompósitos PU_CNC. ....	58
Tabela 3 - Valores obtidos para os ensaios de tração para as diferentes condições de umidade.....	62
Tabela 4- Parâmetros térmicos compósitos PU_PZT.....	73
Tabela 5 – Valores percentuais das reduções do coeficiente piezoelétrico após de 30 dias comparativamente as medidas iniciais realizadas logo após a polarização.....	80
Tabela 6– Parâmetros térmicos compósitos PU_NF e PU_PZT_NF.....	88
Tabela 7 – Valores do coeficiente piezoelétrico para os compósitos PU_PZT_NF em função da concentração cerâmica e de celulose para diferentes períodos de medida. ....	95
Tabela 8 – Apresenta os valores obtidos para condutividade em função da concentração cerâmica e de celulose, bem como o teor de água para cada amostra obtido por perda de massa. ....	110
Tabela 9 – Apresenta os valores do coeficiente piezoelétrico dos compósitos em função da concentração cerâmica e de celulose para diferentes períodos de medida. ....	117

## LISTA DE ABREVIATURAS

Ag	Prata
BaTiO <sub>3</sub>	Titanato de bário
CNC	Nanocristais de celulose
Cu	Cobre
dc	Corrente contínua
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Análise termogravimétrica diferencial
E <sub>c</sub>	Campo coercivo
FEG-SEM	Microscópio eletrônico de Varredura por efeito de campo
HS	Segmento hard
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NF	Negro de fumo
Ni	Níquel
P <sub>r</sub>	Polarização remanescente
P <sub>s</sub>	Polarização de saturação
Pt	Platina
PU	Poliuretano
PVC	Policloreto de vinila
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
PZT	Titanato zirconato de chumbo
R	Resíduo
RH	Umidade Relativa
SS	Segmento soft
T <sub>c</sub>	Temperatura de Curie
TG	Análise termogravimétrica
tg	Tangente de perda
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusão
T <sub>mdH</sub>	Temperatura de máxima degradação segmento hard
T <sub>mdS</sub>	Temperatura de máxima degradação segmento soft
T <sub>onH</sub>	Temperatura de início de degradação segmento hard
T <sub>onS</sub>	Temperatura de início de degradação segmento soft
V <sub>NF</sub>	Volume de negro de fumo
X <sub>c</sub>	Cristalinidade relativa
ΔH	Entalpia de fusão
ε	Constante dielétrica
σ	Condutividade elétrica

## SUMÁRIO

1 - Introdução .....	19
2 - Objetivo Geral.....	21
3 - Objetivo Especifico.....	21
4 - Revisão Bibliográfica.....	22
4.1 - Poliuretano Elastomérico.....	22
4.2 - Negro de Fumo .....	23
4.3 - Teoria da Percolação .....	25
4.3.1 - Teoria da percolação e fenômenos críticos .....	26
4.4 - Celulose .....	28
4.5 - Piezoelectricidade.....	31
4.5.1 - Ferroelectricidade.....	32
4.6 - Materiais Compósitos.....	34
4.7 - Mecanismo de polarização – Compósitos conectividade 0-3.....	36
4.8 - Compósitos poliméricos trifásicos – Estado da Arte.....	38
5 - Experimental.....	40
5.1 - Materiais .....	40
5.1.1 - Titanato Zirconato de Chumbo – PZT .....	40
5.1.2 - Poliuretano .....	40
5.1.3 - Negro de Fumo .....	40
5.1.4 - Celulose .....	41
5.2 - Extração das nanocristais de celulose.....	41
5.3 - Preparação dos Compósitos.....	41
5.3.1 - PU_CNC .....	41
5.3.2 - PU_NF .....	42
5.3.3 - PU_PZT .....	43
5.3.4 - PU_PZT_NF .....	44
5.3.5 - PU_PZT_CNC .....	45
5.4 - Caracterização .....	46
5.4.1 - Microscópio Eletrônico de efeito de Campo (FEG-SEM).....	46
5.4.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	47
5.4.3 - Coeficiente Piezoelétrico ( $d_{33}$ ).....	47
5.4.4 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	47
5.4.5 - Análise Termogravimétrica (TG).....	48



5.4.6 - Espectroscopia de Impedância.....	48
5.4.7 - Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) .....	48
5.4.8 - Condutividade elétrica .....	49
5.4.9 – Raios X.....	49
5.4.10 - Ensaio de Tração .....	49
6 - Resultados.....	51
6.1 - PU_CNC.....	51
6.1.1 - Morfologia – Nanofibras de celulose.....	51
6.1.2 - Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) .....	52
6.1.3 - Morfologia dos nanocompósitos de PU_CNC.....	54
6.1.4 - Análise Térmica.....	56
6.1.5 - Raios X .....	59
6.1.6 - Propriedades Mecânicas.....	59
6.1.7 - Condutividade.....	62
6.1.8 - Impedância.....	63
6.2 - PU_PZT .....	66
6.2.1 - Morfologia .....	66
6.2.1.1 - PZT .....	66
6.2.1.2 - PU_PZT .....	67
6.2.2 - Propriedades Térmicas .....	68
6.2.3 - Propriedades elétricas.....	74
6.2.3.1 - Condutividade – Duas Pontas.....	74
6.2.3.2 - Impedância.....	75
6.2.3.3 - Coeficiente Piezoelétrico ( $d_{33}$ ).....	78
6.3 - PU_PZT_NF.....	81
6.3.1 - MEV.....	81
6.3.2 - Propriedades Térmicas.....	85
6.3.3 - Propriedades Elétricas .....	88
6.3.3.1 - Condutividade – Duas Pontas.....	88
6.3.3.2 - Impedância.....	90
6.3.3.3 - Coeficiente Piezoelétrico .....	92
6.4 - PU_PZT_CNC.....	96
6.4.1 - Morfologia .....	96
6.4.2 - Propriedades Térmicas .....	101

6.4.2.1 - DSC.....	101
6.4.2.2. - TG .....	104
6.4.3 - Propriedades elétricas.....	109
6.4.3.1 - Condutividade.....	109
6.4.3.2 - Impedância.....	111
6.4.3.3 - Coeficiente Piezoelétrico.....	115
7 - Conclusão.....	119
8 - Referencias.....	121

## 1 - Introdução

Compósitos polímeros/cerâmicas ferroelétricas são motivo de grande interesse pela comunidade científica por sua ampla faixa de aplicabilidade, se estendendo desde o emprego em optoeletrônica, capacitores, sensores, atuadores, transdutores até sistemas micro eletromecânicos [1-4]. Recentemente estes vêm ganhando destaque na área do “*harvesting*” e de armazenamento de energia para alimentação de pequenos dispositivos eletroeletrônicos portáteis [5-8]. Outra área que emerge é a aplicação desses materiais como memórias ferroelétricas devido à possibilidade que estes possuem de operar em baixa voltagem, bem como sua aplicação como capacitores embebidos em circuitos passivos [2,9-10].

Cerâmicas ferroelétricas apresentam alta constante dielétrica e estabilidade térmica, mas baixa resistência e tenacidade. Desta forma, é grande o interesse no desenvolvimento de materiais híbridos que aliem as altas constantes dielétricas das cerâmicas à moldabilidade e baixo peso dos polímeros. Fatores como o tamanho de partícula, propriedades interfaciais, nível de percolação e porosidade desempenham um importante papel nas propriedades mecânicas, elétricas e piezoelétricas desses materiais [1,2]. Tais fatores têm impulsionado pesquisas sobre a capacidade de retenção de polarização desses compósitos [9-11]. A compreensão do mecanismo de polarização das cerâmicas ferroelétricas em compósitos poliméricos, principalmente os de conectividade 0-3, é de fundamental importância para o entendimento de suas propriedades, e apesar das várias décadas de estudo ainda se mostra um campo em aberto [1,2, 9-11].

Dentre as principais matrizes empregadas podemos destacar o PVC [12], epóxi [13], PVDF [14], etc. As matrizes elastoméricas vem ganhando um grande espaço devido a sua flexibilidade, moldabilidade e elasticidade, fazendo destas excelentes materiais para aplicação em atuadores, capacitores de alta potência e emprego em sistemas micro eletromecânicos [15]. Por outro lado, a constante dielétrica dessa combinação se limita a baixos níveis para algumas aplicações [1,2,15]. Recentemente, a fabricação de compósitos trifásicos vem ganhando atenção devido às elevadas constantes dielétricas obtidas com a inserção de uma terceira fase condutiva [1,2,16-25]. No entanto, em alguns casos as interações das fases de preenchimento com a matriz impedem um comportamento previsível considerando a distribuição não aleatória das fases [26-28]. Outro fator negativo

na utilização de matrizes elastoméricas se encontra na baixa dureza e absorção de tensões mecânicas pela matriz, o que reduz de forma significativa o coeficiente piezoelétrico desses materiais.

Há mais de uma década a nanocelulose é empregada em diferentes matrizes poliméricas principalmente por suas propriedades de reforço, baixo custo, elevada área superficial e biodegradabilidade [29]. A celulose é o componente orgânico mais abundante existente na natureza, encontrada em vegetais, algas, alguns animais e obtida a partir de bactérias. Sua estrutura molecular é caracterizada pela presença de grupos hidroxila que conferem às moléculas de celulose uma grande reatividade, sendo os responsáveis por seu comportamento físico e químico. Geralmente, nanocristais de celulose em matrizes poliméricas atuam como reforço, tendo a capacidade de aumentar a dureza e diminuir a fluidez dessas matrizes. Por outro lado, podem originar um aumento em termos de absorção de água do ambiente por parte dos compósitos. Fatores como a absorção de umidade afetam diretamente as propriedades mecânicas e viscoelásticas dos polímeros induzindo tensões por inchamento, mudanças no modo de fratura e plastificação [30].

Este trabalho teve como objetivo a obtenção e caracterização de compósitos ferroelétricos trifásicos utilizando como matriz elastomérica o poliuretano e nanofibras de celulose como elemento de reforço. A cerâmica ferroelétrica utilizada foi o PZT. Os resultados foram contrastados com compósitos ferroelétricos empregando como terceira fase o negro de fumo, partícula comumente empregada como terceira fase em compósitos elastoméricos como elemento de reforço e fase condutiva. Como pontos de inovação do estudo pode-se destacar:

- A fabricação dos compósitos ferroelétricos empregando-se como terceira fase nanofibras de celulose;
- O comportamento da celulose como uma fase condutora;
- O aumento substancial do coeficiente piezoelétrico devido presença de celulose;
- O efeito sinérgico entre o PU/PZT/CNC que obriga a celulose a interagir com a fase hard do PU.
  - O efeito sinérgico entre o PU/PZT/NF decorrente de efeitos triboelétricos;

## **2 - Objetivo Geral**

Obtenção e caracterização de compósitos ferroelétricos trifásicos utilizando como matriz o poliuretano, nanocristais de celulose como elemento de reforço e PZT como fase ferroelétrica.

## **3 - Objetivo Especifico**

- Determinar a efetividade da transferência de tensões mecânicas aos grãos ferroelétricos com a inserção de nanocristais de celulose;
- Determinar da ação das fases sobre as propriedades elétricas e térmicas dos compósitos;
- Estudar o efeito de estabilidade do coeficiente piezoelétrico com a inserção do NF e dos CNC;
- Estudar o efeito da inserção de cada fase sobre a estabilidade do coeficiente piezoelétrico dos compósitos;
- Comparar o efeito sinérgico da inserção de nanocristais de celulose com aquele observado com a inserção de partículas condutoras, no caso o negro de fumo, sobre o coeficiente piezoelétrico, bem como nas propriedades finais dos compósitos.

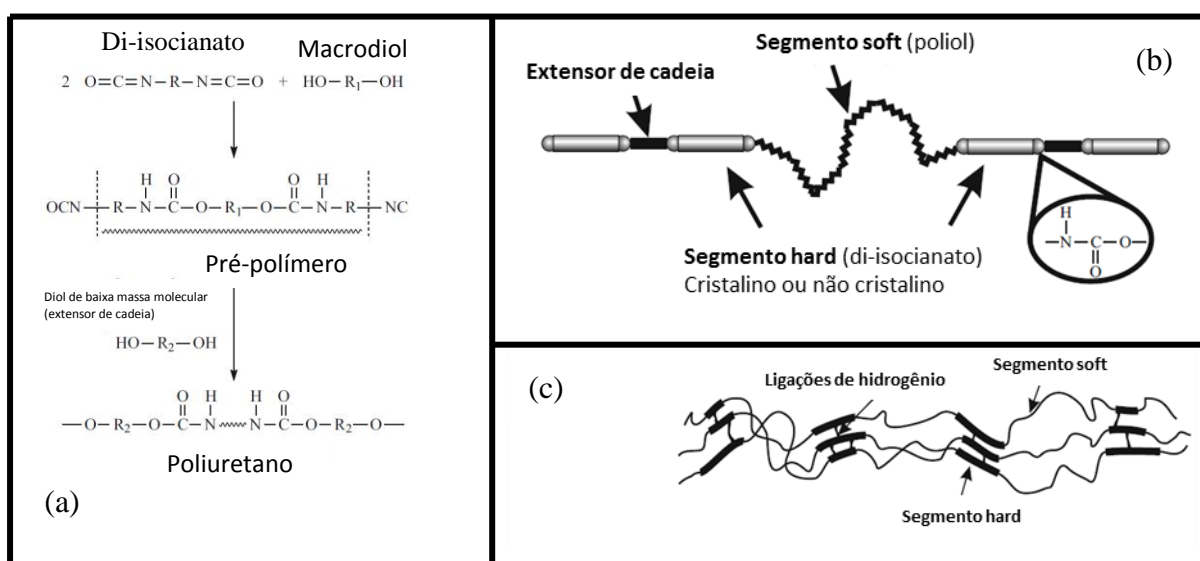
## 4 - Revisão Bibliográfica

### 4.1 - Poliuretano Elastomérico

Os elastômeros são uma classe de materiais que podem sofrer grandes deformações reversíveis [31-33]. Dentre os polímeros elastoméricos destacam-se o *cis*-1,4-poli-isopreno e algumas classes de poliuretano.

Os poliuretanos são uma ampla classe de polímeros, geralmente obtidos por reações de poliadição, que apresentam como característica comum à presença de grupos uretano (-NHCO-O-) (Figura 1a). Estes são amplamente empregados para fabricação de espumas de assentos e isolamento térmico, preservativos, pneus, adesivos de alto desempenho, móveis, materiais médico-hospitalares, etc. Basicamente, os poliuretanos são copolímeros em bloco compostos da alternância de segmentos rígidos e flexíveis, denominados segmentos hard (HS) e soft (SS) respectivamente (Figura 1b). Os segmentos soft são obtidos pela reação de polióis de cadeia longa (ou macrodiol) com massa molecular entre 400 e 6000. Por sua vez, os segmentos hard são formados de di-isocianatos (aromáticos ou alifáticos) e extensores de cadeia (polióis de menor massa molecular) alternadamente [31,33].

**Figura 1** – (a) Reação de síntese do poliuretano; (b) estrutura de repetição dos segmentos do poliuretano; (c) estrutura de organização segmentos soft e hard.



Fonte: [31]

Devido às diferentes polaridades e natureza química dos segmentos, estes se separam em fases que recebem o nome dos segmentos que as compõem hard e soft. Os segmentos hard devido à rigidez e a presença de ligações de hidrogênio, também se associam em domínios que atuam como ligações físicas – cruzadas – na fase soft. Os grupos uretanos ligam ambos os segmentos por meio de ligações covalentes e pontes de hidrogênio e normalmente se localizam nas fronteiras entre os domínios (Figura 1c).

A vantagem dos poliuretanos elastoméricos se encontra em sua alta resistência química e a abrasão, excelentes propriedades mecânicas e a possibilidade de se customizar/adaptar suas propriedades variando o tipo e razão do poliol/ di-isocianatos e extensores de cadeia [31]. A diferença de propriedades entre os poliuretanos elastoméricos e as demais borrachas advém do fato que os domínios hard não atuam como pontos de ligação cruzada, mas ocupam um grande volume, atuando desta maneira como uma fase ativa [31].

O grau de separação de fases e formação de domínios é um processo complexo e afeta diretamente as propriedades finais dos poliuretanos elastoméricos. Estes dependem de uma série de fatores que se estendem desde natureza do poliol e do di-isocianato, grau de formação de ligações de hidrogênio e processo de síntese, etc [31,33].

#### ***4.2 - Negro de Fumo***

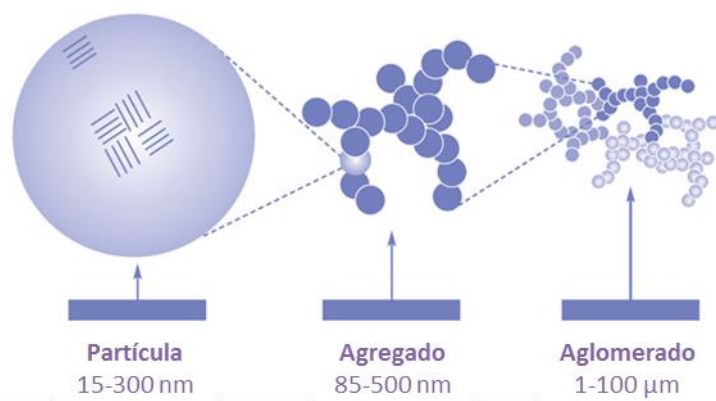
O negro de fumo é um componente de grande importância na indústria, amplamente empregado como pigmentação em tintas desde o século III D.C. Sua aplicação se estende a indústria de toners, de pneus e borrachas como elemento de reforço. Sendo eletricamente condutor, este tem grande importância na produção de termoplásticos condutores e na indústria de embalagens para blindagem eletrostática, etc [34,35].

Segundo Donnet, Bansal e Wang [35], o termo negro de fumo corresponde a um grupo de produtos industriais envolvendo negros de fornalha, canal, térmico e acetileno. Estes basicamente são constituídos de carbono em sua forma elementar e são obtidos pela combustão parcial ou decomposição térmica de hidrocarbonetos. As diferentes fontes de produção garantem uma variedade de propriedades físicas e químicas. Basicamente, as propriedades do negro de fumo dependem do seu tamanho de partícula, tamanho de

agregado, morfologia, microestrutura, bem como a natureza e característica de sua superfície.

Tipicamente, as partículas elementares de negro de fumo são esféricas entre 15-300 nm formadas por inúmeras pilhas de grafite (Figura 2). Durante o processo de produção, devido a fortes interações eletrostáticas, tais partículas se unem em estruturas entre 85-500 nm denominadas de “agregados”. Posteriormente, a união dos agregados devido a interações de Van der Waals origina os chamados “aglomerados” (1-100 $\mu$ m). Na produção de compósitos, devido à fraca interação que origina os aglomerados, os agregados atuam basicamente como partículas elementares, e a dispersão desses elementos na matriz se torna um importante fator nas propriedades finais dos compósitos [35].

**Figura 2** – Sequência de formação dos agregados e aglomerados de negro de fumo.



Fonte: [36]

A estrutura dos agregados é um importante fator que influi diretamente na condutividade no negro de fumo e seus compósitos. Tamanho, formato, e número de partículas que compõem os agregados são utilizados como fatores principais para sua caracterização. Agregados formados por um grande número de partículas conferindo-lhe ramificações são chamados de “estruturas altas”. Estas garantem condutividades elevadas, em contrapartida, a interação entre os agregados e a formação de aglomerados é maior, aumentando sua energia de dispersão. Por sua vez, as estruturas originadas por um pequeno número de partículas são denominadas “estruturas baixas”, estas apresentam uma



menor condutividade comparativamente ao primeiro caso, mas menor energia de dispersão [35].

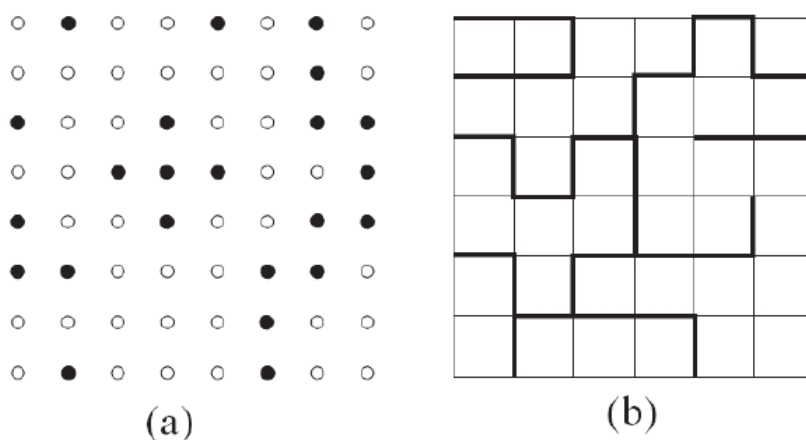
### ***4.3 - Teoria da Percolação***

Desenvolvida em 1957 por Hammersley e Broadbent para explicar a percolação de um fluido em um meio poroso com canais aleatoriamente obstruídos, a teoria da percolação tem sido uma das técnicas estatísticas mais utilizadas para se estudar sistemas de elevada desordem ou que apresentem geometria estocástica [37-45].

O modelo da teoria da percolação se vale de um conjunto de pontos distribuídos no espaço (sítios), de maneira que, certos pares adjacentes podem se dizer ocupados ou ligados, fato condicionado ao mecanismo randômico no contexto do qual o modelo é aplicado [40,41]. A palavra randômico acima empregada é compreendida no senso matemático no qual cada configuração ocorre com uma dada probabilidade [42].

Essencialmente se utilizam dois modelos principais para o estudo do fenômeno de percolação em redes discretas, o modelo de percolação por sítio e o de percolação por ligação. No modelo de percolação por sítio, uma fração  $p$  de sítios é aleatoriamente ocupada, de maneira que se conjectura a presença de uma ligação entre qualquer par de sítios adjacentes primeiramente ocupados (Figura 3a). Um conjunto de sítios adjacentes ocupados é chamado de cluster. Por sua vez, no modelo da percolação por ligação, uma fração  $p$  de ligações é aleatoriamente distribuída entre sítios adjacentes (Figura 3b), sendo um cluster compreendido como o grupo de sítios adjacentes conectados [37-39].

**Figura 3** - Configuração típica de uma percolação por (a) sítios; (b) por ligação.



Fonte: [39]

#### 4.3.1 - Teoria da percolação e fenômenos críticos

A principal quantidade de interesse na teoria da percolação é a probabilidade de percolação denominada como  $\theta(p)$  sendo esta a probabilidade que um dado vértice pertença a um cluster infinito aberto. Dessa maneira, se definirmos  $|C|$  o tamanho do cluster aberto, no qual  $C$  permanece como o cluster aberto por si mesmo, podemos definir a probabilidade de percolação como [40]:

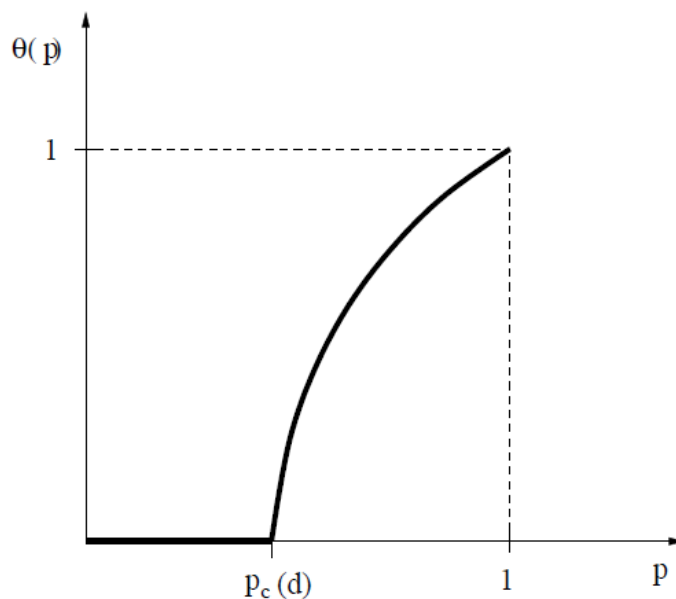
$$\theta(p) = P_p(|C| = \infty) \quad (1)$$

Alternativamente:

$$\theta(p) = 1 - \sum_1^{\infty} P_p(|C| = n) \quad (2)$$

A probabilidade  $\theta(p)$  é uma função contínua de  $p$  e se comporta aproximadamente como indicado na Figura 4.

**Figura 4** - Estimativa do comportamento da probabilidade de percolação  $\theta(p)$ .



Fonte: [40]

A teoria da percolação admite a existência de 3 fases distintas:

1. Subcrítica:  $p < p_c$
2. Crítica:  $p = p_c$
3. Supercrítica:  $p > p_c$

No qual  $p_c(d)$  é definido como probabilidade crítica e depende da dimensionalidade do processo ( $d$ ). De maneira que:

$$\theta(p) \begin{cases} = 0 & \text{se } p < p_c \\ > 0 & \text{se } p > p_c \end{cases}$$

Sendo  $p_c(d)$  definido como:

$$p_c(d) = \sup\{p: \theta(p) = 0\} \quad (3)$$

A teoria da percolação vem sendo extensivamente empregada em compósitos para descrever o comportamento crítico desses materiais frente a inserções de uma segunda ou mais fases principalmente em sistemas nos quais se empregam fases condutoras. De acordo

com a teoria da percolação a condutividade dc dos compósitos próxima ao limiar de percolação é proporcional à lei de potência [41,44]:

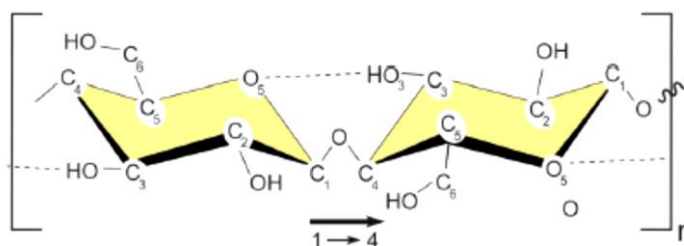
$$\sigma \propto (p - p_c)^t \quad (4)$$

No qual  $p_c$  é o limiar de percolação,  $p$  a fração de negro de fumo e  $t$  o expoente crítico. O expoente  $t$  fornece a dimensionalidade do sistema percolativo. Os valores de  $t$  são bem estabelecidos e independem do material, assumindo as importâncias de  $t=1,3$ ;  $2,0$ ;  $3,0$  para sistemas em duas, três e seis dimensões, respectivamente [44]. Embora a teoria da percolação preveja uma universalidade dos valores do expoente crítico, variações do mesmo são extensivamente encontradas na literatura. Vionnet-Menot et. al.[44] argumenta que embora muitos trabalhos apresentem um valor de  $t$  para sistemas tridimensionais próximo a  $2,0$ , quase 50% dos valores do expoente crítico medidos desviam da universalidade esperada. Na vasta maioria dos casos esse desvio ocorre para valores de  $t > 2$ , e em apenas poucos casos  $t$  assume valores abaixo de 2. Entre as hipóteses formuladas para o desvio, acima dos valores clássicos, se encontra a formação de uma rede de percolação elétrica que permitiria o transporte eletrônico via tunelamento de elétrons [44].

#### **4.4 - Celulose**

A celulose é um polissacarídeo de cadeia linear cuja unidade monomérica é composta de dois anéis de anidrogucose  $(C_6H_{10}O_5)_n$  interconectados por uma ligação do tipo  $\beta$ -1,4 glicosídica (Figura 5). Os valores de  $n$  podem variar de 10000 a 15000 dependendo da fonte de extração da celulose [46,47,48]. A presença de grupos polares hidroxila em sua estrutura garante a habilidade dessas moléculas de realizarem ligações de hidrogênio que acabam por ditar suas propriedades como a insolubilidade em água, estrutura compacta etc [48].

**Figura 5** – Estrutura molecular da celulose



Fonte: [47]

A celulose é o material mais abundante presente no planeta, sendo obtida da parede de vegetais, algas, alguns animais, e produzida por bactérias. Na parede celular dos vegetais, a celulose se encontra na forma de agregados paralelos denominados de microfibrilas. As microfibrilas são constituídas de regiões ordenadas e cristalinas comumente chamadas de nanocristais ou nanowiskers que são interconectados por regiões amorfas de celulose.

Os nanocristais de celulose (CNC) podem ser extraídos por meio de hidrólise ácida das microfibrilas que promove a destruição das regiões amorfas. Diversos tipos de ácido podem ser empregados como o  $H_3PO_4$ ,  $HCl$  [49], embora o mais empregado seja o ácido sulfúrico  $H_2SO_4$ . Quando o  $H_2SO_4$  é empregado em altas concentrações, cargas negativas decorrentes dos grupos sulfatos são introduzidas na superfície das nanofibras resultando em uma dispersão coloidal de nanocristais.

A celulose apresenta polimorfismo, admite-se a existência de 6 estruturas cristalinas para a mesma: celulose I, celulose II, celulose III<sub>1</sub>, celulose III<sub>2</sub>, celulose IV<sub>1</sub> e celulose IV<sub>2</sub>. Dentre estas, a mais estudada é a celulose nativa ou celulose I encontrada em vegetais, alguns animais, fungos e bactérias [46,47,48].

Os nanocristais de celulose vêm sendo amplamente empregados como elemento de reforço em uma ampla gama de polímeros tais como poli( $\beta$ -hidroxiocetanoato) [50], poli(estireno-*co*-butil acrilato) [51], polivinil clorido [52], polipropileno [53], epóxis a base de água [54], poli(vinil álcool) [55], poli (ácido acrílico) [56], polietileno oxido [57], poli(ácido lático) [58], poliestireno [59], polimetilmetacrilato [60] e borrachas incluindo alguns poliuretanos [61-68]. Suas propriedades de reforço não se limitam apenas a

interação com algumas matrizes devido à alta polaridade dos grupos de superfície, mas se encontra principalmente na formação de uma estrutura rígida e em rede acima do limiar de percolação. Favier [49,69] por meio de simulações computacionais demonstrou que para partículas com formato de haste, como a celulose obtida por extração ácida, o limiar de percolação  $v_c$  e a razão de aspecto (comprimento/diâmetro) obedecem a seguinte relação:

$$V_{RC} = \frac{0,7}{(L/D)} \quad (5)$$

No qual L e D são o comprimento e diâmetro dos nanocristais, respectivamente.

#### 4.5 - Piezoeletricidade.

Descoberta em 1880 pelos irmãos Pierre e Jacques Curie, o fenômeno piezoelétrico pode ser definido como a capacidade que alguns materiais possuem de adquirir ou alterar sua polarização elétrica quando submetidos a tensões ou trações mecânicas (efeito direto), ou de sofrerem deformação mecânica quando submetidos a um campo elétrico externo (efeito inverso) [70]. O efeito piezoelétrico está associado à estrutura da célula unitária que compõe o material. A ausência de simetria no retículo cristalino é a condição primordial para existência do fenômeno piezoelétrico. Dado a assimetria da célula, todos os materiais piezoelétricos são anisotrópicos, desta maneira, as relações entre as grandezas matemáticas envolvidas na descrição do efeito piezoelétrico são de natureza tensorial. De forma simplificada, as seguintes equações podem ser dispostas [71]:

$$D = d_{ij}T + \varepsilon_{ij}E \quad (6)$$

$$S = s_{ij}T + d_{ij}E \quad (7)$$

No qual:

D – Deslocamento elétrico (C/m<sup>2</sup>)

T – tensão mecânica aplicada ao material (N/m<sup>2</sup>)

E – campo elétrico aplicado (V/m)

$\varepsilon$  – permissividade elétrica do material (F/m)

S – deformação resultante por unidade de comprimento.

s – módulo elástico (N/m<sup>2</sup>)

A Eq. (6) exemplifica o efeito piezoelétrico direto, demonstrando que o deslocamento elétrico total observado no material é devido à soma do deslocamento elétrico causado pela tensão mecânica aplicada ao deslocamento elétrico causado pelo

campo elétrico aplicado. Já a Eq. (7) mostra que o efeito inverso, ou seja, a deformação total originada no material piezoelétrico é devida a soma das deformações causadas pela tensão mecânica e a deformação causada pela aplicação do campo elétrico. Os índices podem assumir os valores  $i = 1, 2, 3$  e  $j = 1, 2, 3 \dots 6$ . Os algarismos de 1 a 3 representam as direções  $x, y, z$  respectivamente, e os algarismos de 4 a 6 representam o cisalhamento em torno das direções  $x, y, z$ , respectivamente. A grandeza  $d_{ij}$  é denominada de coeficiente piezoelétrico e mede o deslocamento elétrico gerado no material por unidade de tensão mecânica aplicada ou reciprocamente a deformação sofrida pelo material devido ao campo elétrico aplicado, como exemplifica a Eq.(8):

$$d_{ij} = \left( \frac{\partial D_i}{\partial T_j} \right)_E = \left( \frac{\partial T_j}{\partial E_i} \right)_T \quad (8)$$

Os sub-índices da derivada indicam a grandeza física nula ou mantida constante.

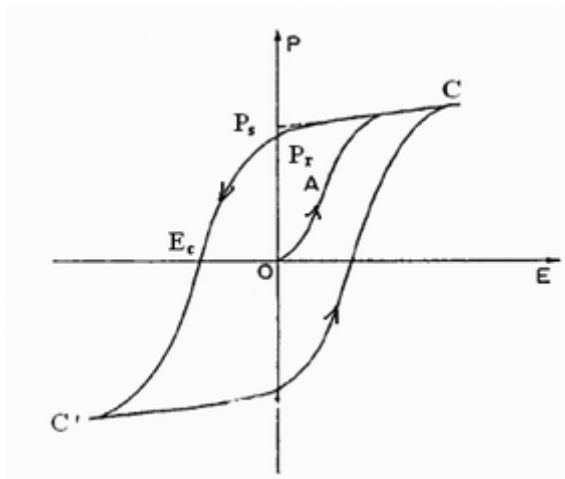
#### **4.5.1 - Ferroeletricidade.**

Atualmente a maioria dos materiais piezoelétricos com uso prático são materiais ferroelétricos. Os ferroelétricos são uma classe de materiais piezoelétricos que apresentam polarização espontânea, mesmo com a ausência de um campo elétrico externo, abaixo de uma temperatura crítica denominada de temperatura de Curie ( $T_c$ ). Devido a fatores de minimização da energia eletrostática, os dipolos em um material ferroelétrico estão dispostos em regiões de mesma orientação, denominadas de domínios ferroelétricos [72,73]. Em equilíbrio, os domínios são orientados aleatoriamente de forma que, a polarização líquida como um todo seja nula. Os ferroelétricos podem assumir uma polarização líquida (e desta maneira apresentarem piezoeletricidade) por meio da aplicação de um campo elétrico externo, geralmente a elevadas temperaturas, processo chamado de polarização. O processo de polarização promove o alinhamento dos dipolos elétricos na direção do campo elétrico. Uma vez obtido o alinhamento dos dipolos, estes se manterão alinhados mesmo após a retirada com campo elétrico, sendo um efeito de memória do material conhecido como polarização remanescente ( $P_r$ ). Uma das características mais



importantes e que define os materiais ferroelétricos, é o fato de que a polarização imposta pode ser revertida pela aplicação de um campo elétrico [74].

**Figura 6** – Ciclo de histerese ferroelétrica.

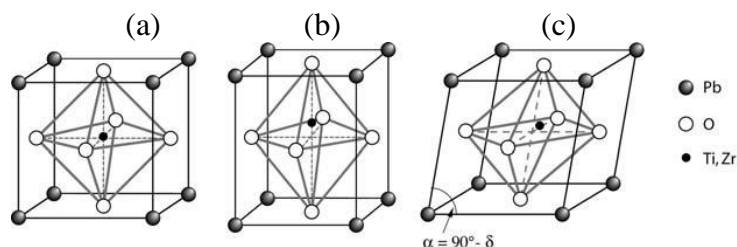


Fonte: [74]

A Figura 6 ilustra o ciclo de histerese de um típico material ferroelétrico. Este basicamente resume o comportamento da polarização do material quando submetido a um campo elétrico cíclico. Inicialmente, quando a intensidade do campo elétrico aplicado é baixa, a relação entre a polarização e o campo elétrico é linear, neste momento, ainda não há uma orientação dos domínios ferroelétricos e, portanto, o material se comporta como um dielétrico comum. Elevando-se gradativamente a intensidade do campo elétrico, os domínios ferroelétricos passam a se alinhar na direção do campo elétrico. A resposta da polarização frente ao campo deixa de ser linear e cresce rapidamente até atingir um valor máximo chamado de polarização de saturação ( $P_s$ ). A remoção do campo elétrico, não eliminará totalmente a polarização imposta -  $P_r$ . Esta permanecerá até que se aplique um campo de polaridade oposta denominado de campo coercivo ( $E_c$ ). A ferroeletricidade surge em alguns polímeros como o PVDF, embora sua representatividade em aplicações esteja principalmente nas cerâmicas de estrutura perovskita  $BaTiO_3$ ,  $PbTiO_3$  e o  $PbZrTiO_3$ . Em geral a estrutura iônica dessas cerâmicas pode ser representada pela forma geral  $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$  [75]. Uma estrutura perovskita típica é ilustrada na Figura 7. Esta consiste em

uma rede de oxigênio disposta em octaedro no qual os íons  $B^{4+}$  (Ti,Zr) ficam situados no interior dessa rede. Acima de  $T_c$  a célula assume uma estrutura de maior simetria – cúbica. Nesta, tanto o centro de cargas positivo quanto o negativo se encontram no centro geométrico da célula. Por outro lado, abaixo de  $T_c$  há uma distorção estrutural para uma fase de menor simetria acompanhada do deslocamento do cátion  $B^{4+}$  ao longo do eixo da célula originando desta maneira dipolos permanentes [75].

**Figura 7** – Cristal perovskita nas fases (a) paraelétrica cubica, e ferroelétrica (b) tetragonal e (c) romboédrica



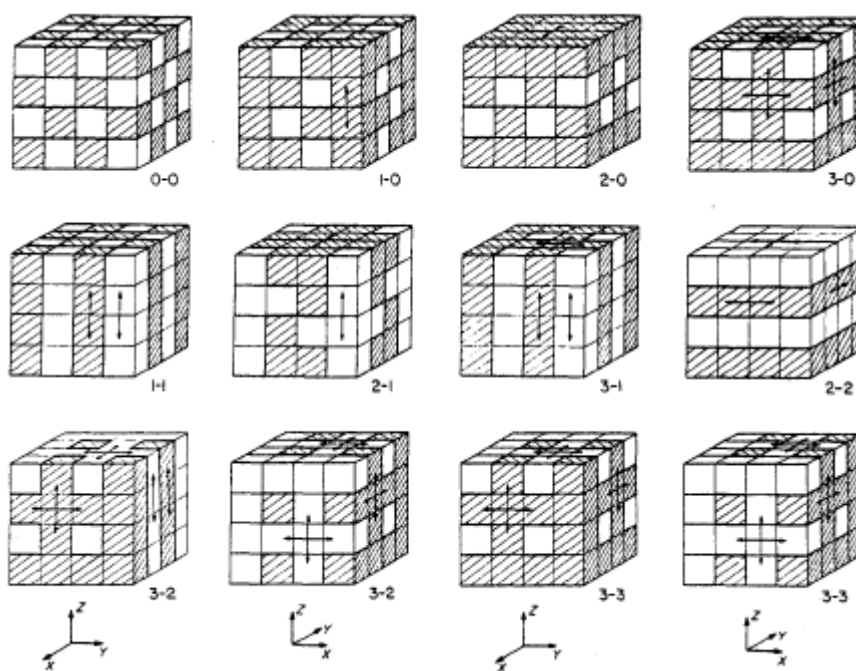
Fonte: [72].

#### 4.6 - *Materiais Compósitos.*

Compósitos são materiais multifásicos que podem ser obtidos naturalmente ou de forma artificial pela combinação de dois ou mais materiais distintos em um nível macroscópico, sendo seus constituintes não solúveis um no outro. A fase predominante, ou primeira fase, é designada de matriz ou ligante, enquanto as fases em menor quantidade embebidas na matriz (segunda, terceira ... fase) são chamadas de fase de preenchimento ou reforço [76-79]. Exemplos de sistemas compósitos incluem concreto, concreto reforçado com aço e resina epóxi reforçada com grafite e fibras etc. Os compósitos naturais incluem a madeira, onde uma matriz de lignina é reforçada com fibras de celulose, e os ossos em que cristais de cálcio e fosfato reforçam a matriz de colágeno [78,79]. Devido à natureza heterogênea dos materiais compósitos, estes geralmente apresentam anisotropia quanto às suas propriedades. A mesma heterogeneidade lhes garante diversas maneiras de classificação que podem depender dos materiais constituintes, tipo de fases presentes e

interconexão, como também as propriedades finais de interesse [76-79]. As propriedades de um compósito são determinadas pelo número de fases envolvidas, fração volumétrica de cada fase, propriedades individuais destas e a forma que estão arranjadas/interconectadas. O arranjo ou interconexão das fases em um compósito é conhecido como conectividade. A conectividade pode ser definida como a dimensionalidade das interligações de cada fase individual. As fases podem se auto-conectar em até 3 direções. Desta maneira, representa-se a conectividade de um compósito por uma combinação de números  $m_1-m_2-m_3-...m_n-n$ , no qual  $m_1, m_2, m_3 \dots m_n$  representam a conectividade da fase dispersa, de acordo com o número de fases presentes, e  $n$  a conectividade da matriz. Para um sistema bifásico, em geral, há 10 tipos de padrões de conectividade: 0-0, 0-1, 0-2, 0-3, 1-1, 1-2, 1-3, 2-2, 2-3, e 3-3 os quais estão representados na Figura 8.

**Figura 8** – Padrões de conectividade para compósitos bifásicos.



Fonte: [76]

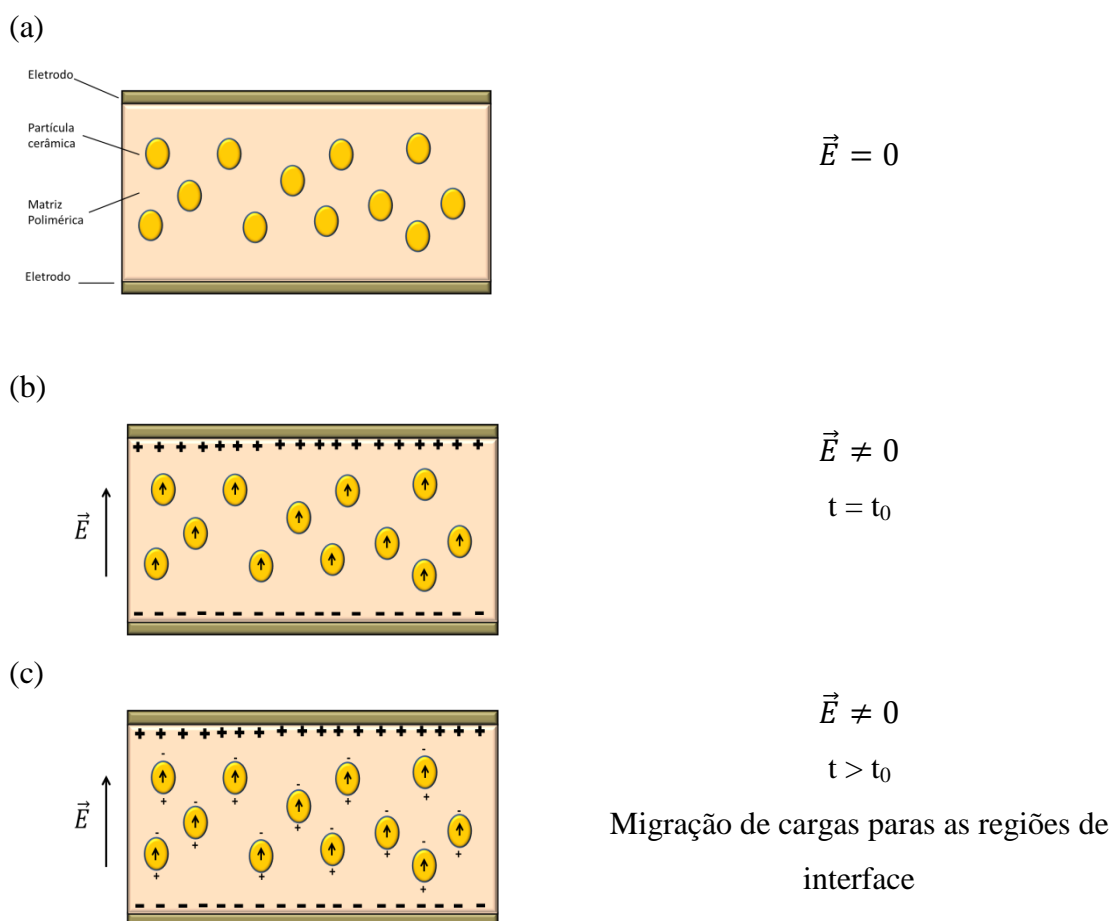
Para um sistema trifásico há 20 padrões de conectividade e 35 para sistemas quadrifásicos. Para um compósito com  $n$  fases o número de padrões de conectividade será  $(n+3)!/3!n!$  [77].

#### **4.7 - Mecanismo de polarização – Compósitos conectividade 0-3.**

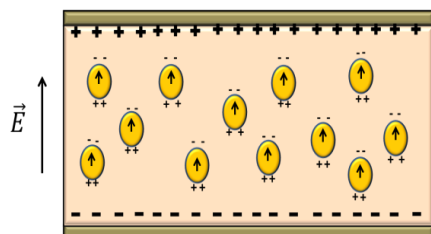
A compreensão do mecanismo de polarização das cerâmicas ferroelétricas em compósitos, principalmente os de conectividade 0-3, é de fundamental importância para o entendimento de suas propriedades. O processo de polarização de compósitos ferroelétricos polímero/cerâmica é relativamente complexo e depende de uma série de fatores que se estendem desde a condutividade das fases ao próprio fenômeno de electrostricção sofrida por estas durante e após o processo de polarização [80,81]. Uma vez que as cerâmicas ferroelétricas possuem altas permissividades comparativamente aos polímeros, o campo elétrico que atua sobre a inclusão cerâmica sofre drásticas reduções [2,82]. Tal fato gera uma descontinuidade no deslocamento elétrico entre a interface polímero/cerâmica fato que, em teoria, deveria inviabilizar a polarização da cerâmica ferroelétrica [83,84]. Por outro lado, durante o processo de polarização a elevadas temperaturas, cargas espaciais na fase polimérica tendem a se acumular nas proximidades da interface polímero/cerâmica aumentando, substancialmente, o campo local sobre o particulado cerâmico, removendo a descontinuidade do deslocamento elétrico nas regiões de interface [82,84-86]. Deste modo, a necessidade de longos períodos de polarização, de forma a originar o acúmulo na região de interface de cargas livres, permitindo que o campo elétrico local de polarização sobre a cerâmica seja o suficientemente alto para compensar ou neutralizar o campo de despolarização - que se origina internamente no grão cerâmico e decorre de sua polarização ferroelétrica - estabilizando desta forma, a polarização na inclusão cerâmica [82,87]. A presença de processos de polarização interfacial em materiais poliméricos e compósitos é um fator recorrente, considerando a presença de aditivos e impurezas que tendem a caracterizar tais sistemas com certa heterogeneidade [88]. A estabilização das cargas nas regiões de interface irá depender significativamente das características estruturais do polímero empregado como matriz [89,90]. A Figura 9 representa o modelo de polarização anteriormente descrito. No instante inicial, quando o campo externo aplicado é nulo ( $\vec{E} = 0$ ) a polarização líquida das piezopartículas é nula. Imediatamente quando o campo externo é aplicado ( $\vec{E} \neq 0$ ) um alinhamento instantâneo dos dipolos nas regiões cristalinas ferroelétricas irá ocorrer e será essencialmente dependente do campo elétrico. Ao mesmo tempo, durante a eletro-termopolimerização, cargas são injetadas na amostra por meio dos eletrodos ou são liberadas pela matriz por ação térmica. Ao longo do tempo, as cargas se dirigem para as regiões de interface e ficam

aprisionadas por meio de armadilhas coulombianas [82]. Tal fato gera uma amplificação do campo local no particulado cerâmico aumentando sua polarização. À medida que a polarização ferroelétrica aumenta, uma ampliação no número de armadilhas ocorre nas interfaces, permitindo que mais cargas migrem e fiquem ali aprisionadas. Tal processo irá se estender até a total polarização da fase ferroelétrica.

**Figura 9** – Modelo representando o desenvolvimento do processo de polarização em compósitos de conectividade 0-3 ao longo do tempo. (a) Polarização líquida das piezopartículas nula ( $\vec{E} = \mathbf{0}$ ); (b) Instante inicial ( $\vec{E} \neq \mathbf{0}$ ) um alinhamento instantâneo dos dipolos nas regiões cristalinas ferroelétricas ocorre; (c) Migração de cargas para as regiões de interface e aprisionamento das mesmas por meio de armadilhas coulombianas; (d) Representação de um processo de compensação e não compensação de cargas na polarização.

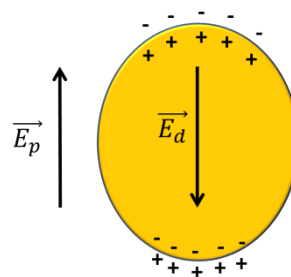


(d)

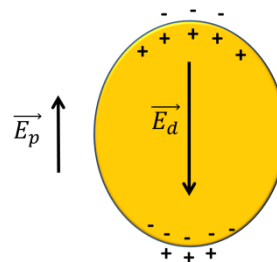


$$\vec{E} \neq 0$$

$$t \gg t_0$$



Compensação do campo de  
despolarização



Não compensação do campo de  
despolarização

Fonte – Próprio autor.

Caso no período de polarização as cargas existentes na superfície do particulado cerâmico não sejam suficientemente compensadas durante a polarização, uma rede de cargas residuais irá permanecer na superfície do mesmo após a retirada do campo externo, atuando na aleatorização dos dipolos da fase ferroelétrica. Tal despolarização ocorre até que o campo elétrico de despolarização seja reduzido abaixo do campo coercivo e desta forma a despolarização se encerra [10].

#### 4.8 - Compósitos poliméricos trifásicos – Estado da Arte

Compósitos poliméricos são alvo de grande interesse pela comunidade científica e industrial devido à capacidade de moldabilidade das propriedades desses materiais a diversas aplicações e necessidades industriais e laboratoriais [77]. Compósitos polímeros/

cerâmicas ferroelétricas ganham destaque nesse campo devido ao crescimento exponencial da indústria eletroeletrônica. Esta demanda cada vez mais novos materiais de alta permissividade, que combinem ao mesmo tempo, baixas perdas dielétricas, resistência mecânica e compatibilidade com circuitos impressos, fazendo com que tais compósitos sejam excelentes candidatos a capacitores embebidos em circuitos passivos [91]. O tipo mais comum de compósitos polímero/cerâmica ferroelétrica encontrado na literatura são os bifásicos de conectividade 0-3. Uma série de trabalhos são dedicados a fabricação e estudo de suas propriedades variando-se a matriz, os grãos cerâmicos em seu tamanho e formato, funcionalização da superfície cerâmica, etc [2]. No entanto a constante dielétrica desses materiais é restringida a valores entre 50-70 a temperatura ambiente, o que limita seu emprego. Recentemente, a fabricação de compósitos trifásicos vem ganhando atenção devido às elevadas constantes dielétricas obtidas com a inserção de uma terceira fase condutora [22-25]. Segundo Tchmutin et. al. [92] embora exista a um longo tempo investigações quanto a compósitos bifásicos contendo partículas ferroelétricas ou condutoras, o estudo de compósitos contendo ambas as fases ainda é limitado. Tal fato se deve basicamente a complexidade da determinação da influência de cada fase nas propriedades finais desses materiais. A literatura apresenta uma gama de trabalhos empregando partículas metálicas como Ni, Ag, Cu, Pt etc, bem como nanotubos de carbono e grafeno como terceira fase [22-25, 92-98]. Suas propriedades diferem daquelas apresentadas pelos compósitos bifásicos, principalmente a elétrica, dado as diferenças nos mecanismos de condutividade e relaxação. As aplicações se encontram nos mais diversos campos como absorvedores de radiação eletromagnética, absorvedores de som e materiais de amortecimento (*damping*). A literatura apresenta os compósitos trifásicos com um perfil bem comportado baseado na regra das misturas e na teoria da percolação. Por outro lado, em alguns casos as interações das fases de preenchimento com a matriz, bem como a possível geração de cargas durante o processo de fabricação impedem um comportamento previsível considerando a distribuição não aleatória das fases [26-28], e é neste ponto que se encontra a originalidade deste trabalho.

## 5 - Experimental.

### 5.1 - *Materiais*

#### 5.1.1 - *Titanato Zirconato de Chumbo – PZT*

O Titanato Zirconato de Chumbo foi adquirido da empresa APC International Ltda. sob referência 851. As características gerais da cerâmica são:

- Coeficiente piezoelétrico  $d_{33} \approx 400$  pC/N
- Constante de voltagem piezoelétrica  $g_{33} \approx 24 \times 10^{-3}$  Vm/N
- Constante dielétrica relativa a 1 kHz  $\approx 1950$
- Temperatura de Curie  $\approx 360^\circ$  C
- Densidade  $\approx 7.6$  g/cm<sup>3</sup>

#### 5.1.2 - *Poliuretano*

Poliuretano a base de água foi gentilmente fornecido pela empresa Chemtura Corporation com referência comercial PU W320. Suas características principais são:

- Quantidade de sólidos (%): 34-36
- pH à 25°C: 5-9
- Viscosidade a 25°C (cps): 20-600
- Tipo de poliuretano: poliéter, alifático, não iônico.

#### 5.1.3 - *Negro de Fumo*

Negro de fumo foi cedido pela empresa Orion Engineered Carbons sob referência comercial PRINTEX XE-2. Suas características são:

- Tamanho de partícula: 35 nm
- Área de Superfície: 1000 m<sup>2</sup> /g
- Densidade: 0,1 g/cm<sup>3</sup>



#### 5.1.4 - Celulose

Microfibras de celulose advindas do algodão com diâmetro de 50  $\mu\text{m}$  foram adquiridas da empresa Sigma Aldrich sob referência *Cellulose Type 50*.

#### 5.2 - Extração das nanocristais de celulose.

O processo de obtenção das nanofibras de celulose seguiu a metodologia adaptada de Dong et. al. [99]. Inicialmente promoveu-se a hidrólise das microfibras de celulose obtidas do algodão em solução aquosa de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) nas proporções 64% (m/m), a temperatura de 45°C durante 90 minutos. A proporção de microfibras e solução ácida utilizada foi de 1:7. Para interromper a hidrólise, foi adicionado água deionizada a temperatura de 5°C nas proporções de 10:1 de solução ácida e mantida sob forte agitação durante um período de 10 minutos. A dispersão foi centrifugada a 10.000 rpm por 10 min a 10°C. O precipitado foi novamente disperso em água deionizada (5°C) nas mesmas proporções anteriores e novamente centrifugado. Tal operação foi repetida três vezes. O conteúdo final de nanofibras foi disperso em 150 mL de água deionizada e levado a diálise até atingir um pH de aproximadamente 4.

#### 5.3 - Preparação dos Compósitos

##### 5.3.1 - PU\_CNC

Os nanocompósitos foram obtidos por meio da incorporação da dispersão de nanofibras de celulose na solução aquosa de poliuretano nas proporções em massa de 5, 10, 15 e 20% m/m. A dispersão final de poliuretano/nanofibras de celulose permaneceu sob agitação lenta durante 4h para eliminação de bolhas. Posteriormente, a solução foi vertida em superfícies de placas de vidro que se encontravam no interior de uma estufa pré-aquecida a 60°C e deixadas secar por 3h. Estas foram então prensadas a 80°C por um período de 1 minuto sob uma pressão de  $9,81 \times 10^5$  Pa. A espessura média dos filmes obtidos foi de  $(360 \pm 10)$   $\mu\text{m}$ . Os compósitos foram nomeados com acrônimos PU\_X%*CNC*, sendo X% a porcentagem em massa de *CNC* empregada.

### 5.3.2 - PU\_NF

Compósitos PU\_ NF foram fabricados nas composições em volume do particulado sobre a massa fixa de PU de acordo com a Eq. 4. O NF foi adicionado ao poliuretano vagorosamente e a mistura mantida em agitação por aproximadamente 1h. A dispersão foi submetida ao banho em ultrassom durante 30 min e posteriormente mantida em agitação por 1h. Em seguida, esta foi levada ao banho em ultrassom durante 30 min e deixada agitar durante mais 30 min. Por fim, foi desgaseificada em vácuo e mantida em agitação lenta por mais 1h. Então foi derramada em lâminas de vidro que já se encontravam no interior de uma estufa pré-aquecida a 60°C e espalhadas com auxílio de um extensômetro. Após um período de 4h de secagem, as amostras foram retiradas das lâminas e prensadas a 80°C por um período de 1 minuto sob uma pressão de  $9,81 \times 10^5$  Pa. A espessura dos filmes obtidos foi de  $(270 \pm 60) \mu m$ .

$$M_c = M_p \cdot \frac{\rho_c}{\rho_p} \cdot \left( \frac{\varphi_c}{1 - \varphi_c} \right) \quad (9)$$

sendo  $M_c$  a massa de cerâmica,  $\rho_c$  e  $\rho_p$  as densidades da cerâmica e do polímero, respectivamente, e  $\varphi_c$  a fração volumétrica da cerâmica. Os compósitos foram nomeados como PU\_NFX% onde X% é a fração em volume de NF empregada no compósito que variou de 10 a 40% v/v. A Figura 10 apresenta um onograma do processo de preparação dos compósitos para melhor entendimento do mesmo.

**Figura 10** – Processo de preparação dos compósitos PU\_NF.

Fonte: Próprio autor.

### 5.3.3 - PU\_PZT

Compósitos de PU/PZT foram obtidos nas composições 90/10, 80/20, 70/30 e 60/40 % v/v. por meio das misturas desses materiais de acordo com a Eq. 9 com base na massa fixa de PU. A cerâmica PZT foi adicionada ao PU vagarosamente e mantida em agitação magnética por um período de aproximadamente 2h. A solução foi submetida ao processo de ultrassom por 30 minutos e posteriormente mantida sob agitação durante 1h. Posteriormente foi desgaseificada em vácuo e mantida em agitação lenta por mais 1h. Por fim, foi derramada em chapas que já se encontravam no interior de uma estufa pré-aquecida a 60°C e espalhadas com auxílio de um extensômetro. Após um período de 4h de secagem na estufa, as amostras foram retiradas das chapas e prensadas a 80°C por um período de 1 minuto sob uma pressão de 9,81x10<sup>5</sup> Pa. A espessura média dos filmes foi (370±70) µm. Os compósitos foram nomeados como PU\_PZTY% onde Y% é a fração em volume de PZT empregada no compósito. A Figura 11 apresenta uma visão geral do processo como um todo.

**Figura 11** – Processo de preparação dos compósitos PU\_PZT.

PU+PZT	•Agitação 2h
Ultrassom	•30 min
Agitação	•1h
Desgaseificação	•Vácuo 15 min
Agitação	•Agitação lenta - 1h
Estufa	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Solução derramada em laminas ;</li> <li>• 60°C</li> <li>• deixadas secar durante 4 h</li> </ul>
Prensagem	•80°C; 1 minuto; 9,81x10 <sup>5</sup> Pa

Fonte: Próprio autor.

#### 5.3.4 - PU\_PZT\_NF

Compósitos trifásicos de PU\_PZT\_NF foram fabricados nas composições em volume do particulado sobre a massa fixa de PU de acordo com a Eq. 9. O NF foi adicionado ao poliuretano vagarosamente e mantida em agitação por aproximadamente 1h. A dispersão foi submetida ao banho em ultrassom durante 30 min. Posteriormente, foi acrescentada a mistura o PZT. A solução foi mantida em agitação por 1h. Em seguida, esta foi levada ao banho em ultrassom durante 30 min e deixada agitar durante mais 1h. Por fim, foi desgaseificada em vácuo deixada agitar por mais 1h e então derramada em lâminas de vidro que já se encontravam no interior de uma estufa pré-aquecida a 60°C e espalhadas com auxílio de um extensômetro. Após um período de 240 min de secagem, as amostras foram retiradas das lâminas e prensadas a 80°C por um período de 1 minuto sob uma pressão de  $9,81 \times 10^5$  Pa. A espessura dos filmes obtidos foi de  $(320 \pm 70) \mu m$ . Os compósitos foram nomeados sob acrônimos PU\_PZT\_NF(X/Y), no qual X indica a porcentagem em volume de PZT e Y a porcentagem em volume de NF empregados. A Figura 12 apresenta um onograma do processo de preparação dos compósitos para melhor entendimento do mesmo

**Figura 12** - Processo de preparação dos compósitos PU\_PZT\_NF.

PU+NF	•Agitação 1h
Ultrassom	•30 min
PU+NF+PZT	• Agitação 1h
Ultrassom	•30 min
Agitação	•1h
desgaseificação	• Vácuo 15 min
Agitação	•Lenta - 1h
Estufa	• Derramamento - Laminas de vidro; • 60°C • 4 h
Prensagem	•80°C; 1 minuto; 9,81x10 <sup>5</sup> Pa

Fonte: Próprio autor.

### 5.3.5 - PU\_PZT\_CNC

Compósitos de PU\_PZT\_CNC foram fabricados empregando-se como base de referência a massa de poliuretano. A cerâmica foi misturada nas proporções em volume do particulado sobre a massa fixa de PU de acordo com a Eq. 9. Por sua vez, a CNC foi incorporada ao poliuretano em porcentagem em massa do PU. Tal método foi adotado para melhor efeito de comparação a literatura. Inicialmente, promoveu-se a dispersão das CNC no PU nas proporções de 5,10,15% m/m sob agitação lenta, a dispersão foi mantida em agitação por aproximadamente 1h. Posteriormente, foi acrescentada a mistura o PZT nas proporções de 10, 20, 30 e 40% v/v. A solução foi mantida em agitação por 1h. Em seguida, esta foi levada ao banho em ultrassom durante 30 min e deixada agitar durante mais 1h. Por fim, foi desgaseificada em vácuo, deixada agitar por mais 1h, e então derramada em lâminas de vidro que já se encontravam no interior de uma estufa pré-aquecida a 60°C e espalhadas com auxílio de um extensômetro. Após um período de 240 min de secagem, as amostras foram retiradas das lâminas e prensadas a 80°C por um período de 1 minuto sob uma pressão de  $9,81 \times 10^5$  Pa. A espessura dos filmes obtidos foi de  $(320 \pm 70) \mu m$ . Os compósitos foram nomeados sob acrônimo PU\_PZT\_CNC(X/Y), no qual X indica a porcentagem em volume de PZT e Y a porcentagem em massa de CNC

empregada. A Figura 13 apresenta um onograma do processo de preparação dos compósitos para melhor entendimento do mesmo

**Figura 13** - Processo de preparação dos compósitos PU\_PZT\_CNC.

PU+CNC	•Agitação 1h
PU_PZT_CNC	•Agitação 1h
Ultrassom	•30 min
Agitação	•1h
desgaseificação	•Vácuo 15 min
Agitação	•Lenta - 1h
Estufa	• Derramamento - Laminas de vidro; • 60°C • 240 min
Prensagem	•80°C; 1 minuto; 9,81x10 <sup>5</sup> Pa

Fonte: Próprio autor.

**OBS:** Todas as amostras após a prensagem foram lacradas em sacos plásticos e guardadas em uma estufa com umidade controlada em torno de 30%.

## 5.4 - Caracterização

### 5.4.1 - Microscópio Eletrônico de efeito de Campo (FEG-SEM)

Empregou-se um microscópio de Varredura de Efeito de Campo da Marca Zeiss modelo Supra 35 para acessar a morfologia das CNC. 5  $\mu$ L da suspensão aquosa de celulose (4.3g/100mL) foram diluídos em 1 mL de álcool isopropílico, a suspensão resultante foi depositada em substratos de silicone e secada em vácuo dinâmico por 1h a temperatura ambiente. Uma fina camada de carbono foi depositada sobre os nanocristais. As imagens foram analisadas por meio do programa Image J. Cerca de 5 micrografias foram avaliadas e um total de 150 medidas de diâmetro e comprimento dos nanocristais foram realizadas.

#### 5.4.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As morfologias das superfícies criogenicamente fraturadas dos filmes foram avaliadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura EVO LS15 – Zeiss. As amostras foram dispostas em suportes de alumínio devidamente recobertos com uma fita condutiva de carbono e metalizados com ouro. As imagens foram analisadas por meio do programa Image J.

#### 5.4.3 - Coeficiente Piezoelétrico ( $d_{33}$ )

Os filmes foram polarizados empregando-se um campo elétrico de 7,5 MV/m por meio de uma fonte de tensão Trek Model 610C. A polarização foi realizada em diferentes temperaturas e tempos de polarização (compósitos PU\_PZT). O coeficiente piezoelétrico  $d_{33}$  foi medido usando o  $d_{33}$  Piezo Tester modelo 8000 da American Piezo Ceramics (APC). As medidas foram realizadas em 10 pontos distintos para cada amostra num total de 5 amostras para cada composição e os valores médios bem como o desvio padrão são apresentados no trabalho.

#### 5.4.4 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O comportamento térmico dos compósitos foi caracterizado por meio de um calorímetro diferencial de varredura (DSC) da *TA Instruments* modelo *MDSC 2920*. As amostras entre 10 e 15 mg foram seladas em painéis de alumínio e submetidas a ciclo de aquecimento/resfriamento/aquecimento em uma faixa de temperatura de -30 a 250°C utilizando atmosfera de nitrogênio a uma vazão de 65 cm<sup>3</sup>/min. A taxa de aquecimento empregada foi de 10°C/min. Os valores médios para a temperatura de fusão e entalpias foram obtidos por meio da primeira rampa de aquecimento. A segunda rampa de aquecimento não trouxe nenhuma informação extra de comportamento e por isso não foi incluída no trabalho. Para referência, os valores calculados para a entalpia dos compósitos foram normalizados em relação a massa do polímero presente. A partir dos valores da entalpia calculou-se a cristalinidade relativa  $X_c$  dos compósitos seguindo-se a Eq. 10 [100]

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\omega \cdot \Delta H_{100}} \quad (10)$$

no qual  $\Delta H_{100}$  é a entalpia de fusão da respectiva fase obtida para o PU puro por DSC,  $\omega$  é a fração em massa da matriz polimérica no compósito e  $\Delta H_m$  são os valores da entalpia de fusão para a fase estudada obtidos para os sistemas bifásicos.

#### *5.4.5 - Análise Termogravimétrica (TG)*

Medidas de TG foram conduzidas na faixa de temperatura de 25-700°C em uma taxa de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio com um fluxo de 100 ml/min utilizando um equipamento modelo Q600 da TA Instruments. Foram utilizadas panelinhas de alumina. Cerca de 10 mg de amostra foram empregadas para análise.

#### *5.4.6 - Espectroscopia de Impedância*

A caracterização por espectroscopia de impedância foi conduzida por meio do analisador de impedância da Hewlett Packard 4192A, acoplado a um sistema de aquisição de dados. A caracterização elétrica foi realizada na faixa de frequência de  $10^2$  a  $10^7$  Hz a temperatura ambiente. A amplitude da voltagem aplicada foi de 1V. Todas as amostras foram metalizadas com ouro em ambas as faces e mantidas em uma estufa com umidade controlada em 30% antes da realização das medidas.

#### *5.4.7 - Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)*

Medidas do espectro de absorção no infravermelho foram realizados para os nanocristais de celulose e compósitos PU\_CNC utilizando um espectrômetro NEXUS 670, Nicolet Instrument Corporation. As amostras foram secas e maceradas com KBr peneirado em rede tamanho 38  $\mu\text{m}$ . Pastilhas de KBr foram preparadas e o espectro obtido em uma faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  a 4  $\text{cm}^{-1}$  de resolução a 128 scans.



#### 5.4.8 - Condutividade elétrica

Condutividade elétrica em regime dc foi obtida pelo método de duas pontas. Este consiste na aplicação de uma diferença de potencial sobre a amostra disposta entre dois eletrodos e na medição de sua resposta elétrica por meio da corrente elétrica no qual a condutividade é obtida pela Eq. 11.

$$\sigma = \frac{I.L}{V.A} \quad (11)$$

sendo:

I = corrente elétrica

A = área da amostra metalizada

L = espessura da amostra

V = diferença de potencial

Todas as amostras foram metalizadas com ouro em ambas as faces e mantidas em uma estufa com umidade controlada em 30% antes da realização das medidas. Foram utilizadas cerca de 3 amostras para se obter os valores médios bem como o desvio padrão para cada composição.

#### 5.4.9 – Raios X

Medidas de difração de raios X (DRX) foram efetuadas utilizando um difratômetro de raios-X da empresa Shimadzu, modelo XRD-6000, com comprimento de onda  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$  a uma taxa de  $1^\circ/\text{min}$  na faixa angular de  $10$  a  $60^\circ$ .

#### 5.4.10 - Ensaio de Tração

Testes mecânicos foram realizados a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ) utilizando uma máquina de ensaios universal Instron Testing Machine modelo 3639. As amostras analisadas foram cortadas segundo a norma ASTM D1708-93, deixados em vácuo durante 24h em estufa com sílica, pesados e posteriormente levados a uma câmara de umidade controlada. Nestas a umidade foi estabilizada por meio de mistura entre glicerol e água. As

amostras foram mantidas em umidade relativa de 30 e 60% durante 24h. Posteriormente, foram então repesadas e os ensaios de tração realizados. A velocidade de ensaio empregada foi de 50 mm/min. O módulo de tensão, tensão na ruptura e deformação foram calculadas segundo a norma ASTM D412-06. No mínimo 5 amostras foram testadas para cada composição em função da umidade a que foram submetidas. Os resultados médios foram aqui reportados. A absorção de água foi calculada por meio do aumento percentual em massa para cada composição após sofrerem a ação dos diferentes ambientes de umidade de acordo com a Eq 12:

$$\text{Absorção água (\%)} = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100 \quad (12)$$

Sendo  $W_0$  e  $W_t$  são a massa inicial após o processo de vácuo e a massa final após exposição a câmara de umidade, respectivamente.

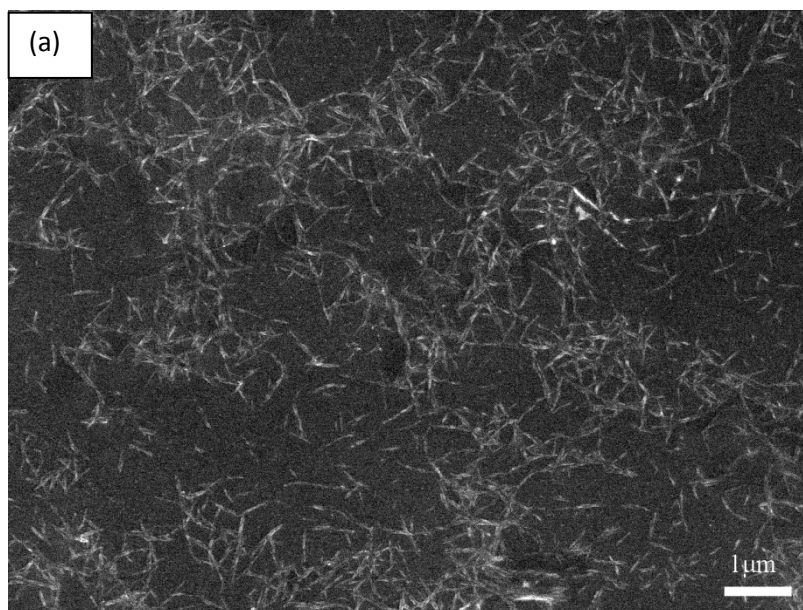
## 6 - Resultados

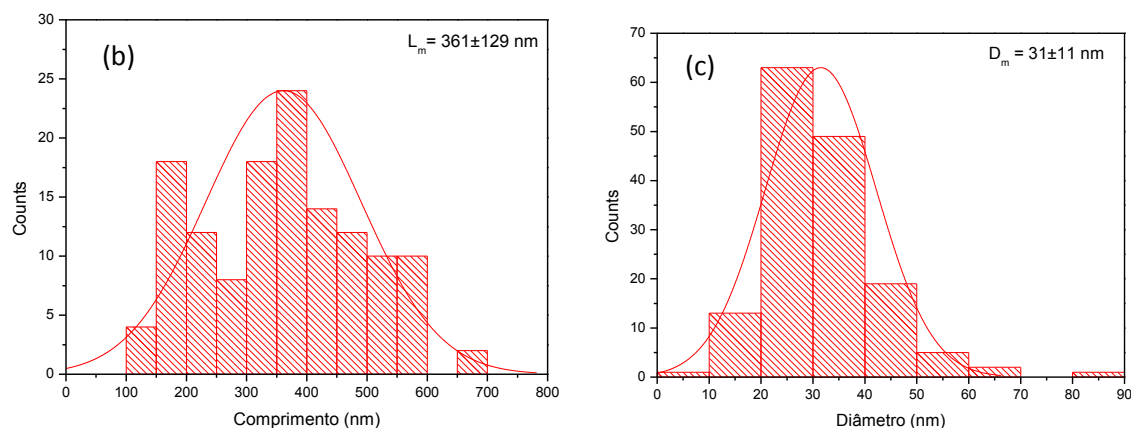
### 6.1 - PU\_CNC

#### 6.1.1 - Morfologia – Nanofibras de celulose.

Imagens de FEG-SEM da solução diluída de CNC são apresentadas na Figura 14. A imagem ressalta o formato de bastão assumido pelas nanofibras promovido pelas condições de hidrólise empregadas. Uma ampla faixa de distribuição de tamanhos para as nanoestruturas foi constatada como ilustrado pelos gráficos de distribuição de comprimento ( $L$ ) e diâmetro dos nanocristais ( $D$ ). Em média, os nanocristais de celulose apresentaram um comprimento de  $L = 361 \pm 129$  nm e diâmetro de  $D = 31 \pm 11$  nm, exibindo, desta forma, uma razão de aspecto de aproximadamente 12. Os valores de distribuição de tamanhos se encontram em uma faixa típica àqueles reportados para nanofibras obtidas a partir do algodão [101,102].

**Figura 14** – (a) Imagem de FEG dos nanocristais de celulose hidrolisados. Distribuição estatística do (b) comprimento e (c) diâmetro das nanofibras. A linha pontilhada refere-se ao ajuste gaussianano dos dados.





Fonte: Próprio autor.

### 6.1.2 - Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

A Figura 15 apresenta os espectros de absorção no infravermelho para o PU, nanocristais de celulose e compósitos PU\_CNC. As ligações de hidrogênio são interações físicas que desempenham um papel fundamental na microestrutura do poliuretano, afetando diretamente sua separação de fases e propriedades mecânicas. Uma série de modos de vibração são suscetíveis a ligações de hidrogênio no poliuretano, no entanto, os mais significativos se encontram nas regiões de 3600-3100 e 1600-1750 referentes ao estiramento das ligações N-H e C=O respectivamente [103,104]. Tais regiões são apresentadas entre as áreas pontilhadas na Figura 15. Devido a dificuldade de separação das bandas a análise dos espectros de infravermelho se concentraram na região de 1600-1750 sem de perda de generalidade. A Figura 15b apresenta o espectro no infravermelho na região de 1600-1750 para o PU demonstrando o processo de fitting gaussiano sofrido pelo mesmo e empregado também nos compósitos para obtenção das bandas características de absorção, os resultados estão listados na Tabela 1.

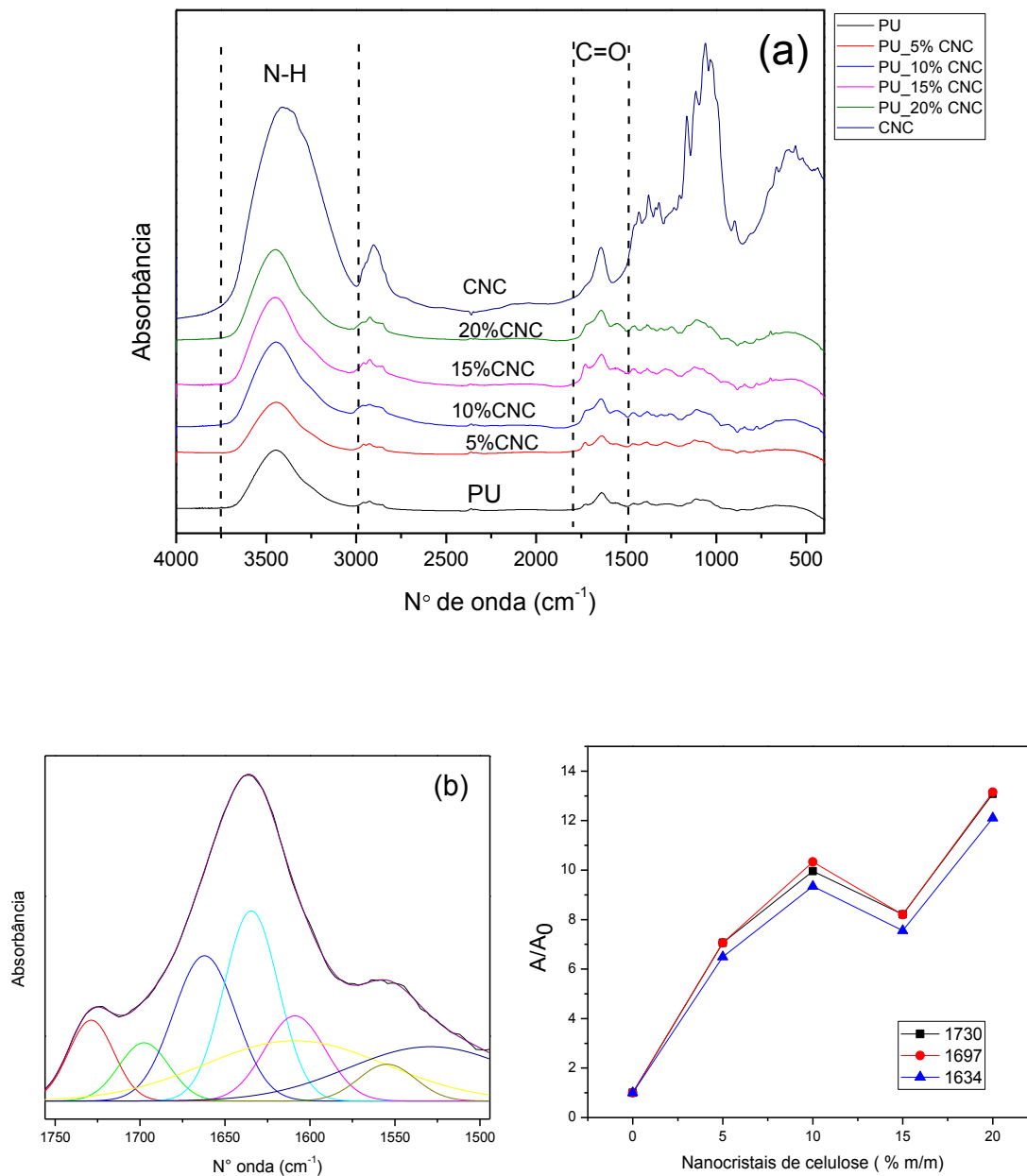
**Tabela 1** – Principais bandas de absorção obtidas do fitting gaussiano do espectro infravermelho da região compreendida entre 1600-1750.

%CNC	C=O estiramento na região do grupo ureia		C=O estiramento na região do grupo uretano			
	Localização (cm <sup>-1</sup> )	Área	Localização	Área	Localização (cm <sup>-1</sup> )	Área
<b>0</b>	1634	12	1698	10	1729	11
<b>5</b>	1633	75	1696	74	1729	75
<b>10</b>	1637	108	1699	109	1731	106
<b>15</b>	1632	87	1698	86	1729	87
<b>20</b>	1634	139	1696	138	1724	139

Fonte: Próprio autor.

Para o PU, a banda centrada em 1728 cm<sup>-1</sup> refere-se as ligações de hidrogênio do grupo uretano. Por sua vez, a banda centrada em 1634 cm<sup>-1</sup> refere-se às ligações de hidrogênio do grupo ureia ordenadas C=O, enquanto a banda em 1697 cm<sup>-1</sup> pertence à ureia livre C=O dos segmentos hard [103,104]. Há uma tendência de deslocamento de tais bandas para menores números de onda característico da formação de novas ligações de hidrogênio. O aumento da área e a tendência de deslocamento da banda em 1730 cm<sup>-1</sup> para os compósitos com CNC, demonstram que as ligações de hidrogênio associadas ao –C=O aumentaram como um todo. A Figura 15c mostra a razão entre as áreas analisadas para as bandas em 1730,1697,1634 cm<sup>-1</sup> nos compósitos em função daquelas observadas para o PU (A<sub>0</sub>). Constatou-se um aumento não monotônico da razão entre as áreas das bandas analisadas, demonstrando a existência de um aumento na densidade de ligações cruzadas tanto com os segmentos soft quanto com os hard. O aumento não monotônico sugere que embora tenha havido uma formação maior de ligações de hidrogênio com a introdução dos CNC com os referidos segmentos, algumas das ligações originais entre estes são desfeitas nesse processo, podendo ser refeitas ou não com a CNC [104].

**Figura 15** - a) Espectros de absorção na região infravermelho para o PU, CNC e nanocompósitos de PU\_CNC; b) exemplo da deconvolução das bandas 1730, 1697, 1634  $\text{cm}^{-1}$  para cálculo da área e c) área normalizada em função do conteúdo de CNC no compósito.

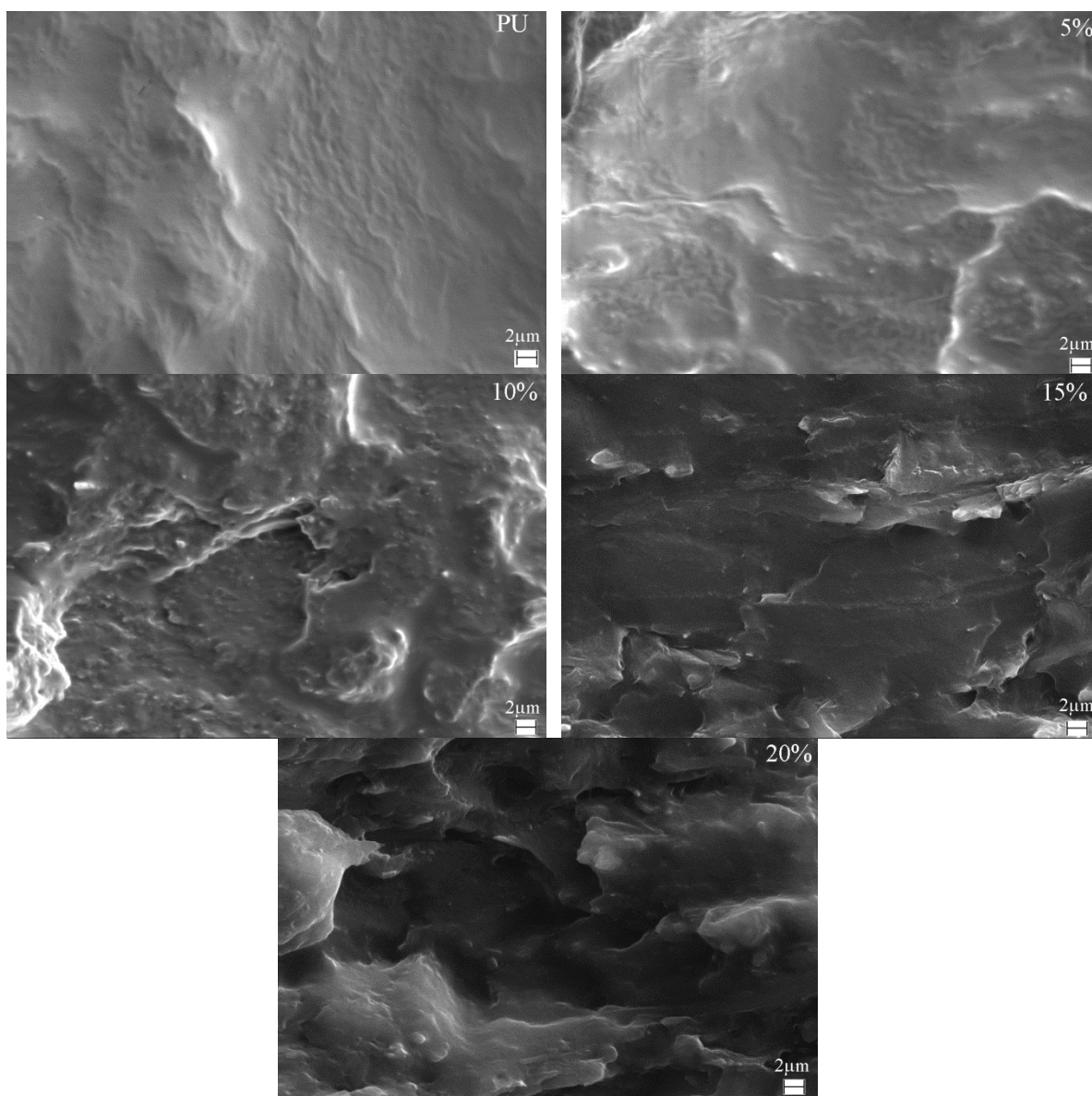


Fonte: Próprio autor

### 6.1.3 - Morfologia dos nanocompósitos de PU\_CNC.

A Figura 16 apresenta as imagens da superfície das criofraturas dos nanocompósitos de PU\_CNC, bem como do PU puro. Os nanocristais de celulose podem ser identificados nas imagens, mesmo em baixas concentrações, como pequenos pontos brancos. Não se pode notar a presença de aglomerados. Grandes alterações na morfologia dos nanocompósitos foram constatadas. Estes exibiram uma superfície com alta rugosidade quando comparadas ao PU, indicando um aumento na dissipação de energia durante a fratura, fato atribuído à presença dos nanocristais e a interação destes com a matriz via ligações de hidrogênio.

**Figura 16** – Imagens de MEV das superfícies das criofraturas do PU e compósitos PU\_CNC para diferentes concentrações de CNC: 5,10,15 e 20%.

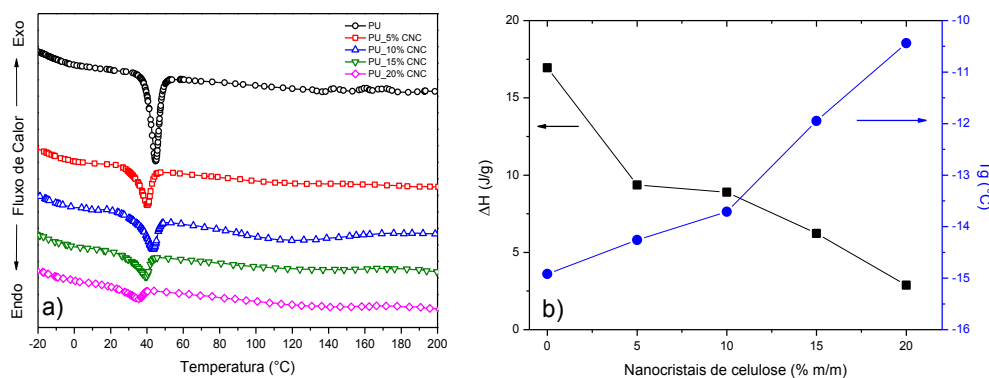


Fonte: Próprio autor.

### 6.1.4 - Análise Térmica

A Figura 17 mostra os termogramas obtidos por DSC para o PU e nanocompósitos. Uma única  $T_g$  foi encontrada para o PU. Os valores da  $T_g$  dos nanocompósitos sofreram um aumento gradativo com o aumento do teor de celulose. A adição de CNC dificultou a movimentação dos segmentos *soft* (SS) devido à formação de ligações de hidrogênio entre os nanofibras e o referido segmento. O pico endotérmico centrado em  $44,9^\circ\text{C}$  para o PU foi atribuído à fusão da fase cristalina presente nos domínios *soft*, cujo deslocamento para baixas temperaturas nos nanocompósitos com o aumento do teor de celulose sugere uma diminuição no tamanho dos cristalitos [105]. Uma redução nos valores da entalpia de fusão com o aumento do teor em massa de CNC (Figura 17b) demonstrou uma diminuição do grau de cristalinidade dos nanocompósitos. Tal fato pode ser constatado pelos valores de cristalinidade relativa apresentados na Tabela 2. Os resultados encontrados são similares àqueles reportados por Saralegy et. al. [106] para altas concentrações de celulose.

**Figura 17** - (a) Termogramas de DSC (b)  $T_g$  e entalpia para o PU e nanocompósitos de PU\_CNC para diferentes concentrações de celulose.



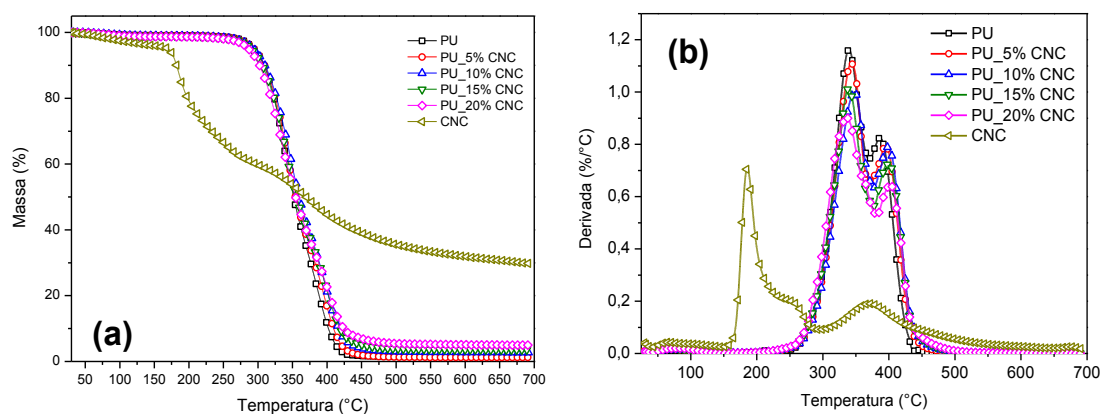
Fonte: Próprio autor.

As curvas TG/DTG para o PU, CNC e nanocompósitos de PU\_CNC para diversas concentrações de CNC são apresentadas na Figura 18. A curva de degradação térmica do PU mostra basicamente 3 estágios de perda de massa. O primeiro, abaixo de  $100^\circ\text{C}$ , atribuído à evaporação de água. O segundo, localizado entre  $294-400^\circ\text{C}$  atribuído à decomposição térmica dos segmentos *hard* (HS). E o terceiro, localizado entre  $339-430^\circ\text{C}$  atribuído à degradação térmica SS. Por sua vez, os nanocristais de celulose apresentaram curvas típicas de degradação para CNC hidrolisada em ácido sulfúrico. O pico intenso



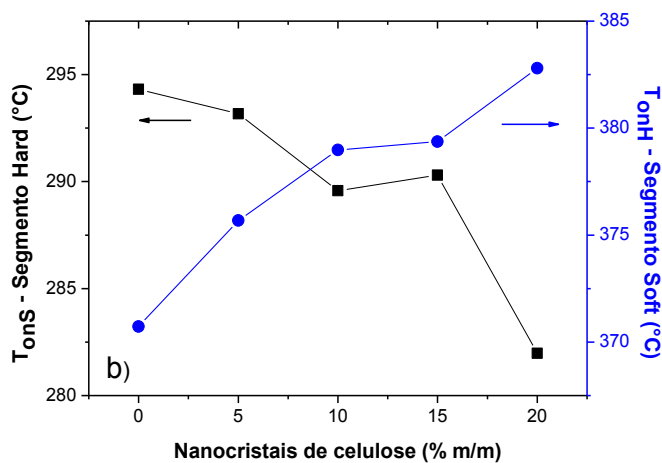
centrado em 186°C se deveu a despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosil da celulose [107] advindas das regiões cristalinas mais externas, que estão sujeitas a ação catalítica dos grupos sulfatos de superfície. O pequeno “ombro” em 257°C foi atribuído à fração cristalina dos nanocristais que não foram atacados pelo ácido [108,109]. O pico em 370°C referente à oxidação e cisão do carvão em produtos gasosos de menor massa molecular [109]. A degradação centrada em aproximadamente 67°C foi atribuída à perda de massa advinda da evaporação de água. Os perfis de decomposição dos nanocompósitos apresentaram três estágios de degradação. O primeiro, abaixo de 100°C alusivo à evaporação de água, e os outros dois associados à degradação dos HS (294-400) e SS (339-430) do PU. Os segmentos *soft* apresentam maior resistência térmica nos nanocompósitos comparativamente ao PU, como pode ser visto por meio da Figura 19. Os segmentos *hard* apresentaram menor resistência térmica de degradação com o aumento do volume de CNC. Tal fato foi conferido a uma interação preferencial entre os CNC e os SS do poliuretano que gerou por sua vez uma redução da interação entre os SS e HS, ocasionando um processo de separação de fases.

**Figura 18** - Curvas (a) TG e (b) DTG da CNC, PU, e nanocompósitos PU\_CNC.



Fonte: Próprio autor.

**Figura 19** - Temperatura de início de degradação para os segmentos soft ( $T_{onS}$ ) hard ( $T_{onH}$ ).



Fonte: Próprio autor.

**Tabela 2** – Parâmetros térmicos para PU e nanocompósitos PU\_CNC.

						Segmento Hard		Segmento Soft	
	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)	$X_c$	Resíduo (%)	$T_{onH}$ (°C)	$T_{mH}$ (°C)	$T_{onS}$ (°C)	$T_{mS}$ (°C)
<b>PU</b>	-14,92	44,86	16,94	1	1,29	294,32	339,35	370,73	386,31
<b>PU_5%CNC</b>	-14,26	40,23	9,36	0,58	1,55	293,17	342,80	375,68	394,66
<b>PU_10%CNC</b>	-13,71	43,20	8,89	0,58	2,87	289,57	348,07	378,98	397,96
<b>PU_15%CNC</b>	-11,95	39,47	6,22	0,42	3,81	290,30	339,18	379,37	399,78
<b>PU_20%CNC</b>	-10,44	35,47	2,88	0,20	5,21	281,98	335,79	382,80	401,80

$T_g$  – Temperatura de transição vítrea;

$T_m$  – Temperatura de Fusão

$\Delta H$  - Entalpia de fusão

$X_c$  – Cristalinidade relativa

$T_{onH}$  – Temperatura de início de degradação do segmento *hard*

$T_{mH}$  – Temperatura de máxima decomposição do segmento hard;

$T_{onS}$  – Temperatura de início de degradação do segmento soft;

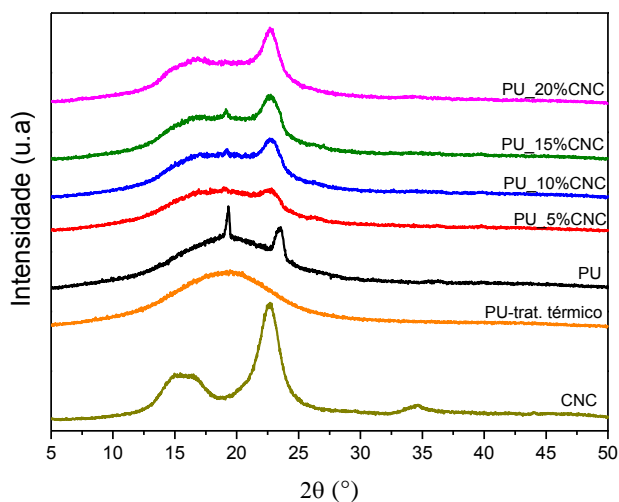
$T_{mS}$  – Temperatura de máxima degradação do segmento soft

Fonte: Próprio autor.

### 6.1.5 - Raios X

Os padrões de difração das CNC, PU e nanocompósitos PU\_CNC são apresentados na Figura 20. Foram observados quatro picos de difração para os CNC em  $2\theta = 15^\circ$  ( $d = 5,9 \text{ \AA}$ ),  $16,5^\circ$  ( $d = 5,3 \text{ \AA}$ ),  $22,6^\circ$  ( $d = 3,9 \text{ \AA}$ ), e  $34,5^\circ$  ( $d = 2,6 \text{ \AA}$ ) típicos para celulose do tipo I [110]. O PU apresentou dois picos de difração em  $2\theta = 19,32^\circ$  e  $23,50^\circ$ , os quais não foram constatados em amostras termicamente tratadas ( $50^\circ\text{C}$  por 15 min) como pode ser observado na mesma figura. Tal comportamento indica que tais picos de difração são característicos da fase cristalina presente nos SS. Aumentando-se o conteúdo de CNC na matriz houve uma redução na cristalinidade das amostras, como confirmado pelas medidas de entalpia e cristalinidade relativa. Os picos de difração da celulose se tornaram mais evidentes com o aumento do teor de celulose no PU, como esperado.

**Figura 20** - Padrão de difração de raios X para os CNC, PU, PU tratado termicamente a  $50^\circ\text{C}$  e nanocompósitos PU\_CNC.



Fonte: Próprio autor.

### 6.1.6 - Propriedades Mecânicas

A Figura 21 mostra as curvas de tensão x deformação para o PU e nanocompósitos PU\_CNC. O PU apresentou um comportamento típico de material elastomérico, exibindo alta flexibilidade e deformação. A adição de CNC impactou substancialmente nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos como apresentado na Figura 21b. Os maiores

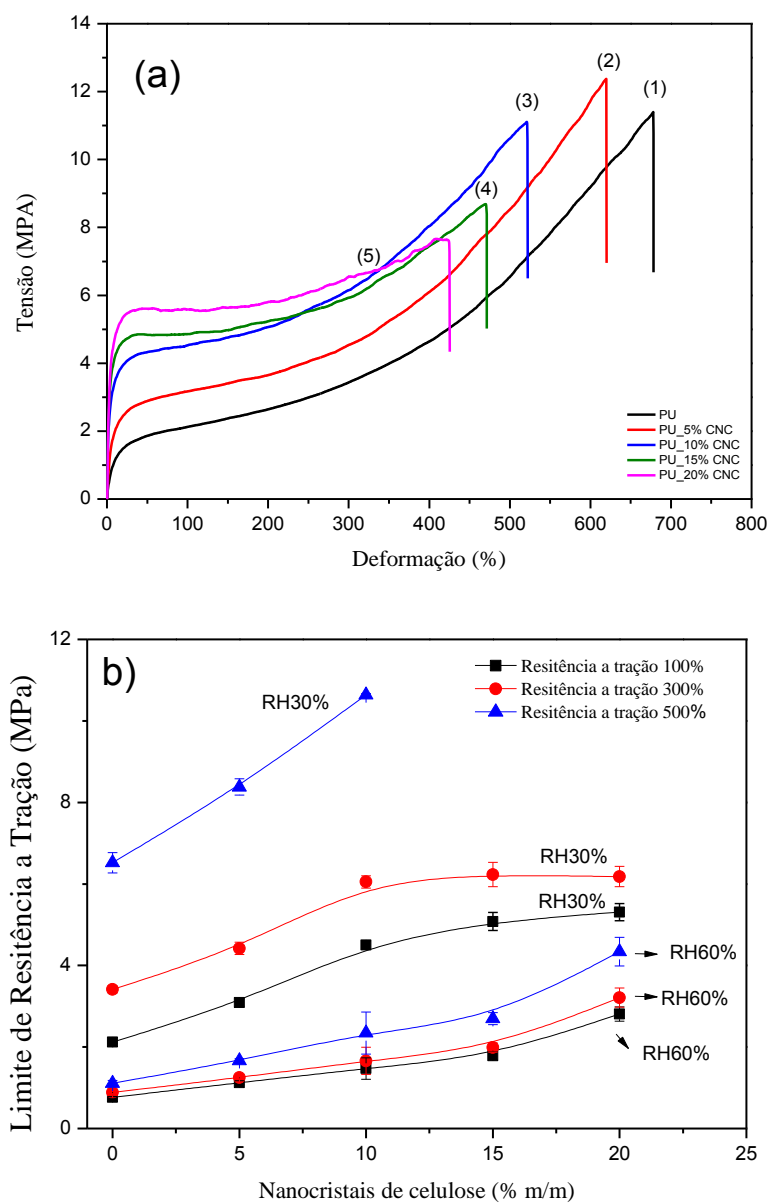
valores de resistência à tração a 500% de deformação foram alcançados para os compósitos com 10% m/m de CNC, aumentando de 6,5 para 10,5 MPa para o PU puro e nanocompósito, respectivamente. Um aumento de aproximadamente 61%. Foi observado para conteúdos de celulose acima de 10% m/m, a tensão em 100% e 300% de deformação tendem a ser constantes. Este comportamento pode ser atribuído à percolação e a aglomeração dos CNC, estimado em aproximadamente 5,8% vol. ou 9% massa foi obtido considerando-se os valores de densidade de 1,6 e 1,04 g/cm<sup>3</sup> para os CNC e poliuretano, respectivamente.

Muitos trabalhos têm demonstrado que a introdução de nanofibras de celulose reforça de maneira significativa um grande número de polímeros [61,62,101,105,106,107,111,112], resultado da formação de uma estrutura tridimensional pelos CNC originadas por ligações de hidrogênio como também pela própria formação de ligações de hidrogênio entre a celulose e a matriz. Esta interação pode ser altamente afetada pela exposição do material a água. Em alguns casos, a absorção de água pode ser governada pela matriz; em outros, pode ser transportada por meio da estrutura em rede das nanofibras de celulose. A Tabela 3 resume os dados da influência da absorção de água do PU e nanocompósitos quando expostos a diferentes ambientes de umidade relativa (RH) sobre as propriedades mecânicas das amostras. Todos os nanocompósitos, assim como o PU, não apresentaram alterações de massa quando expostos a umidade relativa de 30%. Entretanto, quando submetidos a 60% de RH, uma pequena quantidade de água foi absorvida. Esta quantidade aumentou em proporção ao conteúdo de CNC na matriz, indicando que a absorção de água foi controlada tanto pelo PU quanto pela CNC.

As propriedades mecânicas demonstraram uma mudança significativa quando as amostras foram expostas a 60% RH durante 24h, como mostrado na Tabela 3. As tensões a 100%, 300% e 500% de deformação diminuíram significativamente. A tensão na ruptura para o PU decresceu de 10,17 para 2,24 MPa, e a deformação aumentou de 654% para 1076%. Um pequeno aumento nas tensões a 100%, 300% e 500% de deformação foi observado com o aumento do teor de celulose até 15%. Como estabelecido, as ligações de hidrogênio são uma importante interação física que afetam a estrutura de separação de fases bem como as propriedades mecânicas do PU [113]. As ligações de hidrogênio podem ser formadas pelo átomo de hidrogênio do grupo uretano do HS com  $-C=O$  e do SS com  $-C=O$ . Com a introdução dos CNC na matriz PU, ligações de hidrogênio são formadas entre a matriz-CNC e CNC-CNC. Quando submetidos a condições de alta umidade relativa, as

ligações de hidrogênio entre o PU-CNC e CNC-CNC são desfeitas, e outras constituídas com a água. Desta maneira, há o surgimento de um efeito de plastificação que conduziu a redução da resistência à tração e aumento das elongações. Neste caso, as propriedades de reforço das CNC foram drasticamente reduzidas, mesmo acima do limiar de percolação.

**Figura 21** – (a) Curvas representativas dos ensaios de tração para os filmes de PU e compósitos (b) evolução do módulo de tensão para as deformações de 100, 300 e 500% em função do teor de celulose submetidas a umidade de 30%.



Fonte: Próprio autor.

**Tabela 3** - Valores obtidos para os ensaios de tração para as diferentes condições de umidade

Amostra	Absorção Àgua (%)	Tensão 100% (MPA)	Tensão 300% (MPA)	Tensão 500% (MPA)	Tensão na Ruptura (MPA)	Deformação na Ruptura (%)
<b>Umidade 30%</b>						
Pura	-	2,12±0,03	3,41±0,09	6,52±0,25	10,17±1,61	654,78±38,26
5%CNC	-	3,09±0,10	4,42±0,15	8,38±0,20	11,61±1,43	607,88±22,77
10%CNC	-	4,50±0,10	6,05±0,15	10,64±0,03	10,23±0,72	505,76±17,53
15%CNC	-	5,08±0,22	6,23±0,30	-	8,79±0,69	472,35±19,06
20%CNC	-	5,31±0,21	6,18±0,25	-	7,08±0,61	404,30±39,19
<b>Umidade 60%</b>						
Pura	1,51±0,15	0,76±0,02	0,88±0,03	1,11±0,07	2,24±0,19	1076,52±71,26
5%CNC	1,74±0,26	1,12±0,05	1,25±0,03	1,67±0,049	3,66±0,23	982,67±33,45
10%CNC	1,84±0,17	1,47±0,26	1,66±0,33	2,34±0,52	3,31±0,76	691,53±51,57
15%CNC	2,03±0,24	1,78±0,10	1,99±0,11	2,70±0,14	3,25±0,35	644,51±39,90
20%CNC	2,21±0,25	2,81±0,18	3,21±0,23	4,34±0,35	4,55±0,25	538,64±35,66

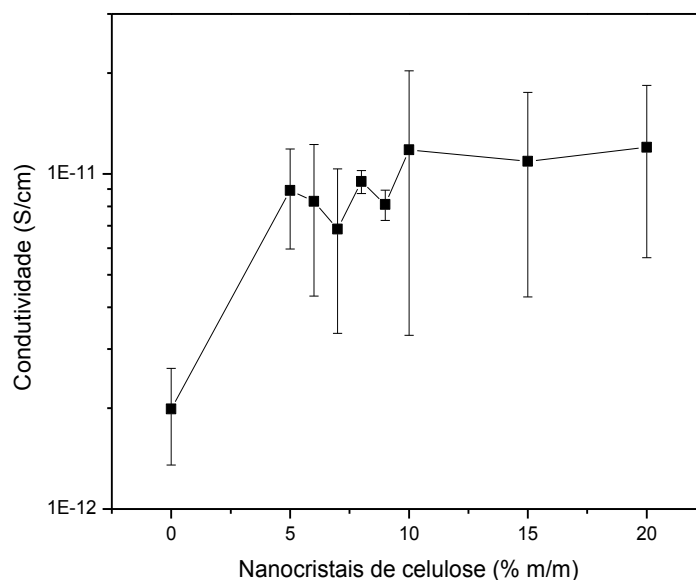
Fonte: Próprio autor.

### 6.1.7 - Condutividade

A Figura 22 ilustra o comportamento da condutividade dos compósitos PU\_CNC em função da concentração de nanocristais de celulose. O filme formado por nanocristais de celulose apresentou uma condutividade de  $(1,58 \pm 0,19) \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ . A condutividade dos CNC é dependente de uma série de fatores que incluem impurezas, grau de polimerização, comprimento de fibra, quantidade de hemicelulose e lignina, densidade e principalmente da umidade retida [114]. Murphy [115] propôs que a dependência da condutividade da celulose com a umidade, se deve a formação de um caminho condutor pela água adsorvida pela mesma, no qual íons hidroxila, prótons, íons de sódio entre outros poderiam se mover. A condutividade média encontrada para os CNC na literatura é de  $10^{-10} \text{ S/cm}$  [114]. O valor encontrado acima do referenciado não se deve apenas a presença de umidade na amostra, mas sim a uma grande carga iônica nos nanocristais decorrente do pH ácido da solução a partir do qual os filmes de CNC foram obtidos. Assim como observado

por Ladhar et. al [64-66] a condutividade dos compósitos PU\_CNC é dominada pela condutividade da matriz. No entanto, a condutividade da matriz sofreu um pequeno aumento com a introdução dos nanocristais de celulose, originada pelo aumento do teor de umidade com a inserção dos nanocristais. Embora exista uma tendência de aumento da condutividade com o aumento do teor de celulose, pouco se pode dizer sobre esse fato devido aos desvios obtidos nas medidas para cada composição. A baixa condutividade observada para os compósitos pode estar ligada diretamente a neutralização da carga iônica decorrente do pH básico do poliuretano.

**Figura 22** – Medidas de condutividade DC para os compósitos PU\_CNC.



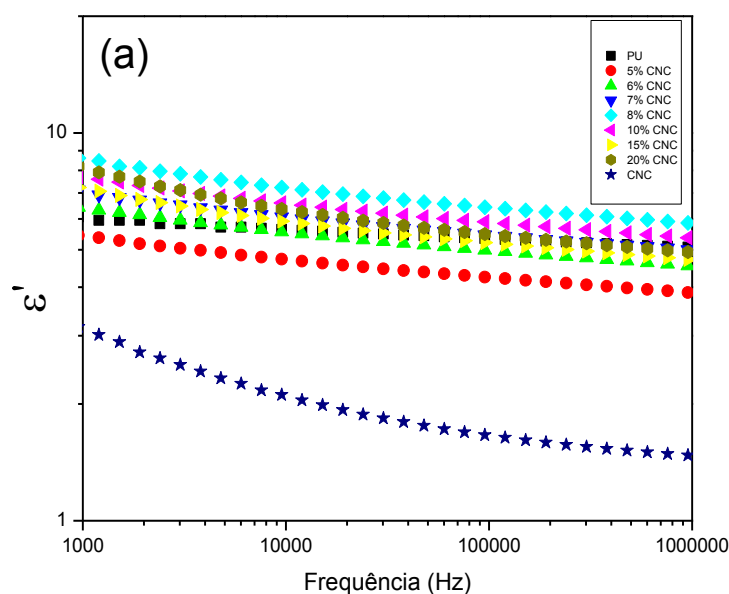
Fonte: Próprio autor.

### 6.1.8 - Impedância

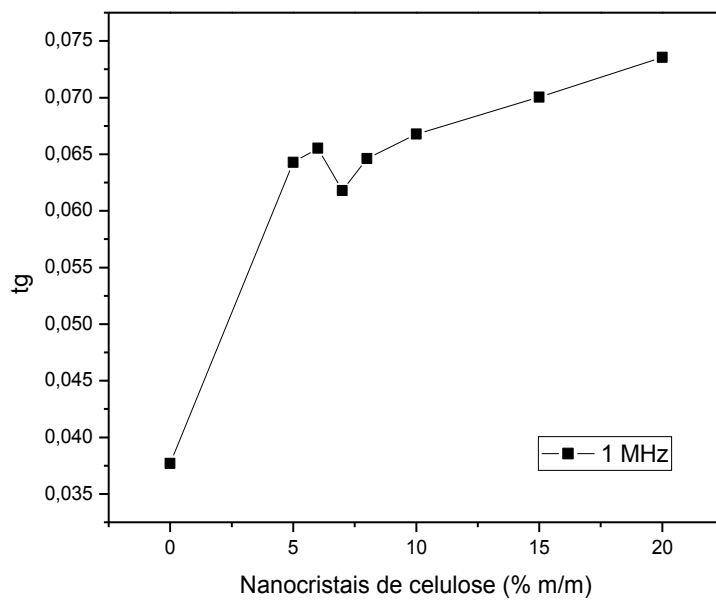
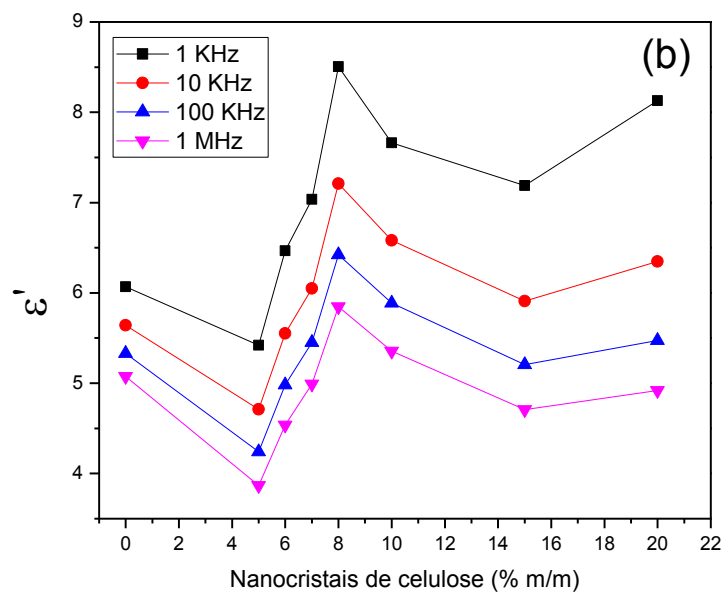
A dependência da constante dielétrica relativa em diferentes frequências para os compósitos PU\_CNC é apresentada na Figura 23. A inserção crescente de nanocristais de celulose promoveu pequenas variações nos valores da constante dielétrica das amostras. Os valores mais elevados para constante dielétrica, encontrados à baixa frequência, se devem principalmente a fenômenos de polarização iônica que se originam da presença de água nas amostras [114-115, 64-66] e diminuem em intensidade à medida que a frequência de

oscilação é acrescida. Notou-se que uma inserção inicial de 5% m/m de CNC promoveu uma redução dos valores de  $\epsilon'$ , o que pode estar relacionado à própria diminuição da mobilidade dipolar das cadeias poliméricas com a presença de ligações de hidrogênio entre os segmentos do PU e a CNC. No entanto, inserções maiores de CNC promoveram um aumento gradativo da constante dielétrica, o que pode ser melhor observado na Figura 23b que ilustra o comportamento de  $\epsilon'$  em função do teor de nanocristais de celulose para algumas frequências definidas. O aumento gradativo de  $\epsilon'$  se deve principalmente a intensificação de fenômenos de polarização interfacial com a inserção da segunda fase, este ocorre até um teor de 8% m/m de CNC, próximo ao limiar de percolação teórico anteriormente determinado. Posteriormente estes valores sofrem uma pequena redução ligada ao aumento da corrente de perda com à formação de um caminho de percolação originado pela celulose, fato reforçado pelo aumento dos valores da tangente de perda a 1MHz (Figura 23c)

**Figura 23** – Medidas de impedância (a) em função da frequência e (b) para frequência de 1 MHz para os compósitos PU\_CNC. (c) Perda dielétrica a frequência de 1 MHz em função da concentração de celulose.







Fonte: Próprio autor.

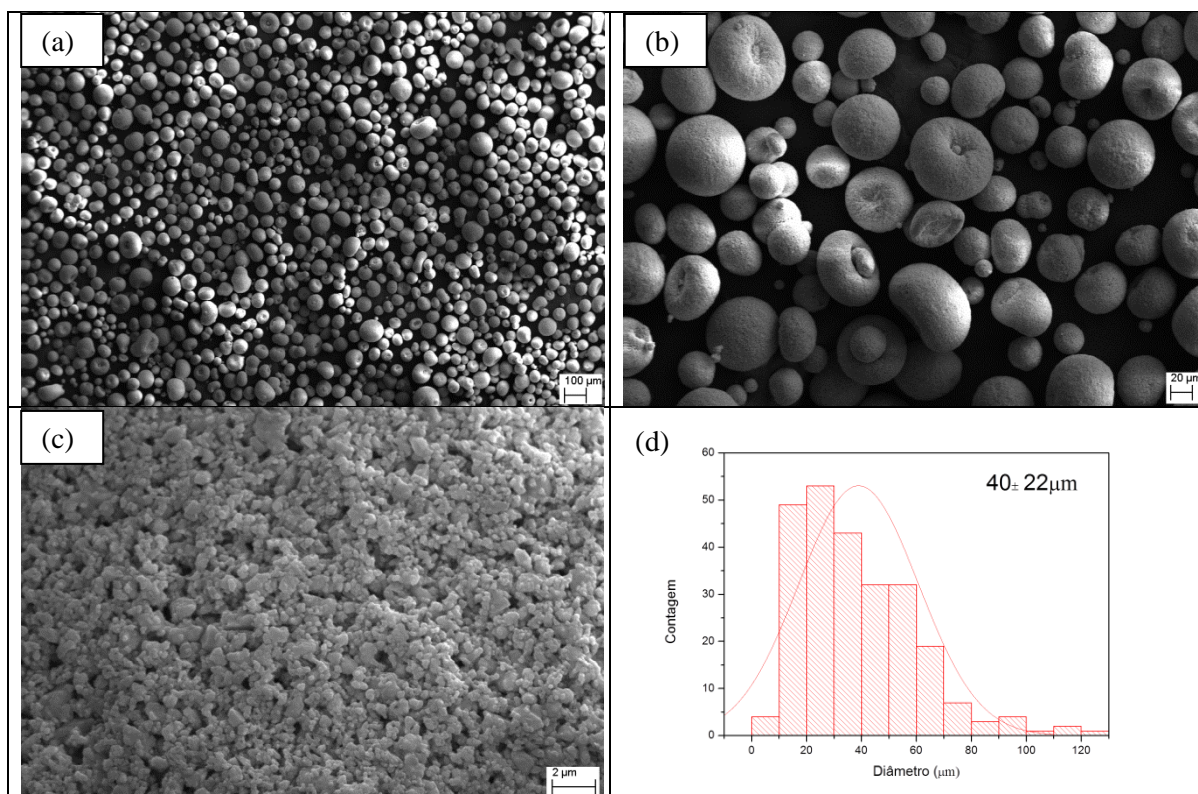
## 6.2 - PU\_PZT

### 6.2.1 - Morfologia

#### 6.2.1.1 - PZT

A Figura 24 apresenta as micrografias obtidas a partir do pó de PZT em diferentes escalas e ampliações. Pode-se observar o formato semicircular dos grãos cerâmicos semelhante a estruturas assumidas por “maçãs” (Figura 24b). Uma grande variação nos tamanhos dos grãos foi constatada e um diâmetro médio de grão de  $40 \pm 22 \mu\text{m}$  foi obtido pela análise de 250 medidas da população total. O *inset* na Figura 24b ilustra a superfície de um dos grãos de PZT, claramente pode-se notar a presença dos cristais que compõem o grão cerâmico.

**Figura 24** – Micrografias obtidas por MEV dos grãos de PZT (a) 100 $\mu\text{m}$ ; (b) 20  $\mu\text{m}$ ; (c) superfície de um grão; (d) distribuição de tamanho de grãos.

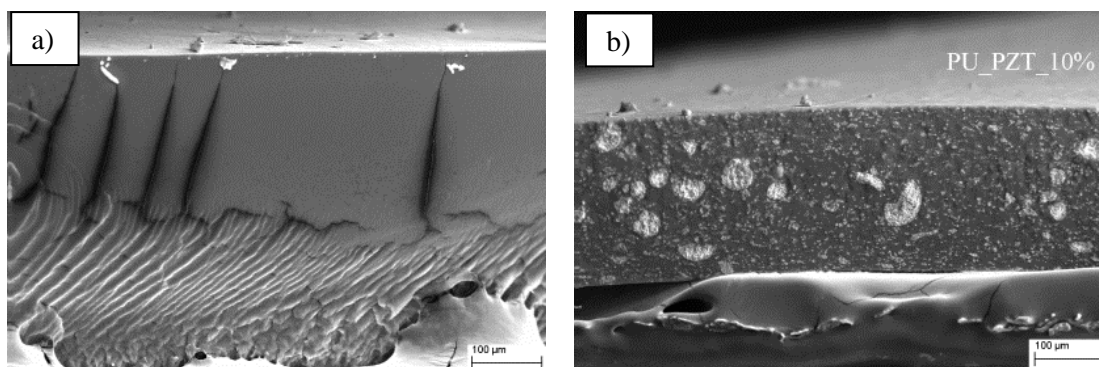


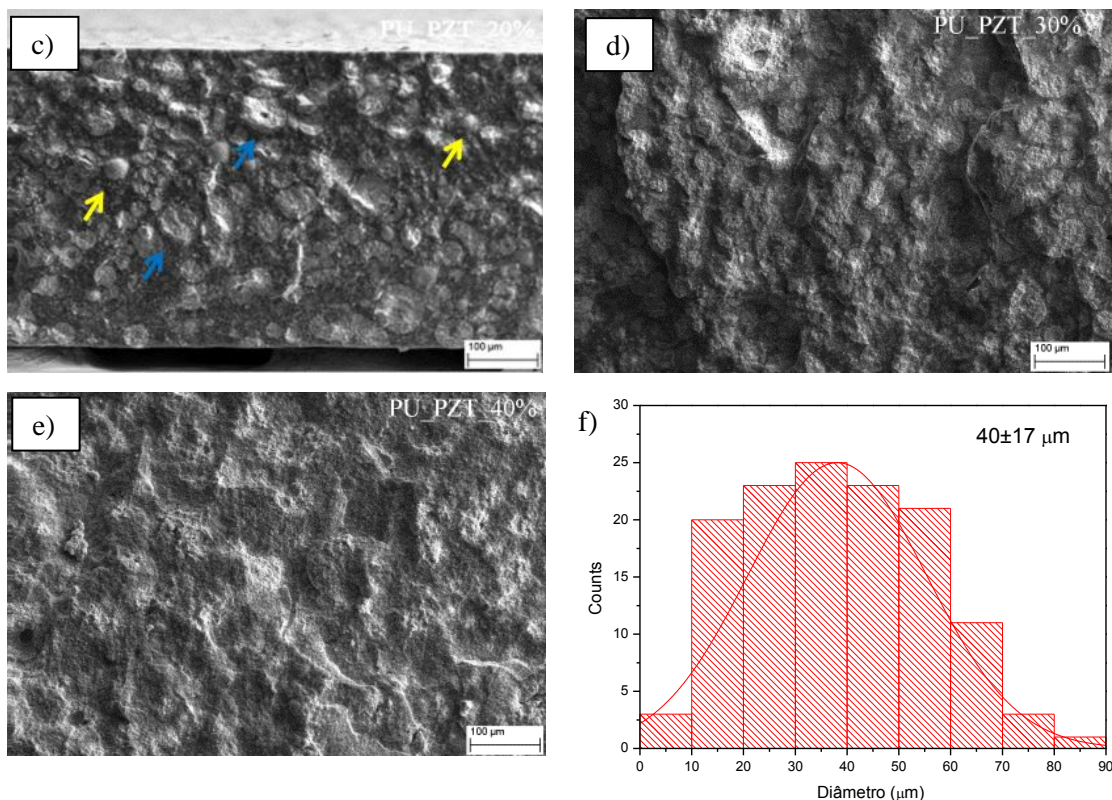
Fonte: Próprio Autor.

### 6.2.1.2 - PU\_PZT

A Figura 25 a-d apresenta as imagens de MEV das criofraturas do PU bem como dos compósitos. Nas imagens dos compósitos, a dispersão de cor clara, formato esférico e diâmetro médio de  $40 \pm 17 \mu\text{m}$  refere-se a aglomerados de PZT, enquanto as áreas escuras a matriz. Uma superfície lisa, livre de muitas rugosidades pode ser constatada para o PU puro (Figura 25a). Os compósitos preparados com frações volumétricas de 10% de PZT demonstraram morfologias semelhantes ao PU, sugerindo uma baixa interação entre os componentes. Para concentrações cerâmicas acima de 10% v/v observou-se certa rugosidade nas fraturas e se devem unicamente a maior presença da cerâmica. Observa-se também a formação de possíveis estruturas de percolação que aumentam com o conteúdo de cerâmica no compósito. As setas em amarelo na Figura 25c apontam os aglomerados cerâmicos que não foram fraturados durante o processo de quebra da amostra, e a seta em azul para aglomerados fraturados. A presença de micro-poros ou *voids* também foram relatadas nas imagens, em sua maioria para concentração de 40% em cerâmica, estas podem ser melhores notadas nas micrografias obtidas por retroespalhamento apresentadas na Figura 35.

**Figura 25** – Imagens obtidas por MEV da seção transversal dos compósitos criogenicamente fraturados em detrimento da fração cerâmica (a) PU\_puro; (b) 10%; (c) 20%; (d) 30%; (e) 40%; (f) distribuição do tamanho de aglomerados.





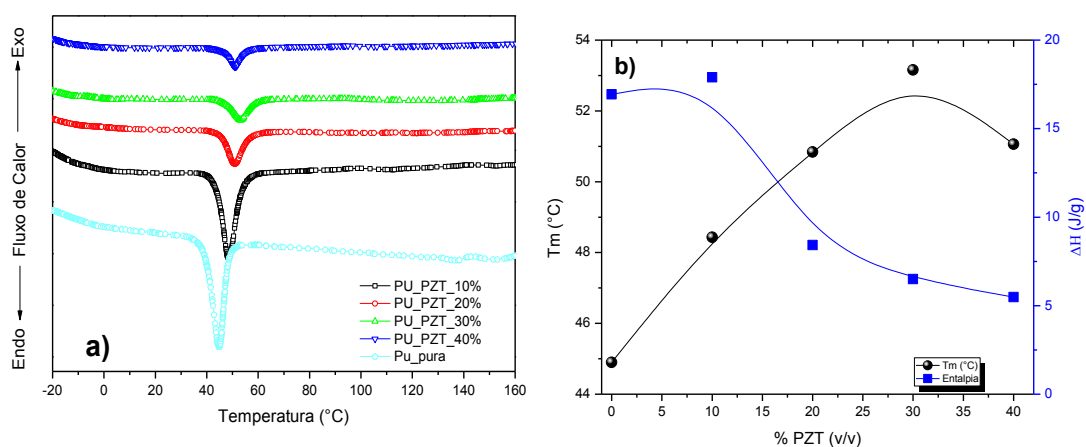
Fonte: Próprio Autor

## 6.2.2 - Propriedades Térmicas

As propriedades térmicas dos compósitos incluindo o PU puro foram estudadas por meio de medidas de DSC e TG. Os parâmetros de transição e degradação térmica estão sumarizados na Tabela 4. Os termogramas obtidos por DSC são ilustrados na Figura 26 e correspondem ao primeiro ciclo de aquecimento. Para referência, os valores calculados para a entalpia dos compósitos foram normalizados em relação a massa do polímero presente. Os resultados demonstram um pico endotérmico ( $T_m$ ) em torno de  $44,9^\circ\text{C}$  atribuído à fusão dos segmentos cristalinos presentes na fase soft do PU [105]. Este se desloca quase linearmente para maiores temperaturas até 30% v/v de PZT quando então sofre um pequeno decréscimo (Figura 26b). Desta maneira, se nota um maior ordenamento e empacotamento da fase cristalina. Em contrapartida, os valores da entalpia de fusão ( $\Delta H$ ) tendem a diminuir com o aumento da fração do particulado indicando uma redução do volume cristalino no *bulk*. Notou-se que, com exceção da amostra com 10% v/v, a inserção de PZT promove uma redução dos valores da cristalinidade nos compósitos, fato

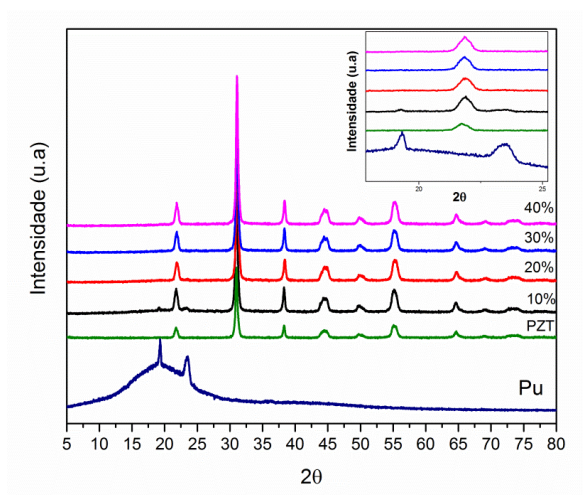
corroborado pela diminuição na intensidade e extinção nos difratogramas de raios-x (Figura 27) dos picos de difração correspondentes a fase cristalina do PU em  $2\theta = 19,32^\circ$  e  $23,50^\circ$ .

**Figura 26** – (a) Termogramas dos compósitos PU\_PZT; (b) temperatura de fusão e entalpia em função da porcentagem de PZT.



Fonte: Próprio autor.

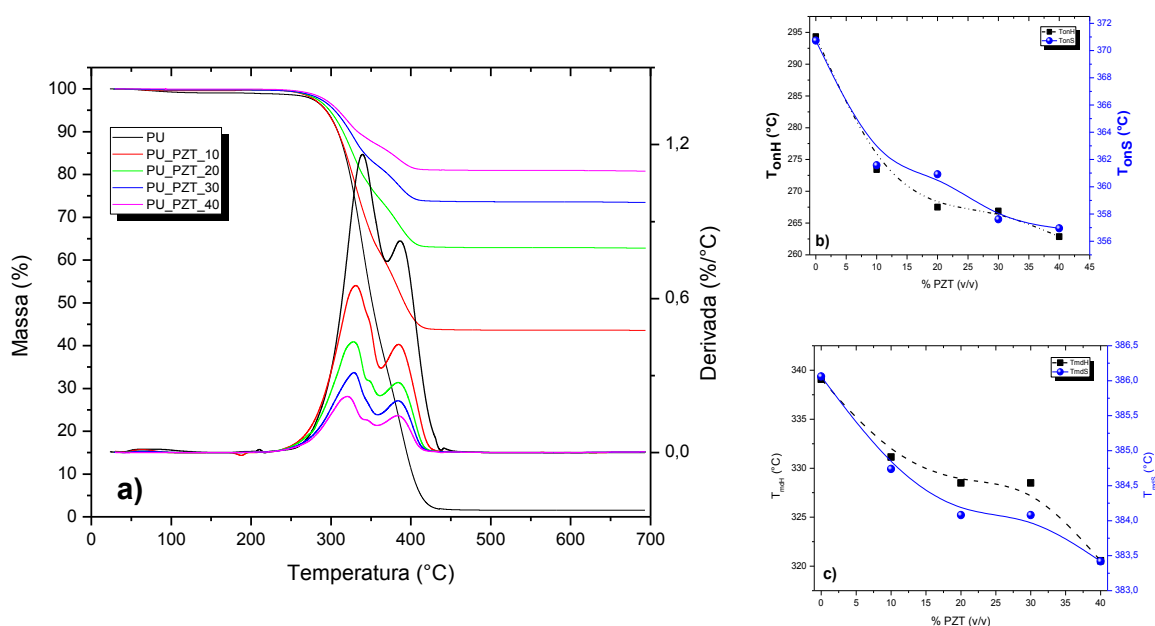
**Figura 27** – Difratograma de raios x dos compósitos PZT\_PU.



Fonte: Próprio autor.

As curvas de degradação térmica TG e DTG para o PU e microcompósitos são ilustradas na Figura 28a. O PU apresenta basicamente três estágios de perda de massa. O primeiro em torno de 80°C é referente à evaporação de água na amostra. O segundo estágio, situado entre 294 – 365°C é atribuído à degradação térmica dos segmentos *hard*. Enquanto o terceiro estágio, situado entre 339 – 401°C é atribuído à degradação dos segmentos *soft* [105]. Os compósitos, por sua vez, exibem perfis de degradação térmica típicos do PU. Em contrapartida, há o surgimento de um quarto estágio de perda de massa situado entre 300-400°C conferido à volatilização de substâncias orgânicas presentes nos grãos de PZT [116]. As Figuras 28b e 28c ilustram o comportamento das temperaturas de início ( $T_{onH}$ ,  $T_{onS}$ ) e máxima degradação ( $T_{mdH}$ ,  $T_{mdS}$ ) atribuídas aos segmentos *hard* e *soft* respectivamente. Nota-se claramente, uma redução da estabilidade térmica da matriz com a incorporação cerâmica explicitada pelo decréscimo em ambas as temperaturas.

**Figura 28** – (a) TG e DTG; temperaturas de (b) início e (c) máxima degradação dos segmentos hard e soft.



Fonte: Próprio autor.

O poliuretano é um copolímero em bloco constituído de segmentos *hard* e *soft* que se alternam ao longo da cadeia. Estes se auto-organizam em duas fases que recebem o nome

dos segmentos que as compõem - hard e soft [31,33]. A formação da microestrutura em compósitos e nanocompósitos obtidos a partir da matriz poliuretano é um sistema complexo ainda em discussão [100,106,117-123]. Embora exista uma convergência quanto à importância das interações químicas interfaciais no processo de formação da microestrutura do poliuretano, também se admite que tal processo seja muito complexo para ser analisado apenas sob a ótica das interações químicas [100]. Basicamente, as interações com a matriz podem advir de 3 formas químicas diferentes: ligações covalentes, ligações de hidrogênio e van der Waals. As ligações covalentes geralmente são formadas quando há a grafitação do pré-polímero na superfície das inclusões e posterior polimerização. Uma vez que, os sítios ativos (grupos hidroxila) foram utilizados em ligações covalentes com o pré-polímero, a possível competição de interações químicas entre as fases que compõem a matriz e o particulado deixa de existir, favorecendo a interrupção ou dificultando um eventual processo de separação de fases. Em tais casos, as partículas agregadas a matriz atuam diretamente como um agente de *crosslinking* [100,119,121,123]. As interações de hidrogênio prevalecem quando o particulado é incorporado diretamente ao polímero (geralmente em solução). Como os sítios nas superfícies das inclusões estão a disposição para exercerem ligações, a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos soft e hard é livre, o que beneficiaria em suma um processo de segregação das fases que compõem o PU [104,117,118,120,121]. As ligações de van der Waals podem ser encontradas em alguns tipos de argilas organicamente modificadas. A interação ocorre com as cadeias poliméricas por forma dipolar e favorece a separação das fases hard e soft [122]. Entre outros fatores que afetam a microestrutura do poliuretano podemos citar:

- Tamanho de partícula;
- Tipo de partícula;
- Tipo de poliuretano;
- Segmento de interação;
- Metodologia de obtenção dos compósitos, etc.

Desta visão, os resultados de DSC aliados às análises termogravimétricas sinalizam um possível processo de segregação de fases na matriz com a introdução do particulado cerâmico. De fato, devido a menor organização, o PZT tende a se concentrar na fase soft [100]. A segregação de fases permite que os segmentos hard se agrupem em

microdomínios, o que diminuiria sua estabilidade térmica em consequência da menor energia necessária para romper as ligações uretânicas que estão em maior concentração nessas microrregiões. Em conformidade, a presença do PZT disperso na fase amorfa dificultaria a longo alcance a formação de regiões cristalinas devido a seu efeito de barreira a organização das cadeias poliméricas, aqui representada pela redução da entalpia e da cristalinidade relativa. Por outro lado, a segregação dos segmentos hard em microdomínios admitiria maior organização, empacotamento e perfeição dos cristalitos decorrente da redução de ligações entre ambos os segmentos, justificando desta maneira, o aumento observado na  $T_m$  [104,106]. Um eventual processo de segregação de fases sugere uma interação química entre a matriz e as cargas, fato não evidenciado. Mendes et. al [124] estudaram a influência da adição de micro e nanopartículas de PZT na matriz PVDF sobre as propriedades térmicas como energia de ativação e temperatura de degradação. Este sugere que embora os dados em geral apontem interações químicas e físicas com a matriz (o que não é constatado) a introdução do particulado na matriz pode atuar diretamente na dinâmica dos processos de degradação sem interferir em sua natureza, o que neste caso, seria refletido na redução da estabilidade térmica da matriz. Por outro lado, não elucidada o aumento sofrido pela  $T_m$  com a introdução da cerâmica, dado que a  $T_m$  depende em suma de interações físicas ou químicas. O que pode-se supor é que o PZT, como observado pelas imagens de MEV, apresenta uma superfície de grão altamente porosa. Tal porosidade pode permitir que as cadeias poliméricas ocupem o volume dos poros do particulado cerâmico, permitindo uma adesão não química, mas física com os grãos. Em baixas concentrações cerâmicas essa adesão favorece um maior volume, ordenamento e empacotamento da fase cristalina a curto alcance, permitindo um aumento da cristalinidade. No entanto, a altas concentrações, como esperado, o efeito do PZT como barreira física ao ordenamento da fase se sobressai, ocasionando em uma diminuição do volume cristalino observado na redução da cristalinidade relativa do material. Em contrapartida, o maior ordenamento e perfeição dos cristalitos resulta em consequência em maiores temperaturas de fusão.



**Tabela 4-** Parâmetros térmicos compósitos PU\_PZT.

<b>Amostra</b>	<b>T<sub>m</sub> (°C)</b>	<b>ΔH (J/g)</b>	<b>X<sub>c</sub></b>	<b>T<sub>onH</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>onS</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>mdH</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>mdS</sub> (°C)</b>	<b>R (%)</b>
<b>PU</b>	44,90	16,94	1	294,32	370,73	339,08	386,06	1,29
<b>PU_PZT_10%</b>	48,43	17,90	1,17	273,42	361,58	331,14	384,74	43,63
<b>PU_PZT_20%</b>	50,84	8,42	0,62	267,51	360,92	328,49	384,08	62,90
<b>PU_PZT_30%</b>	53,16	6,50	0,55	266,90	357,61	328,49	384,08	73,60
<b>PU_PZT_40%</b>	51,06	5,48	0,54	262,87	356,95	320,55	383,42	83,93

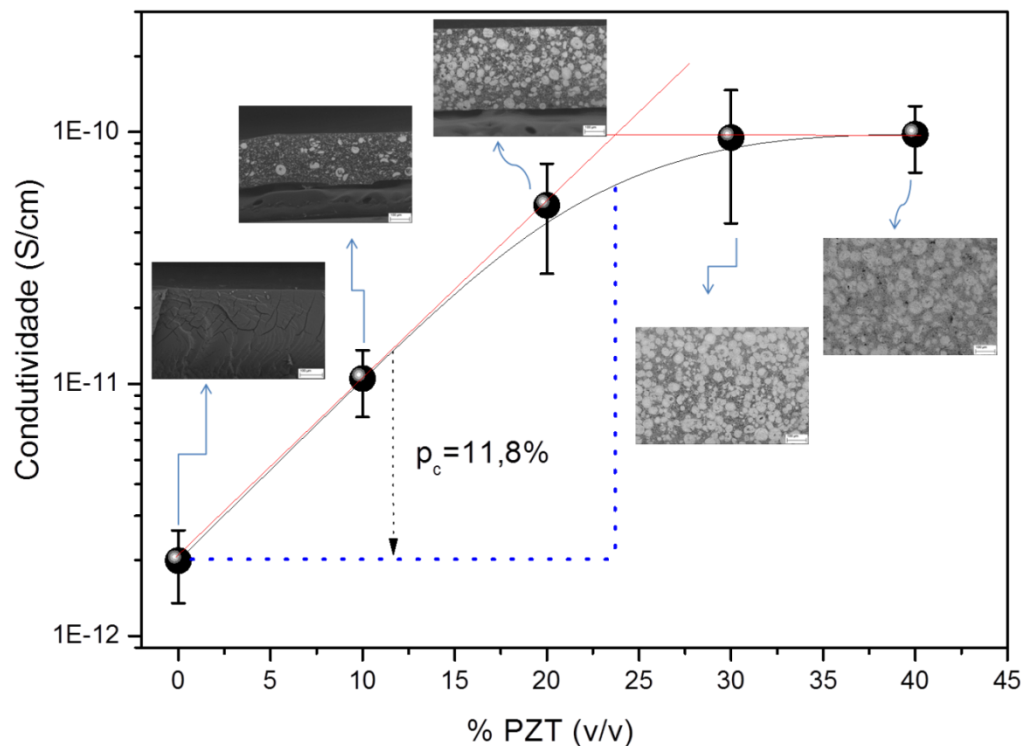
Fonte: Próprio autor.

## 6.2.3 - Propriedades elétricas.

### 6.2.3.1 - Condutividade – Duas Pontas.

Medidas de condutividade foram realizadas pelo método de duas pontas. A Figura 29 apresenta a evolução da condutividade dos compósitos em função do aumento da fração volumétrica de cerâmica. O poliuretano apresentou uma condutividade de  $1,98 \times 10^{-12}$  S/cm característica de materiais poliméricos isolantes. Por sua vez, a condutividade aferida para o PZT na forma de pastilha foi de  $9,25 \times 10^{-11}$  S/cm cerca de uma ordem de grandeza acima do poliuretano. Tal fato se deve principalmente a processos de condução iônica e eletrônica típicos do PZT [125]. O aumento na condutividade dos compósitos de PU\_PZT ocorre desta forma, decorrente do aumento da fração volumétrica de PZT e a consequente formação de estruturas de percolação, como observadas pelas imagens de MEV obtidas por retroespalhamento presentes como *inset* na mesma figura. Uma percolação de 11% foi estimada para os grãos cerâmicos.

**Figura 29** - Condutividade em função da fração cerâmica – compósitos PU\_PZT.

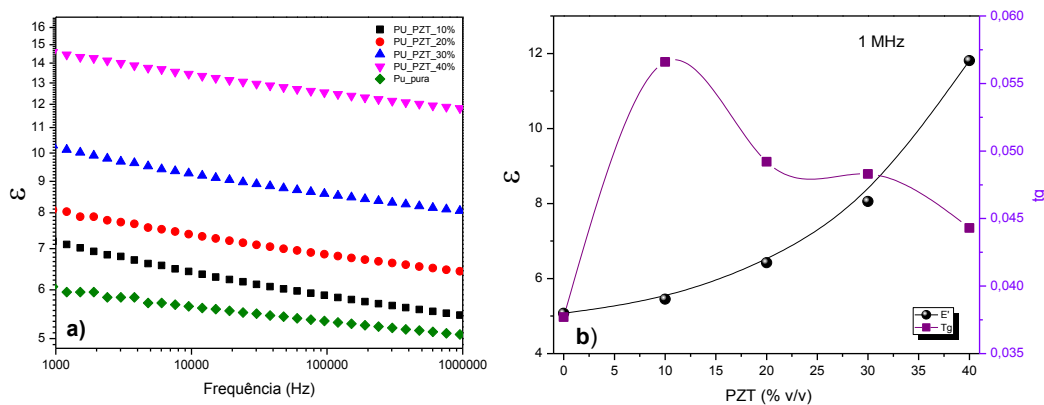


Fonte: Próprio autor.

### 6.2.3.2 - Impedância

A variação das propriedades dielétricas dos compósitos bifásicos PU\_PZT foram analisadas por meio do formalismo da constante dielétrica relativa ( $\epsilon$ ) e da tangente de perda ( $\tan \delta$ ). A Figura 30a mostra o comportamento de  $\epsilon$  em função da frequência para as diversas concentrações em volume de PZT a temperatura ambiente. Como esperado, o aumento do percentual cerâmico nos compósitos resultou em um aumento nos valores de  $\epsilon$  decorrente da alta constante dielétrica da cerâmica PZT comparada a da matriz PU. Agregado a isto, o aumento do conteúdo de PZT promove um aumento das interfaces entre a cerâmica e a matriz, gerando/intensificando fenômenos de polarização interfacial que se tornam significantes nos valores finais da constante dielétrica [22,126,127]. O fenômeno de polarização interfacial surge da diferença de condutividade entre as fases. Portadores de cargas advindos dos eletrodos e ou de impurezas podem migrar para as regiões de interface polímero/cerâmica gerando um acúmulo de cargas no sistema compondo dipolos. Como resultado, grandes polarizações e altas constantes dielétricas comparadas a da matriz foram constatadas nos compósitos. Por outro lado, tal processo é lento, uma vez que a diferença entre os valores da condutividade das fases, como citado anteriormente, é pequeno. Desta maneira, a migração e acumulação dos portadores de carga exige um tempo relativamente longo fazendo com que o processo de relaxação surja, geralmente, a baixas frequências e decaia em intensidade com o aumento da mesma, como observado na Figura 30a [126,128].

**Figura 30** – (a) Dependência da frequência da constante dielétrica para os compósitos PU\_PZT; (b) constante dielétrica e tangente de perda a 1MHz em função da fração volumétrica de PZT.



Fonte: Próprio autor

Os valores da tangente de perda (Figura 30b) demonstraram um aumento com o acréscimo em volume de PZT comparados a matriz. Entretanto, há uma redução nos valores da mesma com o aumento do volume cerâmico. Este fenômeno está relacionado a um início de um processo de inversão de fases que se inicia com a mudança parcial de conectividade dos grãos após o limiar de percolação, como pode ser observado nos *insets* da Figura 29. Como resultado, os compósitos sofrem uma redução da corrente de perda e, portanto, uma redução da tg [126]. À medida que o volume cerâmico aumenta, a fração de aglomerados de partículas de cerâmica também aumenta, resultando em um aumento da porosidade e diminuição na densificação do particulado, gerando valores finais da tg acima dos observados para matriz, mesmo a concentrações elevadas.

A literatura apresenta uma variedade de modelos teóricos que buscam descrever o comportamento da constante dielétrica de compósitos bifásicos polímero/cerâmica de conectividade 0-3 [129]. Dentre os mais amplamente empregados, está a regra das misturas ou aproximação de Maxwell-Garnett. A aproximação de Maxwell-Garnett considera como premissa o sistema bifásico composto por partículas esféricas dispersas uniformemente na matriz, de maneira que, todo o sistema deve ser dielectricamente homogêneo. A aproximação de Maxwell-Garnett é expressa pela relação:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \left( 1 + \frac{3f_{PZT}\beta}{1-f_{PZT}\beta} \right) \quad (13)$$

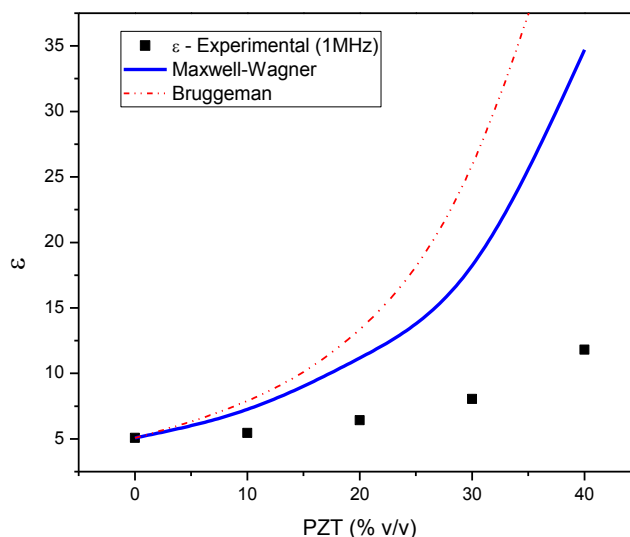
no qual,  $\beta = \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1)}$ ;  $f_{PZT}$  é a fração volumétrica de PZT;  $\varepsilon$  é a constante dielétrica do compósito;  $\varepsilon_1$  a constante dielétrica da matriz e  $\varepsilon_2$  a constante dielétrica do PZT.

Outro modelo amplamente empregado é o modelo de Bruggeman. Este é uma extensão para partículas polidispersas do modelo de Maxwell-Garnett. Em sua forma básica, aqui apresentada na Equação 10, descreve partículas esféricas em uma matriz homogênea e continua, em que há um grande contraste entre as permissividades dos constituintes.

$$(1 - f_{PZT}) \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon_1 - 2\varepsilon} + f_{PZT} \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon} = 0 \quad (14)$$

Como se pode notar na Figura 31, os resultados experimentais se aproximam das curvas teóricas para valores do particulado até 10% v/v quando então, há uma extrapolação das curvas teóricas em ambos os modelos. A regra das misturas desconsidera interações múltiplas entre as inclusões que se tornam importantes em frações acima de 0,1% v/v, o que limita o modelo a concentrações muito pequenas [129-131]. Embora não exista, da mesma maneira, correlação entre as inclusões, o modelo de Bruggeman é mais bem sucedido para o caso de altas concentrações cerâmicas por considerar a polidispersão das inclusões. Por outro lado, nota-se que mesmo em concentrações acima de 30% v/v os resultados diferem dos experimentais. Tal fato se deve em suma, a dispersão dos grãos cerâmicos na matriz que se torna crítica acima de 10% v/v decorrente da aglomeração dos grãos de PZT, o que vem a corroborar com as imagens de MEV. A alta concentração e aglomeração geram poros e mudanças na permissividade efetiva do meio nas regiões de interface, além, é claro, dos próprios efeitos de cargas espaciais descritos anteriormente, impedindo a condição de homogeneidade elétrica da matriz [130,131].

**Figura 31** – Variação da constante dielétrica a 1MHz em função da fração cerâmica e sua comparação com os modelos teóricos apresentados.

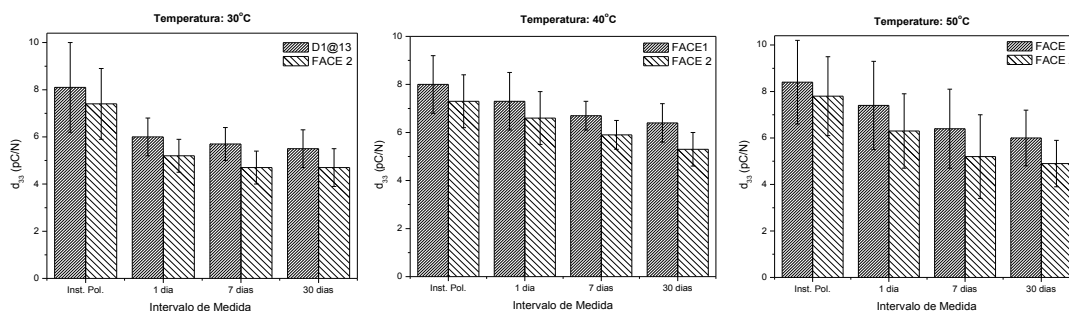


Fonte: Próprio autor.

### 6.2.3.3 - Coeficiente Piezoelétrico ( $d_{33}$ )

A influência da temperatura na polarização e na estabilidade do coeficiente piezoelétrico dos compósitos PU\_PZT foi estudada. As amostras foram submetidas a polarizações nas temperaturas de 30, 40, 50°C mantendo-se fixo o tempo de polarização em 1h. Os resultados obtidos para amostra com 40% em volume de PZT, avaliados ao longo de 30 dias, estão apresentados na Figura 32. Uma pequena diferença nos valores do coeficiente piezoelétrico foi constatada em função das faces de medida, fato recorrente em todas as composições. Tal fato deve estar relacionado à heterogeneidade da distribuição do particulado cerâmico na matriz. Uma redução considerável nos valores do  $d_{33}$  foi constatada em função do tempo, independentemente da temperatura empregada para polarização. Inicialmente os valores de  $d_{33}$  são praticamente semelhantes para todas as temperaturas de polarização, porém, com decorrer do tempo se observam reduções consideráveis nos mesmos, sendo as maiores diminuições constatadas para temperatura de 30°C. A maior estabilidade encontrada nos valores de  $d_{33}$  para as polarizações realizadas nas temperaturas de 40 e 50°C se devem a maior migração de cargas livres para as regiões de interface polímero/cerâmica favorecida pelo aumento da temperatura. Tal fato eleva o campo local sobre o grão cerâmico o que torna o processo de polarização mais eficiente. Os valores ligeiramente menores para as polarizações realizadas a temperatura de 50°C, comparativamente às realizadas a 40°C, após sua estabilização, decorrem possivelmente da fusão da porção cristalina que compõem a fase soft do PU a qual auxilia em processos de condução e migração de cargas. Polarizações acima de 50°C não foram possíveis devido a frequente ruptura elétrica das amostras.

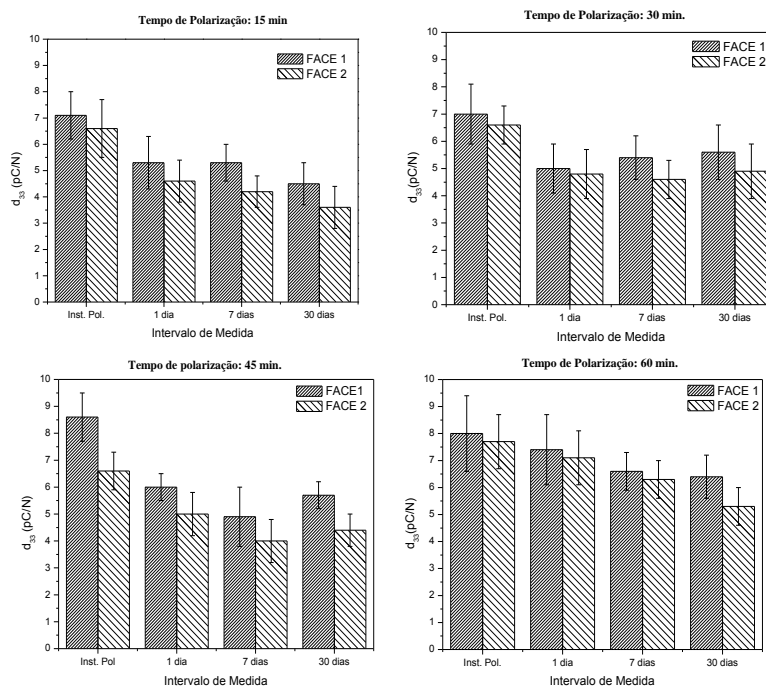
**Figura 32** – Coeficiente piezoelétrico medidos em função do tempo para diferentes temperaturas de polarização.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 33 apresenta os resultados obtidos para o  $d_{33}$  no qual manteve-se a temperatura de polarização fixa em  $40^{\circ}\text{C}$  e variou-se o tempo de polarização. Observa-se também neste caso reduções significativas do coeficiente piezoelétrico ao longo do tempo.

**Figura 33** – Coeficiente piezoelétrico medidos em função do tempo para diferentes tempos de polarização.

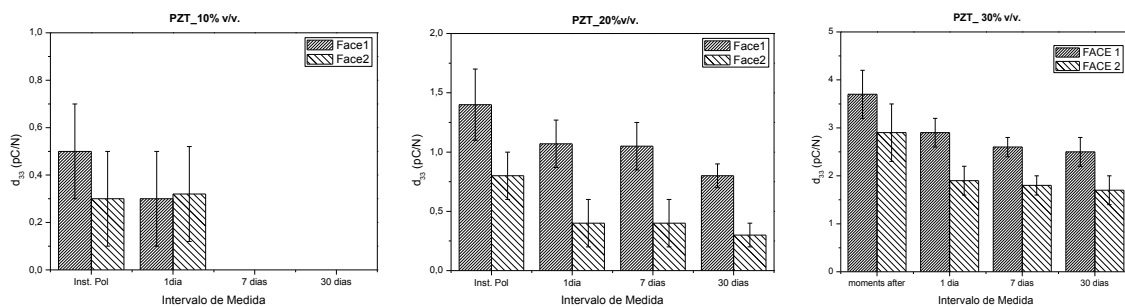


Fonte: Próprio autor.

Reduções mais acentuadas, até a estabilização nos valores do  $d_{33}$ , foram constatadas para menores tempos de polarização, sendo o maior valor encontrado para polarização de 60 min. Tempo mais longos de polarização permitem maior migração de cargas espaciais para as regiões de interface PU/PZT ocasionando maior eficiência na polarização.

A Figura 34 resume os valores encontrados para o coeficiente piezoelétrico em função do intervalo de medida para as concentrações cerâmicas 10, 20 e 30% v/v. As polarizações foram realizadas a temperatura de  $40^{\circ}\text{C}$  durante 60 min.

**Figura 34** – Coeficiente piezoelétrico medidos em função do tempo para diferentes frações volumétricas de cerâmica.



Fonte: Próprio autor.

As maiores atenuações ocorreram para os compósitos com menor fração volumétrica de cerâmica, atingindo reduções até aproximadamente 100%. Tal fato, não deve estar simplesmente ligado as simples reduções da polarização de saturação dos grãos cerâmicos tendo em vista que a queda do coeficiente piezoelétrico é longa e diminui com a fração cerâmica. Possivelmente a não compensação de cargas durante o processo de polarização e, principalmente, a relaxação da matriz após a polarização, sejam os principais fatores responsáveis pelo decaimento do coeficiente piezoelétrico. Observa-se que o decaimento (Tabela 5) é menos acentuado para frações maiores de cerâmica. Este fato reforça a suposição de que a relaxação da matriz contribui significativamente na redução do coeficiente piezoelétrico. Tal relaxação não se pauta apenas a um fenômeno de electrotrificação, mas em suma a um fenômeno de plastificação da matriz ocasionado pela presença de água no PU que não pode ser eliminada. Interações eletrostáticas entre os macrodipolos (grãos cerâmicos) alteram a polarização líquida do compósito, devido à mobilidade dos grãos cerâmicos na matriz plastificada, acarretando provavelmente nas reduções observadas para o  $d_{33}$ .

**Tabela 5** – Valores percentuais das reduções do coeficiente piezoelétrico após de 30 dias comparativamente as medidas iniciais realizadas logo após a polarização.

Amostra	Redução $d_{33}$ (%)	
	Face 1	Face 2
PU_PZT_10%	100%	100%
PU_PZT_20%	42,9%	62,5%
PU_PZT_30%	32,4%	41,4%
PU_PZT_40%	20%	27,4%

Fonte: Próprio autor.

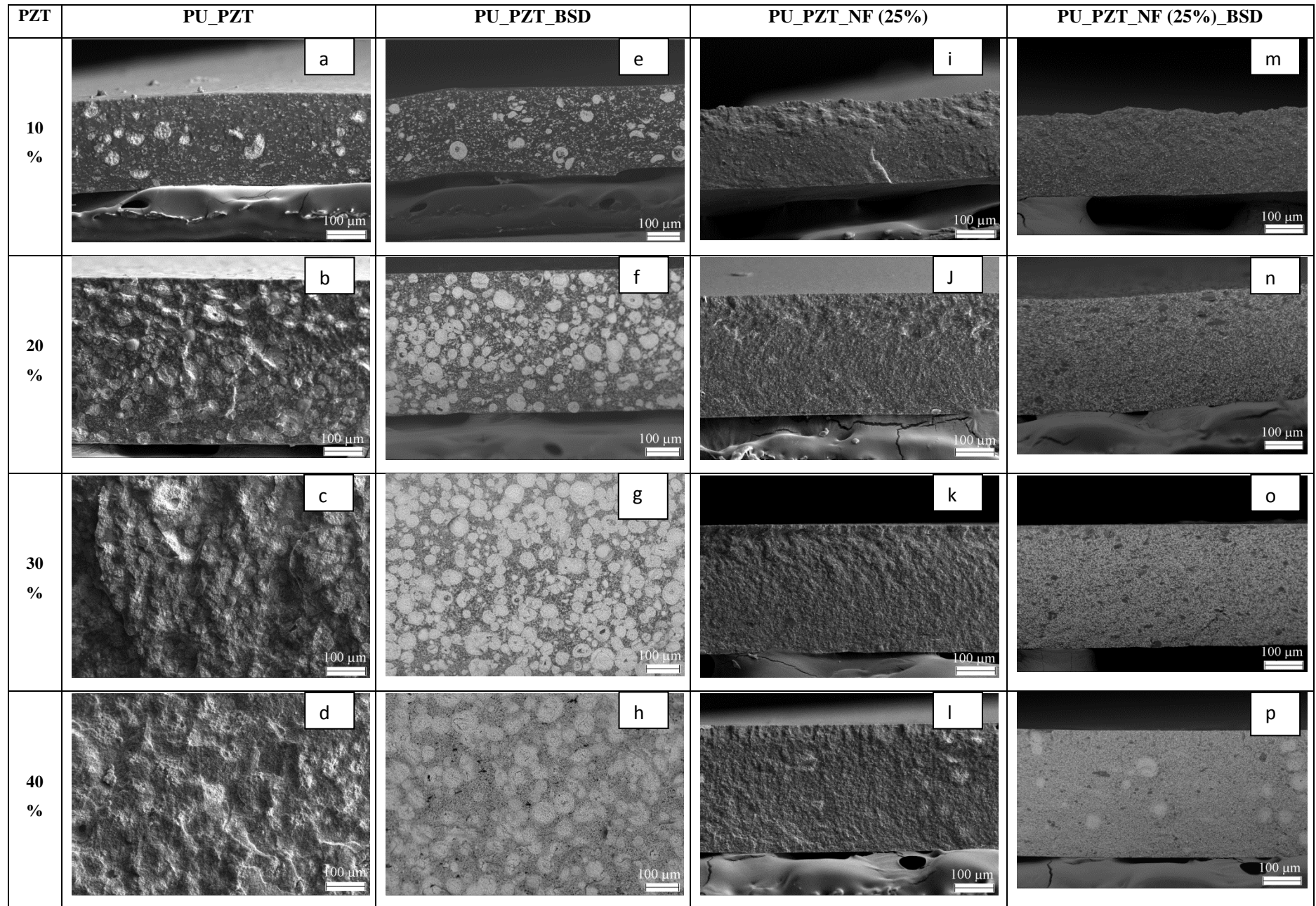


## 6.3 - PU\_PZT\_NF

### 6.3.1 - MEV

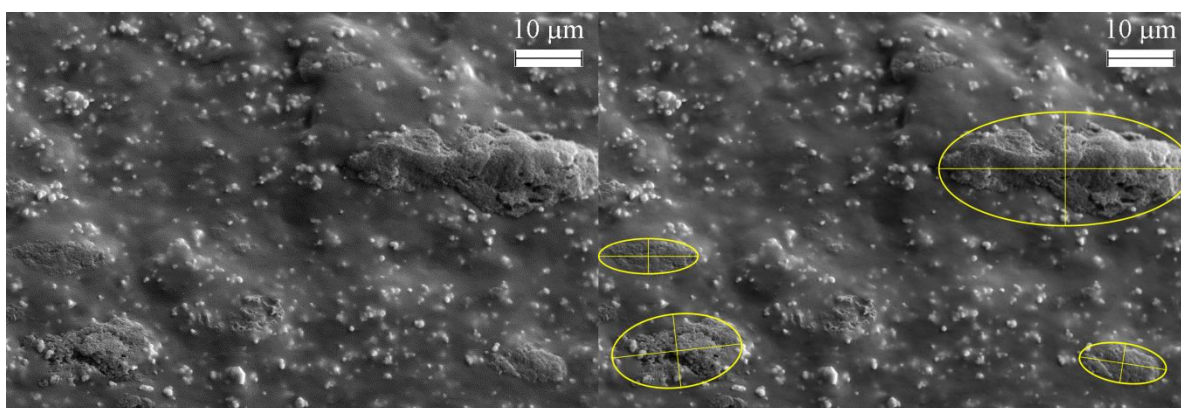
A morfologia dos compósitos PU\_PZT\_NF foi estudada por meio de imagens de MEV. A Figura 35 apresenta as micrografias das criofraturas dos compósitos PU\_PZT (a-h) e PU\_PZT\_NF para fração fixa de NF em 25% v/v e variável de PZT (i-p). As imagens dos compósitos PU\_PZT foram repetidas na mesma figura para melhor efeito de comparação. As imagens 32 (e-h); (n-q) foram obtidas por meio da técnica de retroespalhamento (BSD). Observa-se uma superfície mais lisa para os compósitos ternários (Figura 35i-l), comparativamente àquelas em que há apenas os grãos ferroelétricos (Figura 35 a-d), sugerindo uma menor energia de fratura. Nas imagens por retroespalhamento, o PZT e aglomerados de PZT são ressaltados em contraste claro, enquanto os pontos negros em formato elíptico se tratam de aglomerados de NF, considerando suas dimensões acima de 10 $\mu$ m. Fica evidente a distribuição mais homogênea dos grãos cerâmicos nos compósitos PU\_PZT\_NF, nos quais a presença de aglomerados cerâmicos só é notada com maior intensidade em concentrações iguais/acima de 30% v/v de PZT.

**Figura 35** - Imagens de MEV obtidas para os compósitos PU\_PZT e PU\_PZT\_NF pelo modo normal e retroespalhamento.



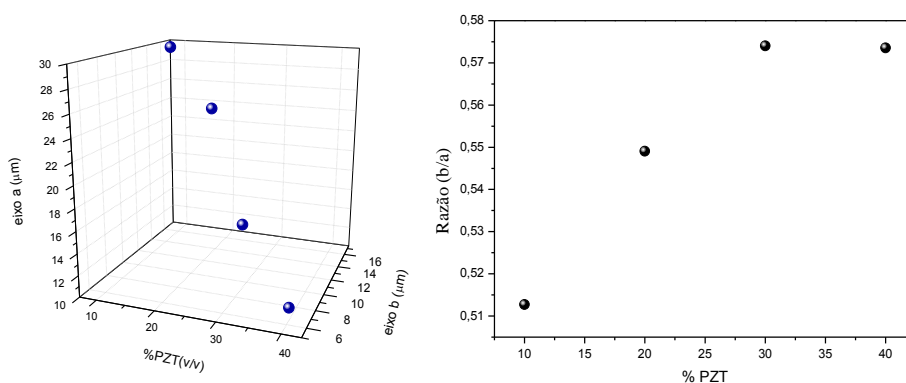
Os aglomerados de NF foram analisados com base em sua morfologia elíptica como constatado nas imagens de MEV. Suas dimensões foram aferidas baseadas estritamente no contorno ou silhueta da imagem no plano de fratura como exemplificado na Figura 36a-b. Cerca de 200 medidas foram concretizadas para cada composição cerâmica. A Figura 37a ilustra o comportamento do tamanho médio de aglomerado por meio dos eixos maior (eixo a) e menor (eixo b) da elipse, analisados para a fração de 25% v/v NF. Uma redução linear no tamanho dos aglomerados de NF foi constatada com a maior presença da cerâmica. De mesma forma, a anisometria dos aglomerados é alterada com o aumento dos grãos cerâmicos, tendendo a um formato esférico, como ilustrado pela razão entre os eixos menor e maior da elipse – Figura 37b.

**Figura 36** – (a) Aglomerados de negro de fumo; (b) Silhueta e eixos equivalentes da elipse.



Fonte: Próprio autor.

**Figura 37** – (a) Distribuição do tamanho dos aglomerados de NF em função da fração em volume de PZT; (b) Anisometria dos aglomerados de NF em função do volume de PZT.



Fonte: Próprio autor.

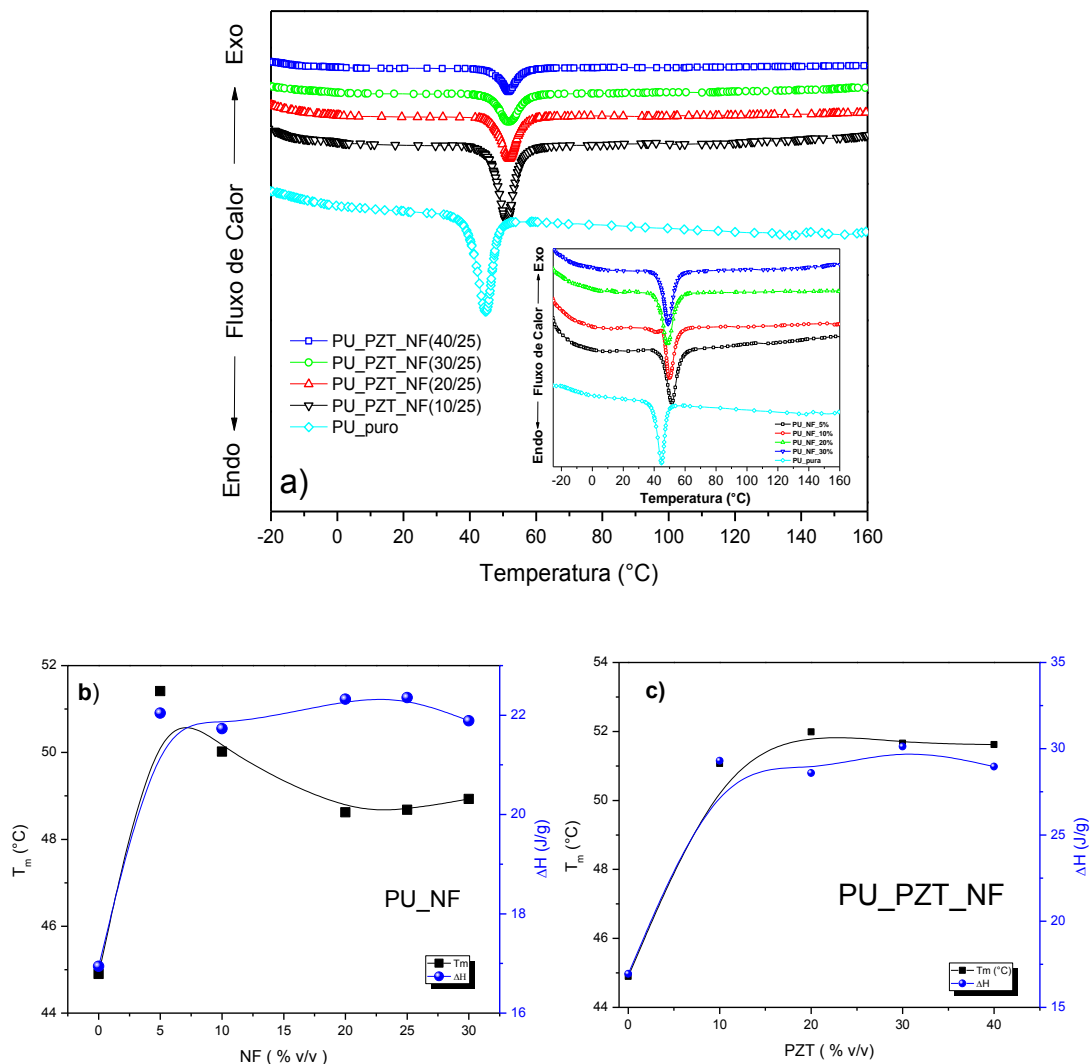
O NF quando disperso em líquidos ou soluções poliméricas adquire de forma permanente cargas de superfície, como postulado por Schueler [26]. Harbour, Walzak e Veregin demonstraram que tal processo de indução de cargas é um processo triboelétrico entre as partículas condutoras e o polímero [17]. As cargas de superfície nas partículas de NF causam forças de repulsão que impedem a aglomeração e formação de estruturas condutoras nos compósitos. Conjuntamente, forças atrativas entre as partículas oriundas do potencial de London – van der Waals também devem ser consideradas no sistema. As interações de London – van der Waals são as responsáveis pela formação dos agregados e aglomerados e, portanto, pelas estruturas de percolação. Desta maneira, o potencial total entre as partículas é a soma dos potenciais de London – van der Waals e Coulombiano. Dependendo da quantidade de carga na superfície do NF as forças coulombianas entre as partículas geram uma barreira de potencial impedindo a formação de estruturas secundárias. Para que o NF saia do estado de dispersão para o de aglomeração, é necessário que as partículas obtenham energia suficiente para ultrapassar a barreira. Isto pode ser conseguido naturalmente, em longo prazo, por meio de colisões decorrentes da agitação térmica das partículas, que se movem por meio do movimento Browniano, ou acelerado por meio da agitação mecânica (leve/moderada) durante o processo de fabricação, ou mesmo pela inserção de um sal [26-27]. Em sistemas trifásicos como o analisado, a determinação do papel de cada agente no processo de dispersão é pouco estudado devido a sua complexidade. Desta maneira, não se pode limitar a melhor dispersão dos grãos de PZT e do próprio NF apenas ao processo físico de quebra que ocorre entre as partículas de ambas as fases durante o cisalhamento/atrito, mas deve-se levar em consideração a geração de cargas de superfície no particulado que também influi de forma significativa na dispersão. Assim, em um panorama geral, pode-se induzir que o cisalhamento entre as partículas de NF causa a existências dos aglomerados de NF nos compósitos como observado. Por outro lado, o cisalhamento entre as fases gera uma carga líquida repulsiva no particulado que aliadas ao próprio processo físico de dispersão promovido pelo atrito durante o cisalhamento resulta em uma melhor homogeneidade dos compósitos.

### 6.3.2 - Propriedades Térmicas.

Os termogramas obtidos por DSC correspondentes ao primeiro ciclo de aquecimento para os compósitos PU\_PZT\_NF para fração fixa de NF em 25% são ilustrados na Figura 38. Para critério de análise, o *inset* na mesma figura ilustra os termogramas dos compósitos PU\_NF em função da variação em volume de NF. Assim como anteriormente, os valores calculados para a entalpia de fusão foram normalizados em relação à massa do polímero presente. Para ambos os termogramas foi constatado um único pico de fusão referente à fase soft do polímero. A inserção de NF na matriz PU promoveu um aumento substancial nos valores da  $T_m$  e da entalpia de fusão (Figura 38b). Tal fato sugere a ação do negro de fumo como agente de nucleação para a fase soft, permitindo desta maneira, um aumento da  $T_m$ , decorrente de ligações secundárias entre o segmento da matriz e a fase condutora. Por outro lado, o acréscimo no volume de NF acima de 5% evidenciou um efeito de redução nos valores da temperatura de fusão, exercido pelo conseqüente aumento dos aglomerados e diminuição da área de superfície de contato entre o NF e a matriz. Outro fator que corrobora com a hipótese de nucleação, se encontra no aumento de  $X_c$  (Tabela 6), que indica um aumento da fase cristalina.

Da mesma maneira, os compósitos PU\_PZT\_NF demonstraram uma  $T_m$  acima dos valores da matriz, resultado da presença do particulado condutor como mencionado anteriormente. No entanto, os valores da  $T_m$  se encontram acima dos valores alcançados para os compósitos binários PU\_NF na fração de 25% de NF. Justifica-se o ocorrido pela melhor dispersão da fase condutora advinda da quebra e diminuição do tamanho dos aglomerados de NF, como observado pelas imagens de MEV e, portanto, no aumento da superfície de contato entre a fase condutora e a matriz. Tal fato, não apenas promove um aumento nos valores da  $T_m$  comparado aos compósitos PU\_NF, como também gera um aumento nos valores de  $X_c$  Tabela 6.

**Figura 38** – (a) Termogramas dos compósitos PU\_PZT\_NF; *inset* termogramas dos compósitos PU\_NF. (b) Temperatura de fusão e entalpia dos compósitos PU\_NF em função da porcentagem em volume de NF. (c) Temperatura de fusão e entalpia dos compósitos PU\_PZT\_NF em função da porcentagem de PZT.

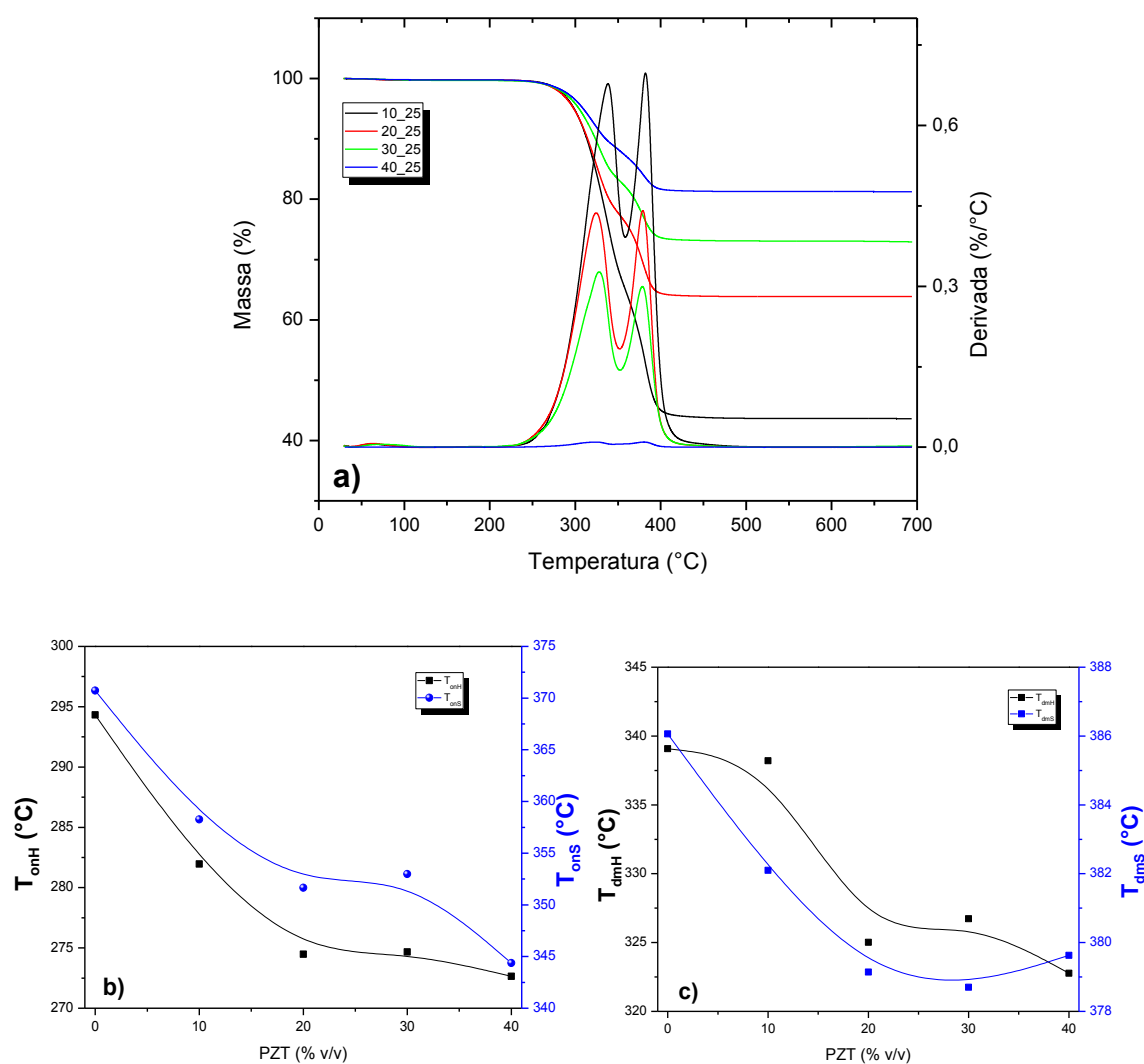


Fonte: Próprio autor.

As curvas de degradação térmica TG e DTG para os compósitos ternários são ilustradas na Figura 39a. Estes exibiram perfis de degradação térmica típicos do PU referentes a perda de água (80-110°C), degradação dos segmentos hard (294 – 400°C) e soft (339 – 430°C). Em contrapartida, a presença no NF nos compósitos gerou uma diminuição da estabilidade térmica da matriz, concebida pela diminuição dos valores da temperatura de início e máxima degradação correspondentes a ambos os segmentos (Figura 39b-c). O processo de nucleação e aumento da cristalinidade das amostras provocado pelo NF

interrompe de forma parcial as interações originais entre os segmentos hard e soft que compõem a matriz, contribuindo em um processo de separação das fases como observado por alguns autores [100,106,107,117-121]. Desta maneira, uma diminuição da estabilidade térmica da matriz é uma clara consequência, principalmente quando a análise é concentrada na fase hard.

**Figura 39** - (a) TG e DTG; temperaturas de (b) início e (c) máxima degradação dos segmentos hard e soft.



Fonte: Próprio autor.

**Tabela 6**– Parâmetros térmicos compósitos PU\_NF e PU\_PZT\_NF.

Amostra	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH (J/g)	X <sub>c</sub>	T <sub>onH</sub> (°C)	T <sub>onS</sub> (°C)	T <sub>mdH</sub> (°C)	T <sub>mdS</sub> (°C)	R (%)
PU	44,9	16,94	1	294,32	370,73	339,08	386,06	1,29
PU_5%NF	51,41	22,04	1,31	305,89	372,83	347,59	385,9	2,27
PU_10%NF	50,02	21,73	1,30	302,15	370	348,56	380,79	2,57
PU_20%NF	48,62	22,32	1,35	300,36	369,06	348,45	380,26	5,31
PU_25%NF	48,68	22,35	1,35	296,87	366,71	348,11	379,28	5,71
PU_30%NF	48,93	21,89	1,37	298,36	366,24	346,23	378,99	6,31
PU_PZT_NF(10/25)	51,07	29,30	1,73	281,96	358,27	338,20	382,10	43,57
PU_PZT_NF(20/25)	51,99	28,82	1,70	274,47	351,65	325,01	379,14	63,87
PU_PZT_NF(30/25)	51,66	30,12	1,77	274,66	352,98	326,73	378,70	73,06
PU_PZT_NF(40/25)	51,62	28,96	1,71	272,65	344,38	322,77	379,63	81,26

Fonte: Próprio autor.

### 6.3.3 - Propriedades Elétricas

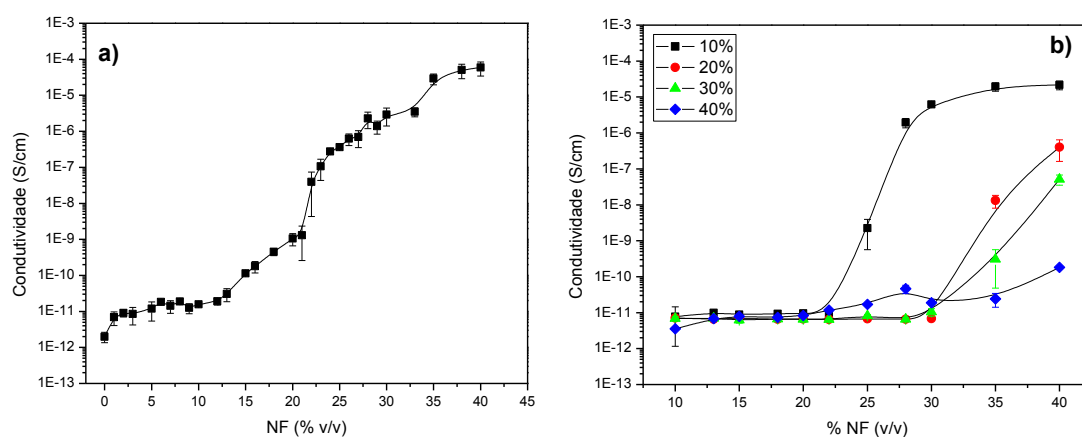
#### 6.3.3.1 - Condutividade – Duas Pontas.

A condutividade elétrica do poliuretano em função da variação em volume de NF bem como das amostras PU\_PZT\_NF são ilustradas na Figura 40. Para os compósitos PU\_NF (Figura 40a) observou-se um aumento gradual nos valores da condutividade elétrica com o acréscimo percentual de NF, em detrimento do aumento agudo geralmente observado em curvas típicas de estruturas de percolação [26, 132]. Um limiar de percolação física de 22% v/v foi estimado para os compósitos PU\_NF com base no ponto máximo da derivada da curva de  $\log(\sigma) \times v_{NF}$ . A estrutura molecular do poliuretano composta pela alternância de segmentos hard e soft aliada à alta tensão superficial do PU tende a retardar a formação de caminhos de condução e a elevar o limiar de percolação, gerando patamares nas curvas de condutividade [133,134]. Hafiz salienta que tais patamares podem advir de diferenças existentes de natureza interfacial que destoam em propriedades das fases distintas e sugere a análise de tais sistemas como trifásicos [135,136]. O valor do limiar de percolação determinado para os compósitos PU\_NF é cerca de 2 à 4 vezes maior que valores típicos encontrados na literatura. Desta



maneira, o delongamento do limiar de percolação física nos compósitos não se deve unicamente a estrutura molecular do poliuretano, mas fundamenta-se na repulsão eletrostática entre as partículas condutoras. Tais forças de repulsão impedem em sua maioria que as partículas se aglomerem até certo volume crítico, no qual devem atingir uma posição de proximidade, levando a um aumento substancial da condutividade [28]. Uma consequência direta dessas forças repulsivas é a irregularidade da curva de condutividade causada pelo retardamento da formação dos caminhos condutores assim como, a expansão e a gelificação da solução de PU\_NF durante a fabricação dos filmes para concentrações de NF acima de 27% v/v.

**Figura 40** – Curvas de condutividade para as amostras (a) PU\_NF e (b) PU\_PZT\_NF



Fonte: Próprio autor.

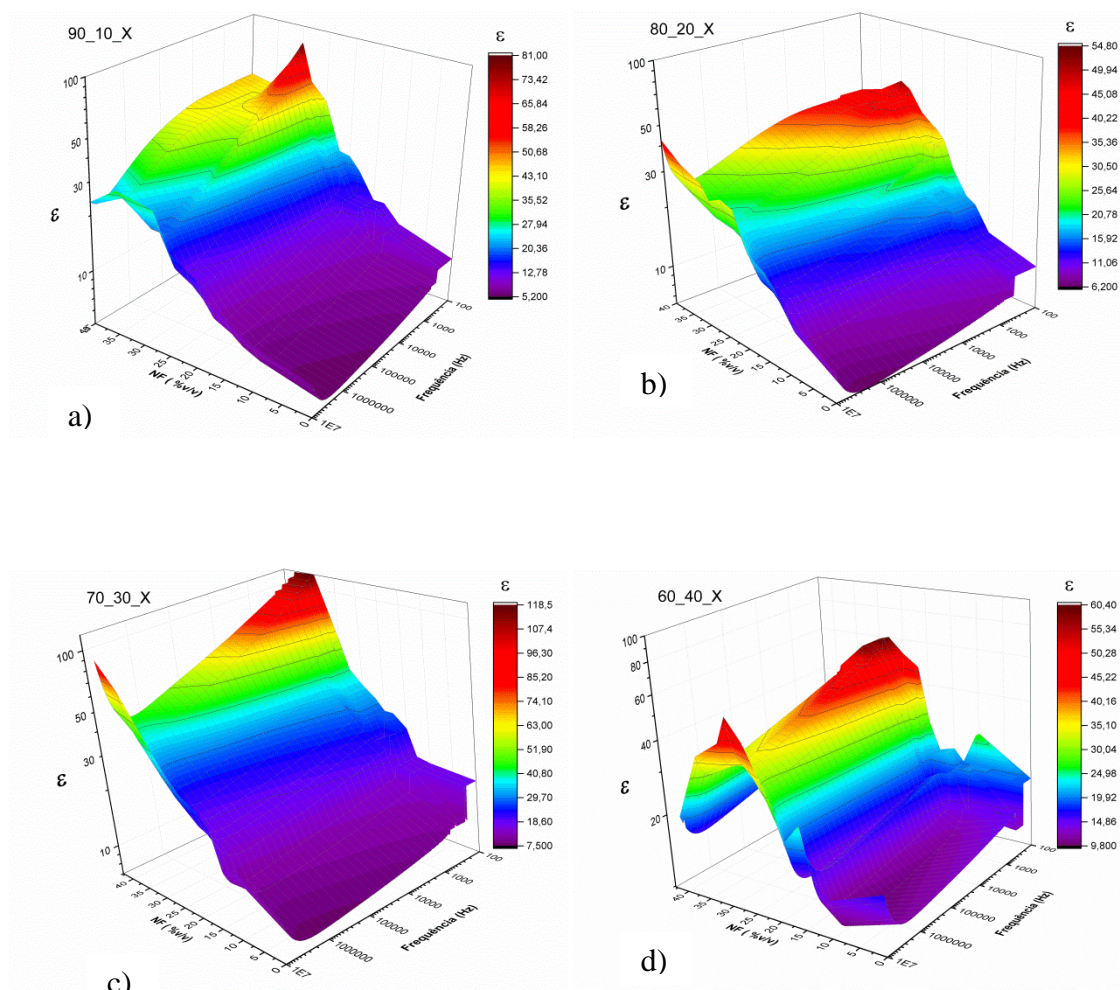
A inserção da cerâmica PZT na fase binária PU\_NF alterou de forma significativa a percolação dos compósitos. Para a fração volumétrica de 10% de PZT foi encontrado uma percolação de aproximadamente 27% v/v de NF, enquanto para concentrações acima de 20% de PZT há uma ausência de limiar de percolação. Os grãos ferroelétricos nos compósitos certamente atuam na concentração efetiva do NF na matriz [92], por outro lado, o efeito sinérgico demonstrado entre o PZT e o NF impede a afirmação de que a redução da condutividade elétrica e inexistência de limiares de percolação estejam ligadas apenas a simples interrupção física dos caminhos de condução pelo particulado cerâmico. Tais ocorrências certamente se devem a uma combinação de fatores como a melhor dispersão do NF e PZT impedindo a formação de aglomerados e aumentando o potencial de condução; a

mudança na geometria dos aglomerados condutores, como observado nas imagens de MEV; e a rompimento dos agregados com a inserção crescente de PZT aumentando desta forma a resistência de contato.

### 6.3.3.2 - Impedância

A Figura 41 a-d ilustra a dependência da constante dielétrica com a frequência e % NF (v/v) para as diferentes frações de PZT a temperatura ambiente. A fração de 0% v/v de NF corresponde aos valores da constante dielétrica para a fase binária PU\_PZT. Devido dissimilaridade nos valores de condutividade do NF em relação às outras fases, um aumento substancial da  $\epsilon$  foi constatado decorrente de fortes polarizações interfaciais que ocorrem principalmente na faixa de frequência entre  $10^2$  e  $10^3$  Hz. De uma maneira geral, há uma redução da  $\epsilon$  em função do aumento da frequência, o que é esperado, dada a dependência dos diferentes mecanismos de polarização interfacial com a mesma. Por outro lado, há um aumento da mesma a medida que %NF (v/v) aumenta, o que ocorre até um volume crítico de NF em torno de 30 à 35% quando então sofre um decréscimo, fato mais acentuado para as amostras com 40% v/v PZT. Tal fato pode ser embasado na presença cada vez maior de poros que se torna crítica com o volume de particulado (PZT/NF). Outro fator a se observar é que a medida que dispersão do NF é aprimorada com a presença da cerâmica ferroelétrica, uma maior interface entre os grãos condutores e o polímero, bem como a cerâmica ocorre, resultando em uma redução nos tempos de relaxação. Desta maneira, os processos de polarização deslocam-se para maiores frequências apontado pela ampliação da região vermelha nos gráficos, que representam os valores de pico da constante dielétrica, para frequências entre  $10^2$  e  $10^4$  Hz.

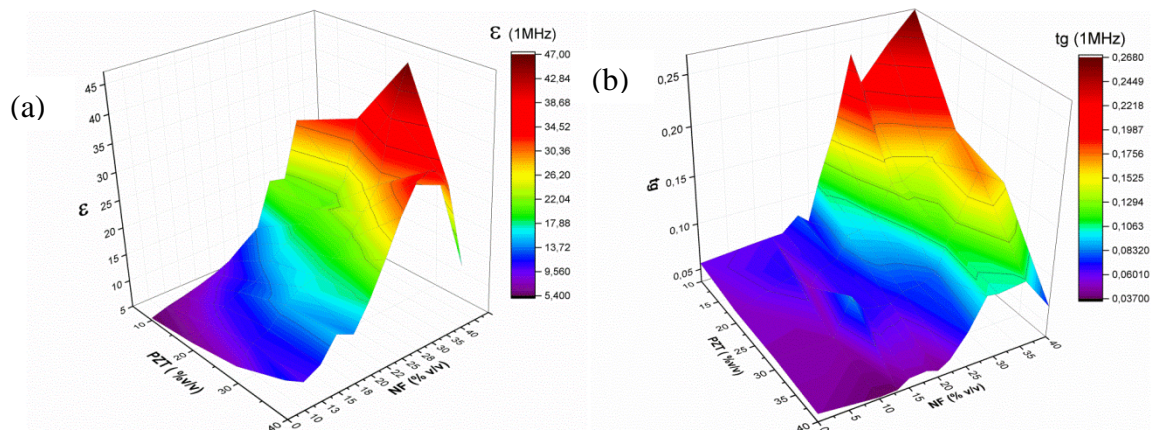
**Figura 41** – Dependência da frequência da constante dielétrica dos compósitos PU\_PZT\_NF.



Fonte: Próprio autor.

A influência simultânea das fases de inclusão sobre a  $\epsilon$  e tg pode ser claramente observada na Figura 42, esta exibe os valores para ambas na frequência de 1MHz. A tendência de aumento contínuo de  $\epsilon$  com o aumento dos grãos ferroelétricos nos compósitos binários é contrastada com a inserção do NF em concentrações de 30 à 40% v/v, deslocando os valores de pico para menores concentrações de PZT, sendo o seu máximo em 30% v/v de PZT. Por meio da tangente de perda nota-se, nitidamente, que embora a inserção crescente dos particulados promova um aumento dos mecanismos de perda elétrica, concentrações acima de 30% de NF exercem uma redução aguda da tg oriunda de um início de inversão de fases crítico a concentrações de 40% em volume de PZT.

**Figura 42**– constante dielétrica (a) e tangente de perda (b) para frequência de 1MHz em função da porcentagem de PZT e NF.



Fonte: Próprio autor.

Os valores máximos obtidos para a  $\epsilon$  dos compósitos, principalmente para composição 30/35, se assemelham a valores encontrados na literatura para compósitos trifásicos a concentrações próximas a percolação [22, 23, 93,98]. Note que a concentração empregada para se obter tais constantes se encontra consideravelmente abaixo do limiar de percolação. Tal fato permite a possibilidade de um controle fino dos valores da constante dielétrica por meio da manipulação do limiar de percolação das curvas com a utilização de sais que eliminem a repulsão eletrostática entre as fases de preenchimento como proposto por Schueler [26], abrindo uma vasta gama de possibilidades.

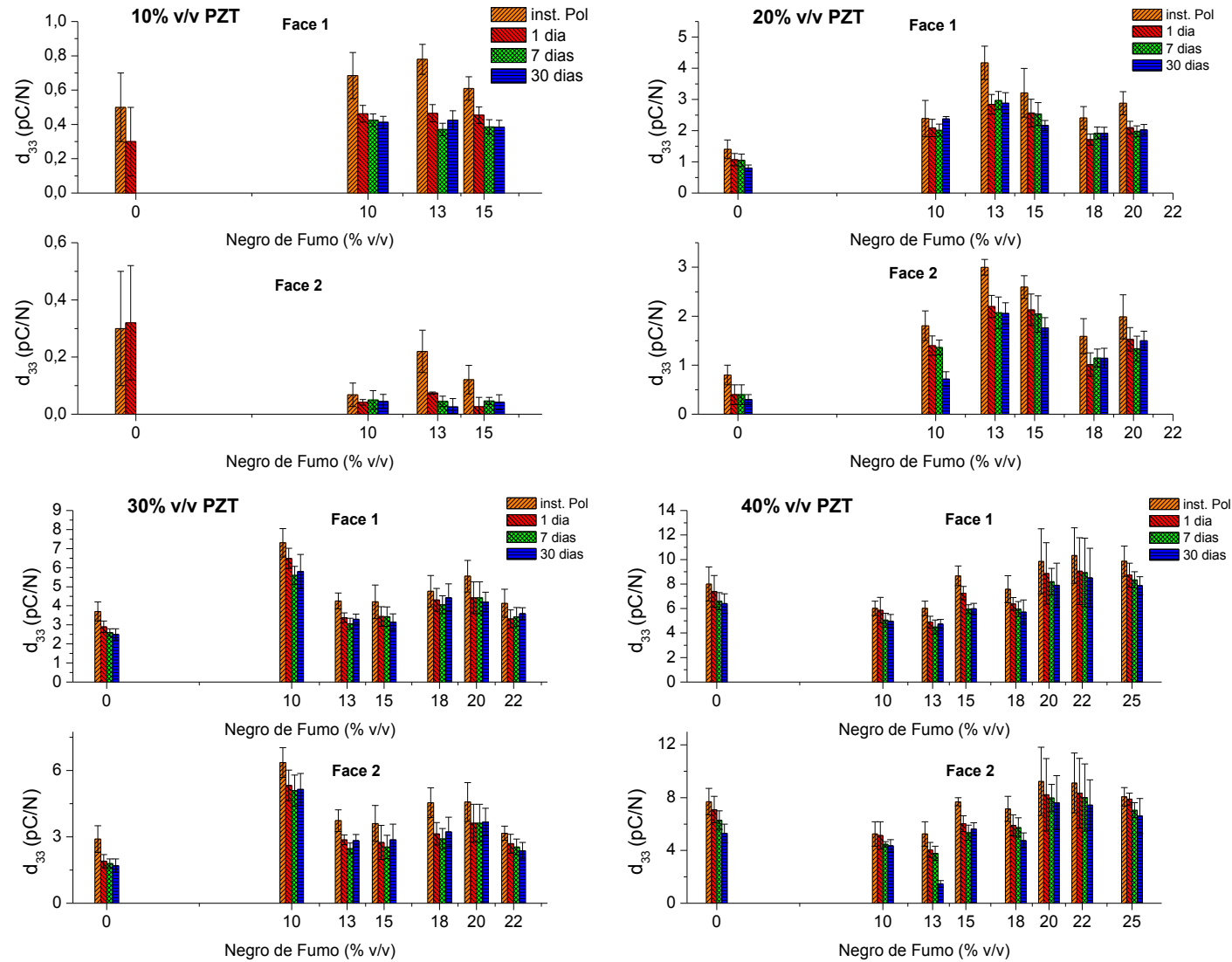
### 6.3.3.3 - Coeficiente Piezoelétrico

A Figura 43 apresenta os valores do coeficiente piezolétrico dos compósitos PU\_PZT\_NF em função da concentração cerâmica e de NF acompanhados ao longo de 30 dias. Os resultados são sumarizados na Tabela 7. Devido à percolação elétrica e ruptura dos compósitos decorrida do alto campo aplicado, a máxima composição de NF nas amostras que suportou o campo de polarização utilizado foi de 15, 20, 22 e 25% v/v NF para as

concentrações cerâmicas de 10, 20, 30 e 40% v/v PZT respectivamente. Para concentrações até 30% de cerâmica os compósitos apresentaram um aumento substancial nos valores do coeficiente piezoelétrico, medidos após 30 dias de decorrida a polarização, com a introdução de NF. Tal fato se deve a uma maior efetividade da migração de cargas para as regiões de interface com a presença da fase condutora, promovendo desta maneira, um aumento do campo local. No entanto, esse aumento demonstra certa aleatoriedade em proporção a fase condutora e pode estar relacionado a heterogeneidade do compósito. Composições com 40% v/v de PZT demonstraram reduções no coeficiente piezoelétrico para concentrações de 10 à 18% v/v de NF, relacionado a presença de poros nas amostras. Tal fato explica também os menores aumentos do  $d_{33}$  sofridos para tal composição cerâmica para concentrações de 20 à 25% de NF quando comparado aos compósitos PU\_PZT (valores de 30 dias).

A tendência de redução do coeficiente piezoelétrico com o tempo permaneceu para os compósitos PU\_PZT\_NF. No entanto, esses arrefecimentos sofreram uma redução efetiva, permanecendo em média em torno de 30% dos valores iniciais de medida do  $d_{33}$  para ambas as faces. Essa queda e uniformidade nas reduções do  $d_{33}$  se pauta não apenas na maior efetividade de polarização dos compósitos, mas no efeito de nucleação do NF que dificulta a mobilidade das cadeias poliméricas e tende a estabilizar o coeficiente piezoelétrico.

**Figura 43** – Coeficiente piezoelétrico dos compostos PU\_PZT\_NF em função da concentração em volume de PZT e NF para diferente períodos de medida.



Fonte: Próprio autor.

**Tabela 7** – Valores do coeficiente piezoelétrico para os compósitos PU\_PZT\_NF em função da concentração cerâmica e de celulose para diferentes períodos de medida.

PZT (%v/v)	Celulose (%m/m)	Face 1 (substrato)						Red.**	Face 2 (ar)					
		d <sub>33</sub> (pC/N)				%*	d <sub>33</sub> (pC/N)				%*	Red.**		
		Inst. Pol.	1 dia	7 dias	30 dias		Inst. Pol.		1 dia	7 dias			30 dias	
10	0	0,50±0,20	0,30±0,20	0	0	-	100	0,30±0,20	0,32±0,20	0	0	-	100	
10	10	0,68±0,13	0,46±0,05	0,43±0,04	0,41±0,03		40	0,07±0,04	0,04±0,01	0,05±0,03	0,04±0,03		0	
10	13	0,78±0,09	0,46±0,05	0,37±0,036	0,42±0,05		46	0,22±0,07	0,07±0,04	0,04±0,02	0,03±0,03		43	
10	15	0,61±0,07	0,45±0,05	0,39±0,04	0,38±0,04		38	0,12±0,05	0,03±0,03	0,05±0,01	0,03±0,03		0	
20	0	1,40±0,30	1,07±0,20	1,05±0,20	0,80±0,10	-	43	0,80±0,20	0,40±0,20	0,40±0,20	0,30±0,10	-	63	
20	10	2,39±0,58	2,09±0,27	2,02±0,19	2,38±0,08	297	0,4	1,81±0,30	1,40±0,19	1,36±0,15	0,72±0,15	240	60	
20	13	4,17±0,53	2,84±0,32	2,97±0,29	2,89±0,34	361	31	2,99±0,16	2,20±0,23	2,07±0,32	2,06±0,22	687	31	
20	15	3,21±0,78	2,57±0,44	2,53±0,37	2,16±0,16	270	33	2,59±0,23	2,13±0,32	2,05±0,37	1,77±0,21	590	32	
20	18	2,41±0,36	1,72±0,178	1,92±0,19	1,92±0,19	240	20	1,59±0,36	1,01±0,24	1,15±0,18	1,14±0,20	380	28	
20	20	2,89±0,37	2,09±0,21	1,98±0,18	2,03±0,17	254	30	1,99±0,45	1,53±0,24	1,34±0,26	1,50±0,19	500	25	
30	0	3,70±0,50	2,90±0,30	2,60±0,20	2,50±0,30	-	32	2,90±0,60	1,9±0,30	1,80±0,20	1,70±0,30	-	41	
30	10	7,31±0,75	6,49±0,53	5,60±0,47	5,79±0,90	232	21	6,36±0,67	5,32±0,69	5,09±0,70	5,14±0,72	302	19	
30	13	4,24±0,41	3,38±0,25	3,05±0,29	3,29±0,27	132	22	3,73±0,49	2,87±0,22	2,47±0,25	2,83±0,28	166	24	
30	15	4,21±0,88	3,44±0,51	3,43±0,513	3,14±0,44	126	25	3,60±0,81	2,75±0,77	2,55±0,52	2,86±0,71	168	23	
30	18	4,76±0,82	4,31±0,60	4,06±0,47	4,42±0,73	177	7	4,54±0,68	3,13±0,51	2,91±0,47	3,23±0,66	190	29	
30	20	5,55±0,83	4,42±0,83	4,42±0,83	4,20±0,51	168	24	4,58±0,87	3,61±0,85	3,61±0,85	3,68±0,62	216	20	
30	22	4,13±0,74	3,31±0,47	3,42±0,49	3,59±0,31	144	13	3,17±0,32	2,69±0,42	2,54±0,35	2,37±0,37	139	25	
40	0	8,00±1,40	7,40±1,30	6,60±0,70	6,40±0,80	-	20	7,70±1,00	7,10±1,00	6,3±0,70	5,30±0,70	-	27	
40	10	6,02±0,58	5,86±1,04	5,06±0,56	4,97±0,55	-22	17	5,25±0,93	5,14±1,04	4,47±0,20	4,35±0,47	-18	17	
40	13	6,12±0,58	4,89±0,48	4,50±0,57	4,73±0,38	-26	23	5,38±0,93	4,04±0,56	3,79±0,53	1,47±0,26	-72	73	
40	15	8,67±0,80	7,26±0,55	5,95±0,35	5,98±0,44	-7	31	7,68±0,31	6,03±0,59	5,35±0,58	5,64±0,46	106	27	
40	18	7,57±1,10	6,37±0,52	5,95±0,62	5,72±0,99	-11	24	7,15±0,94	5,90±0,80	5,74±0,73	4,75±0,58	-10	34	
40	20	9,85±2,67	8,86±2,50	8,19±1,08	7,90±1,80	123	20	9,24±2,58	8,22±2,75	7,98±1,03	7,62±2,05	144	18	
40	22	10,33±2,26	9,05±2,72	8,94±2,81	8,50±2,42	133	22	9,12±2,27	8,34±2,65	8,02±2,54	7,44±1,91	140	18	
40	25	9,87±1,23	8,74±0,97	8,34±0,65	7,86±0,73	123	20	8,07±0,70	7,90±0,44	7,06±0,57	6,61±1,33	125	18	

\*Indicam o aumento sofrido pelo coeficiente piezoelétrico dos compósitos com a introdução de CNC em relação aos compósitos PZT\_PU para o período de medida de 30 dias.

\*\* Indica as reduções sofridas do coeficiente piezoelétrico comparando-se a medida realizada logo após a polarização e 30 dias depois de polarizados.

## 6.4 - PU\_PZT\_CNC

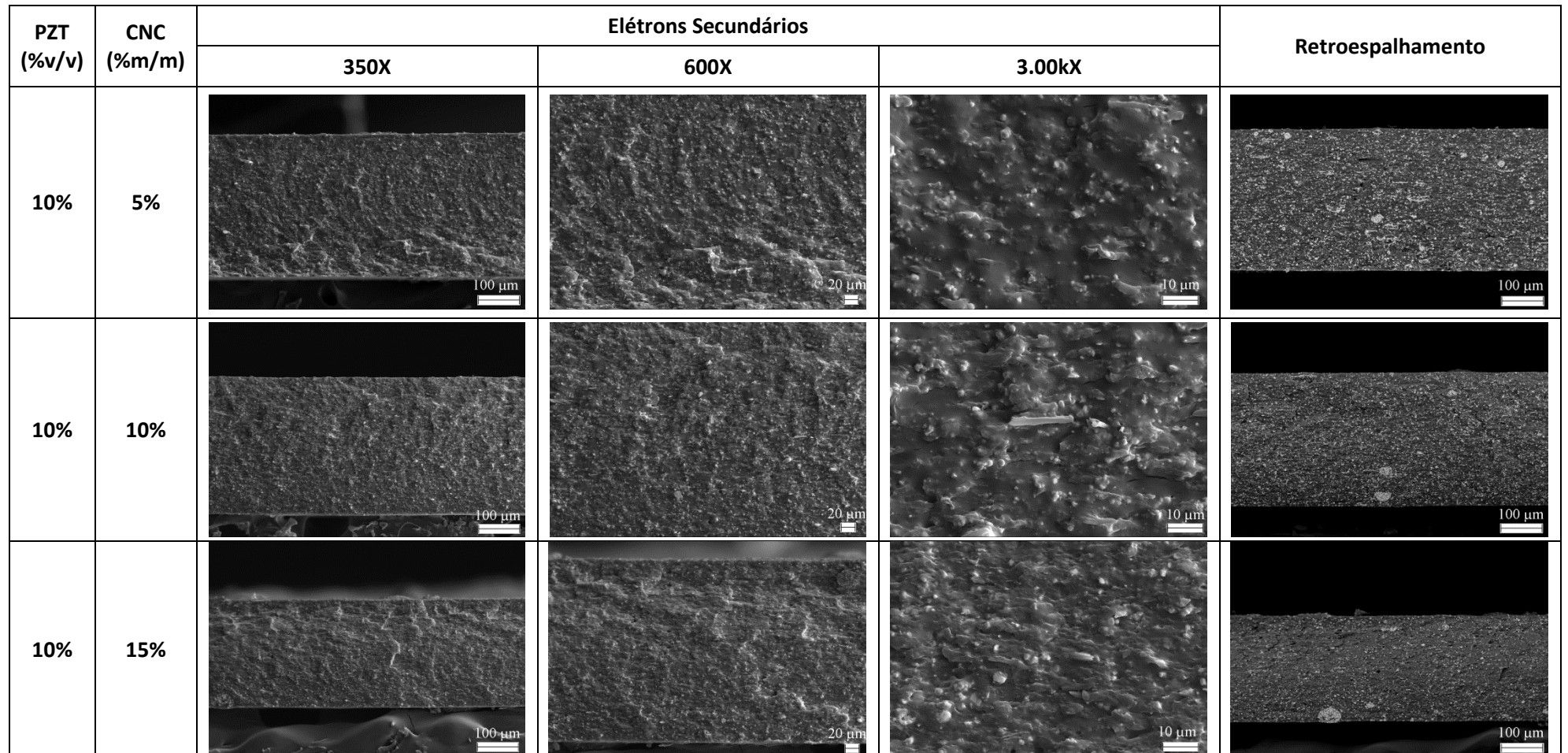
### 6.4.1 - Morfologia

As micrografias das criofraturas obtidas por MEV das amostras de PU\_PZT\_CNC em função da fração cerâmica e de celulose são mostradas, comparativamente em diversas ampliações, nas Figuras 44, 45, 46 e 47. Em geral, uma alteração da microestrutura dos compósitos, refletida no aumento da rugosidade, foi constatada. As maiores alterações de superfície ocorreram nas amostras com menor fração cerâmica, e gradativamente maior fração de celulose, como pode ser verificado na Figura 44 para a ampliação de 3kX. Tal evento decorre da presença de interações entre as cadeias do PU e grupos hidroxilas das nanofibras de celulose, que atuam diretamente no aumento da energia de fratura, como assegurado anteriormente.

Em contraste às amostras com NF, notou-se a presença de aglomerados cerâmicos nas composições de PU\_PZT\_CNC de 10, 20 e 30% PZT. Tais aglomerados intensificaram-se à medida que a carga cerâmica foi acrescida. A presença de nanofibras de celulose promoveu uma pequena redução no número de aglomerados comparativamente às amostras de PU\_PZT. Essa redução foi acentuada em conteúdos mais elevados de CNC, como pode ser observado nas imagens por retroespalhamento, e relaciona-se ao aumento das forças de cisalhamento durante a mistura das fases, ocasionado pelo aumento da viscosidade da solução com a inserção dos nanocristais. Um efeito de densificação das amostras ocorreu com a presença das CNC, sendo este proporcional ao conteúdo das mesmas. A densificação originou-se não apenas pela melhor dispersão dos grãos cerâmicos na matriz, mas também, pela própria alteração da microestrutura dos compósitos, sendo mais evidenciada para as amostras com 15% de CNC independentemente da concentração cerâmica, bem como para todas as composições de CNC com 40% v/v de PZT.

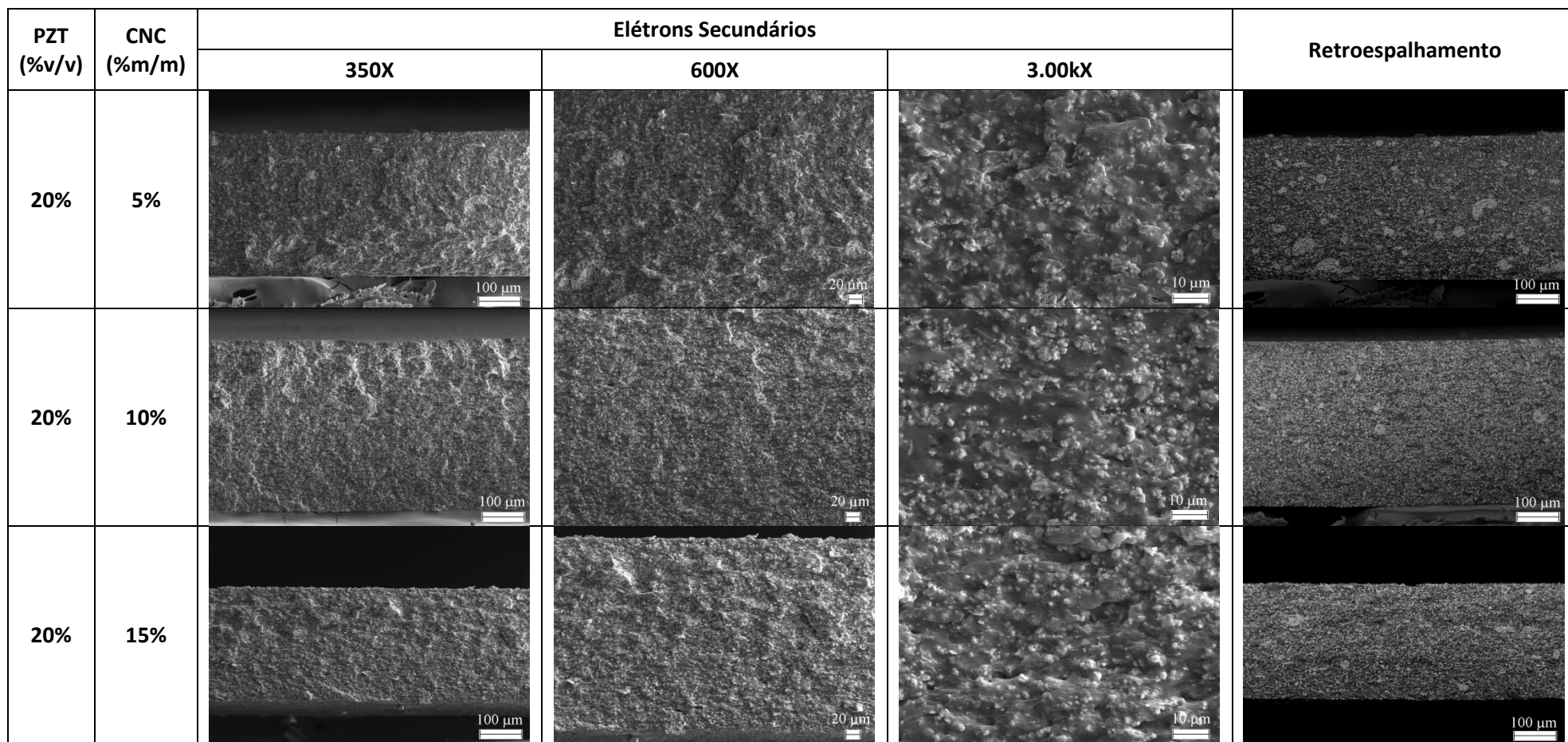


**Figura 44** - Imagens de MEV obtidas para os compósitos PU\_PZT\_CNC com 10% v/v PZT pelo modo normal e retroespalhamento



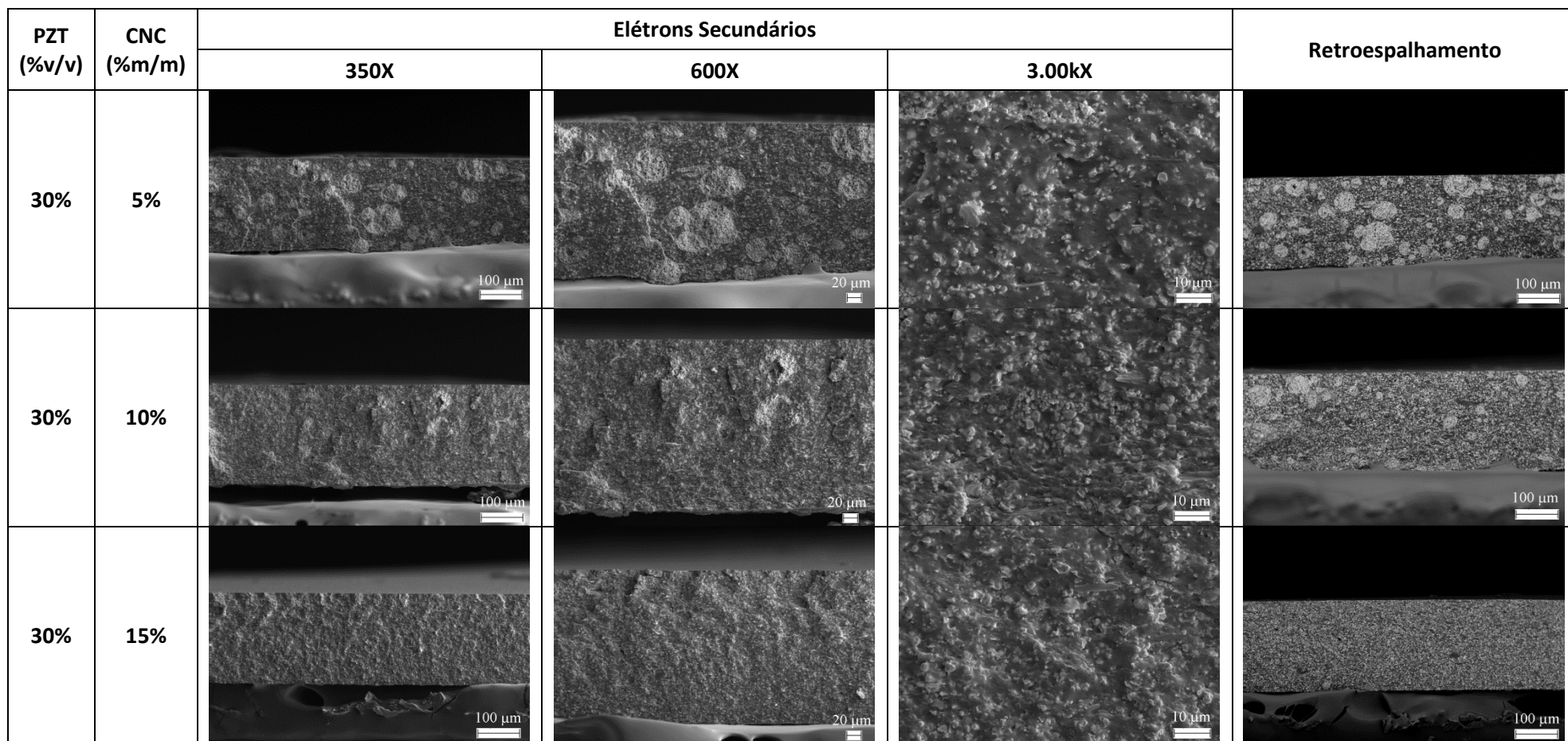
Fonte: Próprio autor.

**Figura 45** - Imagens de MEV obtidas para os compósitos PU\_PZT\_CNC com 20% v/v PZT pelo modo normal e retroespalhamento.



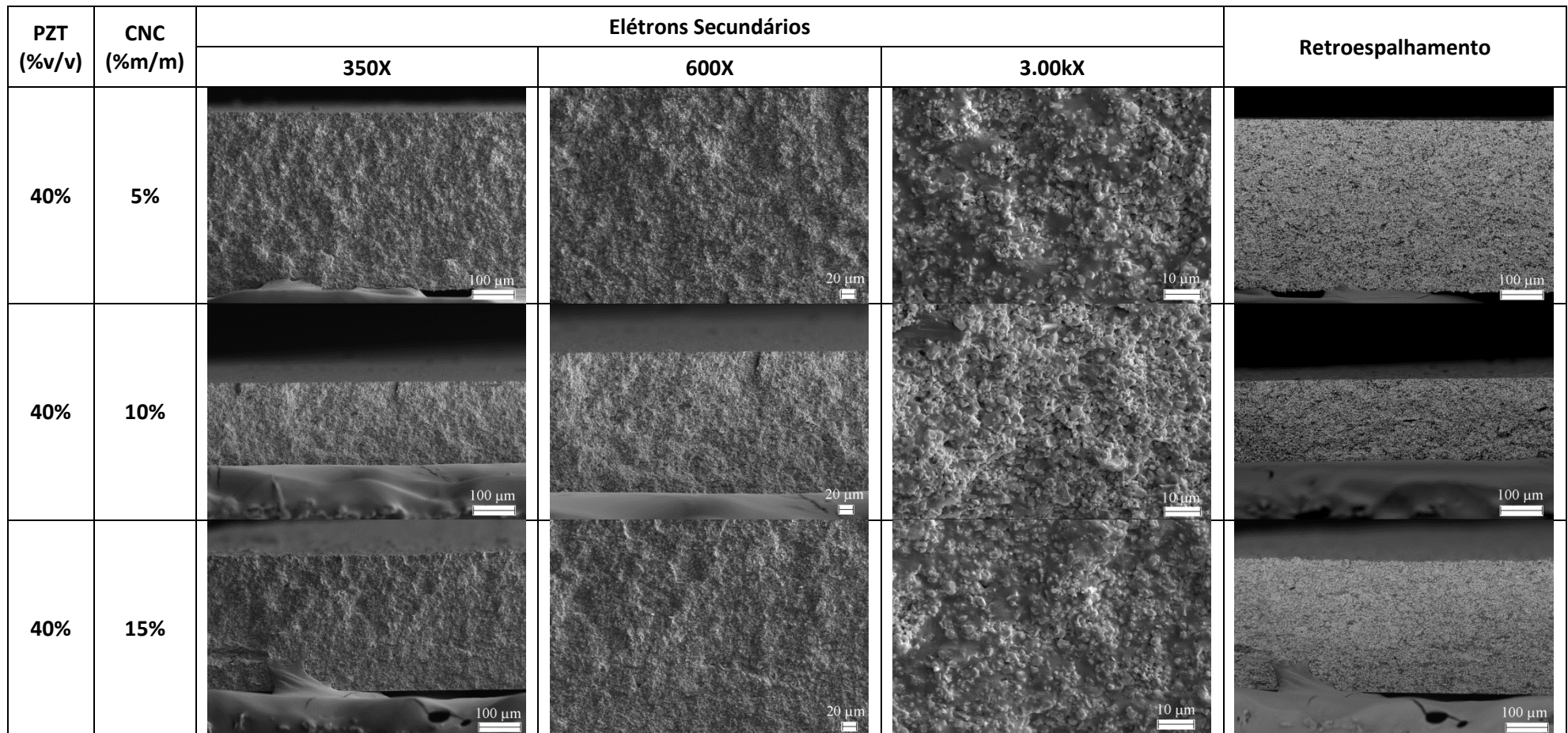
Fonte: Próprio autor

**Figura 46** - Imagens de MEV obtidas para os compósitos PU\_PZT\_CNC com 30% v/v PZT pelo modo normal e retroespalhamento.



Fonte: Próprio autor.

**Figura 47** - Imagens de MEV obtidas para os compósitos PU\_PZT\_CNC com 40% v/v PZT pelo modo normal e retroespalhamento.



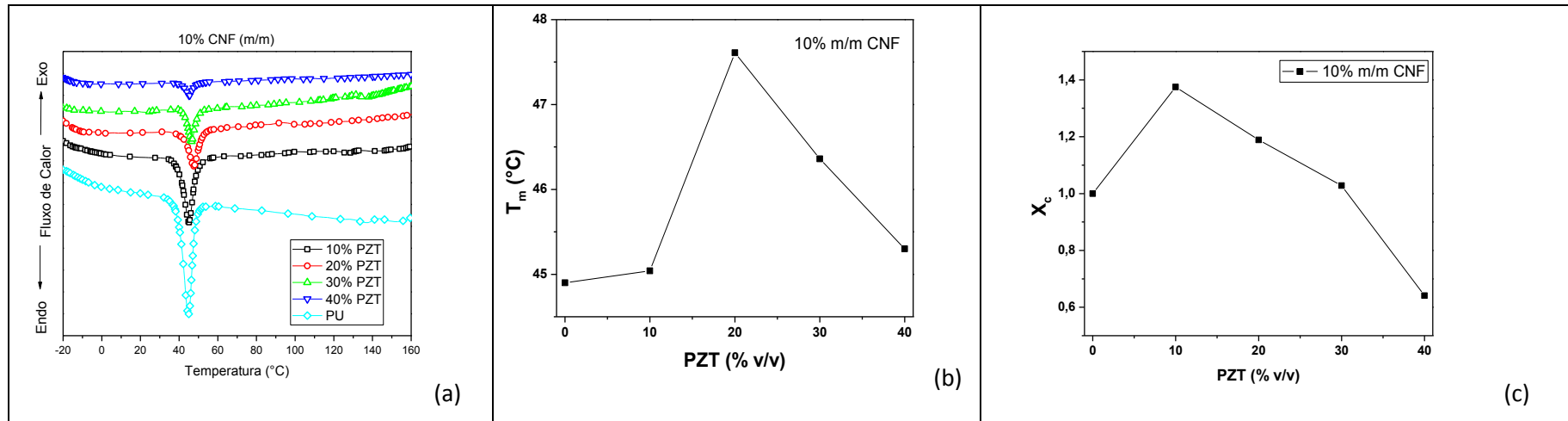
## 6.4.2 - Propriedades Térmicas

### 6.4.2.1 - DSC

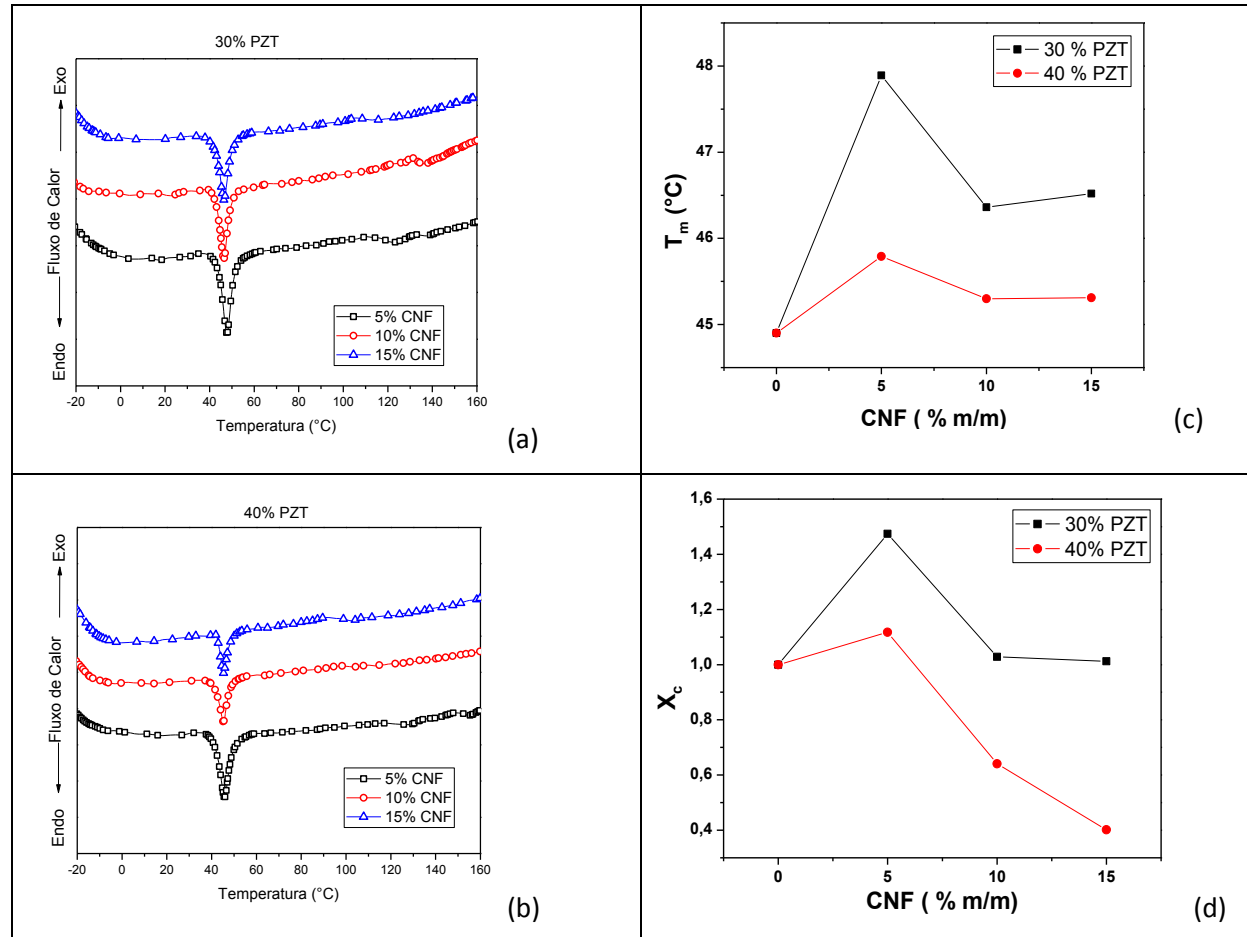
Os termogramas obtidos por DSC para os compósitos PU\_PZT\_CNC com 10% de CNC e fração variável de PZT são apresentados na Figura 48a. As Figuras 49a e 49b, para efeito de comparação, exibem as curvas de DSC para as frações fixas de cerâmica em 30 e 40% v/v PZT e variável de celulose. Constatou-se nos termogramas um único pico de fusão atribuído a fase soft do PU. Os valores da  $T_m$  encontrados para os compósitos em geral, independentemente da fração cerâmica e de celulose, se encontram em uma região intermediária entre àqueles encontrados para os compósitos PU\_CNC e PU\_PZT, decorrência do efeito combinado entre o PZT e a CNC.

As Figuras 48c e 49d mostram claramente a influência do PZT na cristalinidade dos compósitos trifásicos. Neste, o PZT demonstrou atuar como uma barreira física a celulose, deslocando seu limiar de percolação para concentrações maiores de CNC, impedindo que esta promova a formação de uma rede tridimensional. Em consequência, os nanocristais de celulose permanecem com mais sítios livres (grupos de superfície hidroxila) para interação com a cadeia polimérica resultando em um aumento da cristalinidade e da  $T_m$  do material para concentrações cerâmicas abaixo de 30% quando comparada a matriz pura, fato antes não observado. As Figuras 48b e 49c exemplificam o comportamento da  $T_m$  e da cristalinidade relativa para as frações de 30 e 40% v/v de PZT. Nota-se claramente uma tendência de queda dos valores de ambas para frações de celulose acima de 5%. Tal fato pode ser explicado por um fenômeno de aglomeração da celulose melhor evidenciado nas medidas de TG e que depende diretamente da fração cerâmica empregada.

**Figura 48** – (a) Termograma dos compósitos PU\_PZT\_CNC em função da concentração cerâmica para fração fixa de celulose de 10% m/m. (b) Temperatura de fusão em função da concentração cerâmica para os compósitos trifásicos com 10% m/m CNC. (c) Cristalinidade relativa em função da concentração de PZT para fração fixa de celulose de 10% m/m CNC.



**Figura 49** - (a) Termograma dos compósitos PU\_PZT\_CNC em função da concentração celulose para fração fixa de cerâmica em 30% m/m. (b) Termograma dos compósitos PU\_PZT\_CNC em função da concentração celulose para fração fixa de cerâmica em 40% v/v. (c) Temperaturas de fusão em função da concentração de CNC para os compósitos trifásicos com 30 e 40% v/v PZT. (c) Cristalinidade relativa em função da concentração de CNC para as frações cerâmicas de 30 e 40% v/v.

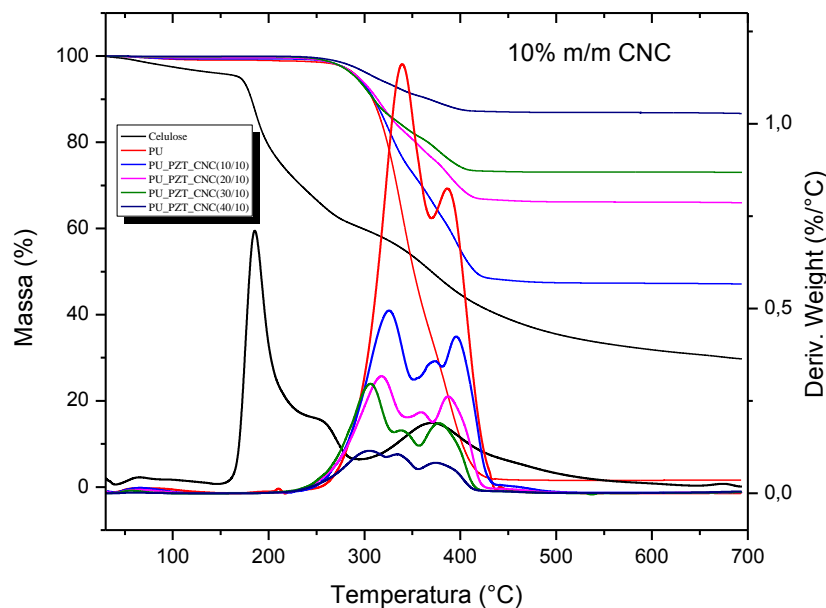


Fonte: Próprio autor

#### 6.4.2.2. - TG

As curvas de degradação térmica TG e DTG para o PU e para os compósitos PU\_PZT\_CNC em função da concentração cerâmica para fração de CNC de 10% m/m são apresentadas, representativamente, na Figura 50a. Os compósitos exibiram perfis de degradação típicos da matriz. O primeiro em torno de 80°C referente à evaporação de água na amostra; o segundo, situado entre 243-400°C atribuído à degradação térmica do segmento hard; e o terceiro estágio localizado entre 330-385°C referente à degradação do segmento soft. Um quarto estágio de perda de massa situado entre 300 e 400°C foi atribuído à degradação da celulose, (referente à oxidação e cisão do resíduo carbonizado em produtos gasosos de menor peso molecular), indicando a aglomeração dos nanocristais em presença do particulado cerâmico.

**Figura 50 -** (a) TG e DTG para os compósitos trifásicos PU\_PZT\_CNC.



Fonte: Próprio autor.

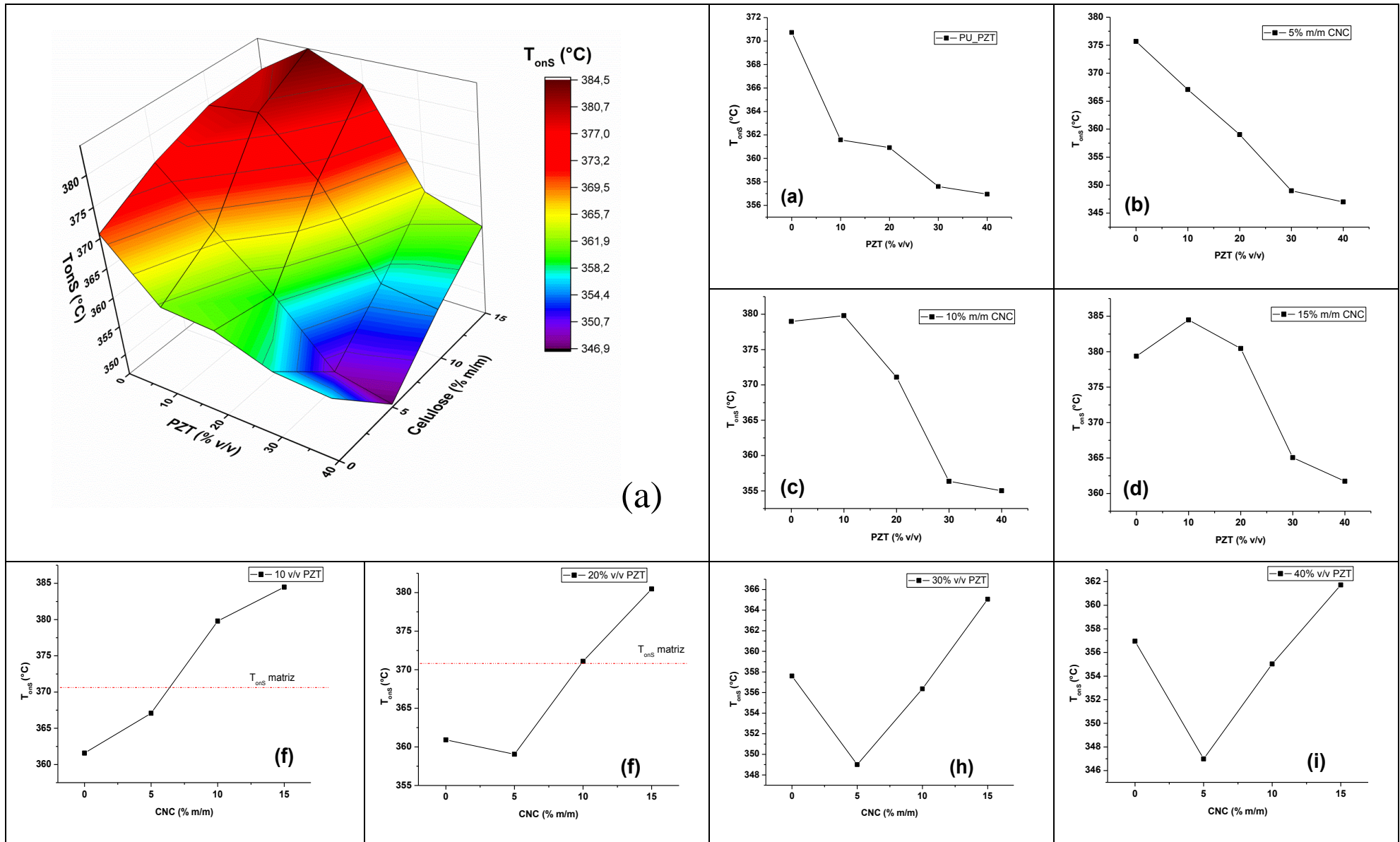
O PZT, como observado anteriormente, tem como influência a redução da estabilidade térmica da matriz PU. Esse comportamento é observado na Figura 51a onde se ilustra o comportamento das temperaturas de início de degradação para o segmento



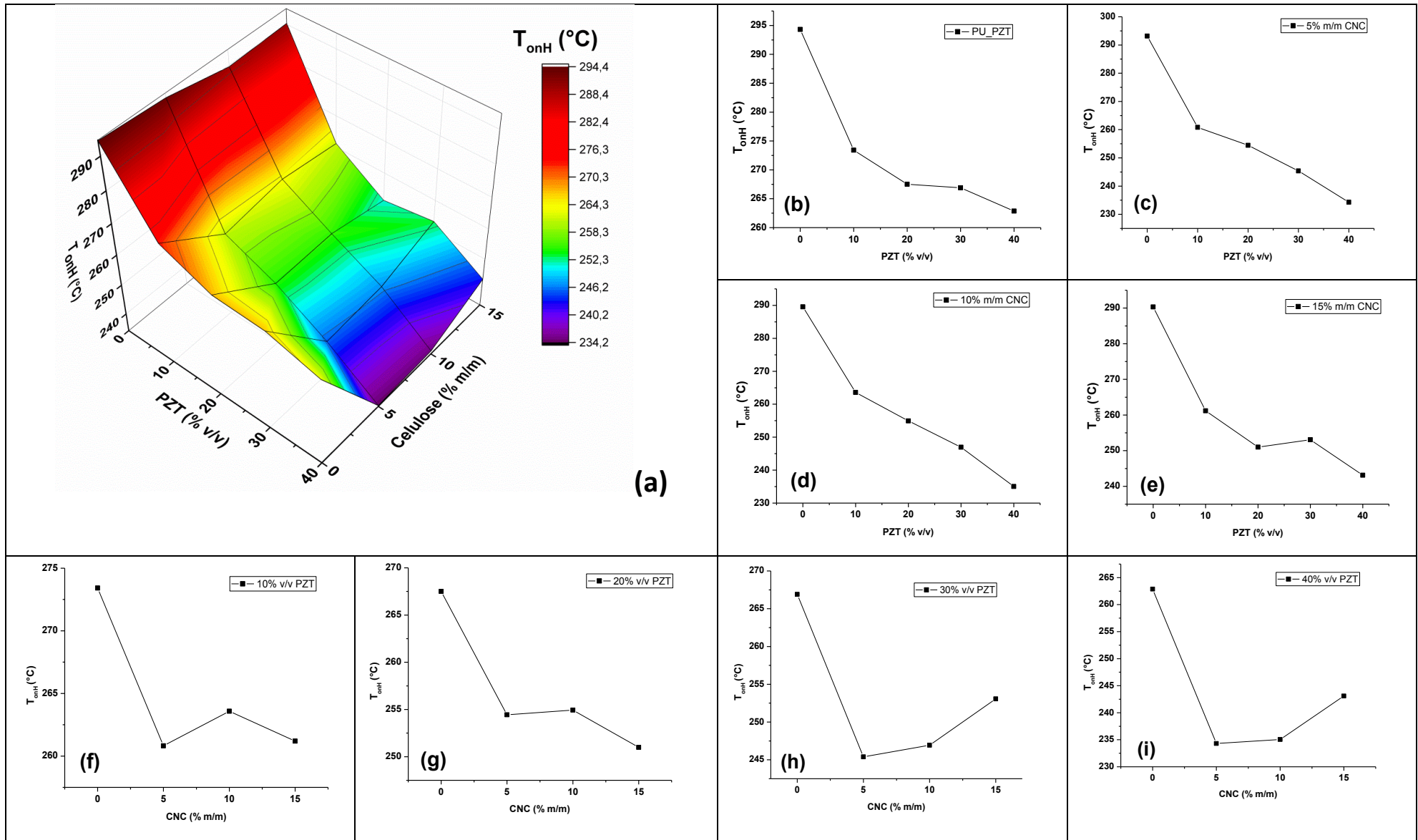
soft ( $T_{onS}$ ) em função da concentração cerâmica e de celulose. Nas Figuras 51 b-i apresenta-se o comportamento individual da  $T_{onS}$  em função das concentrações supramencionadas para melhor visualização. Observou-se que para concentrações de até 20% m/m de PZT, as temperaturas de início de degradação para o segmento soft se encontram acima das da matriz para frações de celulose iguais/superiores a 10% m/m, implicação da interação preferencial da celulose com o SS. No entanto, a partir de tal concentração, o efeito negativo do PZT sobre a estabilidade térmica do compósito se sobressai, operando na redução das temperaturas de início de degradação do referido segmento.

A presença de 5% m/m de CNC (Figura e - i) em concentrações acima de 10% v/v de PZT promoveu uma diminuição na  $T_{onS}$ , essa redução se tornou cada vez mais aguda a medida que o volume cerâmico foi acrescido, e se relaciona a um processo de redução do volume livre com a introdução das cargas. Podemos analisar os compósitos PU\_PZT\_CNC, em sua complexidade, como um compósito quadrifásico. Neste, se encontram dispersos na fase soft o PZT, a celulose, e o próprio segmento hard do polímero. À medida que a concentração cerâmica é acrescida, o volume livre de dispersão diminui. A celulose no compósito fica confinada entre os grãos de PZT e os segmentos hard. Esta interage por meio de ligações de hidrogênio com a matriz, no entanto, devido a seu confinamento esse campo de interação é reduzido. Dessa maneira, como os nanocristais não podem formar ligações com o PZT, dado que este não possui uma superfície reativa, e tem preferência por interagir com o segmento soft, estes constituem aglomerados. A quantidade de aglomerados aumenta à medida que a quantidade de PZT aumenta, o que é explicitado no decaimento agudo das temperaturas de  $T_{onS}$  para frações crescentes de cerâmica bem como no deslocamento do pico de máxima degradação atribuído a celulose nas Figura 51. Frações de CNC acima de 5% m/m para concentrações cerâmicas acima de 20% promoveram um aumento linear nos valores da  $T_{onS}$  originado simplesmente pela maior presença dos nanocristais. No entanto, em conformidade com o proposto, as temperaturas  $T_{onS}$  se encontram abaixo dos valores encontrados para a matriz bem como para os compósitos PU\_CNC.

**Figura 51** - Comportamento das temperaturas de início de degradação para o segmento soft ( $T_{onS}$ ) em função da concentração cerâmica e de CNC.



**Figura 52** - Comportamento das temperaturas de início de degradação para o segmento hard ( $T_{onH}$ ) em função da concentração cerâmica e de celulose.



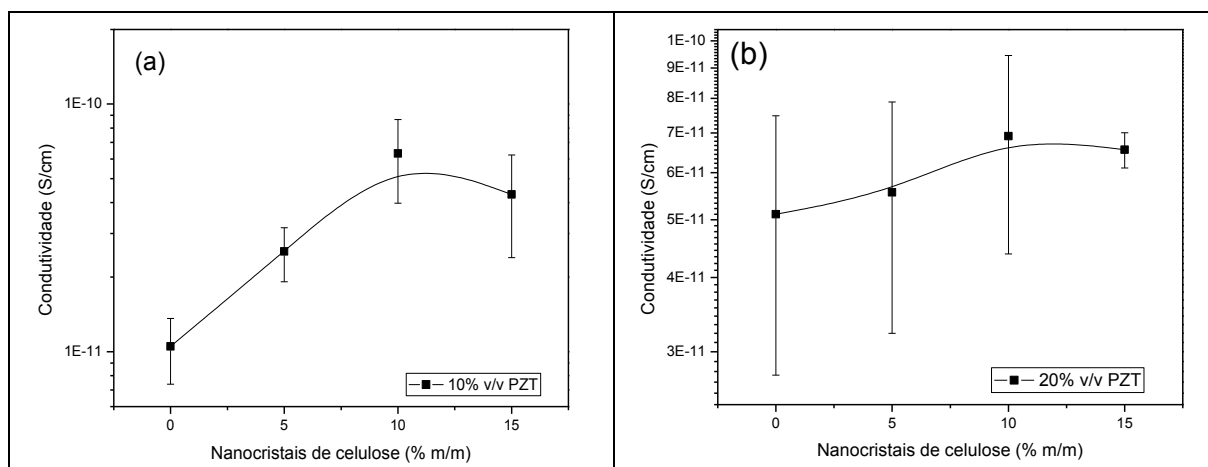
A Figura 52 ilustra o comportamento das temperaturas de início de degradação para o segmento hard ( $T_{onH}$ ) em função da concentração cerâmica e de celulose. O comportamento individual da  $T_{onH}$  em função das concentrações citadas foram plotados nas Figuras 52 b-i. Em concordância com os dados anteriormente apresentados que indicam tanto os CNC como o PZT como agentes de redução da estabilidade térmica dos segmentos hard, a Figura 52 exibe valores para as  $T_{onH}$  abaixo dos valores encontrados para a matriz em todas as concentrações. Sob a ótica do PZT, este demonstrou promover um decaimento quase linear da  $T_{onH}$  para frações fixas de CNC. No entanto, quando o comportamento da  $T_{onH}$  é analisado sob a influência da celulose, vemos que para frações fixas de PZT a presença de concentrações de CNC acima de 5% m/m originaram um pequeno aumento nos valores das mesmas, principalmente para as concentrações de PZT acima de 20% v/v. Ou seja, a celulose que demonstrou interagir privilegiadamente com o segmento soft, passou a realizar de mesma maneira, mas de forma reduzida, ligações de hidrogênio com o segmento hard. Tal comportamento esta associado à redução do volume livre e deslocamento do limiar de percolação da celulose que obrigam os nanocristais com mais sítios livres para interação (que antes eram utilizados para constituir a estrutura em rede tridimensional) a fazer ligações com a fase do compósito mais reativa que esteja próxima a esta ou constituir aglomerados.

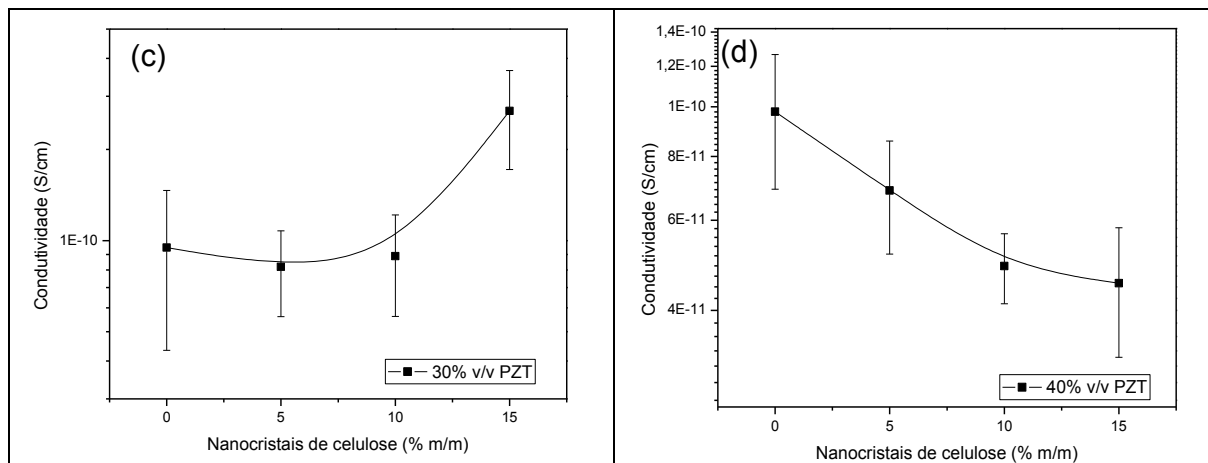
### 6.4.3 - Propriedades elétricas.

#### 6.4.3.1 - Condutividade

A Figura 53 ilustra o comportamento da condutividade dos compósitos PU\_PZT\_CNC em função da concentração cerâmica e dos nanocristais de celulose. Os valores correspondentes a 0% m/m de CNC pertencem às condutividades obtidas para os compósitos PU\_PZT. Os dados são resumidos na Tabela 8. Assim como observado por Ladhar et. al [46-48] a condutividade dos compósitos PU\_PZT\_CNC é dominada pela condutividade da matriz (PU\_PZT), no entanto, inserções crescentes em massa de celulose para frações fixas de PZT promoveram um aumento gradativo dos valores de condutividade, efeito evidenciado, principalmente, para os compósitos com 10% v/v PZT. À medida que a fração de cerâmica foi aumentada, a diferença nos valores de condutividade dos compósitos comparativamente aos compósitos PU\_PZT se tornou cada vez menor, até sofrer uma inversão gradativa na tendência de aumento evidenciada para fração de 40% v/v de PZT. Tal comportamento se deve a três fatores principais: o primeiro, referente ao deslocamento do limiar de percolação originado pela presença do PZT, que dificulta a formação de uma rede pelos nanocristais de celulose. O segundo relacionado à aglomeração crescente dos nanocristais para frações crescentes de PZT. E o terceiro, devido à redução nos valores do teor de água contidos nas amostras em função do PZT, como exemplificado na Tabela 8.

**Figura 53** – Condutividade em função da fração de celulose para as concentrações cerâmicas (a) 10% v/v PZT; (b) 20% v/v PZT; (d) 30 % v/v PZT; (e) 40% v/v PZT.





Fonte: Próprio autor.

**Tabela 8** – Apresenta os valores obtidos para condutividade em função da concentração cerâmica e de celulose, bem como o teor de água para cada amostra obtido por perda de massa.

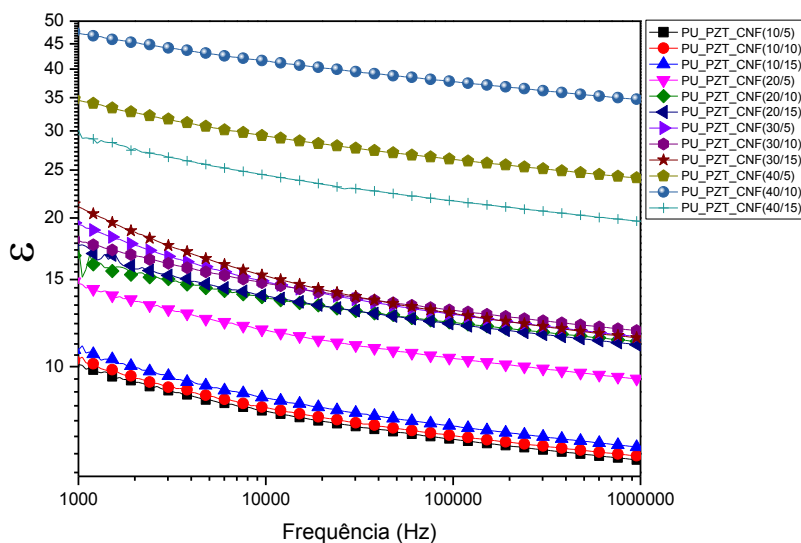
	CNC (% m/m)							
	0		5		10		15	
PZT	$\sigma$	H <sub>2</sub> O	$\sigma$	H <sub>2</sub> O	$\sigma$	H <sub>2</sub> O	$\sigma$	H <sub>2</sub> O
(v/v)	(S/cm)	(% m/m)	(S/cm)	(% m/m)	(S/cm)	(% m/m)	(S/cm)	(% m/m)
10	$1,05 \times 10^{-11}$	0,27	$2,54 \times 10^{-11}$	0,88	$6,38 \times 10^{-11}$	0,61	$4,31 \times 10^{-11}$	0,88
20	$5,11 \times 10^{-11}$	0,20	$5,56 \times 10^{-11}$	0,37	$6,91 \times 10^{-11}$	0,39	$6,56 \times 10^{-11}$	0,49
30	$9,49 \times 10^{-11}$	0,25	$8,19 \times 10^{-11}$	0,09	$8,89 \times 10^{-11}$	0,13	$2,68 \times 10^{-10}$	0,43
40	$9,78 \times 10^{-11}$	0,04	$6,86 \times 10^{-11}$	0,01	$4,88 \times 10^{-11}$	0,02	$4,52 \times 10^{-11}$	0,17

Fonte: Próprio autor

### 6.4.3.2 - Impedância

A dependência da constante dielétrica relativa em diferentes frequências para os compósitos PU\_PZT\_CNC é apresentada na Figura 54. A inserção crescente de celulose promoveu pequenas variações nos valores da constante dielétrica das amostras para frações fixas de PZT. Os altos valores da constante dielétrica encontrados a baixa frequência se devem principalmente a fenômenos de polarização iônica e dipolar da água [64-66]. As maiores variações de  $\epsilon$  em função da concentração de CNC foram constatadas para os compósitos com 40% v/v PZT, o que é causado pela intensificação dos processos de polarização interfacial advindos da aglomeração dos nanocristais. A redução nos valores de  $\epsilon$  com a frequência para todas as composições se pauta na redução de fenômenos de polarização interfacial e iônica.

**Figura 54** – Constante dielétrica relativa em função da frequência para os compósitos PU\_PZT\_CNC.



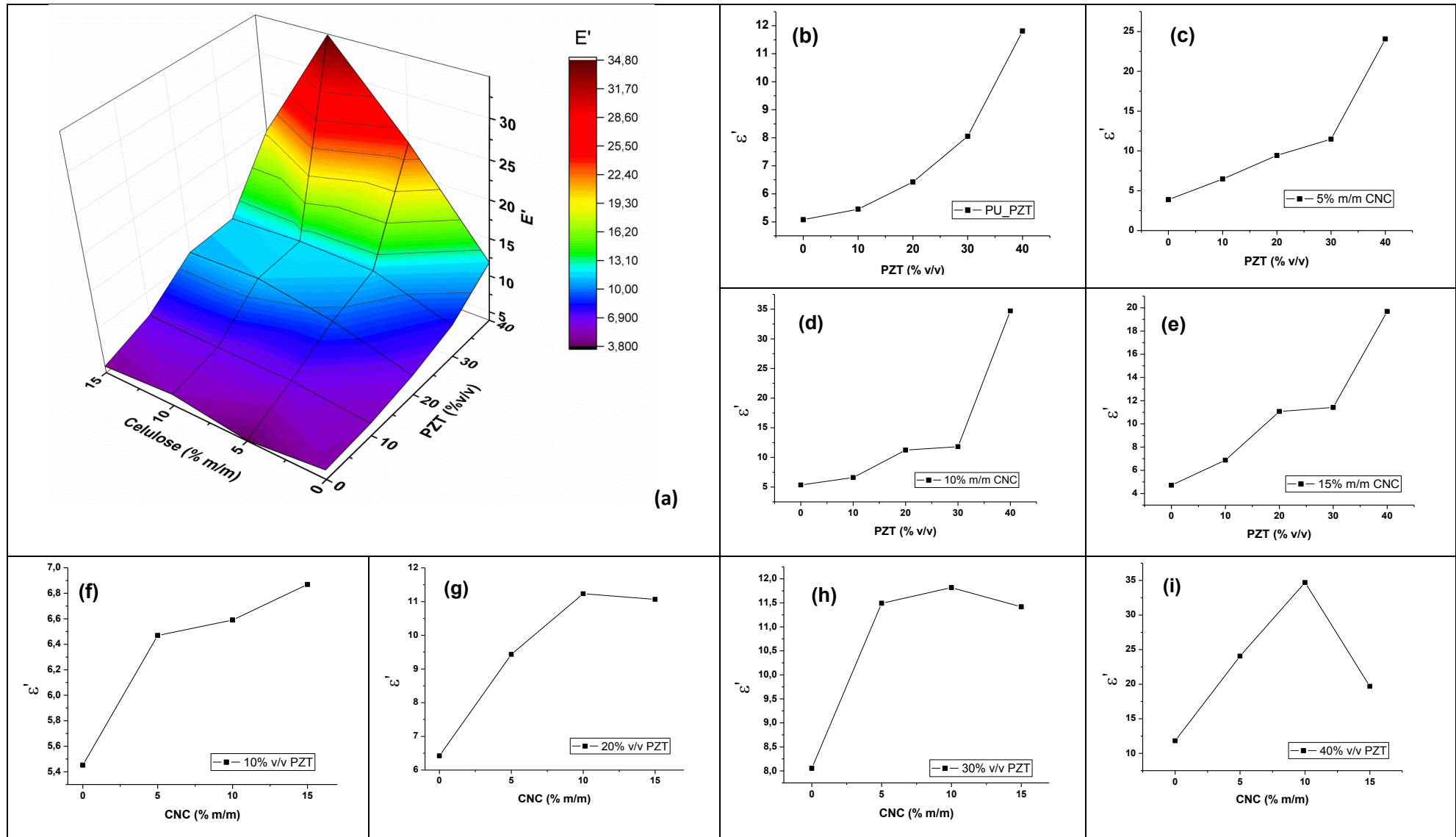
Fonte: Próprio autor.

A Figura 55a apresenta os valores de  $\epsilon$  em função da concentração de celulose e PZT para frequência de 1MHz. As Figuras 55 b-i ilustram o comportamento individual da  $\epsilon'$  em função das concentrações supramencionadas para efeito de visualização. O aumento da

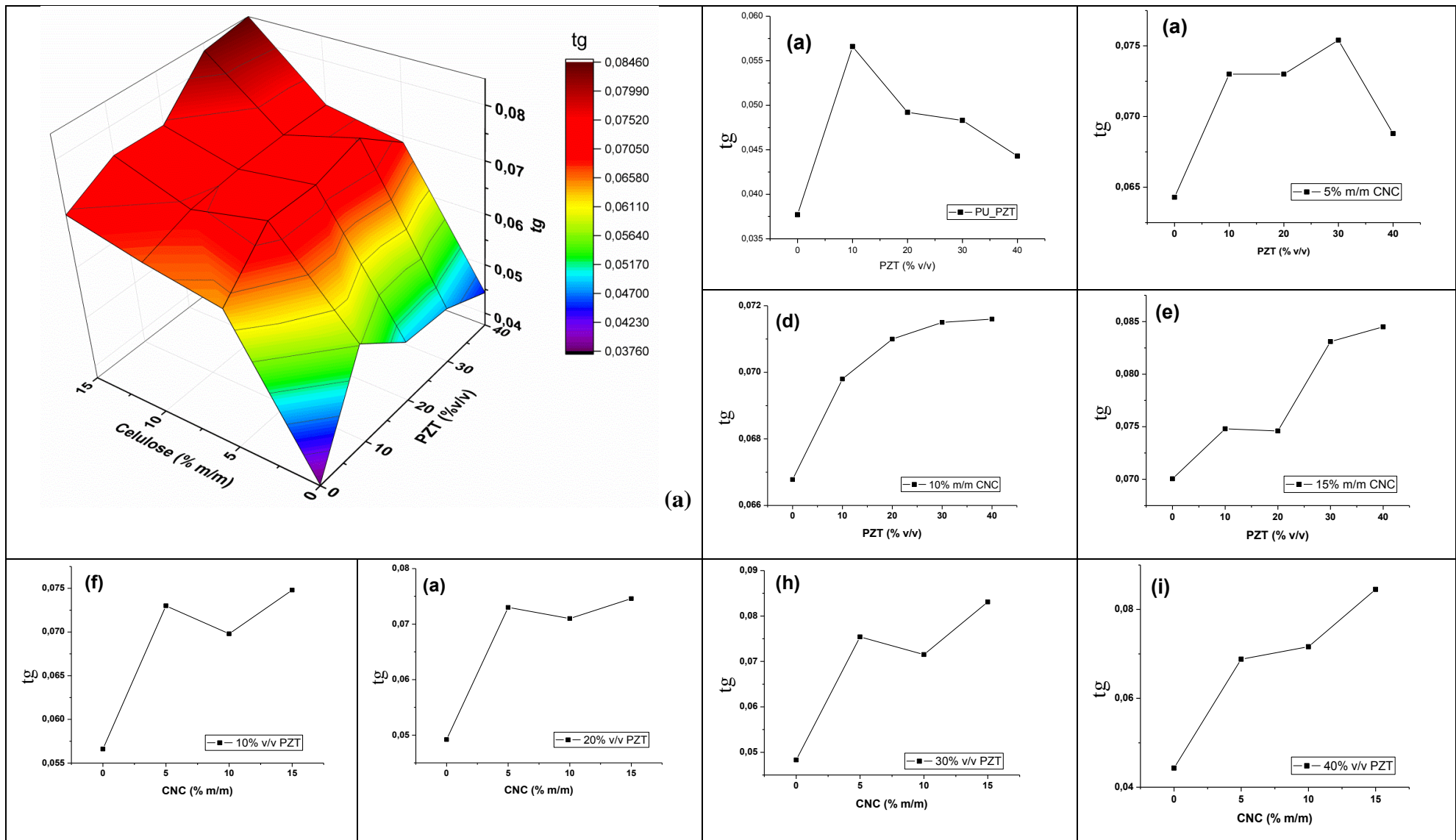
constante dielétrica para os compósitos com CNC, acima dos encontrados para os compósitos PU\_PZT, ocorreu com o aumento dos fenômenos de polarização interfacial a partir da inserção de celulose. Notou-se que a diferença entre tais valores é tanto maior quanto maior a fração cerâmica (Figura 55f-i), gerando não apenas um aumento nos valores da constante dielétrica, como também da perda dielétrica (Figura 56a). A redução aguda de  $\epsilon$  para fração de 40% v/v PZT acima de 10% m/m de CNC se deveu ao aumento da porosidade e a redução da qualidade dos filmes com a presença elevada de cargas no PU (PZT/CNC), ocasionando, de mesma maneira, maiores perdas dielétricas como observado na Figura 56a.



**Figura 55** - Constante dielétrica relativa ( $\epsilon'$ ) em função da concentração de nanocristais de celulose e PZT para frequência de 1MHz



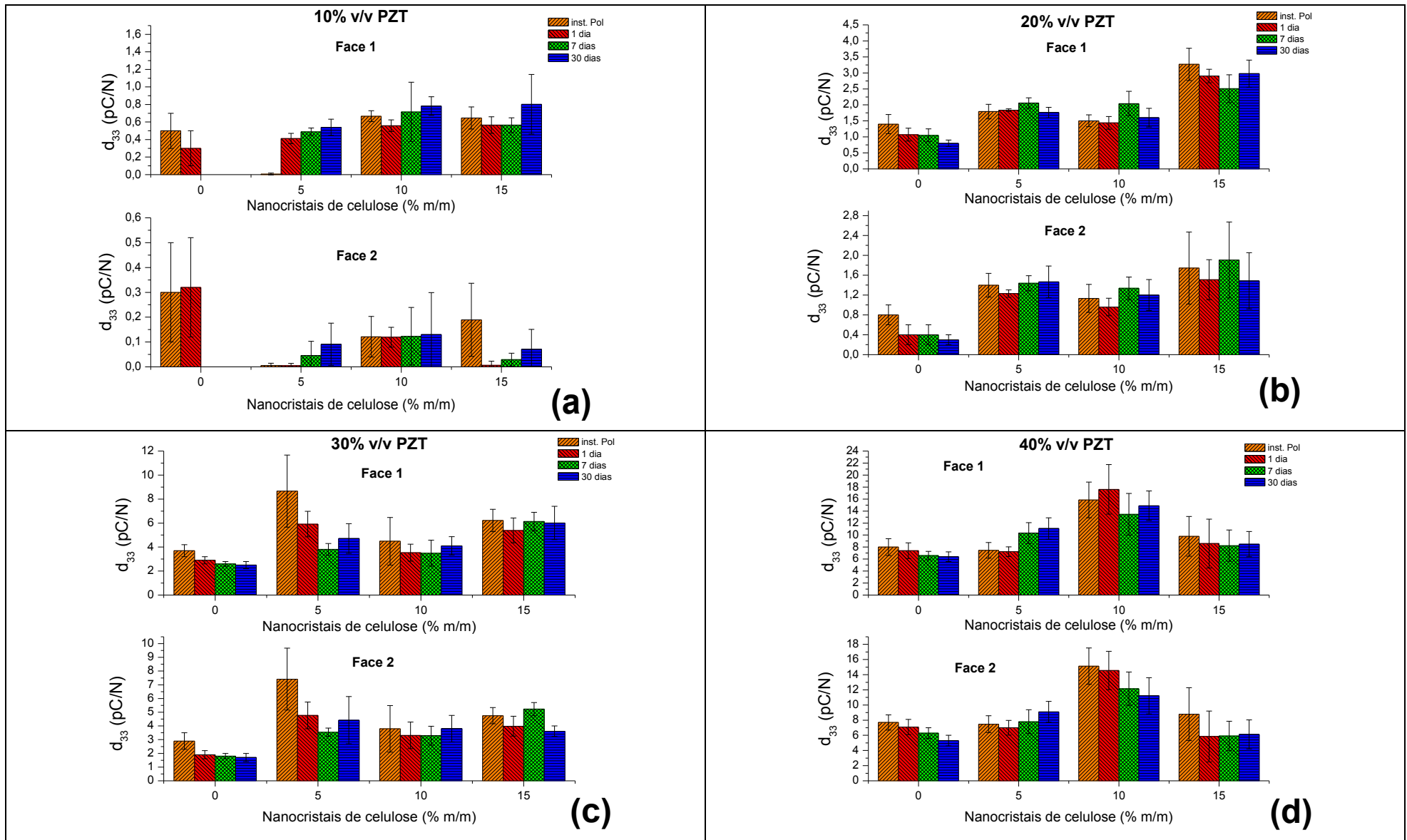
**Figura 56** – Tangente de perda (tg) em função da concentração de celulose e PZT para frequência de 1MHz.



#### 6.4.3.3 - Coeficiente Piezoelétrico.

A Figura 57 a-d apresenta os valores para o coeficiente piezoelétrico dos compósitos PU\_PZT\_CNC em função da concentração cerâmica e de celulose. Os valores estão resumidos na Tabela 9. A diferença no  $d_{33}$  em função da face encontrada anteriormente nos compósitos PU\_PZT e PU\_PZT\_NF foi novamente constatada nos compósitos PU\_PZT\_CNC. Independentemente da concentração, a introdução das nanofibras de celulose promoveu um aumento substancial nos valores do coeficiente piezoelétrico quando comparados para o período de estabilização de 30 dias. A formação de um caminho de condução pelos nanocristais devido à água, ao que demonstra, permitiu uma maior migração de cargas para as regiões de interface com o PZT, acarretando em uma ampliação do campo local e conseqüentemente em uma maior polarização dos grãos cerâmicos. Aumentos de até 497% foram obtidos, dependentes da face de medida, para períodos de 30 dias pós-polarização. Os maiores valores obtidos para o coeficiente piezoelétrico ocorreram para concentrações de 10 e 15% de CNC demonstrando obedecer a uma proporcionalidade com o teor água e carga iônica nas amostras, que é tanto maior quanto maior o conteúdo de celulose. A tendência de redução do  $d_{33}$  nos compósitos PZT\_PU não puderam ser constatadas com clareza nos compósitos com CNC. No entanto, uma redução nos aumentos percentuais com o aumento do teor de cerâmica, independente da face de medida, foi constatada, e se pauta na diminuição do teor de água, bem como na aglomeração da celulose com a presença de volumes elevados de cerâmica.

**Figura 57** – Coeficiente piezoelétrico em função da concentração cerâmica e de celulose para diferentes períodos de medida.



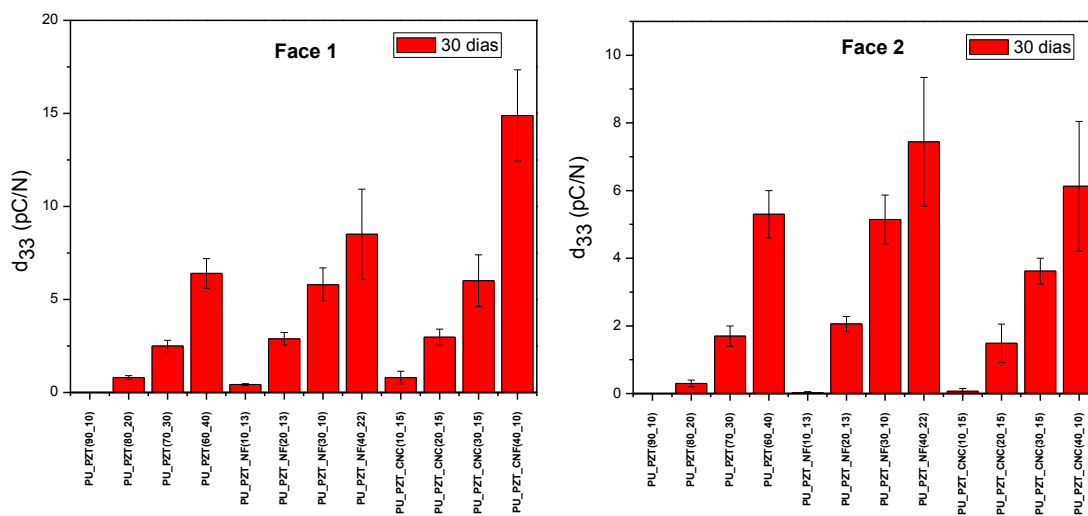
**Tabela 9** – Apresenta os valores do coeficiente piezoelétrico dos compósitos em função da concentração cerâmica e de celulose para diferentes períodos de medida.

PZT (%v/v)	Celulose (%m/m)	Face 1 (substrato)					Face 2 (ar)				
		$d_{33}$ (pC/N)				%*	$d_{33}$ (pC/N)				%*
		Inst. Pol.	1 dia	7 dias	30 dias		Inst. Pol.	1 dia	7 dias	30 dias	
10	0	0,50±0,20	0,30±0,20	0,00	0,00		0,3±0,20	0,32±0,20	0,00	0,00	
10	5	0,01±0,01	0,41±0,06	0,49±0,04	0,54±0,09		0,01±0,01	0,01±0,01	0,01±0,06	0,01±0,08	
10	10	0,67±0,06	0,56±0,07	0,72±0,34	0,78±0,11		0,12±0,08	0,12±0,04	0,12±0,12	0,13±0,17	
10	15	0,65±0,13	0,57±0,09	0,57±0,08	0,80±0,34		0,19±0,15	0,01±0,02	0,03±0,03	0,07±0,08	
20	0	1,40±0,30	1,07±0,20	1,05±0,20	0,80±0,10		0,80±0,20	0,40±0,20	0,40±0,20	0,30±0,10	
20	5	1,79±0,23	1,83±0,04	2,06±0,16	1,76±0,16	220	1,40±0,24	1,23±0,08	1,44±0,15	1,47±0,32	490
20	10	1,50±0,18	1,44±0,20	2,04±0,38	1,60±0,29	200	1,13±0,282	0,96±0,18	1,34±0,22	1,20±0,31	400
20	15	3,27±0,50	2,90±0,21	2,50±0,44	2,98±0,42	372	1,74±0,72	1,51±0,40	1,91±0,76	1,49±0,57	497
30	0	3,70±0,50	2,90±0,30	2,60±0,20	2,50±0,30		2,90±0,60	1,90±0,30	1,80±0,20	1,70±0,30	
30	5	8,66±3,00	5,92±1,07	3,80±0,49	4,71±1,24	188	7,41±2,26	4,77±0,97	3,55±0,29	4,42±1,72	260
30	10	4,49±1,98	3,53±0,71	3,49±1,08	4,10±0,77	164	3,79±1,69	3,31±0,97	3,29±0,69	3,80±0,97	223
30	15	6,21±0,93	5,39±1,04	6,13±0,77	6,01±1,39	240	4,75±0,59	3,98±0,73	5,23±0,48	3,62±0,38	213
40	0	8,00±1,40	7,40±1,30	6,60±0,70	6,40±0,80		7,70±1,0	7,10±1,0	6,30±0,70	5,30±0,70	
40	5	7,46±1,30	7,22±0,79	10,34±1,73	11,08±1,79	173	7,47±1,11	7,00±0,97	7,80±1,57	9,09±1,38	171
40	10	15,85±2,98	17,61±4,12	13,47±3,46	14,89±2,45	233	15,13±2,41	14,55±2,54	12,15±2,19	11,22±2,34	212
40	15	9,79±3,31	8,58±4,078	8,23±2,61	8,48±2,10	133	8,79±3,49	5,84±3,35	5,92±1,93	6,13±1,92	116

\*Indicam o aumento sofrido pelo coeficiente piezoelétrico dos compósitos com a introdução de CNC em relação aos compósitos PZT\_PU para o período de medida de 30 dias.

A Figura 58 exibe um comparativo entre os maiores valores obtidos para o  $d_{33}$  nos compósitos PU\_PZT\_NF e PU\_PZT\_CNC em relação aos compósitos PU\_PZT para 30 dias pós-polarização. Pode-se notar claramente que a celulose tem um papel semelhante a uma fase condutora atuando no aumento e estabilização do coeficiente piezoelétrico. No entanto, esta leva vantagem sobre o NF por advir de fonte renovável, ser de baixo custo, bem como permitir um ajuste fino da permissividade da matriz pelo controle da umidade a que as amostras são submetidas.

**Figura 58** – Medidas comparativas do coeficiente piezoelétrico aferidos 30 dias após a polarização para os compósitos PU\_PZT, PU\_PZT\_NF e PU\_PZT\_CNC.



Fonte: Próprio autor.

## 7 - Conclusão.

Compósitos trifásicos empregando-se como matriz o poliuretano a base de água, como segunda fase Titanato Zirconato de Chumbo e como terceira fase nanocristais de celulose foram obtidos. Os compósitos trifásicos foram preparados a partir da mistura dos particulados em solução aquosa de PU, e suas propriedades comparadas àquelas obtidas para compósitos bifásicos de PU\_PZT e PU\_CNC. Ainda por efeito de comparativo, foram fabricados compósitos trifásicos de poliuretano com PZT empregando como terceira fase negro de fumo e suas propriedades contrastadas com aquelas obtidas para os compósitos trifásicos com nanocristais de celulose. Os resultados revelaram, assim como esperado, que devido à alta reatividade de superfície, os nanocristais de celulose promoveram uma melhora substancial das propriedades mecânicas nos compósitos bifásicos PU\_CNC, fato decorrente não apenas da formação de estruturas de percolação pelos nanocristais, mas também pela própria interação destes via ligações de hidrogênio com a matriz. Como umas das contribuições, demonstrou-se que essas propriedades são drasticamente reduzidas quando os compósitos são submetidos a umidades elevadas. Medidas do coeficiente piezoelétrico dos compósitos PU\_PZT ao longo de 30 dias, evidenciaram um significativo arrefecimento do  $d_{33}$ . O decaimento nos valores do  $d_{33}$  se mostrou também dependente do volume do particulado cerâmico. Tais fatos associados descartaram unicamente um simples fenômeno de não compensação de cargas durante a polarização, mas os relacionaram igualmente a um fenômeno de relaxação da matriz. Se por um lado a presença de água adsorvida a superfície dos nanocristais de celulose impactaram de forma negativa na propriedades mecânica dos compósitos, por outro, em pequenas quantidades, promoveram a formação de uma rede de percolação, gerando uma maior efetividade de polarização dos compósitos ferroelétricos, resultando em um aumento do  $d_{33}$  semelhante/maior àqueles observados para os compósitos trifásicos empregando como terceira fase negro de fumo. O NF isoladamente demonstrou atuar como agente de nucleação da fase soft do PU. Este comportamento foi relacionado ao surgimento de cargas de superfície que podem interagir com os núcleos de hidrogênio da matriz. A presença de cargas repulsivas nas partículas condutoras resultou em um elevado limiar de percolação e aumento nos valores da  $T_m$  e entalpia da fase soft. O efeito sinérgico entre o PZT e o NF gerou uma melhor homogeneidade nos compósitos trifásicos, o que foi atribuído a forças de cisalhamento entre as partículas e a consequente geração de cargas de

repulsão entre elas. Como consequência, a ausência de limiares e percolação para composições cerâmicas acima de 20% de cerâmica foram constatados, bem como um aumento nos valores da constante dielétrica com a presença do NF.



## 8 - Referencias

- [1] PRATEEK; THAKUR, Vijay Kumar; GUPTA, Raju Kumar. Recent Progress on Ferroelectric Polymer-Based Nanocomposites for High Energy Density Capacitors: Synthesis, Dielectric Properties, and Future Aspects. **Chemical Reviews**. Washington, p. 4260-4317. abr. 2016.
- [2] DANG, Zhi-min et al. Fundamentals, processes and applications of hig-permittivity polymer-matrix composites. **Progress In Materials Science**. Oxford, p. 660-723. maio 2012.
- [3] WEI, Nian et al. Effect of electrical conductivity on the polarization behaviour and pyroelectric, piezoelectric property prediction of 0–3 ferroelectric composites. **Journal Of Physics D: Applied Physics**. Bristol, p. 2716-2722. abr. 2007.
- [4] SAKTHIVEL, M.; AROCKIARAJAN, A.. An effective matrix poling characteristics of 1-3-2 piezoelectric composites. **Sensors And Actuators A: Physical**. Amsterdam, p. 34-43. maio 2011.
- [5] JIA, Qingchao et al. MoS<sub>2</sub> Nanosheet Superstructures Based Polymer Composites for High-Dielectric and Electrical Energy Storage Applications. **The Journal Of Physical Chemistry C**. Washington, p. 10206-10214. maio 2016.
- [6] COOK-CHENNAULT, Kimberly Ann et al. Piezoelectric Energy Harvesting: A Green and Clean Alternative for Sustained Power Production. **Bulletin Of Science, Technology & Society**. Housand Oaks, p. 496-509. dez. 2008.
- [7] ENDE, D. A. van Den et al. Direct strain energy harvesting in automobile tires using piezoelectric PZT–polymer composites. **Smart Materials And Structures**. Bristol, p. 1-11. out. 2012.
- [8] KIM, Heung Soo; KIM, Joo-hyong; KIM, Jaehwan. A Review of Piezoelectric Energy Harvesting Based on Vibration. **International Journal Of Precision Engineering And Manufacturing**. Seoul, p. 1129-1140. nov. 2011.
- [9] LAU, S. T. et al. A poling study of lead zirconate titanate/polyurethane 0–3 composites. **Journal Of Applied Physics**. Melville, p. 0441041-0441044. out. 2007.

- [10] LEHNERT, T.; ADAM, J.; VEITH, M.. Retention behavior of composites consisting of ferroelectric particles embedded in dielectric polymers. **Applied Physics Letters**. Melville, p. 0941011-0941012. maio 2012.
- [11] ZHANG, Guoqiang et al. Interfacial Polarization-Induced Loss Mechanisms in Polypropylene/BaTiO<sub>3</sub> Nanocomposite Dielectrics. **Chemistry Materials**. Washington, p. 2-47. jun. 2016.
- [12] XIAOFANG, Liu et al. Characterization of PZT/PVC composites added with carbon black. **Journal Of Wuhan University Of Technology-mater. Sci. Ed.** Wuhan, p. 60-64. dez. 2005.
- [13] JAMES, Nijesh Kunnamkuzhakkal et al. Piezoelectric and mechanical properties of structured PZT–epoxy composites. **Journal Of Materials Research**. New York, p. 635-641. fev. 2013.
- [14] JAIN, Anjana et al. Dielectric and Piezoelectric Properties of PVDF/PZT Composites: A Review. **Polymer Engineering And Science**. Hoboken, p. 1-28. maio 2015.
- [15] SALAEH, Subhan et al. Ceramic/natural rubber composites: influence types of rubber and ceramic materials on curing, mechanical, morphological, and dielectric properties. **Journal Of Materials Science**. New York, p. 1723-1731. out. 2010.
- [16] LI, Mao et al. High dielectric properties in a three-phase polymer composite induced by a parallel structure. **Materials Chemistry And Physics**. Lausanne, p. 865-870. jan. 2013.
- [17] BI, Jiayu et al. Core–shell SiC/SiO<sub>2</sub> whisker reinforced polymer composite with high dielectric permittivity and low dielectric loss. **Materials And Design**. London, p. 933-940. out. 2015.
- [18] ZHOU, Wenying et al. High dielectric permittivity and low loss in PVDF filled by core-shell Zn@ZnO particles. **Journal Of Polymer Research**. Hoboken, p. 23-45. fev. 2016.
- [19] WANG, Jing et al. Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/epoxy high-k composites with ultralow nickel content towards high-performance dielectric applications. **Rsc Advances**. Cambridge, p. 43429-43435. abr. 2016.

- [20] KHAJEHPOUR, Maryam; ARJMAND, Mohammad; SUNDARARAJ, Uttandaraman. Dielectric Properties of Multiwalled Carbon Nanotube/ Clay/Polyvinylidene Fluoride Nanocomposites: Effect of Clay Incorporation. **Polymer Composites**. Hoboken, p. 161-167. ago. 2014.
- [21] WANG, Junli et al. Dielectric behavior of a flexible three-phase polyimide/BaTiO<sub>3</sub>/multi-walled carbon nanotube composite film. **Functional Materials Letters**. Singapore, p. 16500061-16500064. fev. 2016.
- [22] GEORGE, Sumesh; SEBASTIAN, Mailadil Thomas. Three-phase polymer-ceramic-metal composite for embedded capacitor applications. **Composites Science And Technology**. Oxford, p. 1298-1302. mar. 2009.
- [23] WANG, Guangsheng. Enhanced Dielectric Properties of Three-phase-percolative composites based on thermoplastic-ceramic matrix (BaTiO<sub>3</sub>+PVDF) and ZnO radial nanostructures. **Applied Materials & Interfaces**. Washington, p. 1290-1293. abr. 2010.
- [24] ZHANG, Zhong-feng. Preparation and dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub>/epoxy nanocomposites for embedded capacitor application. **Composites Science And Technology**. Oxford, p. 100-105. jun. 2014.
- [25] SHEN, Yang et al. Dielectric behavior of graphene/BaTiO<sub>3</sub>/polyvinylidene fluoride nanocomposite under high electric field. **Applied Physics Letters**. Melville, p. 0729061-07290614. ago. 2013.
- [26] SCHUELER, Reudiger et al. Agglomeration and electrical percolation behavior of carbon black dispersed in epoxy resin. **Journal Of Applied Polymer Science**. Hoboken, p. 1741-1746. dez. 1998.
- [27] HARBOUR, John R.; WALZAK, Mary Jane; VEREGIN, Richard P.. Determination of the origin of the narrow ESR signal in carbon black filled polymers. **Journal Of Colloid And Interface Science**. Maryland, p. 380-387. jan. 1990.
- [28] FLANDIN, L. et al. Anomalous percolation transition in carbon-black-epoxy composite materials. **Physical Review B**. College Park, p. 14349-14355. jun. 1999.

- [29] KHALIL, H.p.s. Abdul; BHAT, A.h.; YUSRA, A.f. Ireana. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate Polymers**. Oxford, p. 963-979. ago. 2012.
- [30] LAWRENCE, S. St.; WILLETT, J.I.; CARRIERE, C.j.. Effect of moisture on the tensile properties of poly(hydroxy ester ether). **Polymer**. London, p. 5643-5650. jun. 2001.
- [31] PRISACARIU, Cristina. **Polyurethane Elastomers: From Morphology to Mechanical Aspects**. New York: Springer-verlag/wien, 2011. 255 p.
- [32] CALLISTER, William D.. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.a., 2002. 589 p.
- [33] PETROVIC, Zoran S.; FERGUSON, James. Polyurethane Elastomers. **Progress In Polymer Science**. London, p. 695-836. out. 1991.
- [34] MARK, James E.; ERMAN, Burak; EIRICH, Frederick R. (Ed.). **The Science and Tecnology of Rubber**. 3. ed. San Diego: Elsevier, 2005.
- [35] DONNET, Jean-baptiste; BANSAL, Roop Chand; WANG, Men-jiao (Ed.). **Carbon Black: Science and Technology**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, Inc, 1993. 461 p.
- [36] ASSOCIATION, International Carbon Black. **Carbon Black - Material Information**. 2015. Disponível em: <<http://nanopartikel.info/en/nanoinfo/materials/carbon-black>>. Acesso em: 05 maio 2015.
- [37] HAMMERSLEY, J. M. . Percolation processes II. The connective constant. **Proceedings of the cambridge phylosophical society**, Cambridge, v. 53, n. 3, p.642-645, 1957.
- [38] ZALLEN, R. **The physics of amorphous solids**. 1. ed. New York: John Wiley & Sons, 1998, 304 p.
- [39] STAUFFER, D. , AHARONY, A. **Introduction to percolation theory**. 2. ed. Grã-Bretanha: Taylor & Francis, 2003, 181 p.
- [40] J.E. Steif, A Mini Course on Percolation Theory, Göteborg University, 2009.
- [41] SABERI, Abbas Ali. Recent advances in percolation theory and its applications. **Physics Reports**. Amsterdam, p. 1-32. abr. 2015.

- [42] ESSAM, J W. Percolation theory. **Reports On Progress In Physics**. Bristol, p. 835-911. jan. 1980.
- [43] KIRKPATRICK, Scott. THE NATURE OF PERCOLATION "CHANNELS". **Solid State Communications**. Oxford, p. 1279-1283. jun. 1973.
- [44] VIONNET-MENOT, Sonia et al. Tunneling-percolation origin of nonuniversality: Theory and experiments. **Physical Review B**. College Park, p. 0642011-06420112. fev. 2005.
- [45] ZHANG, Wei et al. Carbon based conductive polymer composites. **Journal Materials Science**. New York, p. 3408-3418. maio 2007.
- [46] EICHHORN, Stephen J.. Cellulose nanowhiskers: promising materials for advanced applications. **Soft Matter**. Cambridge, p. 303-315. jul. 2011.
- [47] MOON, Robert J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**. Cambridge, p. 3941-3994. maio 2011.
- [48] LIN, Ning; DUFRESNE, Alain. Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect. **European Polymer Journal**. Oxford, p. 302-325. maio 2014.
- [49] SAMIR, My Ahmed Said Azizi; ALLOIN, Fannie; DUFRESNE, Alain. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. **Biomacromolecules**. Washington, p. 612-626. jan. 2005.
- [50] Dubief, D; Samain, E; Dufresne, A. Polysaccharide Microcrystals Reinforced Amorphous Poly( $\beta$ -hydroxyoctanoate) Nanocomposite Materials. **Macromolecules**; Washington, p. 5765-5771. aug. 1999.
- [51] Helbert,W; Cavallé, J.Y; Dufresne, A. Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers. Part I: Processing and mechanical behavior. **Polym. Compos.**; Hoboken, p. 604-611. apr. 1996.
- [52] Chazeau, L;. Cavallé, J.Y; Canova, G; Dendievel, R; Bouterin, B. Viscoelastic properties of plasticized PVC reinforced with cellulose whiskers. **J. Appl. Polym. Sci.**; Hoboken, p. 1797-1808. 1999

- [53] Ljungberg, N; Bonini, C; Bortolussi, F; Boisson, C; Heux, L;. Cavail  , J.Y. New nanocomposite materials reinforced with cellulose whiskers in atactic polypropylene: effect of surface and dispersion characteristics. **Biomacromolecules**; Washington. p. 2732-2739. 2005
- [54] RUIZ, Mireya Matos et al. New waterborne epoxy coatings based on cellulose nanofillers. **Macromolecular Symposia**. Weinheim, p. 211-222. ago. 2001.
- [55] PERESIN, Maria S. et al. Nanofiber composites of polyvinyl alcohol and cellulose nanocrystals: manufacture and characterization. **Biomacromolecules**. Washington, p. 674-681. jan. 2010.
- [56] LU, Ping; HSIEH, You-lo. Cellulose nanocrystal-filled poly(acrylic acid) nanocomposite fibrous membranes. **Nanotechnology**. Bristol, p. 1-9. set. 2009.
- [57] PARK, Won-Il et al. Electrospinning of Poly(ethylene oxide) with Bacterial Cellulose Whiskers. **Macromolecular Symposia**. Weinheim, p. 289-294. mar. 2007.
- [58] ABDULKHANI, Ali et al. Preparation and characterization of modified cellulose nanofibers reinforced polylactic acid nanocomposite. **Polymer Testing**. London, p. 73-79. maio 2014.
- [59] ROJAS, Orlando J.; MONTERO, Gerardo A.; HABIBI, Youssef. Electrospun nanocomposites from polystyrene loaded with cellulose nanowhiskers. **Journal Of Applied Polymer Science**. Hoboken, p. 927-935. jan. 2009.
- [60] LIU, Haiyun et al. Fabrication and properties of transparent polymethylmethacrylate/cellulose nanocrystals composites. **Bioresource Technology**. Amsterdam, p. 5685-5692. jul. 2010.
- [61] CAO, Xiaodong et al. New nanocomposite materials reinforced with cellulose nanocrystals in nitrile rubber. **Polymer Testing**. London, p. 819-826. ago. 2013.
- [62] ARANGUREN, Mirta I. et al. Effect of the nano-cellulose content on the properties of reinforced polyurethanes. A study using mechanical tests and positron annihilation spectroscopy. **Polymer Testing**. London, p. 115-122. jan. 2013.

- [63] BENHAMOU, Karima et al. Bio-based polyurethane reinforced with cellulose nanofibers: A comprehensive investigation on the effect of interface. **Carbohydrate Polymers**. Oxford, p. 202-211. maio 2015.
- [64] LADHAR, A. et al. Dielectric relaxation studies on nanocomposites of rubber with nanofibrillated cellulose. **Journal Of Non-crystalline Solids**. Amsterdam, p. 39-44. jun. 2013.
- [65] LADHAR, A. et al. Molecular dynamics of nanocomposites natural rubber/cellulose nanowhiskers investigated by impedance spectroscopy. **Journal Of Molecular Liquids**. Amsterdam, p. 187-191. abr. 2014.
- [66] LADHAR, A. et al. AC and DC electrical conductivity in natural rubber/nanofibrillated cellulose nanocomposites. **Journal Of Molecular Liquids**. Amsterdam, p. 272-279. jun. 2015.
- [67] ORTIZ-SERNA, P. et al. Dielectric spectroscopy of natural rubber-cellulose II nanocomposites. **Journal Of Non-crystalline Solids**. Journal Of Non-crystalline Solids, p. 598-604. ago. 2010.
- [68] ORTIZ-SERNA, P.. Electrical conductivity of natural rubber-cellulose II nanocomposites. **Journal Of Non-crystalline Solids**. Amsterdam, p. 180-187. set. 2014.
- [69] FAVIER, V. et al. Mechanical percolation in cellulose whisker nanocomposites. **Polymer Engineering & Science**. Hoboken, p. 1732-1739. out. 1997.
- [70] HEYWANG, Walter; LUBITZ, Karl; WERSING, Wolfram (Ed.). **Piezoelectricity: Evolution and Future of a Technology**. Berlin: Springer-verlag Berlin Heidelberg, 2008. 580 p. (Springer Series in Materials Science).
- [71] NYE, John Frederick. **Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensor and Matrices**. Great Britain: Oxford Uk, 1985. 329 p.
- [72] MAYERGOYZ, Isaak; BERTOTTI, Giovanni (Ed.). **The Science of Hysteresis**. New Yourk: Academic Press, 2005. 2160 p.

- [73] BROCKMANN, Tobias H. (Ed.). **Theory of Adaptive Fiber Composites: From Piezoelectric Material Behavior to Dynamics of Rotating Structures**. New York: Springer, 2009.
- [74] ZHAO, Hong. In situ hydrothermal synthesis of tetrazole coordination polymers with interesting physical properties. **Chemical Society Reviews**. London, p. 84-100. out. 2007.
- [75] SCHWARTZ, Mel. **Encyclopedia of smart materials**. New York: John Wiley And Sons, Inc., 2002. 1193 p.
- [76] NEWNHAM, R.e.; SKINNER, D.p.; CROSS, L.e.. CONNECTIVITY AND PIEZOELECTRIC-PYROELECTRIC COMPOSITES. **Materials Research Bulletin**. Oxford, p. 525-536. maio 1978.
- [77] KELLY, Anthony (Ed.). **Concise Encyclopedia of Composites Materials: Revised Edition**. Cambridge: Pergamon, 1994.
- [78] HULL, D.; CLYNE, T. W.. **An Introduction to Composite Materials**. 2. ed. New York: Cambridge University Press, 1996. 326 p.
- [79] CHUNG, Deborah D. L.. **Composite Materials**. 2. ed. New York: Springer, 2010. 349 p.
- [80] LAM, Paul K. S. et al. Dielectric and pyroelectric properties of lead zirconate titanate/polyurethane composites. **Journal Of Applied Physics**. Melville, p. 3896-3899. out. 2004.
- [81] LAM, K.s. et al. Electrostriction of lead zirconate titanate/polyurethane composites. **Journal Of Applied Physics**. Melville, p. 1041121-1041126. out. 2005.
- [82] WONG, C.k.; SHIN, F. G.. Role of interfacial charge in the piezoelectric properties of ferroelectric 0-3 composites. **Journal Of Applied Physics**. Melville, p. 0341111-0341119. jan. 2005.
- [83] FURUKAWA, Takeo. Piezoelectricity and Pyroelectricity in Polymers. **Transactions On Electrical Insulation**. Piscataway, p. 375-394. jun. 1989.
- [84] EBERLE, G.; SCHMIDT, H.; EISENMENGER, W.. Piezoelectric Polvmer Electrets. **Transactions On Dielectrics And Electrical Insulation**. Piscataway, p. 624-646. out. 1996.



- [85] EISENMENGER, W.; HAARDT, M.. Observation of charge compensated polarization zones in polyvinylidene fluoride (PVDF) films by piezoelectric acoustic step-wave response. **Solid State Communications**. Oxford, p. 917-920. set. 1982.
- [86] FURUKAWA, T.; ISHIDA, K.; FUKADA, E.. Piezoelectric properties in the composite systems of polymers and PZT ceramics. **Journal Of Applied Physics**. Melville, p. 4904-4912. jul. 1979.
- [87] FEDOSOV, Sergei N.; VON SEGGERN, Heinz. Back-switching of ferroelectric polarization in two-component systems. **Journal Of Applied Physics**. Melville, p. 2173-2180. ago. 2004.
- [88] TSANGARIS, G.m.; PSARRAS, G. C.; KOULOUMBI, N.. Electric modulus and interfacial polarization in composite polymeric systems. **Journal Of Materials Science**. New York, p. 2027-2037. maio 1998.
- [89] KERIMOV, Mahmud et al. Matrix Active Micro- and Nanocomposites Based on the Polymer, Semiconductive and Ferropiezoceramic Materials. In: CUPPOLETTI, John (Ed.). **Nanocomposites and polymers with analytical methods**. Rijeka: Intech Open Science, 2011. Cap. 16. p. 1-404.
- [90] VON SEGGERN, H.; FEDOSOV, S. N.. Conductivity-induced polarization buildup in poly(vinylidene fluoride). **Journal Of Applied Physics**. Melville, p. 2830-2832. out. 2002.
- [91] NAYAK, Suryakanta et al. Development of polyurethane-titania nanocomposites as dielectric and piezoelectric material. **Rsc Advances**. Cambridge, p. 2620-2631. dez. 2013.
- [92] TCHMUTIN, I. A.. Electrical transport in 0-3 epoxy resin–barium titanate–carbon black polymer composites. **Journal Of Polymer Science Part B: Polymer Physics**. Hoboken, p. 1847-1856. ago. 1998.
- [93] PARK, Jung Min et al. Dielectric properties of Ni-coated BaTiO<sub>3</sub>-PMMA composites. **Transactions On Ultrasonics, Ferroelectrics, And Frequency Control**. Piscataway, p. 1038-1042. maio 2008.
- [94] DOU, Xiaoliang et al. Improved dielectric strength of barium titanate-polyvinylidene fluoride nanocomposite. **Applied Physics Letters**. Melville, p. 1329041-1329044. out. 2009.

- [95] TIAN, Sheng; WANG, Xiaodong. Fabrication and performances of epoxy/multi-walled carbon nanotubes/piezoelectric ceramic composites as rigid piezo-damping materials. **Journal Of Materials Science**. New York, p. 4979-4987. maio 2008.
- [96] MA, Min; WANG, Xiaodong. Preparation, microstructure and properties of epoxy-based composites containing carbon nanotubes and PMN-PZT piezoceramics as rigid piezo-damping materials. **Materials Chemistry And Physics**. Amsterdam, p. 191-197. mar. 2009.
- [97] CHOI, Hyung-woo et al. Effects of BaTiO<sub>3</sub> on dielectric behavior of BaTiO<sub>3</sub>-Ni-polymethyl methacrylate composites. **Applied Physics Letters**. Melville, p. 1329101-1329103. set. 2006.
- [98] YAO, Sheng-hong et al. BaTiO<sub>3</sub>-carbon nanotube/polyvinylidene Fluoride three-phase composites with high dielectric constant and low dielectric loss. **Applied Physics Letters**. Melville, p. 1829051-1829053. nov. 2008.
- [99] DONG, Xue Min et al. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. **Cellulose**. Dordrecht, p. 19-32. mar. 1998.
- [100] SARALEGI, Ainara et al. The role of cellulose nanocrystals in the improvement of the shape-memory properties of castor oil-based segmented thermoplastic polyurethanes. **Composites Science And Technology**. Oxford, p. 27-33. fev. 2014.
- [101] EICHHORN, S. J.. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal Of Materials Science**. New York, p. 1-33. set. 2009.
- [102] S. Neralla. Nanocrystals – Synthesis, characterization and applications. Rijeka, Croatia: Intech; 2012.
- [103] HUANG, J. et al. New waterborne polyurethane-based nanocomposites reinforced with low loading levels of chitin whisker. **Express Polymer Letters**. Budapest, p. 362-373. nov. 2010.
- [104] GAO, Zhenzhong et al. Biocompatible elastomer of waterborne polyurethane based on castor oil and polyethylene glycol with cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**. Oxford, p. 2068-2075. fev. 2012.

- [105] SANCHES, Alex Otávio et al. Influence of cellulose nanofibrils on soft and hard segments of polyurethane/cellulose nanocomposites and effect of humidity on their mechanical properties. **Polymer Testing**. London, p. 99-105. ago. 2014.
- [106] SARALEGI, A. et al. From elastomeric to rigid polyurethane/cellulose nanocrystal bionanocomposites. **Composites Science And Technology**. Oxford, p. 39-47. nov. 2013.
- [107] CAO, Xiaodong; HABIBI, Youssef; LUCIA, Lucian A. One-pot polymerization, surface grafting, and processing of waterborne polyurethane-cellulose nanocrystal nanocomposites. **Journal Of Materials Chemistry**. Cambridge, p. 7137-7145. maio 2009.
- [108] SILVA, M. J. et al. Nanocomposites of natural rubber and polyaniline-modified cellulose nanofibrils. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**. Budapest, p. 387-392. jul. 2014.
- [109] RHIM, Yo-rhin et al. Changes in electrical and microstructural properties of microcrystalline cellulose as function of carbonization temperature. **Carbon**. Oxford, p. 1012-1024. abr. 2010.
- [110] LU, Yongshang et al. Innovative plasticized starch films modified with waterborne polyurethane from renewable resources. **Carbohydrate Polymers**. Oxford, p. 174-182. ago. 2005.
- [111] ABRAHAM, Eldho et al. Physicomechanical proprieties of nanocomposites based on cellulose nanofiber and natural rubber latex. **Cellulose**. Dordrecht, p. 417-427. set. 2012.
- [112] MAAFI, El Miloud et al. Synthesis of Polyurethane and characterization of its composites based on alfa cellulose fibers. **Journal Of Polymers And The Environment**. New York, p. 638-646. jun. 2010.
- [113] CHEN, Guangjun et al. Simultaneous reinforcing and toughening: New nanocomposites of waterborne polyurethane filled with low loading level of starch nanocrystals. **Polymer**. London, p. 1860-1870. abr. 2008..

- [114] BRAS, David Le; STRØMME, Maria; MIHRANYAN, Albert. Characterization of Dielectric Properties of Nanocellulose from Wood and Algae for Electrical Insulator Applications. **Journal Physical Chemistry Part B**. Washington, p. 5911-5917. abr. 2015.
- [115] MURPHY, E. J.. THE DEPENDENCE OF THE CONDUCTIVITY OF CELLULOSE, SILK AND WOOL ON THEIR WATER CONTENT. **J. Phys. Chem. Solids**. Oxford, p. 115-122. jan. 1960.
- [116] NGUYEN, Thanh Thuy et al. Elaboration and Dielectric Property of Modified PZT/Epoxy Nanocomposites. **Polymer Composites**. Hoboken, p. 1-7. set. 2014.
- [117] HUANG, J. et al. New waterborne polyurethane-based nanocomposites reinforced with low loading levels of chitin whisker. **Express Polymer Letters**. Budapest, p. 362-373. nov. 2010.
- [118] CAO, Xiaodong; DONG, Hua; LI, Chang Ming. New nanocomposite materials reinforced with flax cellulose nanocrystals in waterborne polyurethane. **Biomacromolecules**. Washington, p. 899-904. fev. 2007.
- [119] PARK, Sang Ho; OH, Kyung Wha; KIM, Seong Hun. Reinforcement effect of cellulose nanowisker on bio-based polyurethane. **Composites Science And Technology**. Oxford, p. 82-88. set. 2013.
- [120] MAAFI, El Miloud et al. Synthesis of Polyurethane and Characterization of its Composites Based on Alfa Cellulose Fibers. **Journal Of Polymers And The Environment**. New York, p. 638-645. jun. 2010.
- [121] ZHENG, Junrong; OZISIK, Rahmi; SIEGEL, Richard W.. Disruption of self-assembly and altered mechanical behavior in polyurethane/zinc oxide nanocomposites. **Polymer**. London, p. 10873-10882. nov. 2005.
- [122] ZHENG, Junrong; OZISIK, Rahmi; SIEGEL, Richard W.. Phase separation and mechanical responses of polyurethane nanocomposites. **Polymer**. London, p. 7786-7794. out. 2006.

- [123] GUO, Z. et al. Fabrication, characterization and microwave properties of polyurethane nanocomposites reinforced with iron oxide and barium titanate nanoparticles. **Acta Materialia**. Oxford, p. 267-277. jan. 2009.
- [124] MENDES, Sérgio Firmino et al. Thermal degradation of Pb(Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub>/poly(vinylidene fluoride) composites as a function of ceramic grain size and concentration. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**. Budapest, p. 757-763. fev. 2013.
- [125] BOUKAMP, Bernard A. et al. Ionic and electronic conductivity in lead–zirconate–titanate (PZT). **Solid State Ionics**. Amsterdam, p. 239-254. mar. 2004.
- [126] LI, Young et al. Large dielectric constant and high thermal conductivity poly(vinylidene fluoride)/barium titanate/silicon carbide three-phase nanocomposite; dielectric behavior and functionality of polymer matrix – ceramic BaTiO<sub>3</sub> composites. **Applied Materials & Interfaces**. Washington, p. 4396-4403. out. 2011.
- [127] HUANG, Xingyi et al. Electrical, thermophysical and micromechanical properties of ethylene-vinyl acetate elastomer composites with surface modified BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles. **Journal Of Physics D: Applied Physics**. Bristol, p. 1-10. nov. 2009.
- [128] PATSIDIS, A.; PSARRAS, G. C.. Dielectric behavior and functionality of polymer matrix – ceramic BaTiO<sub>3</sub> composites. **Express Polymer Letters**. Budapest, p. 718-726. jul. 2008.
- [129] NAN, Ce-wen. PHYSICS OF INHOMOGENEOUS INORGANIC MATERIALS. **Progress In Materials Science**. Oxford, p. 1-116. maio 1993.
- [120] DANG, Z.-m.; SHEN, Y.; NAN, C.-w.. Dielectric behavior of three-phase percolative Ni–BaTiO<sub>3</sub>/polyvinylidene fluoride composites. **Applied Physics Letters**. Melville, p. 4814-4816. out. 2002.
- [131] VENKATRAGAVARAJ, e et al. Piezoelectric properties of ferroelectric PZT-polymer composites. **Journal Of Physics D: Applied Physics**. New York, p. 487-492. nov. 2000.

- [132] YANG, Q. Q.; LIANG, J. Z.. A percolation model for insulator-metal transition in polymer-conductor composites. **Applied Physics Letters**. Melville, p. 1319181-1319183. set. 2008.
- [133] SEGAL, E.; TCHOUDAKOV, R.; NARKIS, M.. Thermoplastic Polyurethane - Carbon Black Compounds: Structure, Electrical Conductivity and Sensing of Liquids. **Polymer Engineering And Science**. Hoboken, p. 2430-2439. dez. 2002.
- [134] SILVA, M.J da; KANDA, D.h.f.; NAGASHIMA, H.n.. Mechanism of charge transport in castor oil-based polyurethane/carbon black composite (PU/CB). **Journal Of Non-crystalline Solids**. Amsterdam, p. 270-275. jan. 2012.
- [135] HAFIZ, H.r.. Aspects on the percolation and conduction behavior in polypyrrole-poly (vinil chloride) composite. **Polymer Bulletin**. Hoboken, p. 647-654. jul. 1996.
- [136] AHMED, E.; TAWANSI, A.. On the intermediate plateau of conductivity in the percolation transition of ternary systems. **Physics Letters A**. Amsterdam, p. 483-487. mar. 1991.