

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
FACULDADE DE ENGENHARIA – CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA  
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE COMPÓSITOS  
POLIMÉRICOS CONDUTORES COM POLIURETANO DERIVADO DE  
ÓLEO DE MAMONA COMO MATRIZ.**

PAULO VINÍCIUS DOS SANTOS REBEQUE

ILHA SOLTEIRA - SP  
FEVEREIRO DE 2011

PAULO VINÍCIUS DOS SANTOS REBEQUE

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE COMPÓSITOS  
POLIMÉRICOS CONDUTORES COM O POLIURETANO DERIVADO  
DE ÓLEO DE MAMONA COMO MATRIZ.**

**Orientadora:** Prof<sup>ª</sup>. Dra. Darcy Hiroe Fujii Kanda

Dissertação apresentada a Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Faculdade de Engenharia - Campus de Ilha Solteira como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais.

**Área de conhecimento:** Física da matéria condensada.

ILHA SOLTEIRA - SP

FEVEREIRO DE 2011

## FICHA CATALOGRÁFICA

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

- R241s Rebeque, Paulo Vinícius dos Santos.  
Síntese e caracterização elétrica de compósitos poliméricos condutores com o poliuretano derivado de óleo de mamona como matriz/ Paulo Vinícius dos Santos Rebeque. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2011.  
88 f. : il.
- Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2011
- Orientador: Darcy Hiroe Fujii Kanda  
Inclui bibliografia
1. Compósitos poliméricos condutores – Propriedades elétricas. 2. Poliuretano derivado de óleo de mamona. 3. Carbono ativado. 4. Carvão ativado nano em pó. 5. Negro de fumo.



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

**TÍTULO:** Síntese e Caracterização Elétrica de Compósitos Poliméricos Condutores com Poliuretano Derivado de Óleo de Mamona como Matriz

**AUTOR:** PAULO VINÍCIUS DOS SANTOS REBEQUE

**ORIENTADORA:** Profa. Dra. DARCY HIROE FUJII KANDA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais ,  
Área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:

  
Profa. Dra. DARCY HIROE FUJII KANDA  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

  
Prof. Dr. LUIZ FRANCISCO MALMONGE  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

  
Prof. Dr. DANTE LUIS CHINAGLIA  
Departamento de Física / Instituto de Geociências e Ciências Exatas- Rio Claro/SP

Data da realização: 18 de fevereiro de 2011.

*A compreensão humana não é um exame desinteressado, mas recebe infusões da vontade e dos afetos; disso se originam ciências que podem ser chamadas “ciências conforme a nossa vontade”. Pois um homem acredita mais facilmente no que gostaria que fosse verdade. Assim, ele rejeita coisas difíceis pela impaciência de pesquisar; coisas sensatas, porque diminuem a esperança; as coisas mais profundas da natureza, por superstição; a luz da experiência, por arrogância e orgulho; coisas que não são comumente aceitas, por deferência à opinião do vulgo. Em suma, inúmeras são as maneiras, e às vezes imperceptíveis, pelas quais os afetos colorem e contaminam o entendimento.*

**Francis Bacon**

*Aos meus pais...  
meus mentores e heróis.*

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a toda a minha família: Delcídio e Isabel (pais), César Augusto (irmão), tios, primos, padrinhos. Base de tudo e exemplo de vida.

Agradeço também aos professores do Departamento de Física e Química: Cláudio L. Carvalho, Éder Pires de Camargo, Ednilton M. Cavalcante, Eudes B. Araújo, Hermes A. de Aquino, João Carlos S. Moraes, José A. Malmonge, Keizo Yukimitu, Lizete M. Carvalho, Rafael Zadorosny, Walter K. Sakamoto e Washington P. Carvalho pelo apoio e confiança. Em especial a professora Darcy Hiroe Fujii Kanda, pela amizade, orientação do trabalho e por sempre estar presente.

Aos professores Dante Luis Chinaglia, Marcelo Ornaghi Orlandi, membros da banca externa, Haroldo N. Nagashima e Luiz F. Malmonge, membros da banca interna, agradeço pelo aceite do convite e pelas importantes críticas e sugestões ao trabalho.

Não poderia deixar de agradecer aos meus amigos do curso de licenciatura em Física: Diego Ferreira, Diego Encarnação, Danilo Silva, Élton J. de Souza, Gisele A. de Souza, Vivian Delmute, Ricardo Santim e Rodolfo Cruz. A todos os amigos da pós-graduação, em especial aos do Grupo de Polímeros: Alex Sanches, Gilberto F. Júnior, João Carlos, Lilian C. Soares, Michael J. Silva e Milena S. Oliveira. Aos amigos moradores de república: Bruno Couto, Carlos Chioderoli, Douglas Gonzaga, Eduardo Masunari, Francisco Belchor e Leonardo Paim. E em especial agradeço a minha querida namorada Patrícia dos Santos Souza.

Aos funcionários da Biblioteca, secretaria do DFQ, Laboratório e Oficina da Física da UNESP de Ilha Solteira e aos colegas Anderson Félix, Elen P. Arlindo, Fernando Modesto, Pedro Suman e Tarek Fernandes, do *LIEC* – UNESP de Araraquara, registro aqui meus sinceros agradecimentos.

Agradeço a todos os alunos de graduação da UNESP de Ilha Solteira que tive o privilégio de ministrar aulas durante três semestres e aos amigos da cidade de Pacaembu que sempre estiveram comigo.

Por fim, agradeço a CAPES pela concessão da bolsa de estudo de mestrado.

## PUBLICAÇÕES EM ANAIS

### Completo

REBEQUE, P. V. S.; SILVA, M. J.; NAGASHIMA, H. N.; KANDA, D. H. F. Dependência das propriedades elétricas do compósito poliuretano/negro de fumo com o método de síntese. In: **19º CBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Campos do Jordão, 2010.

REBEQUE, P. V. S.; SILVA, M. J.; KANDA, D. H. F. Estudo da dispersão de segunda fase do compósito poliuretano à base de óleo de mamona e negro de fumo (PUR/NF) por diferentes métodos de síntese. In: **19º CBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Campos do Jordão, 2010.

REBEQUE, P. V. S.; SILVA, M. J.; SAKAMOTO, W. K.; MALMONJE, J. A.; KANDA, D. H. F. Estudo da influência de eletrodo bloqueante e da quantidade da segunda fase na polarização de filmes de poliuretano/negro de fumo (PU/NF) In: **10º CBPOL – Congresso Brasileiro de Polímeros**. Foz do Iguaçu, 2009.

### Resumo

REBEQUE, P. V. S.; SILVA, M. J.; SAKAMOTO, W. K.; MALMONGE, J. A.; KANDA, D. H. F. Study of the polarization of PUR/CB composite by of the technique of Thermally Stimulated Depolarization Current (TSDC). In: **XXXIII Brazilian Meeting on Condensed Matter Physics**. Águas de Lindóia, 2010.



## RESUMO

Compósitos poliméricos condutores, também chamados de polímeros condutores extrínsecos, têm sido alvo de intensa pesquisa científica devido ao seu grande potencial de aplicação nos mais diversificados setores industriais. Esses materiais combinam as características de um polímero (leveza, flexibilidade, fácil processamento) com as de cargas condutoras (alta condutividade). O poliuretano derivado de óleo de mamona (PUR) é um polímero obtido pela mistura de pré-polímero e polioliol (derivado de óleo de mamona) que apresenta grande potencial para ser utilizado como matriz polimérica em compósitos. Ele possui propriedades equivalentes aos dos poliuretanos (PU) convencionais e tem como vantagem ser um polímero biodegradável e proveniente de fonte renovável. Em relação às cargas condutoras, o negro de fumo (NF) é um dos materiais mais utilizados para esse fim, enquanto que pouco se encontra na literatura sobre o carvão ativado nano em pó (CANP), mesmo possuindo estrutura semelhante e maior condutividade que o NF. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo viabilizar os processos de síntese e fazer a caracterização elétrica dos compósitos poliuretano derivado de óleo de mamona/carvão ativado nano em pó (PUR/CANP) e poliuretano derivado de óleo de mamona/negro de fumo (PUR/NF) na forma de filmes pelo método “casting”, mantendo fixa a razão pré-polímero/polioliol e variando a fração de volume de CANP e NF. A análise térmica foi feita por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), o estudo da condutividade *dc* e *ac* foram feitas pelo Método de Duas Pontas (tensão *x* corrente) (MDP) e pela técnica de Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE), respectivamente, e a análise morfológica foi feita em Microscópio Eletrônico de Varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-MEV). Os resultados de DSC revelaram que os compósitos obtidos, independente do tipo ou da fração de volume de cargas condutoras, possuem a mesma característica amorfa da matriz PUR, de modo a manterem a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ . Quanto à análise elétrica, os resultados evidenciaram que as amostras de PUR/NF possuem menor limiar de percolação que as de PUR/CANP (20% contra 40%). Esse resultado se deve a melhor distribuição das partículas de NF, em relação às de CANP, através da matriz polimérica, sendo que a melhor dispersão de NF pôde ser confirmada pelas imagens feitas por FEG-MEV.

**Palavras-chave:** Compósitos poliméricos condutores. Propriedades elétricas. Poliuretano derivado de óleo de mamona. Carvão ativado nano em pó. Negro de fumo.

## ABSTRACT

Conductive polymer composites, also called extrinsic conducting polymers, has been the subject of intense scientific research due to its great potential for industrial application. These materials combine the characteristics of a polymer (lightness, flexibility, easy processing) with the conductive fillers (high conductivity). The castor oil based polyurethane (PUR) is a polymer obtained from pre-polymer and polyol (based castor oil) mixing which has great potential to be used as matrix polymer in composites. It has properties equivalent to those of conventional polyurethane (PU) and has the advantage of being a biodegradable polymer and from a renewable source. In relation to conductive fillers, carbon black (CB) is one of the most widely used materials for this purpose, while in the literature there are few data about activated carbon nanopowder (ACNP), despite having similar structure and that the higher conductivity than CB. In this context, this work aims to provide the synthesis processes and electrically characterize of composite castor oil based polyurethane/activated carbon nanopowder (PUR/ACNP) and castor oil based polyurethane/carbon black (PUR/CB) in the form of films by casting, keeping the ratio pré-polímero/poliol fixed and varying the volume fraction ACNP and CB. The sample were characterized using Differential Scanning Calorimetry (DSC), Two Points Method (voltage  $\times$  current) (TPM), Electrical Impedance Spectroscopy (EIS) and Scanning Electron Microscope with electron gun for field emission (FEG-SEM). DSC results showed that the glass transition temperature ( $T_g$ ) of composites do not depend of type or volume fraction of conductive fillers. The results of electrical analysis showed that the samples of PUR/CB have lower percolation threshold than those of PUR/ACNP (20% vs. 40%). This result is due the distribution of the CB particles to be better, in relation to the ACNP particles, through the polymer matrix as observed in FEG-SEM images.

**Keywords:** Conductive polymer composites. Electrical properties. Castor oil based polyurethane. Activated carbon nanopowder. Carbon black.

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1:</b> Tamanho de partícula, área de superfície e densidade do CANP e do NF* . . . . .	43
<b>Tabela 2.2:</b> Quantidade em massa de CANP e NF para suas respectivas frações de volume.	44
<b>Tabela 2.3:</b> Massas das amostras utilizadas em medidas de DSC.....	46
<b>Tabela 3.1:</b> Valores da condutividade <i>dc</i> e <i>ac</i> das amostras analisadas de PUR, PUR/CANP e PUR/NF. ....	59
<b>Tabela 3.2:</b> Valores dos elementos dos circuitos equivalentes das amostras analisadas.....	68

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1:</b> Reação de obtenção do uretano. ....	21
<b>Figura 1.2:</b> Reação de obtenção do poliuretano. ....	21
<b>Figura 1.3:</b> Estrutura segmentar dos Poliuretanos (a) seguimentos flexíveis, (b) segmentos rígidos <sup>[27]</sup> . ....	22
<b>Figura 1.4:</b> (a) Esfera equivalente de um agregado de NF, onde $D_e$ é o diâmetro da esfera equivalente (agregado) e $d$ é o diâmetro da esfera de uma partícula <sup>[31,33]</sup> . (b) Aglomerado de NF <sup>[31]</sup> . ....	23
<b>Figura 1.5:</b> Desenho esquemático de um compósito polímero/NF <sup>[33]</sup> . ....	24
<b>Figura 1.6:</b> Definição de rede quadrada bidimensional e <i>clusters</i> . (a) parte de uma rede quadrada e (b) alguns quadrados da rede preenchidos por pontos pretos, onde os quadrados circulados representam os <i>clusters</i> <sup>[40]</sup> . ....	26
<b>Figura 1.7:</b> Configurações típicas de percolação (a) por sítios (b) por ligação. ....	26
<b>Figura 1.8:</b> Rede quadrada bidimensional de N sítios, onde $p$ é o número de sítios preenchidos e $p_c$ é a concentração crítica de sítios preenchidos. (a) $p > p_c$ , (b) $p = p_c$ e (c) $p < p_c$ . ....	27
<b>Figura 1.9:</b> Exemplo de percolação de ligação em uma rede quadrada bidimensional, onde $p$ é o número de sítios preenchidos e $p_c$ é a concentração crítica de sítios preenchidos. (a) $p > p_c$ , (b) $p = p_c$ e (c) $p < p_c$ . ....	28
<b>Figura 1.10:</b> Comportamento de uma partícula ao incidir sobre uma barreira de potencial do ponto de vista (a) da mecânica clássica e (b) da mecânica quântica. ....	29
<b>Figura 1.11:</b> Diagrama de energia. Onde $E$ representa a energia total de um elétron; $V_0$ a altura da barreira de potencial; $R$ e $T$ a probabilidade de reflexão e transmissão, respectivamente <sup>[49]</sup> . ....	29
<b>Figura 1.12:</b> Possíveis mecanismos de condução hopping devido à ativação térmica. (a) saltos para estados vizinhos e (b) saltos para estados não vizinhos. ....	30
<b>Figura 1.13:</b> Diagrama de barreiras de potencial no processo de condução <i>hopping</i> (a) em baixas e (b) em altas frequências. Onde $\vec{E}$ representa o campo elétrico alternado. ....	31
<b>Figura 1.14:</b> Esquema básico do método de duas pontas. ....	31
<b>Figura 1.15:</b> Circuito RLC em série ligado a uma fonte de tensão alternada. ....	33

<b>Figura 1.16:</b> Gráfico da corrente e da voltagem para (a) um resistor em função do tempo (b) um indutor em função do tempo e (c) um capacitor em função do tempo. ....	35
<b>Figura 1.17:</b> Representação do vetor impedância complexa.....	37
<b>Figura 1.18:</b> Componentes, real e imaginária, da impedância complexa ( $Z^*$ ) para um circuito RC em série.....	41
<b>Figura 1.19:</b> Componentes, real e imaginária, da impedância complexa ( $Z^*$ ) para um circuito RC em paralelo. ....	41
<b>Figura 2.1:</b> Diagrama de obtenção dos compósitos PUR/CANP e PUR/NF. ....	45
<b>Figura 2.2:</b> Foto das amostras obtidas para realização de medidas experimentais. ....	45
<b>Figura 2.3:</b> Foto dos filmes metalizados para a realização das medidas elétricas. ....	46
<b>Figura 3.1:</b> Termograma de DSC em amostras de PUR, PUR/CANP e PUR/NF variando a fração de volume.....	48
<b>Figura 3.2:</b> Efeito da fração de volume de CANP e NF na permissividade elétrica real em função da frequência a 25°C em compósitos PUR/CANP (a) 0, 15, 20 e 25% e (b) 30, 35 e 40% de volume de CANP e em compósitos PUR/NF (c) 0, 5, 10, 15 e (d) 20, 25 e 30% de volume de NF.....	50
<b>Figura 3.3:</b> Efeito da fração de volume de CANP e NF na permissividade elétrica imaginária em função da frequência a 25°C em compósitos PUR/CANP (a) 0, 15, 20 e 25% e (b) 30, 35 e 40% de volume e em compósitos PUR/NF (c) 0, 5, 10, 15 e (d) 20, 25 e 30% de volume. ....	51
<b>Figura 3.4:</b> Voltagem em função da corrente obtidas pelo MDP para a amostra de PUR ( $R = 1,716 \times 10^{11} \Omega$ ). ....	52
<b>Figura 3.5:</b> Voltagem em função da corrente obtidas pelo MDP para amostras de PUR/CANP (a) 15 % ( $R = 1,060 \times 10^{11} \Omega$ ) e 20 % ( $R = 2,352 \times 10^{10} \Omega$ ), (b) 25 % ( $R = 1,970 \times 10^{10} \Omega$ ) e 30 % ( $R = 9,202 \times 10^7 \Omega$ ) e (c) 35 % ( $R = 4,875 \times 10^6 \Omega$ ) e 40 % ( $R = 1,795 \times 10^6 \Omega$ ) de volume de CANP. ....	53
<b>Figura 3.6:</b> Voltagem em função da corrente obtidas pelo MDP para amostras de PUR/NF (a) 5 % ( $R = 7,613 \times 10^8 \Omega$ ) e 10 % ( $R = 3,410 \times 10^5 \Omega$ ) e (b) 15 % ( $R = 2,348 \times 10^5 \Omega$ ) e 20 % ( $R = 1,212 \times 10^5 \Omega$ ), (c) 25 % ( $R = 2,915 \times 10^4 \Omega$ ) e 30 % ( $R = 1,642 \times 10^4 \Omega$ ) de volume de NF.....	53
<b>Figura 3.7:</b> Comparação da condutividade $dc$ em função da fração de volume de CANP e NF introduzido na matriz polimérica PUR. ....	54

<b>Figura 3.8:</b> Variação da resistividade real com a frequência para compósitos com diferentes tipos e quantidades de cargas condutoras. Amostras de (a) PUR/CANP e (b) PUR/NF. ....	55
<b>Figura 3.9:</b> Variação da resistividade imaginária com a frequência para compósitos com diferentes tipos e quantidades de cargas condutoras. Amostras de (a) PUR/CANP e (b) PUR/NF. ....	56
<b>Figura 3.10:</b> Variação da condutividade real $ac$ em função da frequência em amostras de (a) PUR/CANP e (b) PUR/NF com diferentes frações de volume. ....	56
<b>Figura 3.11:</b> Variação da condutividade imaginária $ac$ em função da frequência em amostras de (a) PUR/CANP e (b) PUR/NF com diferentes frações de volume. ....	57
<b>Figura 3.12:</b> Comparação da condutividade $ac$ em função da fração de volume de CANP e NF introduzido na matriz polimérica PUR. ....	58
<b>Figura 3.13:</b> Comparação das condutividades $dc$ e $ac$ em função da fração de volume de (a) CANP e (b) NF. ....	60
<b>Figura 3.14:</b> Diagrama de Nyquist para amostras de PUR, PUR/CANP 15, 20, 25, 30, 35 e 40% de volume. ....	61
<b>Figura 3.15:</b> Diagrama de Nyquist para amostras de PUR, PUR/NF 5, 10, 15, 20, 25 e 30% de volume. ....	61
<b>Figura 3.16:</b> Resultados experimentais e simulação para a matriz PUR (a) Diagrama de Nyquist e (b) $Z'$ e $Z''$ em função da frequência. ....	62
<b>Figura 3.17:</b> Ilustrações (a) do sistema montado para realização das medidas de EIE e (b) circuito equivalente que representa o comportamento elétrico da amostra de PUR. ....	62
<b>Figura 3.18:</b> Ilustrações (a) do sistema montado para realização das medidas de EIE e (b) circuito equivalente que representa o comportamento elétrico das amostras dos compósitos PUR/CANP e PUR/NF para diferentes frações de volume de cargas condutoras. ....	63
<b>Figura 3.19:</b> Resultados experimentais e simulação para o compósito PUR/CANP 15% (a) Diagrama de Nyquist e (b) $Z'$ e $Z''$ em função da frequência. ....	64
<b>Figura 3.20:</b> Resultados experimentais e simulação para o compósito PUR/CANP 20% (a) Diagrama de Nyquist e (b) $Z'$ e $Z''$ em função da frequência. ....	64
<b>Figura 3.21:</b> Resultados experimentais e simulação para o compósito PUR/CANP 25% (a) Diagrama de Nyquist e (b) $Z'$ e $Z''$ em função da frequência. ....	64

<b>Figura 3.22:</b> Resultados experimentais e simulação para o compósito PUR/CANP 30% (a) Diagrama de Nyquist e (b) $Z'$ e $Z''$ em função da frequência. ....	65
<b>Figura 3.23:</b> Resultados experimentais e simulação para o compósito PUR/CANP 35% (a) Diagrama de Nyquist e (b) $Z'$ e $Z''$ em função da frequência. ....	65
<b>Figura 3.24:</b> Resultados experimentais e simulação para o compósito PUR/CANP 40% (a) Diagrama de Nyquist e (b) $Z'$ e $Z''$ em função da frequência. ....	65
<b>Figura 3.25:</b> Resultados experimentais e simulação para o compósito PUR/NF 5% (a) Diagrama de Nyquist e (b) $Z'$ e $Z''$ em função da frequência. ....	66
<b>Figura 3.26:</b> Resultados experimentais e simulação para o compósito PUR/NF 10% (a) Diagrama de Nyquist e (b) $Z'$ e $Z''$ em função da frequência. ....	66
<b>Figura 3.27:</b> Resultados experimentais e simulação para o compósito PUR/NF 15% (a) Diagrama de Nyquist e (b) $Z'$ e $Z''$ em função da frequência. ....	66
<b>Figura 3.28:</b> Resultados experimentais e simulação para o compósito PUR/NF 20% (a) Diagrama de Nyquist e (b) $Z'$ e $Z''$ em função da frequência. ....	67
<b>Figura 3.29:</b> Resultados experimentais e simulação para o compósito PUR/NF 25% (a) Diagrama de Nyquist e (b) $Z'$ e $Z''$ em função da frequência. ....	67
<b>Figura 3.30:</b> Resultados experimentais e simulação para o compósito PUR/NF 30% (a) Diagrama de Nyquist e (b) $Z'$ e $Z''$ em função da frequência. ....	67
<b>Figura 3.31:</b> Imagens de FEG-MEV para amostra de (a) e (b) filmes de PUR. ....	68
<b>Figura 3.32:</b> Imagens de FEG-MEV: (a), (b), (c) e (d) CANP na forma de pó. ....	69
<b>Figura 3.33:</b> Imagens de FEG-MEV: (a), (b), (c) e (d) NF na forma de pó. ....	69
<b>Figura 3.34:</b> Imagens de FEG-MEV comparando a dispersão de CANP e NF na forma de pó em substrato de silício. (a) e (b) CANP e (c) e (d) NF. ....	70
<b>Figura 3.35:</b> Imagens de FEG-MEV dos compósitos (a), (b) e (c) PUR/CANP 10% de volume e (d), (e) e (f) PUR/NF 10% de volume. ....	71
<b>Figura 3.36:</b> Imagens de FEG-MEV dos compósitos (a) e (b) PUR/CANP 25% de volume e (c) e (d) PUR/NF 25% de volume. ....	72
<b>Figura 3.37:</b> Imagens de FEG-MEV dos compósitos (a), (b) e (c) PUR/CANP 40% de volume e (d), (e) e (f) PUR/NF 40% de volume. ....	73

# SUMÁRIO

INTRODUÇÃO .....	16
<b>CAPÍTULO PRIMEIRO – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>19</b>
1.1 Polímeros e Compósitos Poliméricos Condutores. ....	19
1.2 Poliuretano (PU) e Poliuretano derivado de óleo de mamona (PUR).....	20
1.3 Negro de Fumo (NF) e Carvão Ativado Nano em Pó (CANP). ....	22
1.4 Os compósitos PUR/CANP e PUR/NF.....	24
1.5 Mecanismos de condução em compósitos poliméricos condutores. ....	25
1.5.1 Teoria de Percolação. ....	25
1.5.2 Teoria de Tunelamento de Elétrons (Tunneling).....	28
1.5.3 Teoria de Saltos de Elétrons (Hopping).....	30
1.6 Métodos de Duas Pontas (tensão $x$ corrente) (MDP).....	31
1.7 Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE). ....	32
1.7.1 O conceito de Impedância. ....	32
1.7.2 Impedância no plano complexo. ....	36
1.7.3 Funções Dielétricas Relacionadas à Impedância Elétrica. ....	38
1.7.4 Espectros de Impedância: uma breve análise.....	40
<b>SEGUNDO CAPÍTULO – MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>43</b>
2.1 Materiais utilizados. ....	43
2.2 Síntese de Filmes de PUR, PUR/CANP e PUR/NF.....	44
2.3 Medidas de DSC.....	46
2.4 Caracterização Elétrica.....	46
2.4.1 Medidas de MDP.....	46
2.4.2 Medidas de EIE.....	47
2.5 Caracterização Morfológica. ....	47
<b>TERCEIRO CAPÍTULO – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>48</b>
3.1 Análise Térmica. ....	48
3.2 Análise da permissividade complexa dos compósitos PUR/CANP e PUR/NF.....	49
3.3 Análise da Condutividade Elétrica $dc$ e $ac$ . ....	51



<b>3.4</b>	<b>Análise dos Diagramas de Nyquist.....</b>	<b>60</b>
<b>3.5</b>	<b>Análise Morfológica.....</b>	<b>68</b>
	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>74</b>
	<b>PERSPECTIVAS.....</b>	<b>76</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>77</b>
	<b>ANEXOS .....</b>	<b>84</b>
	<b>ANEXO A – Espectroscopia de Impedância Elétrica. ....</b>	<b>84</b>
<b>A.1</b>	<b>Funções dielétricas relacionadas à impedância elétrica – demonstrações. ....</b>	<b>84</b>
<b>A.1.1</b>	<b><i>Resistividade Complexa.</i> .....</b>	<b>84</b>
<b>A.1.2</b>	<b><i>Permissividade Complexa.</i>.....</b>	<b>84</b>
<b>A.1.3</b>	<b><i>Condutividade Complexa</i>.....</b>	<b>85</b>
<b>A.2</b>	<b>Equações de circuitos equivalentes que podem representar <math>Z^*</math> .....</b>	<b>86</b>
<b>A.2.1</b>	<b><i>Circuito RC em série.</i>.....</b>	<b>86</b>
<b>A.2.2</b>	<b><i>Circuito RC em paralelo.</i> .....</b>	<b>86</b>
	<b>ANEXO B – Relação das quantidades em massa dos compósitos.....</b>	<b>87</b>
<b>B.1</b>	<b>Determinação da massa de cargas condutoras para cada fração de volume. ....</b>	<b>87</b>

## INTRODUÇÃO

---

*“Equipado com seus cinco sentidos, o homem explora o universo em torno dele e chama essa aventura de ciência.”*

**- Edwin Powell Hubble -**

---

O desenvolvimento de novos materiais que possuam melhores propriedades que os convencionais tem sido agente motivador de muitas pesquisas. Produzir materiais com boas propriedades elétricas e dielétricas tornou-se um dos principais objetivos da pesquisa na área de ciência e engenharia de materiais. Isso porque, nas últimas décadas, a indústria eletroeletrônica vem crescendo cada vez mais, implicando assim, no uso de novos dispositivos com alto desempenho e baixo custo de produção.

Ao misturar dois ou mais materiais convencionais um novo material pode ser obtido: um compósito. De forma geral, em um compósito os materiais constituintes mantêm suas características individuais combinando-as de tal modo que o novo material formado possua, como um todo, melhores propriedades<sup>[1]</sup>.

Polímeros convencionais são materiais de característica isolante com respeito à corrente elétrica, possuem baixa densidade, além de serem facilmente processados, o que proporciona, relativamente, um custo baixo de produção. No intuito de promover uma grande mudança nas propriedades elétricas de matrizes poliméricas, incorporam-se a elas cargas condutoras para formar um compósito polimérico condutor (também conhecido como polímero condutor extrínseco).

Devido à combinação das propriedades individuais de cada constituinte, esse tipo de compósito (polímero/sólido condutor) apresenta excelentes propriedades mecânicas, estruturais, elétricas e dielétricas. Atualmente esses materiais têm sido intensamente investigados devido a sua ampla aplicação nas indústrias aeroespaciais<sup>[2]</sup>, eletroeletrônicas e automotivas, além de serem utilizados para cobertura antiestática em embalagem de equipamentos eletroeletrônicos, na construção civil<sup>[3]</sup>, na proteção de cabos de distribuição e transmissão elétrica<sup>[4]</sup>.

Na produção de compósitos condutores, vários polímeros têm sido utilizados como matriz polimérica, os quais se podem citar o fluoreto de polivinilideno (PVDF), cloreto de polivinila (PVC), polimetil-metacrilato (PMMA), poliuretano (PU), entre outros. Enquanto

que carbono vítreo, partículas metálicas, grafite, negro de fumo (NF) e, recentemente, nanotubos de carbono (NTC) são os materiais condutores mais utilizados; sendo que, dentre eles, o compósito polímero/NF tem recebido grande destaque em função de suas aplicações como sensores de gás<sup>[5,6]</sup> e alguns tipos de capacitores<sup>[7,8]</sup>.

Na literatura encontram-se trabalhos sobre compósitos poliméricos dos quais a matriz polimérica é o PU e a partícula condutora é o NF<sup>[9,10]</sup>. Entretanto, nos últimos anos, vários trabalhos destacam o poliuretano derivado de óleo de mamona (PUR)<sup>[11,12,13]</sup>, como uma nova alternativa na produção de PU. O PUR é obtido pela mistura de pré-polímero e polioliol (derivado de óleo de mamona), suas propriedades mecânicas e estruturais são compatíveis com as do PU, tendo como vantagem ser um material biodegradável e produzido com matéria-prima de fonte renovável.

Uma das grandes dificuldades no processo de síntese de compósitos poliméricos condutores está na distribuição das cargas condutoras através da matriz, uma vez que ela deve ser homogênea, proporcionando um baixo limiar de percolação<sup>(i)</sup>. Por isso os estudos desses compósitos têm se voltado à redução do limiar de percolação, pois essa redução proporciona uma melhoria nas propriedades elétricas e mecânicas do material<sup>[14,15]</sup>.

O carvão ativado nano em pó (CANP), *carbon nanopowder*, é um material que apresenta grande potencial para ser utilizado como carga condutora em polímeros extrínsecos. Basicamente ele é composto pelo elemento carbono, possui boa condutividade, pequeno tamanho de partícula e área de superfície. Na literatura encontram-se trabalhos sobre as propriedades mecânicas e eletromecânicas de compósitos de PU com CANP<sup>[16,17]</sup>. Porém, estudos sobre as propriedades elétricas e dielétricas de compósitos tendo o CANP como fase condutora pouco se encontra divulgado em artigos científicos.

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo viabilizar os processos de síntese e a caracterização elétrica dos compósitos poliuretano derivado de óleo de mamona/carvão ativado nano em pó (PUR/CANP) e poliuretano derivado de óleo de mamona/negro de fumo (PUR/NF) na forma de filmes pelo método “casting”, mantendo fixa a razão pré-polímero/polioliol para obter o PUR e variando a fração de volume de CANP e NF.

Estudos da propriedade elétrica e dielétrica do PUR/NF estão bem reportados na literatura<sup>[18]</sup>. No entanto, a condutividade elétrica *dc* e *ac* dos compósitos foram estudadas e comparadas a fim de verificar qual deles possui menor limiar de percolação.

---

<sup>(i)</sup> Limiar de Percolação é denominado a quantidade (na fração de massa ou de volume) de cargas condutoras necessária para formar um caminho ininterrupto das mesmas dentro da matriz polimérica. Esse assunto será abordado de maneira detalhada na seção 1.3.1.

A caracterização elétrica foi feita pelo Método de Duas Pontas - tensão  $x$  corrente (MDP) e por Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE); enquanto que a caracterização térmica e morfológica se deu por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Microscópio Eletrônico de Varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-MEV), respectivamente.

A apresentação do trabalho está dividida da seguinte maneira:

No Capítulo Primeiro apresenta-se uma revisão bibliográfica abordando as propriedades e características dos polímeros, dos compósitos poliméricos, dos compósitos PUR/CANP e PUR/NF e de seus constituintes. Também são descritas as teorias que explicam o processo e o mecanismo de condução elétrica nessa classe de compósitos. Por fim, uma análise detalhada sobre as técnicas utilizadas para caracterização elétrica é feita no intuito de melhor compreender e analisar o material em estudo.

No Segundo Capítulo é apresentada a descrição do processo de síntese e dos materiais utilizado na preparação das amostras, além das condições que foram realizadas as medições de DSC, MDP, EIE e FEG-MEV.

Resultados e Discussão está apresentado no Terceiro Capítulo, onde uma análise dos resultados obtidos é feita com base nas teorias estudadas e que constam na revisão bibliográfica deste trabalho.

Finalizando, conclusões do trabalho desenvolvido são apresentadas assim como as perspectivas no intuito de indicar novos caminhos para a continuidade do estudo desses compósitos.

---

# CAPÍTULO PRIMEIRO – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

*“Se vi mais longe foi por estar de pé sobre ombros de gigantes.”*

**- Isaac Newton -**

---

Para melhor compreender o trabalho, faz-se necessária uma revisão bibliográfica dos assuntos que o compõe. Sendo assim, o primeiro item deste capítulo aborda os materiais poliméricos e seus compósitos. Nos itens dois e três estão destacados os materiais constituintes dos compósitos: a matriz polimérica PUR e as cargas condutoras CANP e NF. No quarto item estão abordados os compósitos PUR/CANP e PUR/NF, suas características e propriedades. No quinto item são discutidos os possíveis mecanismos de condução de materiais poliméricos condutores, sendo eles: teoria de percolação, teoria de tunelamento de elétrons (*tunneling*) e teoria de saltos de elétrons (*hopping*). Por fim, as técnicas utilizadas para caracterização elétrica, MDP e EIE, são apresentadas de maneira sucinta.

## 1.1 Polímeros e Compósitos Poliméricos Condutores.

Polímero pode ser definido como uma macromolécula de alto peso molecular composta de dezenas de milhares de unidades de repetição, os chamados meros, ligadas covalentemente. Eles podem ser de origem sintética ou natural. Os sintéticos são obtidos pela reação química denominada polimerização, tendo na sua matéria-prima o monômero (uma molécula com uma unidade de repetição). Polímeros derivados de plantas e animais como madeira, algodão, couro, lã e seda pertencem à classe dos naturais<sup>[19,20]</sup>

Quanto à estrutura química do mero, classificam-se os polímeros de cadeia carbônica e os polímeros de cadeia heterogênea. A primeira classe se refere a polímeros que possuem na cadeia principal apenas o elemento carbono, sendo sua maioria derivada de monômeros hidrocarbonetos como etileno, propileno, butadieno, entre outros. Polímeros de cadeia heterogênea possuem além do carbono na cadeia principal outro elemento (heteroatomo), cujos exemplos mais comuns são oxigênio, nitrogênio e enxofre<sup>[19,20]</sup>.

A facilidade e o baixo custo de processamento tornaram os polímeros uma classe de materiais bastante utilizados na vida cotidiana. Isto aconteceu devido à variedade de suas

propriedades, uma vez que eles podem ser obtidos com uma grande faixa de dureza, densidade, resistência ao calor e à tração.

Polímeros convencionais são, por característica, isolantes elétricos, pois não dispõem de elétrons livres para promover o processo de condução. Por isso inicialmente foram utilizados como isolantes elétricos, substituindo os isolantes feitos a base de papel<sup>[21]</sup>. Sua característica isolante também permitiu aplicações em equipamentos eletroeletrônicos e capacitores.

No entanto, nos anos 70, descobriram-se polímeros que, na temperatura ambiente, apresentavam condutividade elétrica da mesma ordem de grandeza de alguns metais<sup>[21,22]</sup>, esses polímeros passaram a ser conhecidos como polímeros condutores intrínsecos. Esses materiais conquistaram grande destaque devido a sua ampla faixa de aplicação aliado a sua diversidade de obtenção e de custo.

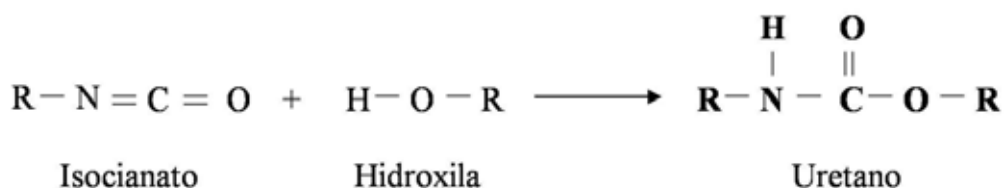
Anteriormente, nos anos 60, verificou-se que ao incorporar à matriz polimérica cargas condutoras, tais como grafite, negro de fumo e partículas metálicas, obtém-se um novo material, agora não mais isolante elétrico. A essa classe de materiais deu-se o nome de polímeros condutores extrínsecos, uma vez que as cargas condutoras são as responsáveis pelo processo de condução<sup>[21]</sup>.

Os polímeros condutores extrínsecos encaixam-se na classe de compósitos, pois são formados por uma matriz polimérica isolante e por um sólido condutor. A combinação das propriedades de seus constituintes possibilita a formação de um novo material que, de maneira geral, possua boas propriedades mecânicas, elétricas e dielétricas.

## **1.2 Poliuretano (PU) e Poliuretano derivado de óleo de mamona (PUR).**

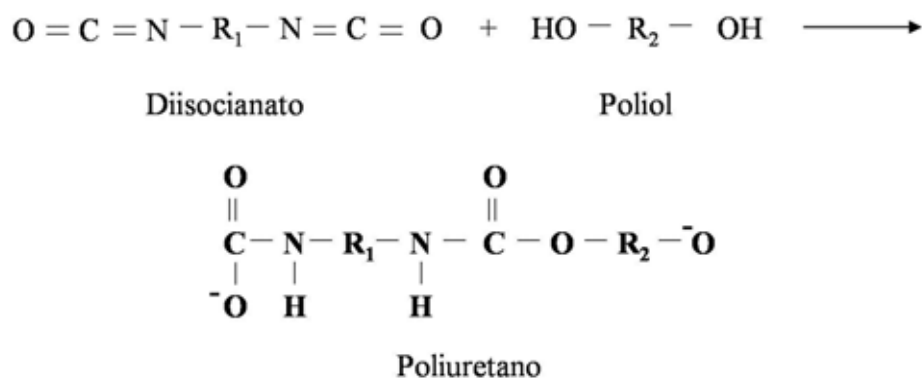
Em 1937, o químico Otto Bayer descobriu o processo de polimerização do Poliuretano (PU)<sup>[23]</sup>, ele foi patenteado pela atual companhia Bayer AG de Leverkusen (Alemanha)<sup>[24]</sup>. Desde então diversos tipos de PUs foram desenvolvidos, o que culminou em uma ampla faixa de aplicação nos mais diversificados setores da indústria. Por exemplo, nas indústrias de colchões e estofados, automotiva e construção civil.

Diferentemente da maioria dos polímeros, os PUs são caracterizados por apresentarem ligações uretanas, mas não apresentam unidades uretanas repetitivas de maneira regular, de modo que não há uma fórmula empírica que o represente como um todo<sup>[23, 25]</sup>. O produto da reação entre um grupo isocianato e um grupo hidroxila é o uretano (figura 1.1).



**Figura 1.1:** Reação de obtenção do uretano.

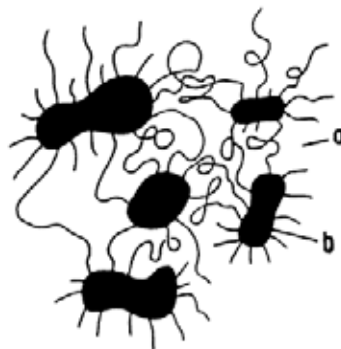
Basicamente os PUs são obtidos por poliadição de grupos isocianato (ou diisocianato) com um polioliol (figura 1.2). Suas mais importantes propriedades são a alta resistência à abrasão, ao desgaste e ao impacto<sup>[26]</sup>.



**Figura 1.2:** Reação de obtenção do poliuretano.

Dependendo da estrutura molecular os PUs podem se apresentar na forma de termoplástico, termofixo, elastômero ou fibra<sup>[20]</sup>, o que o torna um polímero muito versátil. Um exemplo é o controle sobre sua flexibilidade, uma vez que o PU é composto por blocos de segmentos rígidos e flexíveis alternadamente na cadeia polimérica. Os segmentos flexíveis são advindos dos polióis e possuem baixa temperatura de transição vítrea ( $T_g$ )<sup>(ii)</sup>, já os segmentos rígidos são formados por cadeias extensas dos diisocianatos e possuem  $T_g$  muito acima da temperatura ambiente<sup>[27]</sup>. Isso permite o controle da flexibilidade do material, pois quanto maior a quantidade de polioliol, maior será a flexibilidade. Na figura 1.3 está uma representação de uma estrutura segmentada de poliuretanos.

<sup>(ii)</sup> <sup>[20]</sup> **Temperatura de Transição Vítrea ( $T_g$ ):** esta temperatura é o valor médio da faixa de temperatura que, durante o aquecimento de um material polimérico de uma temperatura muito baixa para valores mais altos, permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade, ou seja, adquiram possibilidade de mudança de conformação (CANEVAROLO, 2002, p. 149).



**Figura 1.3:** Estrutura segmentar dos Poliuretanos (a) segmentos flexíveis, (b) segmentos rígidos<sup>[27]</sup>.

Uma alternativa na produção de polímeros é o uso de matérias-primas de fontes renováveis na substituição de derivados petroquímicos. No caso dos PUs muitos estudos foram e estão sendo feitos para sua produção a base de óleo de mamona<sup>[11,12,13]</sup>.

O PUR possui propriedades mecânicas e isolantes elétricas compatíveis com a dos derivados de petróleo, além de ser um produto de fácil obtenção, não poluente, biodegradável e nacional. A utilização do óleo de mamona como matéria-prima na produção do PUR está sendo cada vez mais difundida, porém encontram-se poucos trabalhos na literatura sobre suas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas.

O óleo de mamona é encontrado na natureza na semente de uma planta nativa brasileira chamada mamona (*Ricinus Communis*). Ele pode ser obtido pela prensagem das sementes ou por extração com solvente<sup>[23]</sup>. Por apresentar alta pureza pode ser empregado na manufatura de PUs. A partir do óleo de mamona pode-se sintetizar o polioliol, sendo o pré-polímero obtido pela reação de um di ou poliisocianato com um polioliol<sup>[28]</sup>. O PUR é um material bicomponente preparado pela mistura de pré-polímero e polioliol a temperatura ambiente e pode ser obtido com menor ou maior grau de flexibilidade dependendo da proporção relativa entre segmentos rígidos (pré-polímero) e flexíveis (polioliol)<sup>[27]</sup>.

### 1.3 Negro de Fumo (NF) e Carvão Ativado Nano em Pó (CANP).

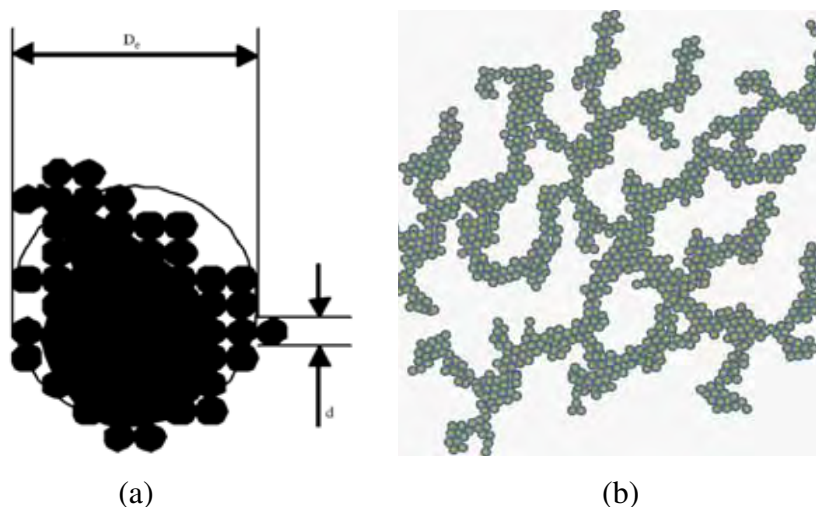
O negro de fumo, em inglês *carbon black*, é produzido desde a antiguidade, no entanto, começou a ter valor comercial a partir de 1870. Inicialmente foi utilizado na pigmentação de tintas e para reforçar borrachas (elevando substancialmente a resistência mecânica do material, cerca de 16 vezes o tempo de vida útil)<sup>[29]</sup>.

Não há ocorrência do NF naturalmente. Hoje em dia uma série de processos tem sido utilizado para produzi-lo, tais como: a combustão incompleta e a decomposição térmica de



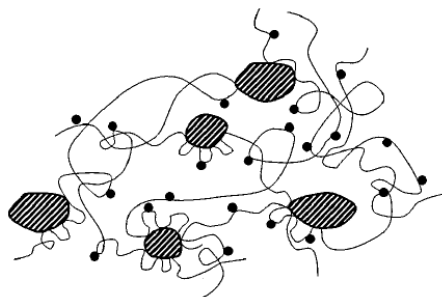
hidrocarbonetos<sup>[30,31]</sup>, o que o torna um material essencialmente composto pelo elemento carbono. Vários tipos de NF, com características diferentes como tamanho de partícula, área de superfície e densidade, podem ser produzidos controlando as condições experimentais da reação e alterando o tipo de hidrocarboneto. Isso implica diretamente na condutividade, que está na faixa de 10 a 100 S/m.

Em termos de estrutura, cada partícula de NF se aproxima da forma esférica e o diâmetro, geralmente, possui valor menor que 300 nm. As partículas primárias se organizam em grupos maiores denominados agregados, e também possuem forma esférica, por meio de forças eletrostáticas<sup>[31,32]</sup>. Os agregados podem se ramificar em estruturas longas e complexas formando assim aglomerados. Eles são ligados por forças de Van der Waals, forças relativamente fracas, o que permite a dispersão em unidades menores<sup>[33]</sup>, formando assim vários agregados pequenos ao invés de um grande aglomerado. A figura 1.4 (a) ilustra uma esfera equivalente de agregado de NF, enquanto que a figura 1.4 (b) representa um aglomerado de NF, onde cada esfera pequena representa um agregado de NF.



**Figura 1.4:** (a) Esfera equivalente de um agregado de NF, onde  $D_e$  é o diâmetro da esfera equivalente (agregado) e  $d$  é o diâmetro da esfera de uma partícula<sup>[31,32]</sup>. (b) Aglomerado de NF<sup>[33]</sup>.

A distribuição de NF numa matriz polimérica qualquer está ilustrada na figura 1.5. Nela, as cadeias poliméricas estão representadas pelos longos fios em forma de novelo, sendo que os mesmos estão ligados por agregados (círculos pequenos e totalmente preenchidos de preto) e aglomerados (círculos maiores e parcialmente preenchidos de preto).



**Figura 1.5:** Desenho esquemático de um compósito polímero/NF<sup>[34]</sup>.

O CANP, assim como o NF, é composto essencialmente pelo elemento carbono (> 99%). Possui forma de pó granulado de modo que sua organização estrutural é semelhante a do NF, no entanto é um material mais denso.

O tamanho de partícula é em torno de 50 nm e condutividade da ordem de  $10^4$  S/m<sup>[35]</sup>. Uma de suas limitações é quanto ao manuseio que deve ser bastante cuidadoso, uma vez que o contato direto com os olhos ou a pele resulta em lesões e no caso de inalação pode provocar sérios danos aos pulmões. Outra limitação diz respeito ao seu custo, relativamente alto comparado ao do NF.

#### 1.4 Os compósitos PUR/CANP e PUR/NF.

Ao incorporar certa quantidade de cargas condutoras em uma matriz polimérica isolante, um compósito polimérico condutor (polímero condutor extrínseco) é formado. As propriedades elétricas e dielétricas dos compósitos polímero/cargas condutoras dependem fortemente da distribuição, da dispersão, da estrutura de agregado, da área superficial e do tamanho de partícula<sup>[31,36]</sup>; ou seja, dependendo do tipo e da fração de volume (ou massa) de cargas condutoras, o compósito obtido pode ter condutividade de grandeza específica, de tal forma que compósitos de diferentes condutividade podem ser obtidos com a mesma fração de volume ou massa para diferentes tipos de cargas condutoras.

Para obter propriedades elétricas desejáveis com a menor fração de volume (ou massa) de cargas condutoras possível, uma boa dispersão delas na matriz polimérica é necessária. Nesse sentido, a fração em massa de pré-polímero/poliol para formar o PUR mais adequada para obter boas propriedades elétricas é a 10/07<sup>[37]</sup>.

Para dispersar melhor as cargas condutoras através da matriz um tratamento de ultrassom é necessário<sup>[38,39]</sup>. No caso do CANP e do NF, um tratamento com ultrassom promove a dispersão dos aglomerados em agregados de poucas partículas ou até mesmo em

partículas individuais. Com isso um limiar de percolação com uma menor fração de volume de cargas condutoras é atingido<sup>[40]</sup>.

O CANP e o NF têm em comum a composição (elemento carbono), a forma (pó granulando) e organização estrutural (agregados e aglomerados). No entanto eles se diferem em tamanho de partícula, área superficial e densidade, fatores que influenciam na dispersão dos mesmos em uma matriz polimérica.

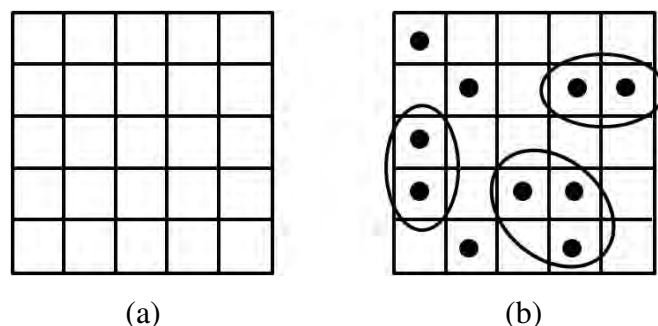
### **1.5 Mecanismos de condução em compósitos poliméricos condutores.**

As teorias mais aceitas para explicar o mecanismo de condução elétrica em polímeros condutores extrínsecos são: (a) Teoria de Percolação, (b) Teoria de Tunelamento de Elétrons (*Tunneling*) e (c) Teoria de Saltos de Elétrons (*Hopping*). Sendo que na teoria de percolação a condução elétrica ocorre quando há contato físico entre partículas/agregados de cargas condutoras de modo a formar uma rede contínua de condução através da amostra (caminho preferencial). No entanto a condução entre portadores de cargas pode ocorrer mesmo sem o contato físico entre elas. Considera-se nesse caso que as partículas/agregados de cargas condutoras são ilhas localizadas separadas umas das outras por barreiras de potencial (matriz polimérica). Nessa perspectiva o transporte de cargas se dá via *tunneling* (os portadores de cargas atravessam, literalmente, a barreira de potencial, mesmo possuindo menor energia que a barreira de potencial) ou *hopping* (os portadores de cargas saltam as barreiras de potencial, neste caso eles, obrigatoriamente, possuem energia maior que a barreira de potencial).

#### ***1.5.1 Teoria de Percolação.***

A ideia de percolação foi proposta por Broadbent e Hammersley no final da década de 50. Inicialmente ela estava associada a conceitos matemáticos de probabilidade utilizados para estudar a propagação de fluidos em meios desordenados. Porém o conceito físico foi formulado anteriormente por Flory e Stockmayer<sup>[41]</sup>. A teoria de percolação pode ser estendida para qualquer sistema desordenado, assim ela é essencial para explicar o mecanismo de condução em compósitos poliméricos condutores<sup>[42,43]</sup>.

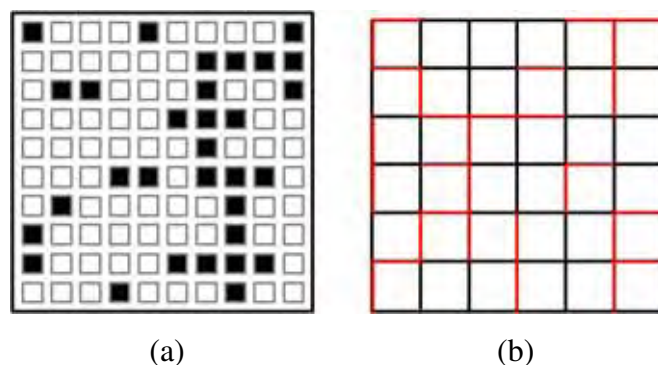
Considerando uma grande matriz de quadrados, também denominada de rede quadrada bidimensional, de tal modo que ela seja muito grande para que qualquer efeito em suas fronteiras seja desconsiderado. Suponha que cada quadrado pode ser preenchido por um ponto preto no centro de forma aleatória (figura 1.6)<sup>[41]</sup>.



**Figura 1.6:** Definição de rede quadrada bidimensional e *clusters*. (a) parte de uma rede quadrada e (b) alguns quadrados da rede preenchidos por pontos pretos, onde os quadrados circulados representam os *clusters*<sup>[41]</sup>.

Define-se *cluster* como um grupo de quadrados vizinhos preenchidos pelos pontos pretos no centro, mas somente quadrados que tenham um lado em comum são considerados vizinhos (quadrados que se tocam apenas nas pontas não são considerados vizinhos). Nos polímeros condutores extrínsecos os *clusters* podem ser entendidos como aglomerados de cargas condutoras responsáveis pelo processo de condução elétrica.

Na figura 1.7 estão ilustradas duas abordagens diferentes para o modelo de percolação: a percolação de sítios, onde as ocupações são representadas pelos quadrados preenchidos e a percolação de ligações cujas ocupações são representadas pelos segmentos vermelhos.



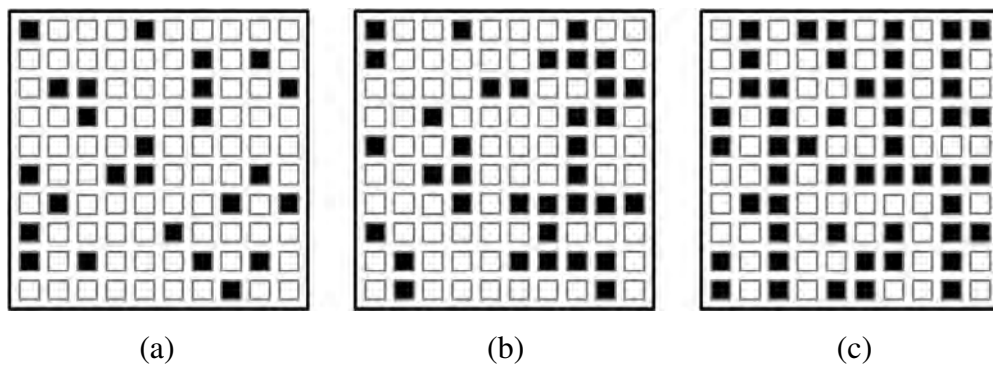
**Figura 1.7:** Configurações típicas de percolação (a) por sítios (b) por ligação.

Na percolação por sítios considera-se uma rede quadrada bidimensional de  $N$  sítios de modo que cada sítio possa ser ocupado por uma carga condutora. Por exemplo, se a probabilidade de ocupação é  $p$ ; logo, a probabilidade de cada sítio ficar desocupado é  $(1-p)$ . Portanto, numa rede quadrada bidimensional de  $N$  sítios haverá  $pN$  sítios ocupados e  $(1-p)N$  sítios desocupados.

Uma pequena quantidade de cargas condutoras incorporada na matriz polimérica, por exemplo, acarreta em poucos sítios ocupados. Desse modo não haverá fluxo de corrente, pois

existem muito sítios vazios (desocupados) entre os preenchidos. Conforme a quantidade de cargas vai aumentando, aumenta-se a quantidade de sítios preenchidos até que se atinja a denominada concentração crítica ou limiar de percolação ( $p_c$ )<sup>[44]</sup>. Perto de  $p_c$  um aumento de cargas condutoras provoca um aumento significativo na condutividade.

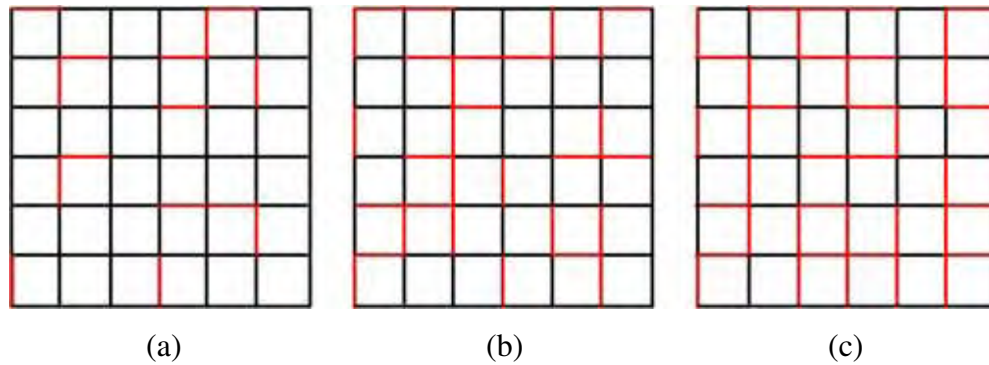
De acordo com a Teoria de Percolação, para altas concentrações de  $p_c$  um caminho contínuo é formado promovendo o contato físico entre as partículas através da matriz polimérica<sup>[45]</sup>, com isso há o fluxo de corrente elétrica através desse caminho. Neste caso a concentração de sítios ocupados na rede que percola é de 59,27% para rede quadrada e de 69,62% para rede tridimensional<sup>[43,46]</sup>. Para quantidades maiores que  $p_c$  haverá um grande fluxo de corrente, uma vez que existirão menores concentrações de sítios vazios (figura 1.8).



**Figura 1.8:** Rede quadrada bidimensional de  $N$  sítios, onde  $p$  é o número de sítios preenchidos e  $p_c$  é a concentração crítica de sítios preenchidos. (a)  $p > p_c$ , (b)  $p = p_c$  e (c)  $p < p_c$ .

Perto de  $p_c$  um aumento de cargas condutoras provoca um aumento significativo na condutividade. Abaixo de  $p_c$  a amostra exibe comportamento isolante. Para valores acima de  $p_c$  a amostra também é condutora.

No caso da percolação por ligações deve haver algum tipo de ligação entre os sítios ocupados, geralmente as ligações são representadas por resistores, formando assim conexões aleatórias entre os sítios. Quando a concentração de ligações de resistores ( $p$ ) for igual ou maior que a concentração crítica ( $p_c$ ) o sistema conduzirá corrente elétrica, sendo que 50% das ligações, numa rede bidimensional, estão no caminho de percolação como ilustrado na figura 1.9<sup>[46]</sup>.



**Figura 1.9:** Exemplo de percolação de ligação em uma rede quadrada bidimensional, onde  $p$  é o número de sítios preenchidos e  $p_c$  é a concentração crítica de sítios preenchidos. (a)  $p > p_c$ , (b)  $p = p_c$  e (c)  $p < p_c$ .

Quando  $p$  ultrapassa  $p_c$ , ocorre a formação de um caminho contínuo de cargas condutoras através da matriz.

Em ambas as abordagens do modelo de percolação a condutividade elétrica do compósito é dada por:

$$\sigma_c \propto \sigma_1 (p - p_c)^t \quad (1.1)$$

$\sigma_1$  a condutividade elétrica da matriz polimérica e  $t$  o expoente crítico que depende da dimensionalidade; ou seja, para uma rede bidimensional tem-se  $t$  entre 1,1 a 1,3 e para uma rede tridimensional entre 1,6 a 2,0<sup>[44,45]</sup>.

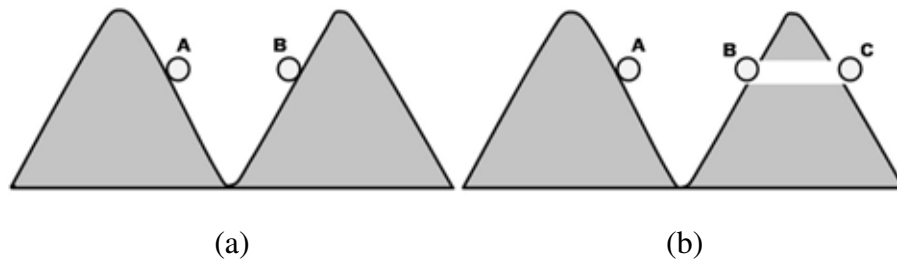
Para  $p < p_c$ , não há percolação através da matriz polimérica. No entanto, quando  $p$  aumenta para valores próximos de  $p_c$ ; ou seja  $p \rightarrow p_c$ , a condutividade elétrica do compósito pode ser descrita como:

$$\sigma_c \propto \sigma_2 (p_c - p)^s \quad (1.2)$$

onde  $\sigma_2$  é a condutividade da cargas condutoras e  $s$  também é um expoente crítico que depende da dimensionalidade. Para uma rede bidimensional  $s = 1.1 - 1.3$  e para uma rede tridimensional  $s = 0.7 \sim 1.0$ <sup>[44]</sup>.

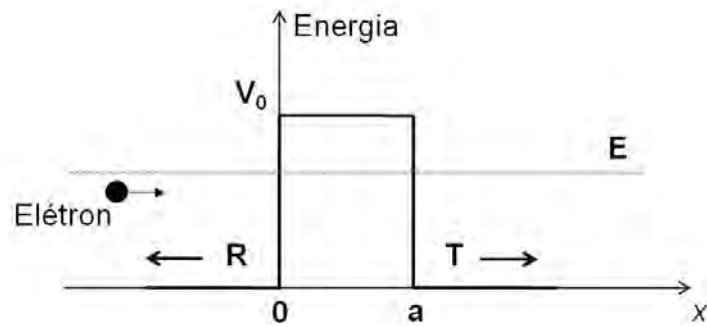
### 1.5.2 Teoria de Tunelamento de Elétrons (Tunneling).

Na mecânica clássica quando uma partícula (energia  $E$ ) incide numa barreira de potencial (energia  $V_0$ ); para o caso de  $V_0 > E$  a partícula sofre reflexão total. Na mecânica quântica, para mesma situação, há uma probabilidade de que a partícula “atravesse” a barreira de potencial, aparecendo do outro lado. Esse é o chamado efeito túnel<sup>[47]</sup> (figura 1.10), ele pode ser utilizado para explicar o fenômeno de tunelamento de elétrons.



**Figura 1.10:** Comportamento de uma partícula ao incidir sobre uma barreira de potencial do ponto de vista (a) da mecânica clássica e (b) da mecânica quântica.

Do ponto de vista quântico o elétron é descrito como uma onda de matéria, ou seja, ele pode manifestar o comportamento tanto de partícula como de onda. Um elétron ao deparar-se com uma barreira de potencial pode sofrer reflexão ou transmissão, parcial ou total<sup>[48,49]</sup>; uma análise de algumas situações é feita na figura 1.11.



**Figura 1.11:** Diagrama de energia. Onde E representa a energia total de um elétron;  $V_0$  a altura da barreira de potencial; R e T a probabilidade de reflexão e transmissão, respectivamente<sup>[49]</sup>.

De acordo com a mecânica clássica, um elétron na região  $x < 0$ , movendo-se no sentido crescente de  $x$ , ao incidir na barreira de potencial, pode ser refletido, se  $E < V_0$ , ou pode ser transmitido para a região  $x > a$ , se  $E > V_0$ . A mecânica quântica prevê que, se  $E$  não for muito maior do que  $V_0$ , deve haver alguma reflexão, exceto para certos valores de  $E$ . No caso de  $E$  ser menor que  $V_0$ , mas não muito menor, há uma probabilidade de que o elétrons seja transmitido através da barreira de potencial para a região de  $x > a$ <sup>[49]</sup>.

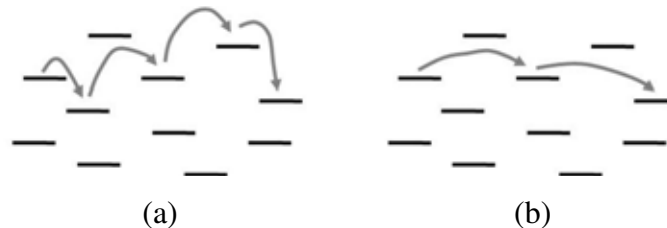
Nesse contexto a condução por tunelamento ocorre quando elétrons “atravessam” uma barreira de potencial mesmo possuindo menor energia. O tunelamento depende somente do formato e da altura das barreiras que separam as cargas condutoras e para que o processo ocorra, a distância entre os estados localizados deve ser menor que  $10 \text{ nm}$ <sup>[42]</sup>.

### 1.5.3 Teoria de Saltos de Elétrons (*Hopping*).

A condução *hopping* ocorre quando os portadores de carga saltam a barreira de potencial de um estado localizado para outro estado localizado; nesse caso, diferente da condução por tunelamento, o elétron deve possuir energia maior que a barreira de potencial, e ao saltá-la muda de posição e de energia.

A condutividade *hopping* é totalmente dependente da temperatura, ela diminui com o seu decréscimo e será nula quando  $T = 0 \text{ K}$ <sup>[46]</sup>. Para temperaturas maiores que  $0 \text{ K}$ , o elétron pode ser excitado termicamente e sofrer transição para estados vizinhos próximos e não próximos. Na presença de um campo externo, os saltos ocorreram na direção do mesmo, criando assim uma corrente de condução. Ao ser excitado termicamente, o elétron interage com os átomos vizinhos e o salto das barreiras de potencial está associado à absorção e emissão de fônons<sup>[18,46]</sup> (ondas de vibração moleculares produzidos pelo deslocamento térmico dos átomos do material<sup>[1]</sup>).

Há dois possíveis mecanismos de condução nos quais os elétrons saltam entre estados eletrônicos devido à ativação térmica: (a) saltos entre vizinhos espacialmente próximos e (b) saltos entre estados vizinhos não necessariamente próximos (figura 1.12).



**Figura 1.12:** Possíveis mecanismos de condução hopping devido à ativação térmica. (a) saltos para estados vizinhos e (b) saltos para estados não vizinhos.

Nos mecanismos (a) e (b) os elétrons saltam de um estado localizado para outro vizinho próximo ((a)) ou para outro vizinho não necessariamente próximo, mas que possua uma energia característica próxima ((b))<sup>[50]</sup>.

A condutividade por *hopping* pode ser determinada pela equação:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (1.3)$$

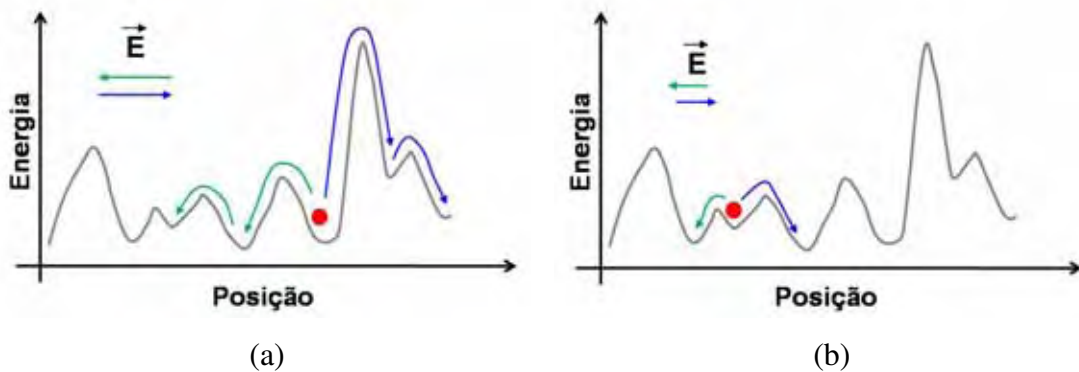
onde  $\sigma_0$  é uma constante do material,  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura e  $\Delta E$  a diferença de energia entre estados localizados.



Caso  $\Delta E$  seja muito grande, os saltos ocorrerão somente entre estados localizados próximos. Para que ocorram saltos entre estados localizados mais distantes  $\Delta E$  deve ser baixo<sup>[51]</sup>.

A condução *hopping* depende fortemente da frequência de oscilação do campo quando um composto polimérico condutor é submetido a um campo elétrico alternado externo.

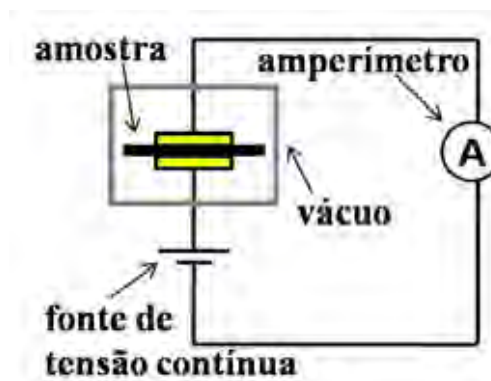
Em baixas frequências as cargas condutoras podem saltar barreiras longas e de grande energia e com o aumento da frequência elas ficam em regiões localizadas que contém barreiras de baixa energia<sup>[18]</sup>. Desse modo a condutividade torna-se mais significativa em altas frequências. A figura 1.13 ilustra, em termos de diagrama de barreiras de potencial, esse comportamento.



**Figura 1.13:** Diagrama de barreiras de potencial no processo de condução *hopping* (a) em baixas e (b) em altas frequências.  $\vec{E}$  representa o campo elétrico alternado.

### 1.6 Métodos de Duas Pontas (tensão x corrente) (MDP).

O estudo da condutividade *dc* pode ser feito pelo MDP. Na figura 1.14 mostra-se um esquema básico dessa técnica.



**Figura 1.14:** Esquema básico do método de duas pontas.

O MDP consiste em colocar uma amostra do material a ser estudado entre dois eletrodos e então um estímulo elétrico conhecido é aplicado entre os eletrodos e uma resposta resultante é observada.

Ao submeter um material a uma diferença de potencial (*d.d.p.*), por exemplo, ele responde com uma corrente elétrica, sendo que a forma e a intensidade da *d.d.p.* aplicada e o tipo de material influenciam diretamente na resposta (corrente elétrica).

Em um circuito *dc* a resistência do material à passagem de corrente contínua é atribuída a resistores, dessa forma a resistência do material é definida por:

$$R = \frac{V}{I} \quad (1.4)$$

sendo *V* o potencial aplicado e *I* a corrente que surge como resposta a ele.

A resistividade ( $\rho$ ) pode ser entendida como uma medida da oposição de um material ao fluxo de corrente elétrica; ou seja, quanto menor a resistividade, maior será a facilidade do material em conduzir corrente elétrica (maior será a sua condutividade,  $\sigma$ ).

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (1.5)$$

A resistência e a resistividade de um dado material estão relacionadas por:

$$R = \frac{\rho L}{A} \quad (1.6)$$

onde *L* é a espessura e *A* é a área metalizada da amostra.

Fazendo um arranjo matemático entre as equações (1.5) e (1.6) chega-se a uma expressão para o cálculo da condutividade *dc*:

$$\sigma = \frac{L}{R.A} \quad (1.7)$$

## 1.7 Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE).

### 1.7.1 O conceito de Impedância.

O esquema básico para medidas de EIE é o mesmo do MDP (figura 1.14), diferindo apenas na forma do estímulo elétrico aplicado. Agora é aplicada uma voltagem alternada e a resposta a esse estímulo é uma corrente alternada.

Outra diferença é que em um circuito *dc* a resistência do material à passagem de corrente contínua é atribuída a resistores. No entanto, em um circuito *ac*, resistores, capacitores e indutores opõem-se à passagem de uma corrente alternada. A resistência, proveniente do resistor, é a dissipação de energia em forma de calor e a reatância, oriunda do capacitor e/ou indutor, é a energia armazenada em campos elétricos e magnéticos sem perda por calor. Nesse sentido, a impedância é definida como a ação conjunta de resistências e reatâncias<sup>[52]</sup>, ou seja, a oposição à passagem de corrente alternada que o material oferece.

Em um circuito *ac* a fonte de tensão e a corrente são alternadas; isto é, variam de acordo com uma função periódica. Uma tensão alternada pode ser definida como:

$$v = V \cos(\omega t) \quad (1.8)$$

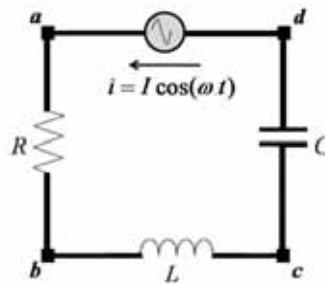
onde  $v$  é a tensão instantânea,  $V$  é a amplitude da tensão (tensão máxima) e  $\omega$  é a frequência angular.

Analogamente, uma corrente alternada, que surge como resposta, é dada por:

$$i = I \cos(\omega t) \quad (1.9)$$

onde  $i$  é a corrente instantânea e  $I$  é a amplitude da corrente (corrente máxima).

Como definido, impedância é a oposição a passagem de corrente alternada que elementos de um circuito oferecem. Um circuito RLC ligado em série pode ser utilizado para determinar a impedância de maneira genérica (figura 1.15).



**Figura 1.15:** Circuito RLC em série ligado a uma fonte de tensão alternada.

A tensão total instantânea  $v$  é dada pela soma algébrica das tensões instantâneas na resistência  $R$ , na indutância  $L$  e na capacitância  $C$ ; ou seja,  $v = v_{ab} + v_{bc} + v_{cd}$ .

Por definição tem-se que:  $v_{ab} = v_R = Ri$ ;  $v_{bc} = v_L = L \frac{di}{dt}$  e  $v_{cd} = v_C = \frac{q}{C}$ . Assim:

$$v = Ri + L \frac{di}{dt} + \frac{q}{C} \quad (1.10)$$

Analisando separadamente as tensões em cada elemento e substituindo  $i$  chega-se a:

$$v_R = Ri = RI \cos(\omega t) \quad (1.11)$$

neste caso a corrente  $i$  e a voltagem  $v_R$  são proporcionais a  $\cos(\omega t)$ , logo a corrente está em fase com a voltagem (figura 1.16 (a)).

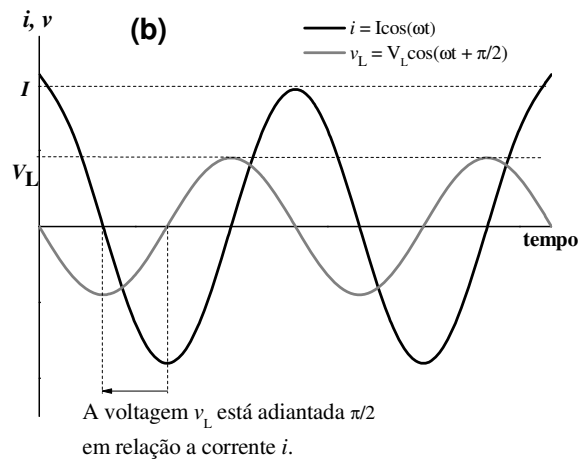
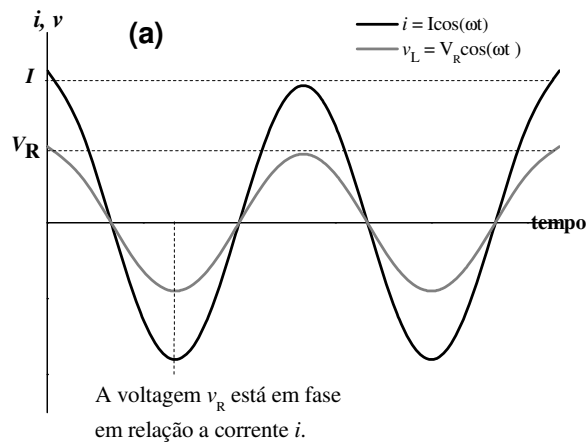
Com relação ao indutor:

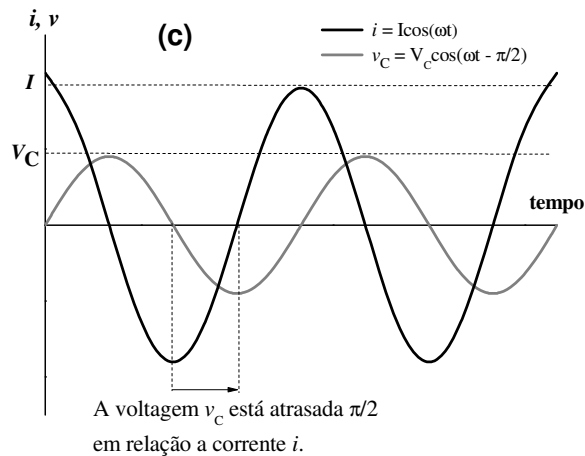
$$v_L = LI\omega(-\text{sen}(\omega t)) = -\omega LI \text{sen}(\omega t)$$

mas  $\cos(\omega t + \pi/2) = \cos(\omega t) \cdot \cos(\pi/2) - \text{sen}(\omega t) \cdot \text{sen}(\pi/2) = -\text{sen}(\omega t)$ , então

$$v_L = \omega LI \cos(\omega t + \pi/2) \quad (1.12)$$

onde a voltagem máxima através do indutor é  $V_L = I\omega L$ . A equação acima mostra que a voltagem  $v_L$  está adiantada  $\pi/2$  rad em relação a corrente  $i$  (figura 1.16 (b)).





**Figura 1.16:** Gráfico da corrente e da tensão para (a) um resistor em função do tempo (b) um indutor em função do tempo e (c) um capacitor em função do tempo.

Para o capacitor:

$$v_C = \frac{q}{C}, \text{ como } q = \int i dt = \int I \cos(\omega t) dt = \frac{I}{\omega} \text{sen}(\omega t), \quad v_C = \left( \frac{1}{\omega C} \right) I \text{sen}(\omega t)$$

Mas como  $\cos(\omega t - \pi/2) = \cos(\omega t) \cdot \cos(\pi/2) + \text{sen}(\omega t) \cdot \text{sen}(\pi/2) = \text{sen}(\omega t)$ , então

$$v_C = \left( \frac{1}{\omega C} \right) I \cos\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) \quad (1.13)$$

A equação acima mostra que a tensão  $v_C$  está atrasada  $\pi/2$  rad em relação a corrente, ou seja, ela começa depois de  $\pi/2$  rad em comparação à corrente  $i$  (figura 1.16 (c)).

Define-se, matematicamente, reatância indutiva  $X_L$  e a reatância capacitiva  $X_C$  como:

$$X_L = \omega L \quad (1.14)$$

$$X_C = 1/\omega C \quad (1.15)$$

Assim, as tensões máximas, em cada elemento do circuito, são:

$$V_R = RI \quad (1.16)$$

$$V_L = \omega LI = X_L I \quad (1.17)$$

$$V_C = \frac{1}{\omega C} I = X_C I \quad (1.18)$$

sendo que  $X_L$  e  $X_C$  medem, para uma dada frequência, a resistência a corrente alternada oferecida pelo indutor e pelo capacitor, respectivamente.

A voltagem total máxima  $V$  e as voltagens máximas de cada elemento do circuito ( $V_R$ ,  $V_L$  e  $V_C$ ) estão relacionadas pela equação abaixo:

$$V = \sqrt{(V_R)^2 + (V_L - V_C)^2} \quad (1.19)$$

substituindo  $V_R$ ,  $V_L$  e  $V_C$  chega-se a:

$$V = I\sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} \quad (1.20)$$

Matematicamente, define-se como impedância ( $Z$ ) de um circuito *ac* como sendo a razão entre a voltagem e a corrente máxima:

$$Z = \frac{V}{I} \quad (1.21)$$

Pelas equações (1.18) e (1.19), tem-se que:

$$Z = \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} \quad (1.22)$$

Observa-se que a impedância  $Z$  é uma função de  $R$ ,  $L$  e  $C$  substituindo  $X_L$  e  $X_C$  (equações (1.14) e (1.15)) na equação acima:

$$Z = \sqrt{R^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right)^2} \quad (1.23)$$

As equações deduzidas até aqui para um circuito RLC em série continuam valendo mesmo na ausência de um dos elementos do circuito. Para  $R = 0$  não existe resistor,  $L = 0$  não existe indutor e  $C = \infty$  não existe capacitor, pois  $v_C = q/C$ .

### 1.7.2 Impedância no plano complexo.

Pode-se representar o vetor impedância em um plano complexo. Para isso as funções seno e cosseno precisam ser substituídas por funções exponenciais complexas utilizando a relação de Euler:  $e^{j\omega t} = \cos(\omega t) + j\sin(\omega t)$ , onde  $j^2 = -1$ . Assim a equação (1.10) pode ser escrita como:

$$v^* = \left( R + j\omega L + \frac{1}{j\omega C} \right) I e^{j\omega t} \quad (1.24)$$

ou

$$v^* = \left( R + j\omega L + \frac{1}{j\omega C} \right) i^* \quad (1.25)$$

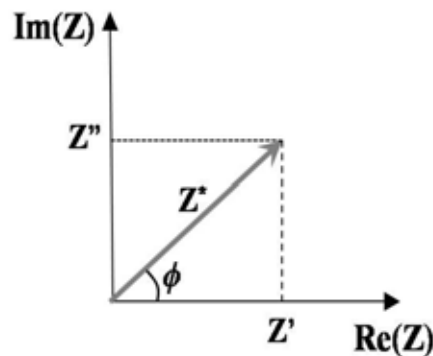
onde  $i^* = Ie^{j\omega t}$ ,  $\frac{di^*}{dt} = j\omega Ie^{j\omega t}$  e  $q^* = \left( \frac{1}{j\omega} \right) Ie^{j\omega t}$ .

Desse modo a impedância complexa  $Z^*$  é dada por:

$$Z^* = R + j\omega L + \frac{1}{j\omega C} = R + j \left( \omega L - \frac{1}{\omega C} \right) = R + j(X_L - X_C) \quad (1.26)$$

onde a componente real é a resistência devido ao resistor e a componente imaginária são as reatâncias indutiva e capacitiva.

Em uma representação do vetor impedância no plano complexo os vetores paralelos ao eixo  $x$  são as quantidades reais e os vetores paralelos ao eixo  $y$  são as quantidades imaginárias<sup>[53]</sup>. Nessa perspectiva a figura 1.17 ilustra o vetor impedância complexa,  $Z^*$ .



**Figura 1.17:** Representação do vetor impedância complexa.

O vetor impedância complexa é dado por:

$$Z^* = Z' - jZ'' \quad (1.27)$$

onde

$$Z' = Z \cos(\phi) \quad (1.28)$$

$$Z'' = Z \sin(\phi) \quad (1.29)$$

Substituindo as duas equações acima na equação (1.27) e com o auxílio da relação de Euler a impedância complexa pode ser reescrita como:

$$Z^* = Ze^{j\phi} \quad (1.30)$$

onde  $Z = |Z^*| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$  é o módulo da impedância.

Retomando a definição de impedância, mas agora no plano complexo, e substituindo  $Z^*$  e  $i^*$ , tem-se que:

$$v^* = Z^* i^* = Z e^{j\phi} I e^{j\omega t} = Z I e^{j(\omega t + \phi)} \quad (1.31)$$

Assim, a impedância equivalente  $Z^*$  para um circuito contendo vários elementos ligados em série, ou seja, várias impedâncias em série é dada por:

$$Z^* = Z_1^* + Z_2^* + Z_3^* + \dots + Z_n^* \quad (1.32)$$

Analogamente, para um circuito com vários elementos ligados em paralelo, a impedância equivalente  $Z^*$  é:

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{Z_1^*} + \frac{1}{Z_2^*} + \frac{1}{Z_3^*} + \dots + \frac{1}{Z_n^*} \quad (1.33)$$

onde  $Z_1^*, Z_2^*, Z_3^*, \dots, Z_n^*$  são as impedâncias de cada elemento do circuito<sup>[52]</sup>.

### 1.7.3 Funções Dielétricas Relacionadas à Impedância Elétrica.

Há um conjunto de grandezas que podem ser derivadas da impedância complexa. Elas permitem a obtenção de informações importantes sobre movimentos moleculares e processos de relaxação, que são outras formas de resposta do material estudado quando é aplicada uma diferença de potencial sobre ele<sup>[54,55]</sup>.

Desse modo, as propriedades elétricas e dielétricas podem ser estudadas por diferentes funções que estão relacionadas à impedância complexa<sup>(iii)</sup>.

Lembrando que a impedância complexa é definida como  $Z^* = Z' - jZ''$  (equação (1.27)), onde a parte real é  $Z'$  e está relacionada a efeitos puramente resistivos (dissipação de energia), enquanto que a parte imaginária  $Z''$  está relacionada a efeitos puramente capacitivos (armazenamento de energia).

A resistividade complexa,  $\rho^*$ , é definida como:

$$\rho^* = \rho' - j\rho'' = \frac{Z^* A}{L} \quad (1.34)$$

onde  $A$  é a área da amostra metalizada e  $L$  a espessura da amostra, sendo que as componentes real e imaginária da resistividade complexa são:

<sup>(iii)</sup> Os cálculos das equações relacionadas à impedância complexa apresentadas nesse tópico estão dispostos no anexo A. (A.1 – Funções dielétricas relacionadas à impedância elétrica – demonstrações).



$$\rho' = Z' \frac{A}{L} \quad (1.35)$$

$$\rho'' = Z'' \frac{A}{L} \quad (1.36)$$

Como  $\rho'$  é proporcional a  $Z'$ , ele representa a parte resistiva do material. Enquanto que  $\rho''$  (proporcional a  $Z''$ ) representa a parte capacitiva do material.

A permissividade complexa,  $\varepsilon^*$ , matematicamente é definida como:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \frac{1}{j\omega C_0 Z^*} \quad (1.37)$$

sendo que  $C_0$  é a capacitância para um capacitor com vácuo entre os eletrodos e é expresso por:  $C_0 = \varepsilon_0 \frac{A}{L}$ , onde  $\varepsilon_0$  é a permissividade no vácuo ( $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ ).

$\varepsilon'$  e  $\varepsilon''$  podem ser determinados substituindo a equação (1.27) na equação (1.37):

$$\varepsilon' = \frac{L Z''}{\omega \varepsilon_0 A (Z'^2 + Z''^2)} \quad (1.38)$$

$$\varepsilon'' = \frac{L Z'}{\omega \varepsilon_0 A (Z'^2 + Z''^2)} \quad (1.39)$$

$\varepsilon'$  é a componente real da permissividade, também chamada de permissividade relativa, é uma medida da polarizabilidade do material através do campo aplicado e relaciona a capacidade de armazenar energia.  $\varepsilon''$  é a componente imaginária, está relacionada ao fator de perda ou dissipação.

Lembrando que a condutividade complexa é o inverso da resistividade complexa ( $\sigma^* = 1/\rho^*$ ). Assim  $\sigma^*$  é dada por:

$$\sigma^* = \sigma' + j\sigma'' = \frac{l}{AZ^*} \quad (1.40)$$

onde  $\sigma'$  e  $\sigma''$  são as condutividades real e imaginária, respectivamente.

Analogamente,  $\sigma'$  e  $\sigma''$  podem ser determinados substituindo a equação (1.27) na equação (1.40):

$$\sigma' = \frac{LZ'}{A(Z'^2 + Z''^2)} \quad (1.41)$$

$$\sigma'' = \frac{LZ''}{A(Z'^2 + Z''^2)} \quad (1.42)$$

Por fim, outra função utilizada é o fator de perda dielétrica. Ele pode ser expresso para qualquer função dielétrica citada anteriormente, sendo dado pela razão entre o fator de perda dielétrica e o armazenamento de energia. Assim:

$$\tan(\delta) = \frac{\rho'}{\rho''} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{\sigma'}{\sigma''} \quad (1.43)$$

#### 1.7.4 Espectros de Impedância: uma breve análise.

Obtém-se espectros de impedância construindo num mesmo gráfico as funções complexas citadas acima (parte real ou imaginária) em função da frequência<sup>[52]</sup>. Desse modo, analisa-se a dependência de cada função com a frequência.

Ao analisar a impedância complexa em materiais dielétricos supõe-se que o material possua unicamente efeitos resistivos e capacitivos; assim, um circuito de resistores e capacitores, combinados em série, em paralelo ou misto, pode ser utilizado para estudar o comportamento dielétrico do material<sup>[56]</sup>.

O circuito equivalente que representa a impedância complexa pode ser analisado em um gráfico de  $Z'$  versus  $-Z''$  (diagrama de Nyquist). As configurações mais simples são os circuitos RC em série e em paralelo<sup>(iv)</sup>, sendo esses sistemas os mais utilizados como referência para analisar a impedância complexa.

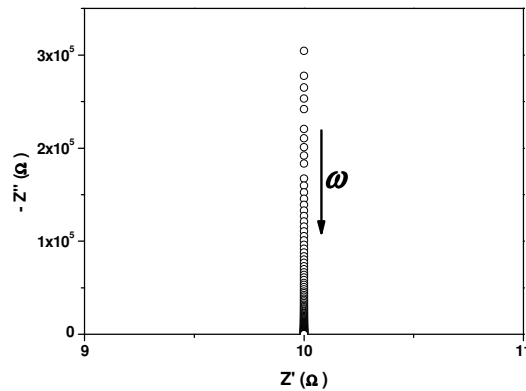
*Circuito RC em série:*

A impedância complexa para um circuito RC em série é dada por:

$$Z^* = R - j \frac{1}{\omega C} \quad (1.44)$$

Nessa equação  $Z' = R$  (parte real) e  $Z'' = 1/\omega C$  (parte imaginária), supondo que  $R = 10 \Omega$  e  $C = 0,0001 \text{ F}$  em uma faixa de frequência de 1 kHz – 13 MHz, pode-se construir um gráfico de  $Z' \times -Z''$  (figura 1.18).

<sup>(iv)</sup> Os cálculos da impedância complexa para os circuitos RC em série e em paralelo estão dispostos no Anexo A. (A.2 – Equações de circuitos equivalentes que podem representar  $Z^*$  – demonstrações.)



**Figura 1.18:** Componentes, real e imaginária, da impedância complexa ( $Z^*$ ) para um circuito RC em série.

Observa-se que  $Z'$  possui valor constante, mas  $Z''$  diminui com o aumento da frequência; ou seja, a capacidade do dielétrico de armazenar energia diminui.

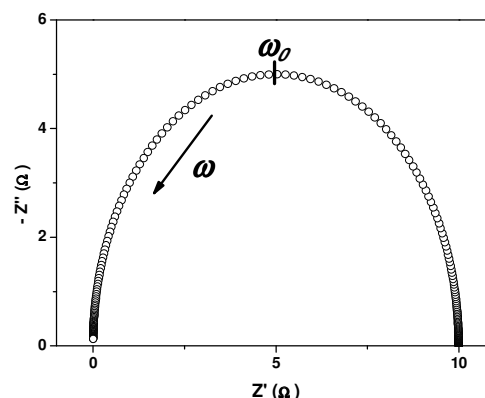
*Circuito RC em paralelo:*

Para um circuito RC em paralelo a impedância complexa é dada por:

$$Z^* = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - j \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (1.45)$$

onde a parte real é  $Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2}$  e a parte imaginária é  $Z'' = \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2}$

Considerando novamente os mesmos valores para  $R$  e  $C$  na mesma faixa de frequência, tem-se o diagrama de Nyquist representado na figura 1.19.



**Figura 1.19:** Componentes, real e imaginária, da impedância complexa ( $Z^*$ ) para um circuito RC em paralelo.

O diagrama apresenta natureza de um semicírculo. Para baixas frequências a impedância é puramente resistiva. Conforme  $\omega$  aumenta  $Z''$  assume valor máximo ( $\omega_0$ ) no topo do semicírculo. Ele representa a frequência de relaxação e pode ser calculado por:

$$\omega_0 = \frac{1}{RC} \quad (1.46)$$

onde  $R$  e  $C$  representam a resistência e capacitância global, respectivamente.

O inverso de  $\omega_0$  é a constante de tempo do circuito,  $\tau$ :

$$\tau = RC \quad (1.47)$$

Com essas ferramentas pode-se simular o comportamento do material em análise. Porém, na prática dificilmente obtém-se semicírculos perfeitos, isso é possível para o caso de resistores e capacitores ideais. Como os materiais não se comportam de maneira ideal, os semicírculos obtidos no diagrama de Nyquist não são perfeitos.

Para contornar o problema definiu-se o elemento de fase constante (*EPC*), ele permite ajustar os dados teóricos aos experimentais<sup>[57]</sup>. Por definição a impedância do *EPC* é:

$$Z_{EPC} = Q(j\omega)^{-n} \quad (1.48)$$

onde  $Q$  é o valor do elemento de fase e o coeficiente  $n$  indica a natureza do elemento. Se  $n = 0$  trata-se de um resistor ideal e se  $n = 1$  trata-se de um capacitor ideal.

## SEGUNDO CAPÍTULO – MATERIAIS E MÉTODOS

“Penso que na discussão dos problemas naturais não devemos começar com as Escrituras, mas com experiências e demonstrações.”

- Galileu Galilei -

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados e o método de síntese das amostras de PUR/CANP e PUR/NF. É apresentado também o procedimento adotado nas medidas de DSC, MDP, EIE e FEG-MEV.

### 2.1 Materiais utilizados.

O pré-polímero (F-329) e o polioliol (P21-L) derivado do óleo de mamona utilizados na síntese do PUR foram cedidos pelo Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Química da USP, campus de São Carlos-SP. O PUR foi obtido da mistura dos dois componentes na proporção em massa na fração 10/07 (pré-polímero/polioliol) em clorofórmio (Reagentes Analíticos Dinâmica; peso molecular 119,38 g/mol).

O NF utilizado para obter o compósito PU/NF foi o condutivo XE2/PRINTEX da Degussa. Para obter o compósito PUR/CANP o CANP utilizado foi o *Carbon Nanopowder* fabricado pela *Aldrich Chemistry*. A tabela 2.1 apresenta os valores do tamanho de partícula, área de superfície e densidade dos dois tipos de cargas condutoras.

**Tabela 2.1:** Tamanho de partícula, área de superfície e densidade do CANP e do NF\*.

	CANP	NF
Tamanho de partícula (nm)	50	35
Área de Superfície (m <sup>2</sup> /g)	100	1000
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,336	0,1

\* Dados fornecidos pelos respectivos fabricantes.

As amostras foram preparadas com a mesma massa de pré-polímero/polioliol para obter o PUR (2g/1,4g, respectivamente). As massas de CANP e NF foram determinadas pela equação 2.1 e variado de acordo com a fração de volume desejada.

$$m_2 = m_{PUR} \frac{\rho_2 \cdot \phi_2}{\rho_{PUR} \cdot (1 - \phi_2)} \quad (2.1)$$

onde  $m_2$ ,  $\rho_2$  e  $\phi_2$  é a massa, a densidade e a fração de volume da fase condutora (CANP ou NF), respectivamente.  $m_{PUR}$  é a massa e  $\rho_{PUR}$  é a densidade do PUR.

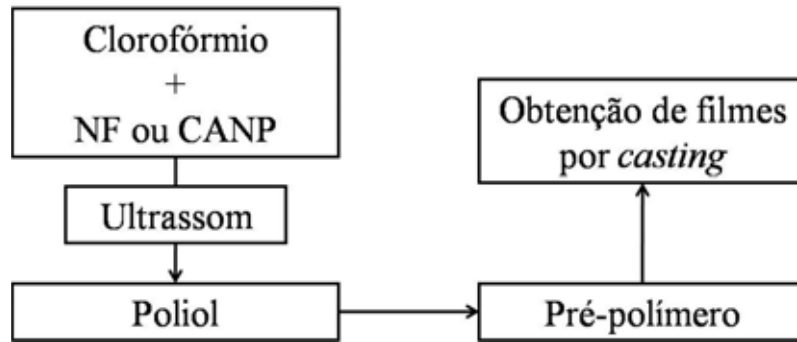
Na tabela 2.2 apresenta-se as quantidades em massa da fase condutora utilizada para suas respectivas fração de volume.

**Tabela 2.2:** Quantidade em massa de CANP e NF para suas respectivas frações de volume.

Fração de volume (%)	Massa de NF (g)	Massa de CANP (g)
5	0,0179	0,0601
10	0,0377	0,1269
15	0,0600	0,2016
20	0,0850	0,2856
25	0,1133	0,3807
30	0,1457	0,4895
35	0,1830	0,6151
40	0,2266	0,7616
45	0,2782	0,9347
50	0,3400	1,1424

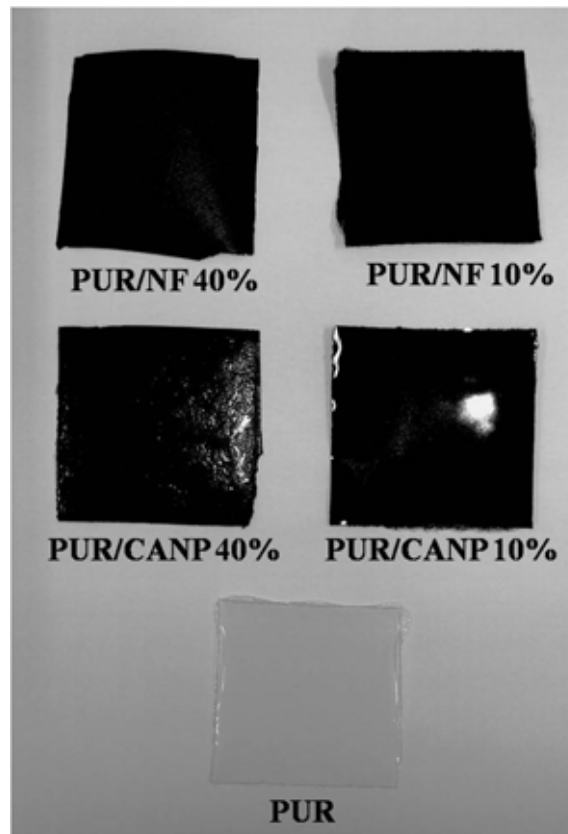
## 2.2 Síntese de Filmes de PUR, PUR/CANP e PUR/NF.

Todas as amostras foram preparadas no Laboratório de Polímeros do Departamento de Física e Química da FEIS/UNESP. Os filmes foram obtidos pela mistura em um *becker* da fase condutora e clorofórmio em um equipamento de ultrassom convencional da *Ultra Cleaner* (modelo USC - 750); em seguida a mistura foi levada a um agitador magnético para a adição de polioli e pré-polímero, respectivamente. Todo o procedimento foi realizado a temperatura ambiente e os filmes do compósito foram obtidos derramando as soluções sobre lâminas de vidro (*casting*). Na figura 2.1 está representado um diagrama de obtenção do compósito.



**Figura 2.1:** Diagrama de obtenção dos compósitos PUR/CANP e PUR/NF.

Durante 15 dias as amostras foram deixadas em uma capela, tempo necessário para o processo de cura<sup>[13]</sup>. Depois os filmes foram destacados das lâminas de vidro (figura 2.2) e armazenados para futuras análises.



**Figura 2.2:** Foto das amostras obtidas para realização de medidas experimentais.

Para todas as frações de volume, independente do tipo de carga condutora, os filmes obtidos possuem espessura entre 200 e 300  $\mu\text{m}$ . No entanto, os filmes dos compósitos com fração de volume maior e igual a 45% de CANP e 35% de NF apresentam aglomerados de cargas condutoras na superfície do filme.

## 2.3 Medidas de DSC.

O equipamento utilizado foi o MDSC da *TA Instruments*, modelo MDS2920 e as análises foram realizadas sob fluxo de gás nitrogênio entre 60 e 70 mL.min<sup>-1</sup>.

As medidas de DSC foram realizadas em filmes de PUR e PUR/CANP e PUR/NF com 10, 25 e 40% em fração de volume. A faixa de temperatura analisada foi de -20 a 140°C, sendo feitas duas rampas de aquecimento (a primeira feita para limpar o histórico térmico da amostra), ambas a 10°C/min. Na tabela 2.3 apresenta-se a quantidade de massa que foi colocada nas panelas para cada amostra.

**Tabela 2.3:** Massas das amostras utilizadas em medidas de DSC.

Amostra	PUR			PUR/CANP			PUR/NF	
Fração de Volume (%)	0	10	25	40	10	25	40	
Massa (mg)	16,2	16,1	15,9	16,4	16,3	15,8	16,3	

## 2.4 Caracterização Elétrica.

Para realização das medidas elétricas os filmes foram metalizados em ambas as faces com alumínio (figura 2.3) pelo processo de evaporação a vácuo, sendo a área da metalização de  $6,36 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ . Nos filmes de PUR/CANP 45 e 50% e os de PUR/NF 35, 40, 45 e 50% a metalização não ficou boa devido aos aglomerados na superfície e por isso a caracterização elétrica dos mesmos não foi feita.



**Figura 2.3:** Foto dos filmes metalizados para a realização das medidas elétricas.

### 2.4.1 Medidas de MDP.

Medidas pelo MDP foram realizadas nas amostras aplicando uma diferença de potencial conhecida (de 0 a 1,5 V, aumentando de 0,1 a 0,1V) e medindo a corrente elétrica.



O sistema de medidas é composto por uma fonte tensão-corrente programável da *Keithley* modelo 236, um porta amostra fabricado pela *Toyo Seiki* e um computador de aquisição de dados.

#### **2.4.2 Medidas de EIE.**

Todas as medidas de EIE foram feitas na faixa de frequência de 1 kHz a 1 MHz e na temperatura ambiente.

O sistema de medições utilizado foi composto por um analisador de impedância da *Hewlett Packard* 4192A, acoplado a um controlador de temperatura CONTEMP CTM 45, um porta amostra fabricado pela *Toyo Seiki* e um computador de aquisição de dados.

Valores da impedância real e imaginária em função da frequência foram obtidos. A partir desses valores pode-se calcular a resistividade, a permissividade, a condutividade real e imaginária.

Para a análise dos Diagramas de Nyquist os resultados foram modelados (ajustados) com a utilização do programa EQUVCRT<sup>[58]</sup>.

### **2.5 Caracterização Morfológica.**

Em se tratando de materiais na escala nano a caracterização morfológica deve ser feita por microscópios eletrônicos. Eles possuem alto poder de resolução comparado aos microscópios ópticos. Por exemplo, a ordem de resolução do microscópio eletrônico de varredura (MEV) é de 2 a 5 nm, a do microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-MEV) é de 1 nm, enquanto que a dos microscópios ópticos não ultrapassam os 0,2  $\mu\text{m}$ <sup>[59]</sup>.

A caracterização morfológica foi feita no Instituto de Química da UNESP – Campus de Araraquara pela técnica de FEG-MEV (Zeiss, modelo Supra 35).

As medidas foram feitas no CANP e NF na forma de pó e em filmes de PUR e dos compósitos PUR/CANP e PUR/NF nas frações em massa de 10, 25 e 40%. Para realização das medidas os pós foram dispersos em álcool isopropílico numa ponta ultrassônica e depositados em substrato de silício, enquanto que os filmes foram fraturados em nitrogênio líquido para serem analisados transversalmente.

## TERCEIRO CAPÍTULO – RESULTADOS E DISCUSSÃO

*“Acolhemos com boa vontade o que concorda com nossas ideias, assim como resistimos com desgosto ao que se opõe a nós, enquanto todo preceito de bom senso exige o oposto.”*

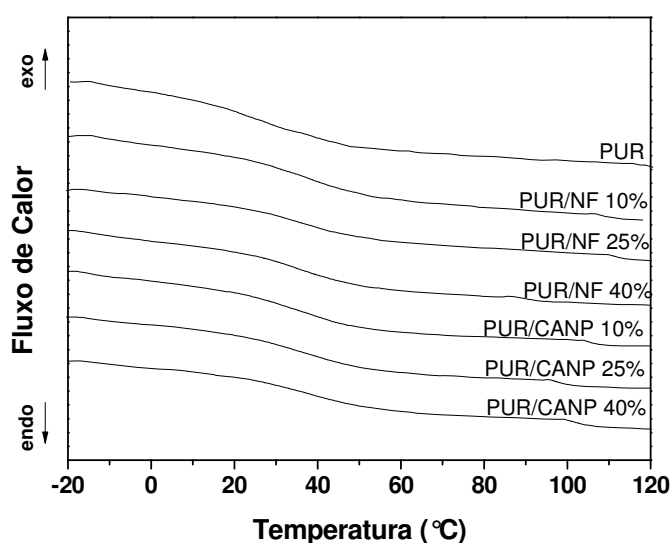
**- Michael Faraday -**

Todos os resultados obtidos são apresentados nesse capítulo. Uma discussão é feita com base na revisão bibliográfica apresentada no capítulo primeiro.

### 3.1 Caracterização Térmica.

A técnica de DSC é utilizada para medir a temperatura e o fluxo de calor associados com transições em materiais como uma função do tempo e da temperatura<sup>[60]</sup>. Essa técnica tem como princípio básico medir a diferença de energia liberada ou fornecida entre a amostra e um material de referência termicamente inerte, enquanto ambos são submetidos a uma variação controlada de temperatura<sup>[60,61]</sup>.

A figura 3.1 apresenta um termograma de DSC da segunda rampa de aquecimento para as amostras listadas na tabela 2.2.



**Figura 3.1:** Termograma de DSC em amostras de PUR, PUR/CANP e PUR/NF variando a fração de volume.

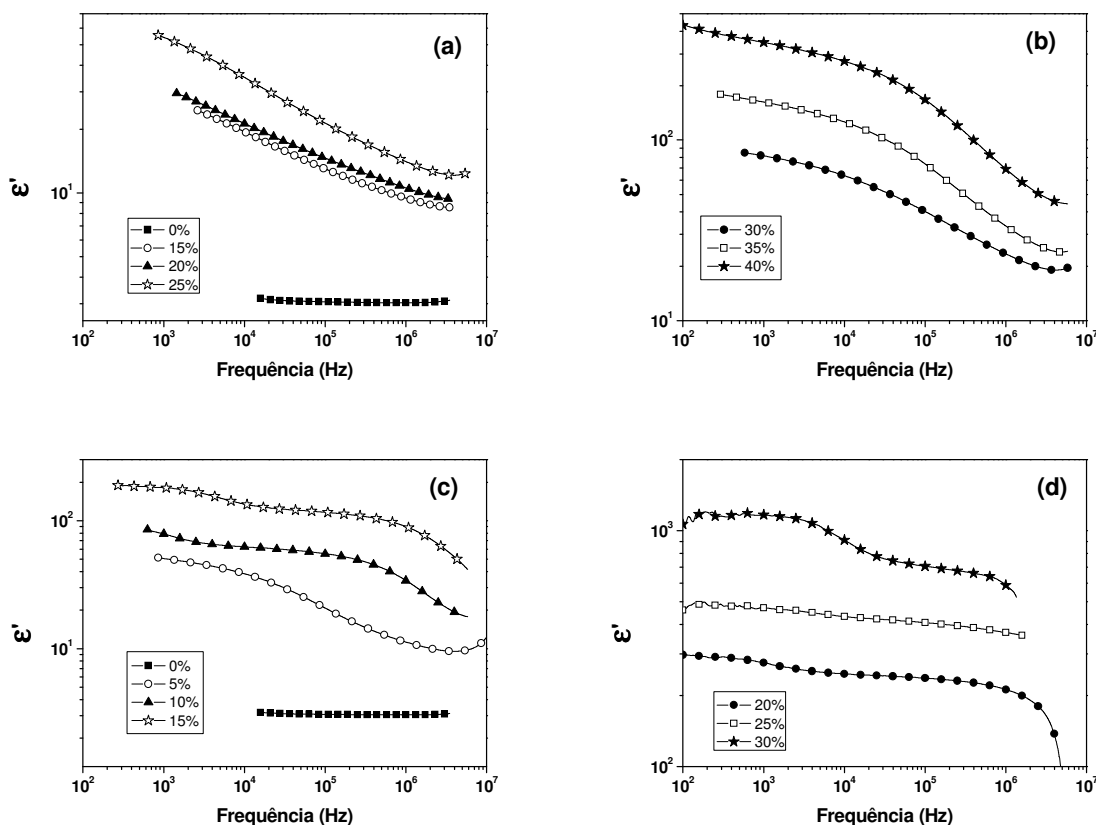
No termograma acima se observa uma inflexão nas curvas a partir de 20°C em todas as amostras analisadas, ela representa a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do material, o que indica uma mudança da mobilidade molecular das cadeias poliméricas das amostras.

Observa-se também que a incorporação de cargas condutoras, independente do tipo ou da fração de volume, não interfere na  $T_g$  de modo que o compósito permanece com a  $T_g$  característica de sua matriz, cerca de 39°C. Além disso, nenhum pico endo ou exotérmico foi observado entre a faixa de temperatura analisada, revelando que o compósito manteve a característica amorfa de sua matriz.

Estudos da influência de NF na  $T_g$  foram feitos em outras matrizes poliméricas<sup>[62]</sup>, e no próprio PUR, em medidas realizadas pela técnica de corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC)<sup>[63]</sup>. Esses estudos também revelaram que a quantidade de NF não exerce influência na  $T_g$  do compósito.

### 3.2 Análise da permissividade complexa dos compósitos PUR/CANP e PUR/NF.

Na figura 3.2 são apresentados espectros da permissividade real em função da frequência em amostras de PUR e PUR/CANP e PUR/NF variando a fração de volume.



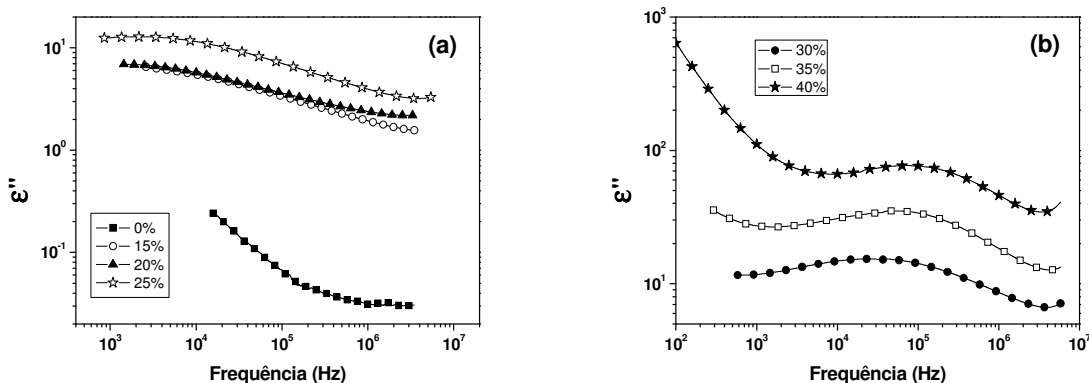
**Figura 3.2:** Efeito da fração de volume de CANP e NF na permissividade elétrica real em função da frequência a 25°C em compósitos PUR/CANP (a) 0, 15, 20 e 25% e (b) 30, 35 e 40% de volume de CANP e em compósitos PUR/NF (c) 0, 5, 10, 15 e (d) 20, 25 e 30% de volume de NF.

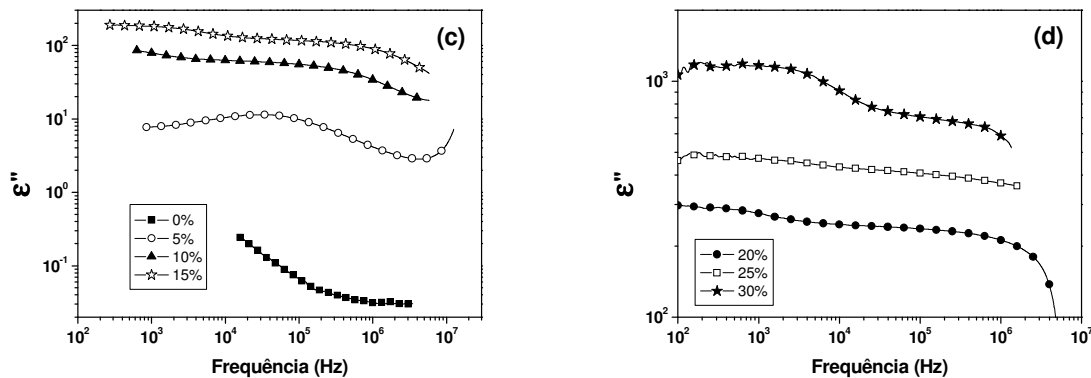
Na figura 3.2 nota-se que independente da fração de volume de CANP ou NF há uma redução em  $\epsilon'$  com o aumento da frequência. Isso ocorre porque a permissividade elétrica real é uma medida de polarizabilidade do material e com o aumento da frequência diminui o tempo para que os dipolos se orientem de acordo com a direção e o sentido do campo aplicado<sup>[52,54]</sup>.

Observa-se também que o aumento da fração de volume de CANP ou NF na matriz PUR provoca um aumento nos valores de  $\epsilon'$ . Esse aumento ocorre porque com o aumento da fração de volume de cargas condutoras surgem maiores concentrações de aglomerados no material, acarretando na formação de fases descontínuas (multifases). Devido às diferentes condutividades e permissividades dessas regiões ocorre a formação de cargas espaciais nas interfaces dessas regiões<sup>[64]</sup>. Assim, quando um campo elétrico externo é aplicado, essas cargas participam do processo de polarização lenta conhecido como polarização interfacial (*Efeito Maxwell-Wagner*) que contribui para o aumento de  $\epsilon'$ <sup>[65]</sup>.

O fato das amostras de PUR/NF apresentarem valores maiores de  $\epsilon'$ , comparados aos das amostras de PUR/CANP, sugere que há um maior número de dipolos e cargas interfaciais nos compósitos com NF.

Nos espectros apresentados na figura 3.3 a permissividade imaginária em função da frequência esta ilustrada para as mesmas amostras da figura 3.2.





**Figura 3.3:** Efeito da fração de volume de CANP e NF na permissividade elétrica imaginária em função da frequência a 25°C em compósitos PUR/CANP (a) 0, 15, 20 e 25% e (b) 30, 35 e 40% de volume e em compósitos PUR/NF (c) 0, 5, 10, 15 e (d) 20, 25 e 30% de volume.

Na figura 3.3 observa-se que o aumento da frequência provoca uma diminuição em  $\epsilon''$ , isso porque, como já explicado, há um menor tempo para os dipolos acompanharem a inversão do campo elétrico aplicado.

Com o aumento de cargas condutoras os valores de  $\epsilon''$  também aumentam, o que revela um aumento do fator dissipativo do material. Considerando que com a maior fração de volume de CANP ou NF haverá maior número de portadores de cargas e consequentemente maior dissipação de energia.

Picos são observados em amostras acima 20% de volume de CANP, eles podem estar associados a algum processo de relaxação do material. No entanto, não há evidência de picos nas amostras de PUR/NF. Devido à injeção de cargas que ocorre com a metalização das amostras e algumas impurezas que participam do processo de condução esses processos de relaxação são mascarados<sup>[18,66]</sup>. Além disso, as cargas interfaciais nas regiões de multifases podem contribuir ou não no processo de polarização. Caso elas se desloquem de um lugar a outro através do dielétrico, há contribuição no processo de condução. Caso elas fiquem presas em um poço de potencial, há contribuição no processo de polarização<sup>[67]</sup>.

### 3.3 Análise da Condutividade Elétrica *dc* e *ac*.

Uma possibilidade de tornar um polímero convencional, isolante com respeito à corrente elétrica, em condutor é incorporando nele cargas condutoras. Para baixas quantidades de cargas condutoras na matriz a condutividade sofre um pequeno aumento em relação à matriz pura, pois há grandes barreiras de material isolantes (polímero) entre as partículas portadoras de carga.

A fim de investigar o comportamento da condutividade elétrica dos compósitos PUR/CANP e PUR/NF utilizou-se as técnicas MDP (condutividade  $dc$ ) e EIE (condutividade  $ac$ ). Nas medidas do MDP é aplicado um estímulo elétrico na amostra (tensão contínua), mede-se a resposta (corrente elétrica) devido a esse estímulo e nas medidas pela técnica de EIE a voltagem aplicada é alternada e a resposta a esse estímulo é uma corrente, também, alternada.

Nas figuras 3.4, 3.5 e 3.6 são mostrados o comportamento da voltagem em função da corrente em amostras de PUR, PUR/CANP e PUR/NF com diferentes frações de volume.

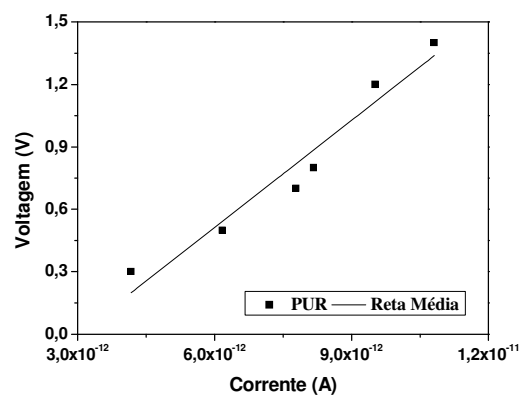
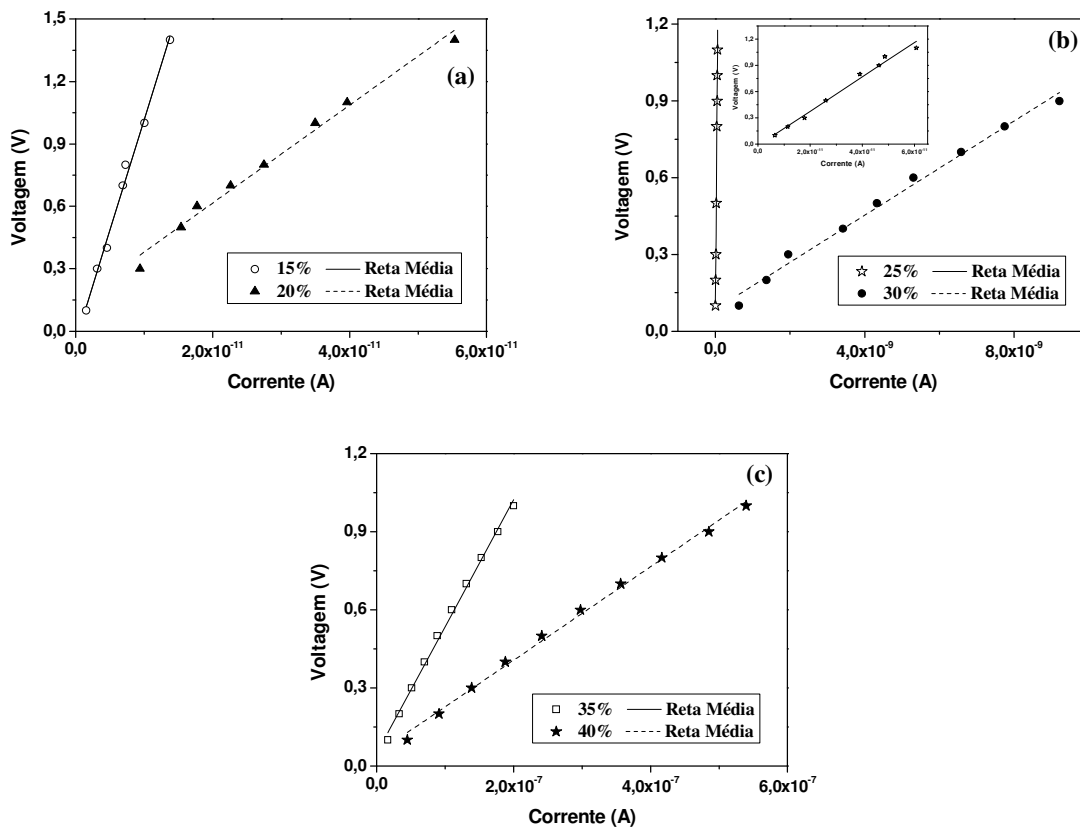
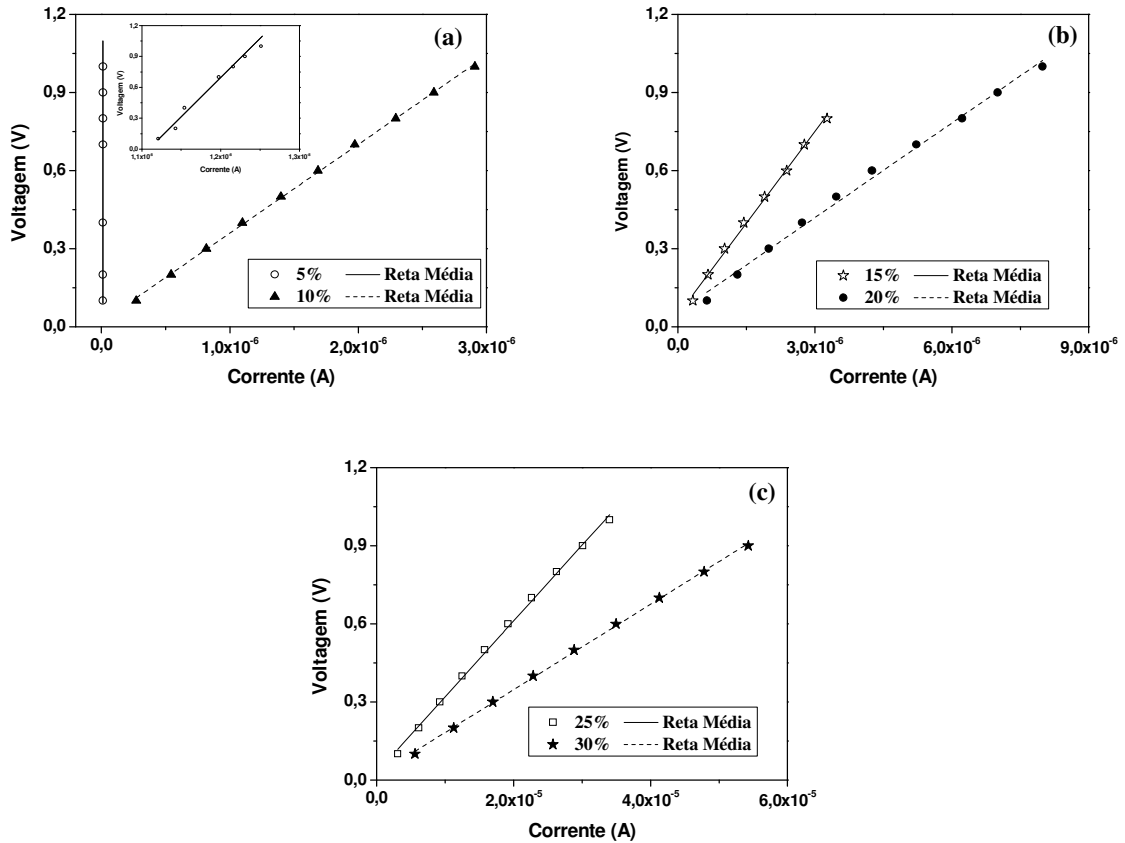


Figura 3.4: Voltagem em função da corrente obtidas pelo MDP para a amostra de PUR ( $R = 1,716 \times 10^{11} \Omega$ ).



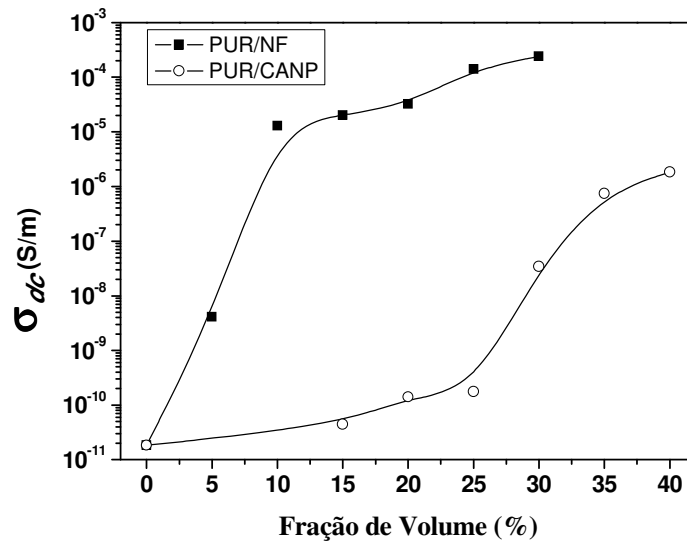
**Figura 3.5:** Voltagem em função da corrente obtidas pelo MDP para amostras de PUR/CANP (a) 15 % ( $R = 1,060 \times 10^{11} \Omega$ ) e 20 % ( $R = 2,352 \times 10^{10} \Omega$ ), (b) 25 % ( $R = 1,970 \times 10^{10} \Omega$ ) e 30 % ( $R = 9,202 \times 10^7 \Omega$ ) e (c) 35 % ( $R = 4,875 \times 10^6 \Omega$ ) e 40 % ( $R = 1,795 \times 10^6 \Omega$ ) de volume de CANP.



**Figura 3.6:** Voltagem em função da corrente obtidas pelo MDP para amostras de PUR/NF (a) 5 % ( $R = 7,613 \times 10^8 \Omega$ ) e 10 % ( $R = 3,410 \times 10^5 \Omega$ ) e (b) 15 % ( $R = 2,348 \times 10^5 \Omega$ ) e 20 % ( $R = 1,212 \times 10^5 \Omega$ ), (c) 25 % ( $R = 2,915 \times 10^4 \Omega$ ) e 30 % ( $R = 1,642 \times 10^4 \Omega$ ) de volume de NF.

Observa-se nas figuras acima que o comportamento da voltagem em função da corrente nas amostras analisadas é linear. Dessa maneira determinou-se o valor da resistência de cada amostra pelo coeficiente angular da reta e a partir dele a condutividade  $dc$  foi calculada pela equação (1.7).

O gráfico da figura 3.7 mostra a condutividade  $dc$  em função da quantidade de volume de CANP e NF incorporados na matriz PUR.



**Figura 3.7:** Comparação da condutividade  $dc$  em função da fração de volume de CANP e NF introduzido na matriz polimérica PUR.

O aumento da condutividade  $dc$  com o aumento da fração de volume de CANP ou NF ocorre porque há uma melhor distribuição de cargas condutoras, diminuindo, assim, a distância entre elas dentro da matriz polimérica até que em certa fração de volume forma-se um caminho ininterrupto de cargas condutoras através do polímero (limiar de percolação)<sup>[41,43]</sup>. Para essa fração de volume há um aumento significativo na condutividade do compósito, pois há um caminho preferencial para os portadores de cargas se deslocarem.

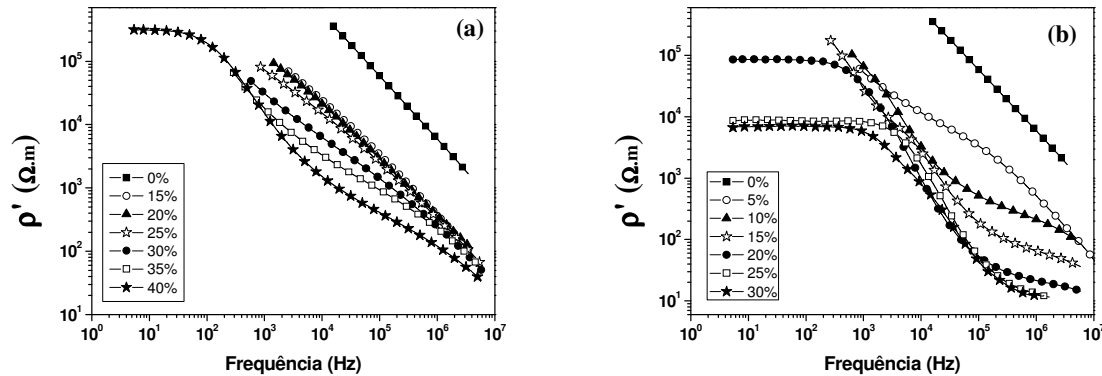
Observa-se na figura 3.7 que independente do tipo de cargas condutoras incorporadas na matriz a condutividade  $dc$  aumenta com o aumento da fração de volume. No caso do CANP, para até 30% de volume ocorre um pequeno aumento na condutividade, isso indica que nessas quantidades não ocorre a formação de um caminho contínuo de cargas condutoras na amostra, desse modo a condução por *tunneling* e *hopping* são predominantes. Sendo que acima de 30% de volume de CANP ocorre um aumento de quatro ordens de grandeza com relação à matriz pura. A 40% de CANP a ordem de grandeza da condutividade é de  $10^{-6}$  S/m, o que é um forte indício de que nessa fração de volume ocorreu percolação.

Já para os compósitos com NF um aumento significativo na condutividade ocorre na fração de volume de 10% (seis ordens de grandeza) e vai aumentando com o aumento da fração de volume, mas não de maneira tão significativa.

Pelo MDP não há como afirmar em qual fração de volume um caminho contínuo de CANP ou NF foi formado através da matriz PUR. Numa análise da condutividade  $ac$  pela técnica de EIE o limiar de percolação pode ser determinado.



Na figura 3.8 estão ilustrados espectros da resistividade real em função da frequência em amostras de PUR/CANP (3.8 (a)) e PUR/NF (3.8 (b)) variando a fração de volume.



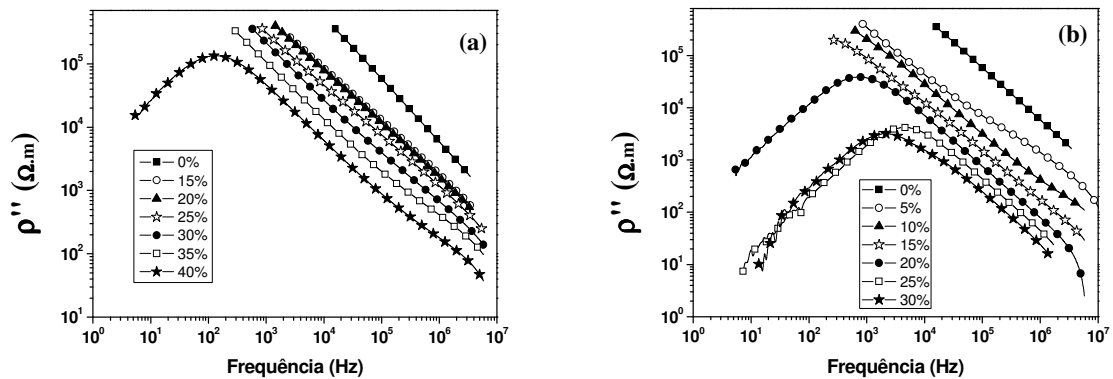
**Figura 3.8:** Variação da resistividade real com a frequência para compósitos com diferentes tipos e quantidades de cargas condutoras. Amostras de (a) PUR/CANP e (b) PUR/NF.

Nota-se na figura acima que independente do tipo e da quantidade de cargas condutoras há uma redução em  $\rho'$  com o aumento da frequência. Efeito característico de condução *hopping*, que se torna mais pronunciada a altas frequências<sup>[3,18]</sup>.

A diminuição da resistividade com o aumento de cargas condutoras pode ser explicado em termos da dispersão da segunda fase na matriz polimérica. A maior quantidade de cargas condutoras proporciona uma boa distribuição da mesma na matriz, tal que haja uma diminuição espacial entre partículas/agregados vizinhos.

Em relação ao tipo de cargas condutoras, a resistividade do compósito PUR/CANP é maior que a do compósito PUR/NF para a mesma fração de volume (15, 20 e 25%). Isso sugere uma melhor dispersão do NF do que do CANP na matriz PUR. Outra diferença é que nas amostras de PUR/NF 20, 25 e 30% de volume, a resistividade é constante em baixas frequências, enquanto que esse comportamento é observado apenas no PUR/CANP 40%. Esse comportamento é característico de compósitos poliméricos condutores<sup>[68]</sup> e de sólidos de sistemas desordenados que possuem alta condutividade<sup>[69]</sup>.

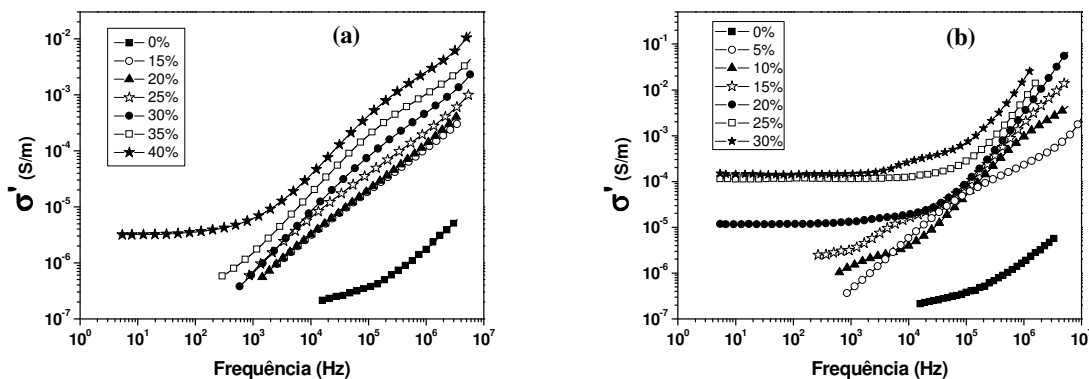
A figura 3.9 mostra o comportamento da resistividade imaginária em função da frequência para as mesmas amostras da figura 3.8.



**Figura 3.9:** Variação da resistividade imaginária com a frequência para compósitos com diferentes tipos e quantidades de cargas condutoras. Amostras de (a) PUR/CANP e (b) PUR/NF.

Lembrando que  $\rho''$  está associado à parte capacitiva do material, o fato da resistividade imaginária decrescer com o aumento da frequência e com o aumento da fração de volume das cargas condutoras, revela que o material torna-se mais condutor. Também neste caso, o fato das amostras de PUR/CANP 40% e PUR/NF 20, 25 e 30% apresentarem comportamento diferente das demais indica que as mesmas possuem altos valores de condutividade comparado com as demais frações de volume.

Na figura 3.10 estão ilustrados os espectros da condutividade real em função da frequência nas mesmas amostras analisadas anteriormente.



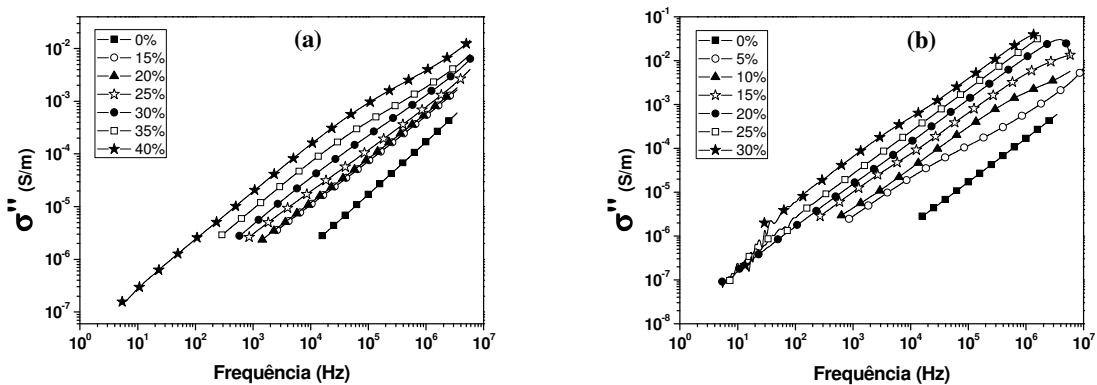
**Figura 3.10:** Variação da condutividade real  $\sigma'$  em função da frequência em amostras de (a) PUR/CANP e (b) PUR/NF com diferentes frações de volume.

Nas figuras acima se observa que a condutividade na amostra de PUR só é obtida a altas frequências e que independentemente da fração de volume de CANP ou NF há um aumento na condutividade com o aumento da frequência. A dependência da condutividade com a frequência é devida ao transporte *hopping* entre sítios localizados, uma vez que a condução *hopping* torna-se mais significativa a altas frequências<sup>[3,18]</sup>.

Em ambos os tipos de cargas condutoras a condutividade aumenta com o aumento da fração de volume, sendo que as amostras com 40% de CANP e com 20, 25 e 30% de NF a condutividade é constante em baixas frequências. Isso ocorre porque nessas frações de volume há um caminho contínuo de partículas/agregados de cargas condutoras formado através da matriz PUR (limiar de percolação) [41,43]. Com isso pode-se afirmar que a percolação ocorre com 40% de volume no PUR/CANP e a 20% de volume no PUR/NF.

Nota-se na figura 3.10 que a condutividade real aumenta com o aumento da frequência de maneira praticamente linear. O fato do aumento da condutividade com o aumento da frequência não ser uma reta perfeita é característico de materiais condutores em sistemas desordenados [69].

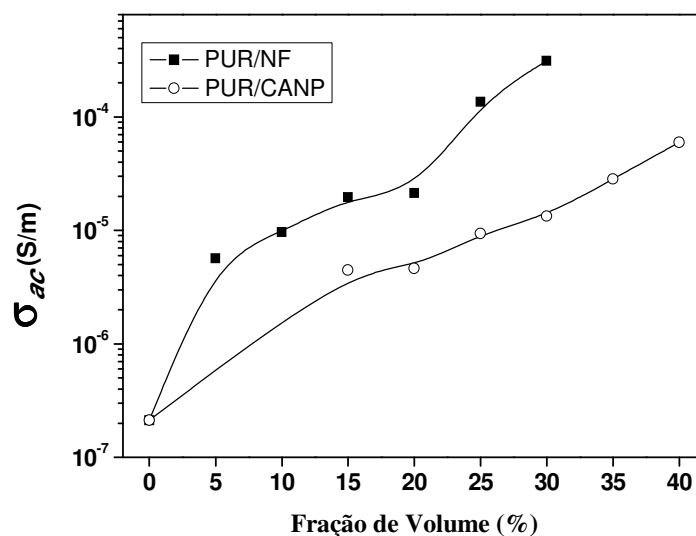
A condutividade imaginária em função da frequência para as mesmas amostras analisadas está ilustrada na figura 3.11.



**Figura 3.11:** Variação da condutividade imaginária  $\sigma''$  em função da frequência em amostras de (a) PUR/CANP e (b) PUR/NF com diferentes frações de volume.

A condutividade imaginária é proporcional à impedância imaginária, desse modo ela está associada a efeitos de dissipação de energia do material. Na figura 3.11 observa-se que  $\sigma''$ , independente do tipo de carga condutora, aumenta com o aumento da frequência, pois a condução torna-se maior e a dissipação também.  $\sigma''$  também aumenta com o aumento da fração de volume de CANP ou NF, novamente pelo fato de aumentar a condutividade do material o que também aumenta a dissipação.

O gráfico da figura 3.12 mostra uma comparação da condutividade  $\sigma''$  na frequência de  $1,5 \times 10^4$  Hz em amostras de PUR/CANP e PUR/NF em função da fração de volume. Adotou-se essa frequência devido a uma limitação experimental, pois essa foi a frequência mais baixa que o equipamento detectou corrente nas amostras isolantes.



**Figura 3.12:** Comparação da condutividade  $ac$  em função da fração de volume de CANP e NF introduzido na matriz polimérica PUR.

É importante ressaltar que o limiar de percolação depende de vários fatores não só das cargas condutoras como tamanho de partícula, área de superfície, densidade, condutividade, entre outros. A matriz polimérica exerce grande influência no limiar de percolação, fatores como densidade, porosidade, ductilidade, e muitas outras propriedades dos polímeros afetam de maneira significativa a distribuição de cargas condutoras.

Por exemplo, Stoyanov et al (2009)<sup>[7]</sup> estudaram um compósito na qual a matriz é o SEBS (*styrene-co-ethylene-co-butylene-styrene*) e a carga condutora o NF (tamanho de partícula de 30 nm e área de superfície de 795 m<sup>2</sup>/g). Nesse compósito o limiar de percolação encontrado foi de 4,62% de volume. Zois et al (2001)<sup>[45]</sup> determinaram um limiar de percolação de 6,2% de volume de NF em compósitos de polipropileno com NF (*polypropylene/carbon black*). Nanda et al (2010)<sup>[3]</sup> determinaram o limiar de percolação em 30 phr de NF no compósito *Reinforced chorosulfonated polyethylene vulcanizates/conductive carbon black*.

Nesses exemplos tanto as matrizes poliméricas como os tipo de NF utilizado são diferentes em cada caso. Além disso, o método de obtenção das amostras também é diferente. Isso mostra que a dispersão de cargas condutoras em matrizes poliméricas depende de muitos fatores e que para cada compósito um específico limiar de percolação é encontrado.

A tabela 3.1 apresenta os valores da condutividade  $dc$  e  $ac$  das amostras analisadas.

**Tabela 3.1:** Valores da condutividade  $dc$  e  $ac$  das amostras analisadas de PUR, PUR/CANP e PUR/NF.

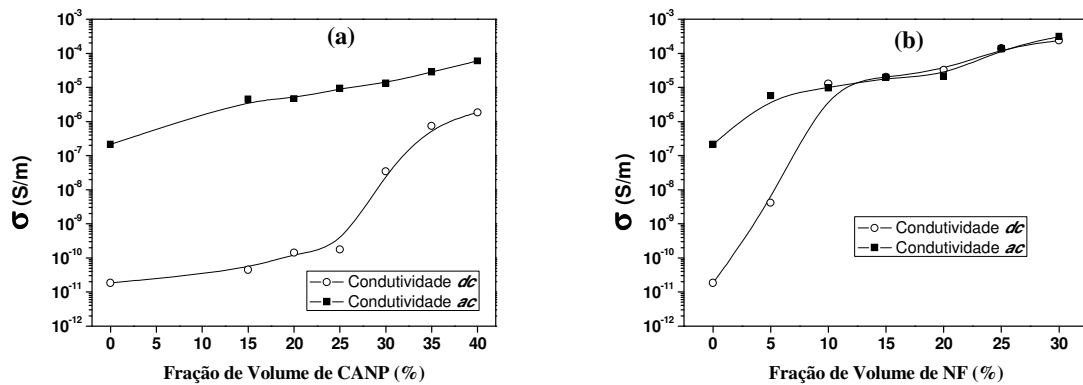
Amostras	$\sigma_{dc}$ (S/m)	$\sigma_{ac}$ (S/m)
PUR	$1,832 \times 10^{-11}$	$2,130 \times 10^{-7}$
PUR/CANP 15%	$4,448 \times 10^{-11}$	$4,466 \times 10^{-6}$
PUR/CANP 20%	$1,403 \times 10^{-10}$	$4,644 \times 10^{-6}$
PUR/CANP 25%	$1,755 \times 10^{-10}$	$9,400 \times 10^{-6}$
PUR/CANP 30%	$3,417 \times 10^{-8}$	$1,337 \times 10^{-5}$
PUR/CANP 35%	$7,416 \times 10^{-7}$	$2,843 \times 10^{-5}$
PUR/CANP 40%	$1,839 \times 10^{-6}$	$5,983 \times 10^{-5}$
PUR/NF 5%	$4,131 \times 10^{-9}$	$5,676 \times 10^{-6}$
PUR/NF 10%	$1,290 \times 10^{-5}$	$9,662 \times 10^{-6}$
PUR/NF 15%	$2,008 \times 10^{-5}$	$1,968 \times 10^{-5}$
PUR/NF 20%	$3,243 \times 10^{-5}$	$2,136 \times 10^{-5}$
PUR/NF 25%	$1,402 \times 10^{-4}$	$1,357 \times 10^{-4}$
PUR/NF 30%	$2,393 \times 10^{-4}$	$3,123 \times 10^{-4}$

Os valores da condutividade dos compósitos com suas respectivas frações de volume expostos na tabela acima revelam que as partículas/agregados de NF estão mais bem dispersas que as do CANP na matriz PUR, uma vez que o limiar de percolação é menor no compósito PUR/NF. Além do mais, os valores de  $\sigma_{dc}$  e  $\sigma_{ac}$  são mais elevados para o compósito PUR/NF nas mesmas frações de volume (15, 20, 25 e 30%), confirmando assim uma melhor distribuição de NF do que CANP através da matriz polimérica.

O CANP possui maior condutividade que o NF, no entanto, o fato do NF ser mais leve proporciona uma melhor dispersão em solução, pois as partículas de CANP, devido a sua maior densidade, tendem a formar maiores concentrações localizadas, principalmente, na parte inferior do substrato de deposição (lâmina de vidro). Além disso, o NF possui maior área superficial, o que proporciona um melhor contato para formação de um caminho contínuo através da matriz.

A grande diferença entre os valores do limiar de percolação pode estar associada, entre outros fatores, ao tamanho de partículas das cargas condutoras (50 nm para o CANP e 35 nm para o NF), uma vez que quanto menor o diâmetro da partícula menor será o limiar de percolação<sup>[70]</sup>.

Na figura 3.13 apresenta-se uma comparação entre as condutividades  $dc$  (obtida pelo MDP) e  $ac$  na frequência de  $1,5 \times 10^4$  Hz (obtida por EIE) das amostras analisadas.



**Figura 3.13:** Comparação das condutividades  $dc$  e  $ac$  em função da fração de volume de (a) CANP e (b) NF.

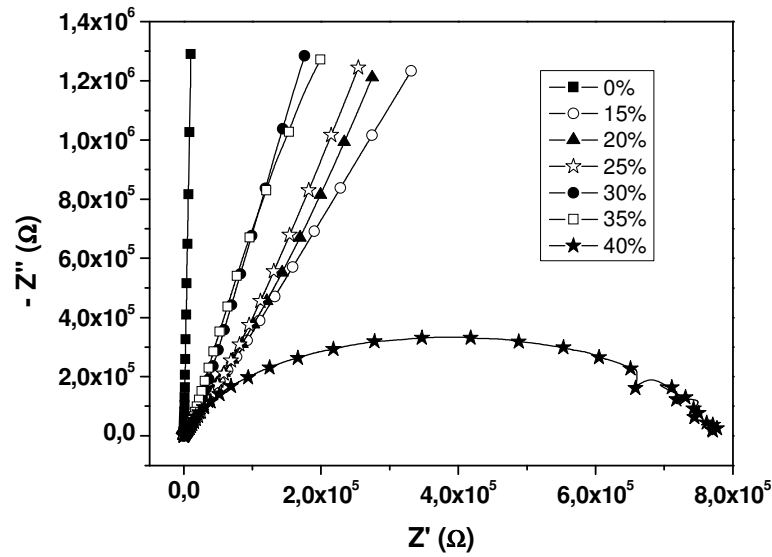
No caso das amostras de PUR/CANP há uma grande diferença entre os valores da condutividade  $dc$  e  $ac$ . Esse compósito não possui altos valores de condutividade, comparado ao PUR/NF, e como a condutividade  $ac$  foi determinada num alto valor de frequência, o que torna a medida muito mais sensível, ele apresentou maiores valores para a condutividade  $ac$  do que para a  $dc$ . De modo que para realizar uma comparação razoável seria necessário analisar a condutividade  $ac$  em uma frequência mais baixa.

Nas amostras de PUR/NF essa diferença foi observada apenas na matriz PUR e no compósito com 5% de volume de NF, amostras que também possuem baixa condutividade. Já os compósitos com fração de volume maior ou igual a 10% de NF não tiveram essa diferença por apresentarem altos valores de condutividade, indicando assim uma melhor dispersão de NF do que CANP através da matriz PUR.

### 3.4 Análise dos Diagramas de Nyquist.

Supondo que os compósitos PUR/CANP e PUR/NF possuam unicamente efeitos resistivos e capacitivos pode-se representar o comportamento elétrico dos mesmos com base em circuitos de resistores e capacitores, combinados em série, paralelo ou de maneira mista.

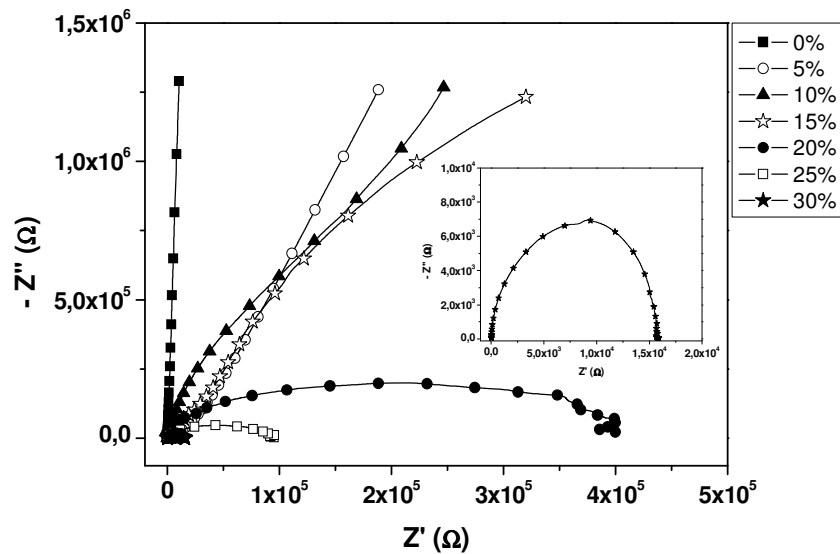
A figura 3.14 ilustra o diagrama de Nyquist para amostras do compósito PUR/CANP com diferentes frações de volume.



**Figura 3.14:** Diagrama de Nyquist para amostras de PUR, PUR/CANP 15, 20, 25, 30, 35 e 40% de volume.

Na figura 3.14 o semicírculo completo é observado apenas com 40% de CANP, indicando que nessa fração de volume o compósito é condutor. O ponto do semicírculo que intercepta o eixo de  $Z'$  é a resistência global do compósito (aproximadamente  $8 \times 10^5 \Omega$ ). Nas amostras abaixo de 40% de CANP o semicírculo só seria observado em baixas frequências, devido a frequência de relaxação das mesmas.

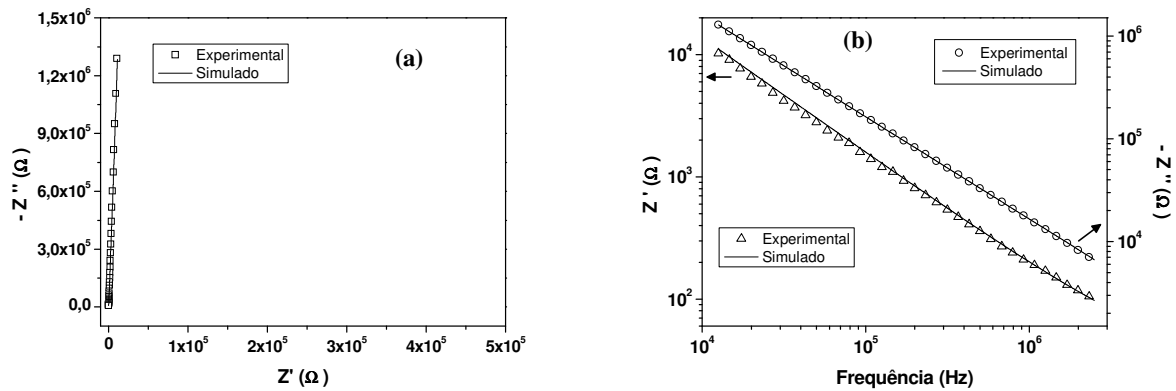
O Diagrama de Nyquist para amostras de PUR/NF está ilustrado na figura 3.15.



**Figura 3.15:** Diagrama de Nyquist para amostras de PUR, PUR/NF 5, 10, 15, 20, 25 e 30% de volume.

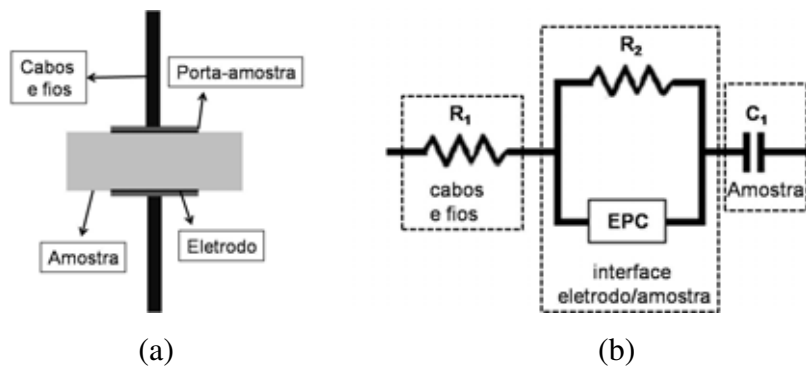
Neste caso o semicírculo completo é observado nas amostras com 20, 25 e 30% (ilustração em destaque) de volume de NF. Com isso, o limiar de percolação é de 20% de volume de NF e a resistência global é de  $4 \times 10^5 \Omega$  (20%),  $1 \times 10^5 \Omega$  (25%) e  $1,6 \times 10^4 \Omega$  (30%).

Na figura 3.16 é apresentado o diagrama de Nyquist e espectros da impedância real e imaginária em função da frequência e seus respectivos ajustes, necessários para determinação do circuito equivalente, para a amostra de PUR.



**Figura 3.16:** Resultados experimentais e simulação para a matriz PUR (a) Diagrama de Nyquist e (b)  $Z'$  e  $Z''$  em função da frequência.

De acordo com o ajuste realizado, o circuito equivalente que pode representar o comportamento elétrico da amostra de PUR é composto por dois resistores, um capacitor e um elemento de fase *EPC* (figura 3.17).



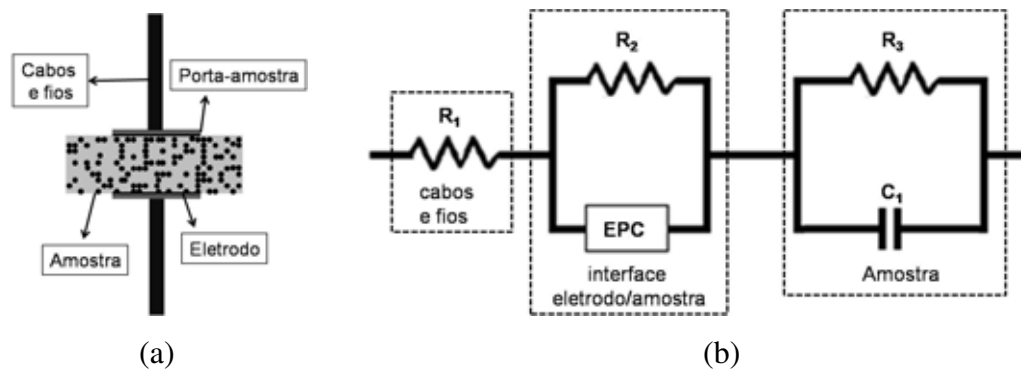
**Figura 3.17:** Ilustrações (a) do sistema montado para realização das medidas de EIE e (b) circuito equivalente que representa o comportamento elétrico da amostra de PUR.

No circuito ilustrado na figura 3.17 (b) a resistência  $R_1$  é a resistência equivalente devido à resistência dos cabos e fios utilizados nas medidas de EIE e da resistência do contato entre o porta-amostra e os eletrodos da amostra. Os elementos  $R_2$  e *EPC*, associados em paralelo, representam os efeitos provocados pela interface eletrodo/amostra. Sendo a



resistência  $R_2$  devido ao eletrodo e o elemento  $EPC$  devido à difusão de alumínio na amostra (injeção de cargas) provocada pela metalização. Por fim, o capacitor  $C_1$  está associado ao efeito capacitivo da matriz PUR.

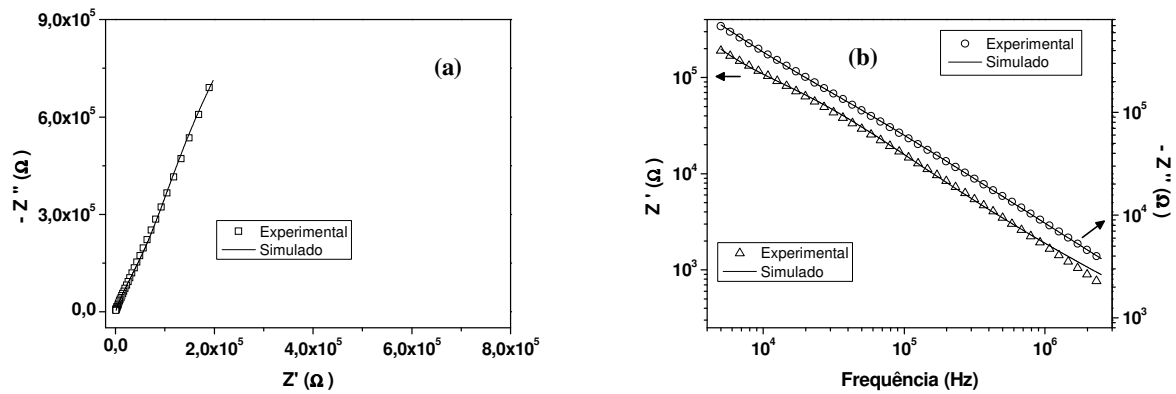
No caso dos compósitos PUR/CANP e PUR/NF, além do caminho capacitivo, devido a matriz polimérica, ocorre a formação de um caminho resistivo, associado em paralelo com o efeito capacitivo, em função da incorporação de cargas condutoras. Dessa forma o circuito equivalente que representa o comportamento elétrico desses compósitos, independente da fração de volume e do tipo de cargas condutoras, é formado por três resistores, um capacitor e um elemento de fase  $EPC$  (figura 3.18).



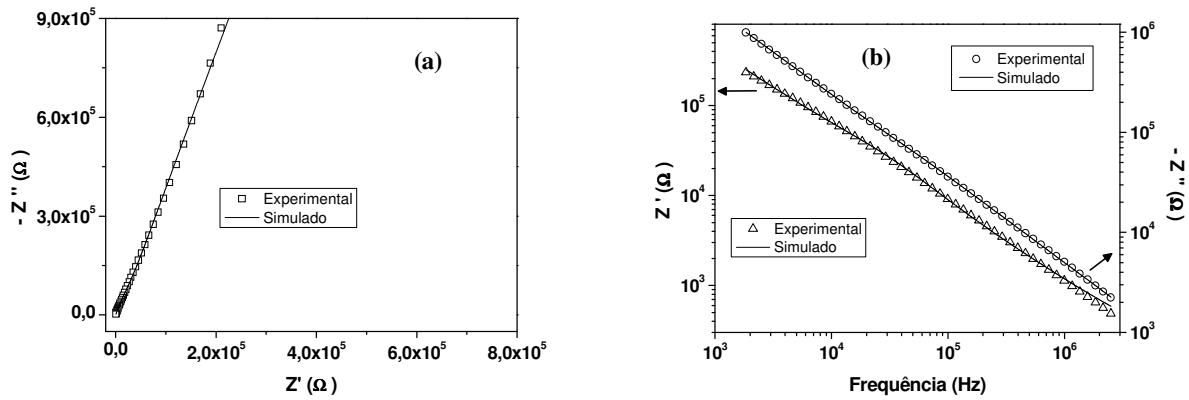
**Figura 3.18:** Ilustrações (a) do sistema montado para realização das medidas de EIE e (b) circuito equivalente que representa o comportamento elétrico das amostras dos compósitos PUR/CANP e PUR/NF para diferentes frações de volume de cargas condutoras.

A diferença do circuito equivalente da figura 3.18 (b) para o da figura 3.17 (b) é o acréscimo de um elemento resistivo na amostra, a resistência  $R_3$ . Ela representa o caminho de condução devido à formação de agregados/aglomerados de CANP ou NF na matriz PUR.

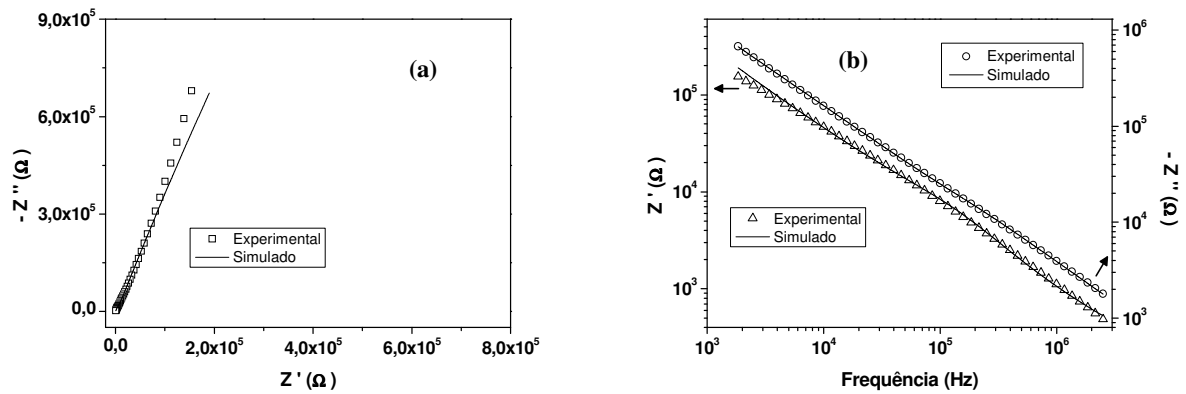
Nas figuras 3.19 à 3.30 estão ilustrados os Diagramas de Nyquist e espectros da impedância real e imaginária em função da frequência e seus respectivos ajustes para as amostras dos compósitos PUR/CANP 15, 20, 25, 30, 35 e 40% de volume de CANP e PUR/NF 5, 10, 15, 20, 25 e 30% de volume de NF.



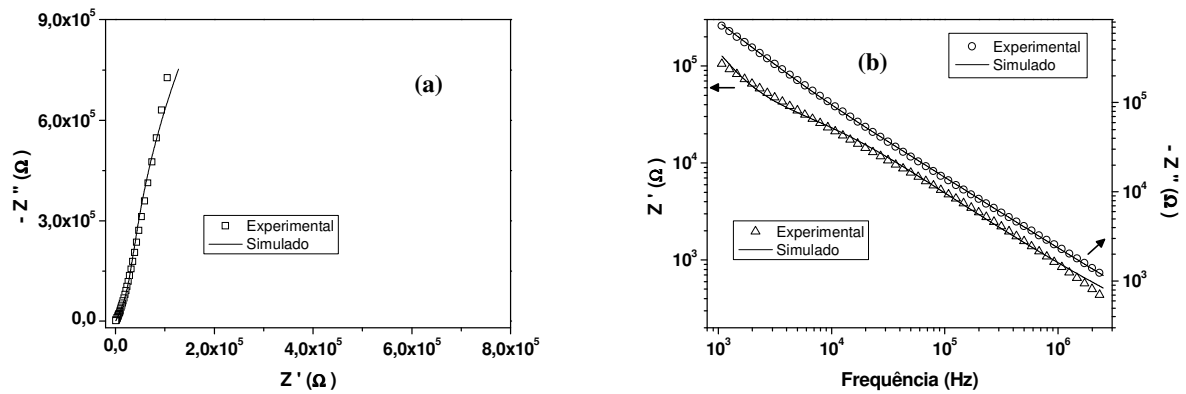
**Figura 3.19:** Resultados experimentais e simulação para o compósito PUR/CANP 15% (a) Diagrama de Nyquist e (b)  $Z'$  e  $Z''$  em função da frequência.



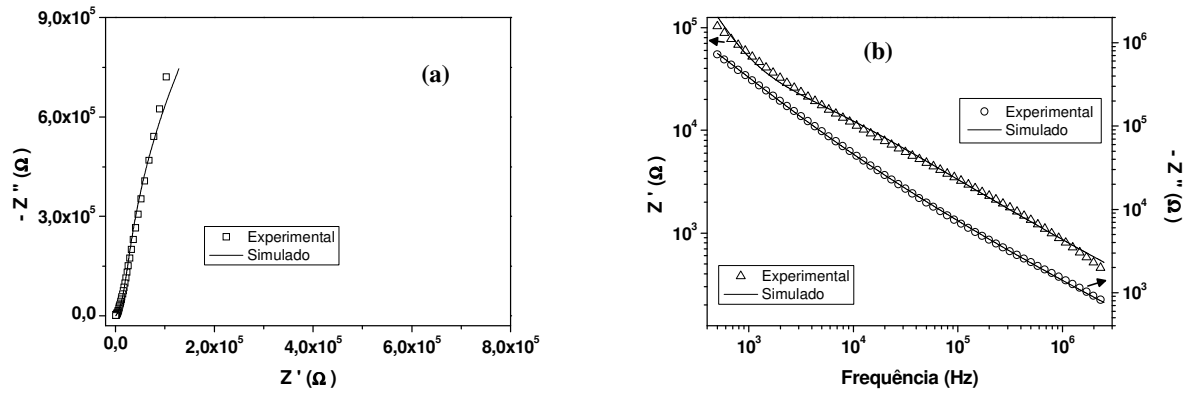
**Figura 3.20:** Resultados experimentais e simulação para o compósito PUR/CANP 20% (a) Diagrama de Nyquist e (b)  $Z'$  e  $Z''$  em função da frequência.



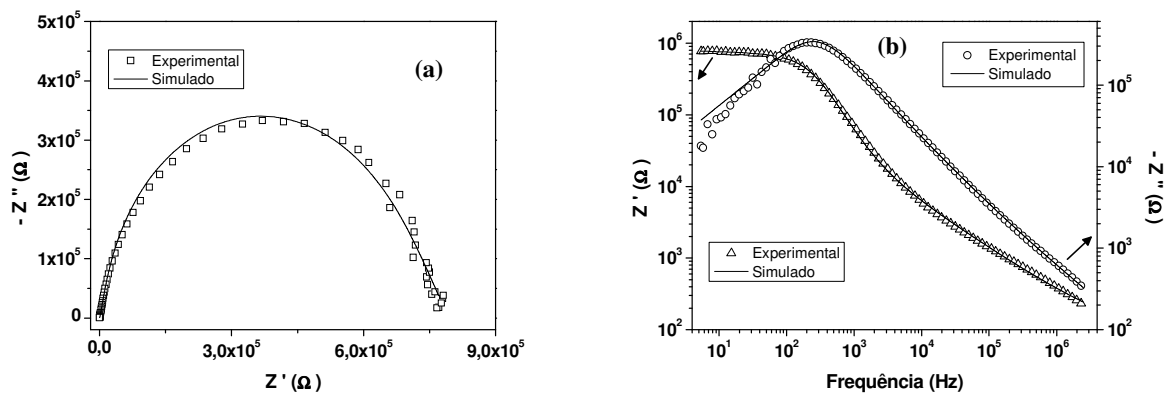
**Figura 3.21:** Resultados experimentais e simulação para o compósito PUR/CANP 25% (a) Diagrama de Nyquist e (b)  $Z'$  e  $Z''$  em função da frequência.



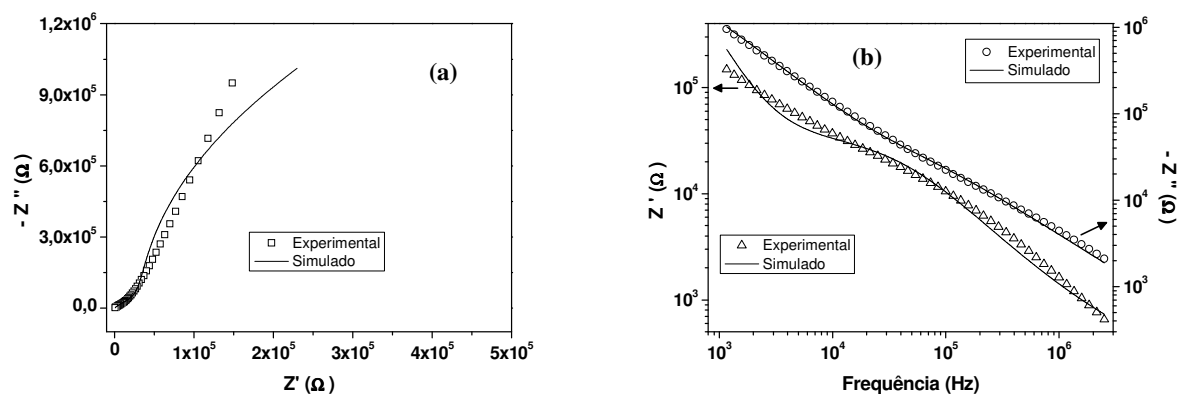
**Figura 3.22:** Resultados experimentais e simulação para o compósito PUR/CANP 30% (a) Diagrama de Nyquist e (b)  $Z'$  e  $Z''$  em função da frequência.



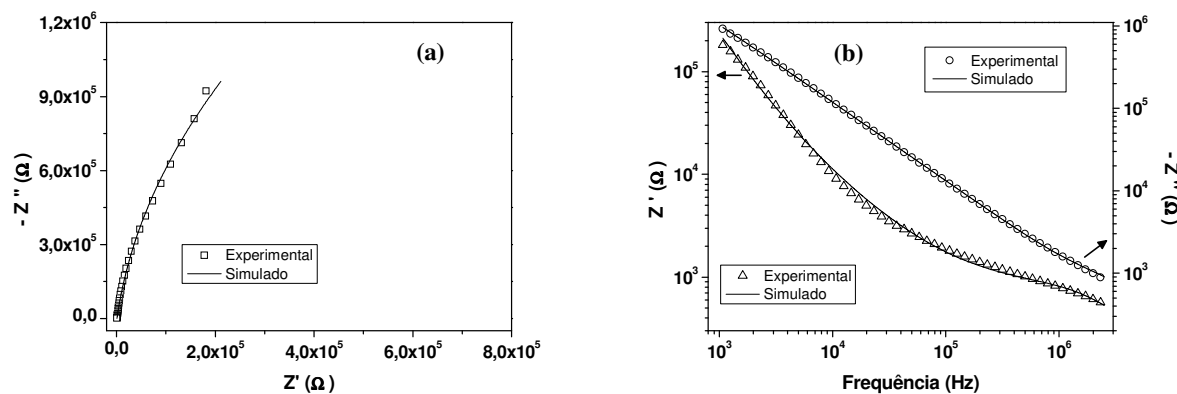
**Figura 3.23:** Resultados experimentais e simulação para o compósito PUR/CANP 35% (a) Diagrama de Nyquist e (b)  $Z'$  e  $Z''$  em função da frequência.



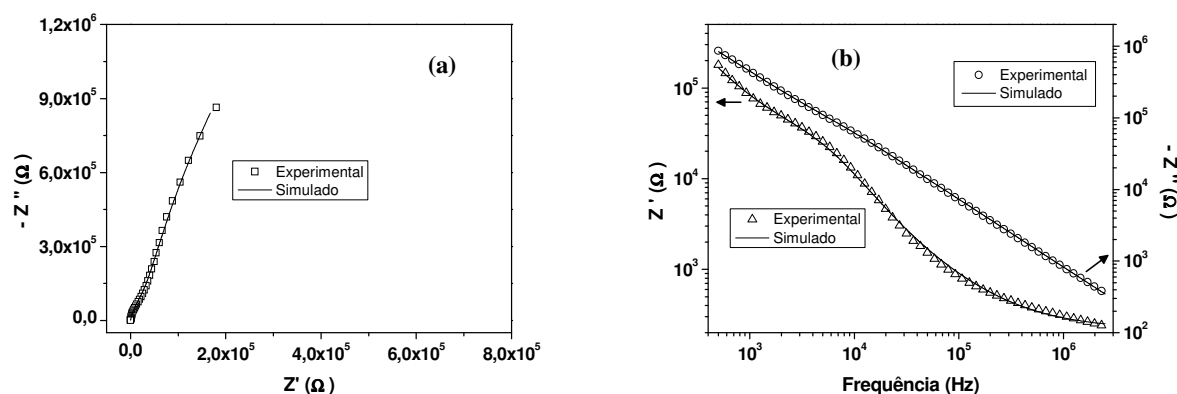
**Figura 3.24:** Resultados experimentais e simulação para o compósito PUR/CANP 40% (a) Diagrama de Nyquist e (b)  $Z'$  e  $Z''$  em função da frequência.



**Figura 3.25:** Resultados experimentais e simulação para o compósito PUR/NF 5% (a) Diagrama de Nyquist e (b)  $Z'$  e  $Z''$  em função da frequência.



**Figura 3.26:** Resultados experimentais e simulação para o compósito PUR/NF 10% (a) Diagrama de Nyquist e (b)  $Z'$  e  $Z''$  em função da frequência.



**Figura 3.27:** Resultados experimentais e simulação para o compósito PUR/NF 15% (a) Diagrama de Nyquist e (b)  $Z'$  e  $Z''$  em função da frequência.

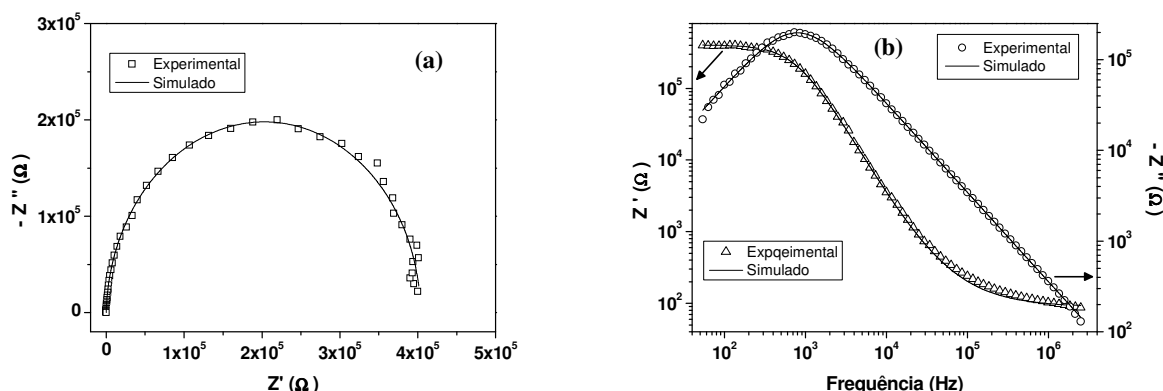


Figura 3.28: Resultados experimentais e simulação para o compósito PUR/NF 20% (a) Diagrama de Nyquist e (b)  $Z'$  e  $Z''$  em função da frequência.

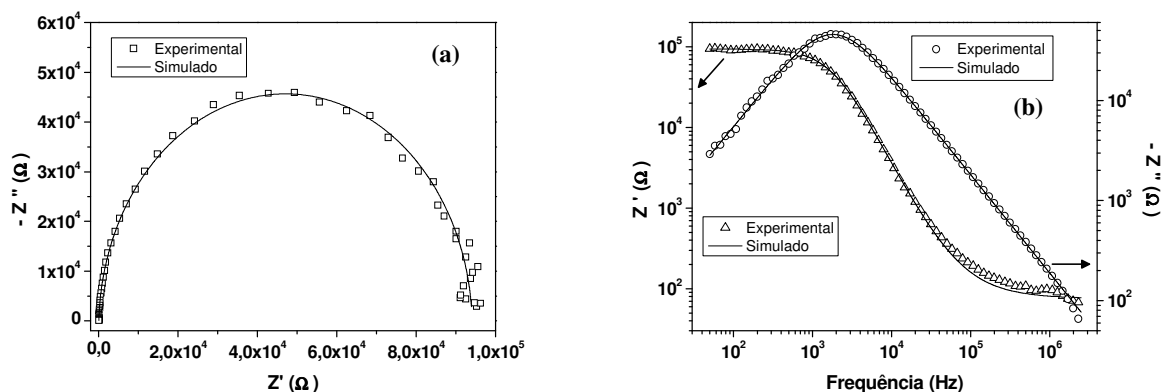


Figura 3.29: Resultados experimentais e simulação para o compósito PUR/NF 25% (a) Diagrama de Nyquist e (b)  $Z'$  e  $Z''$  em função da frequência.

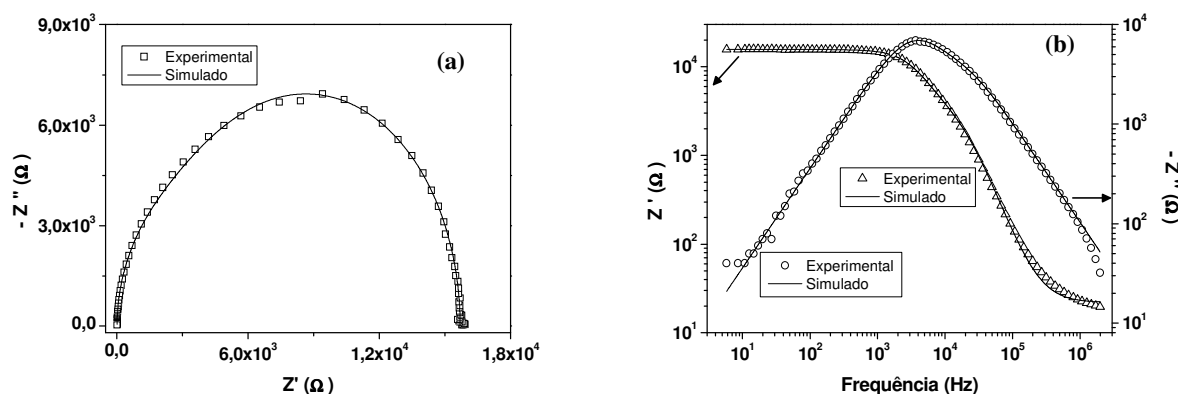


Figura 3.30: Resultados experimentais e simulação para o compósito PUR/NF 30% (a) Diagrama de Nyquist e (b)  $Z'$  e  $Z''$  em função da frequência.

Os valores de todos os elementos dos circuitos equivalentes de cada amostra estão dispostos na tabela 3.2. Lembrando que o valor do elemento de fase  $EPC$  é  $Q$  e o coeficiente  $n$  indica se  $EPC$  aproxima-se de um resistor ( $n = 0$ ) ou de um capacitor ( $n = 1$ ) ideal<sup>[57]</sup>.

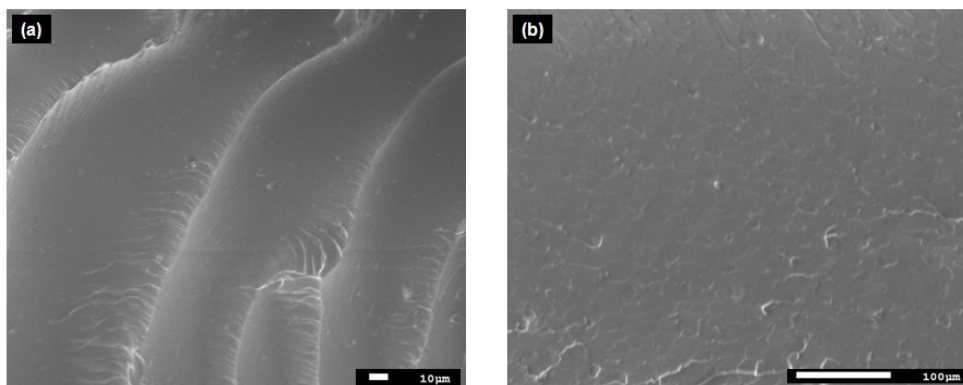
**Tabela 3.2:** Valores dos elementos dos circuitos equivalentes das amostras analisadas.

Amostras	$R_1$ ( $\Omega$ )	$R_2$ ( $\Omega$ )	Q	n	$R_3$ ( $\Omega$ )	$C_1$ (F)
PUR	21,23	$2,70 \times 10^8$	$2,12 \times 10^{-10}$	0,94	-----	$1,08 \times 10^{-11}$
PUR/CANP 15%	42,32	$1,22 \times 10^5$	$7,50 \times 10^{-10}$	0,79	$4,95 \times 10^6$	$4,56 \times 10^{-11}$
PUR/CANP 20%	91,43	$1,47 \times 10^8$	$3,27 \times 10^{-10}$	0,85	$9,67 \times 10^3$	$4,47 \times 10^{-10}$
PUR/CANP 25%	110,56	$3,39 \times 10^7$	$5,47 \times 10^{-10}$	0,84	$3,03 \times 10^3$	$3,24 \times 10^{-10}$
PUR/CANP 30%	56,18	$4,39 \times 10^4$	$1,08 \times 10^{-8}$	0,69	$6,38 \times 10^6$	$1,95 \times 10^{-10}$
PUR/CANP 35%	45,13	$3,73 \times 10^4$	$7,11 \times 10^{-8}$	0,59	$5,65 \times 10^6$	$4,23 \times 10^{-10}$
PUR/CANP 40%	67,29	$2,09 \times 10^5$	$9,11 \times 10^{-8}$	0,63	$5,83 \times 10^5$	$1,06 \times 10^{-9}$
PUR/NF 5%	184,46	$3,56 \times 10^4$	$1,42 \times 10^{-9}$	0,78	$5,43 \times 10^6$	$1,30 \times 10^{-10}$
PUR/NF 10%	207,55	$6,80 \times 10^6$	$2,18 \times 10^{-10}$	0,95	$5,92 \times 10^2$	$1,13 \times 10^{-10}$
PUR/NF 15%	220,23	$1,23 \times 10^7$	$6,23 \times 10^{-10}$	0,93	$2,30 \times 10^4$	$1,23 \times 10^{-9}$
PUR/NF 20%	89,35	$6,50 \times 10^4$	$4,34 \times 10^{-9}$	0,94	$3,38 \times 10^5$	$6,10 \times 10^{-10}$
PUR/NF 25%	75,15	$9,39 \times 10^4$	$1,10 \times 10^{-9}$	0,98	$3,71 \times 10^2$	$3,09 \times 10^{-5}$
PUR/NF 30%	22,30	$2,86 \times 10^3$	$2,70 \times 10^{-9}$	1,00	$1,28 \times 10^4$	$3,34 \times 10^{-9}$

### 3.5 Análise Morfológica

Afim de melhor analisar a morfologia das amostras imagens foram feitas pela técnica de FEG-MEV. A análise foi feita para as cargas condutoras CANP e NF na forma de pó e para matriz PUR e os compósitos PUR/CANP e PUR/NF com 10, 25 e 40% de volume na forma de filmes.

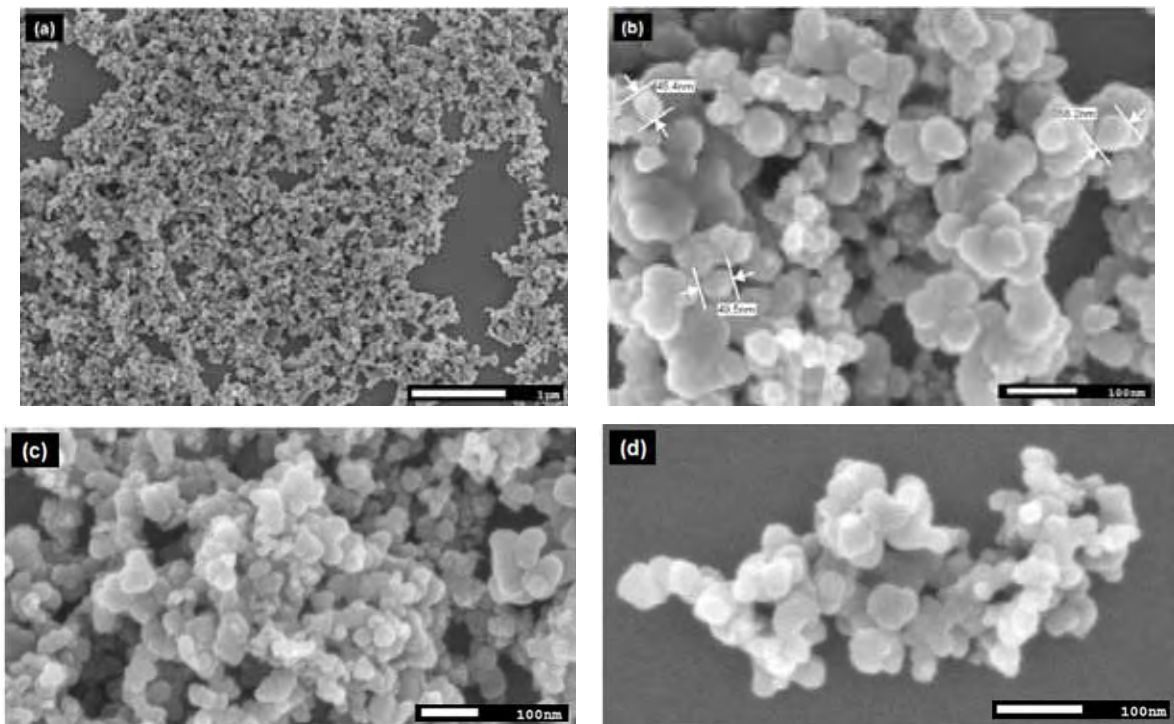
A figura 3.31 mostra imagens em filmes de PUR.



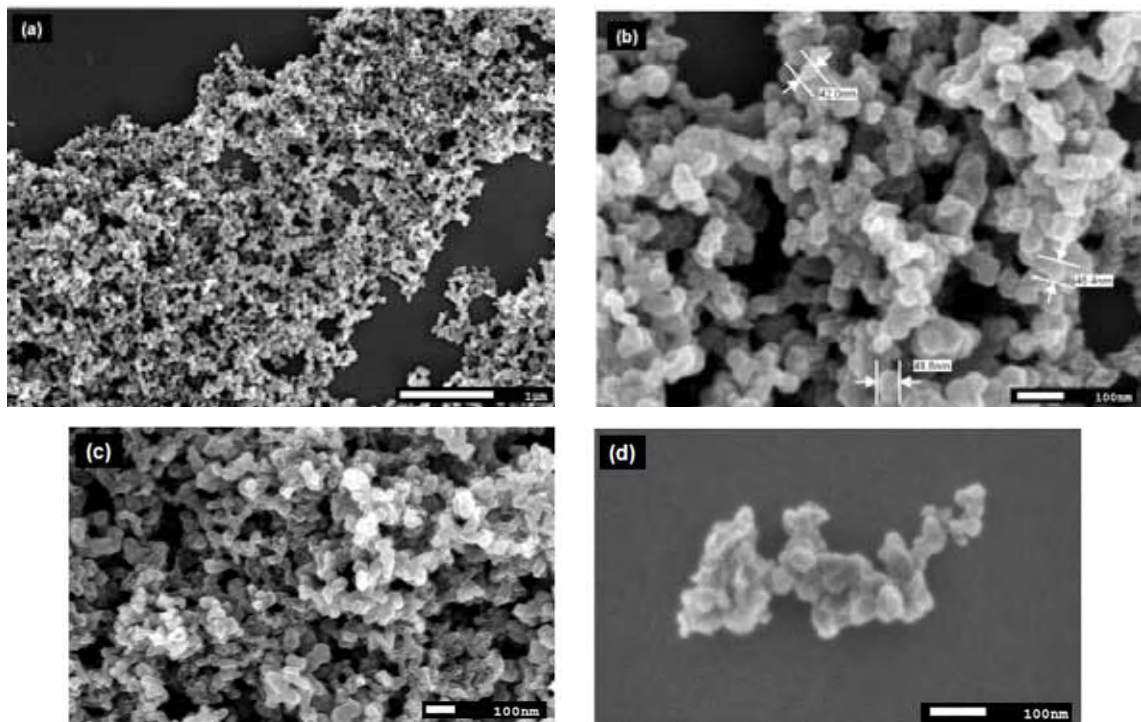
**Figura 3.31:** Imagens de FEG-MEV para amostra de (a) e (b) filmes de PUR.

Nas fotos acima se observa apenas um tipo de material, o polímero PUR. Sendo que os diferentes desníveis (com maior destaque na figura 3.31 (a)) foram causados pela fratura da amostra em nitrogênio líquido.

As imagens de CANP e NF são apresentadas na figura 3.32 e 3.33, respectivamente.



**Figura 3.32:** Imagens de FEG-MEV: (a), (b), (c) e (d) CANP na forma de pó.

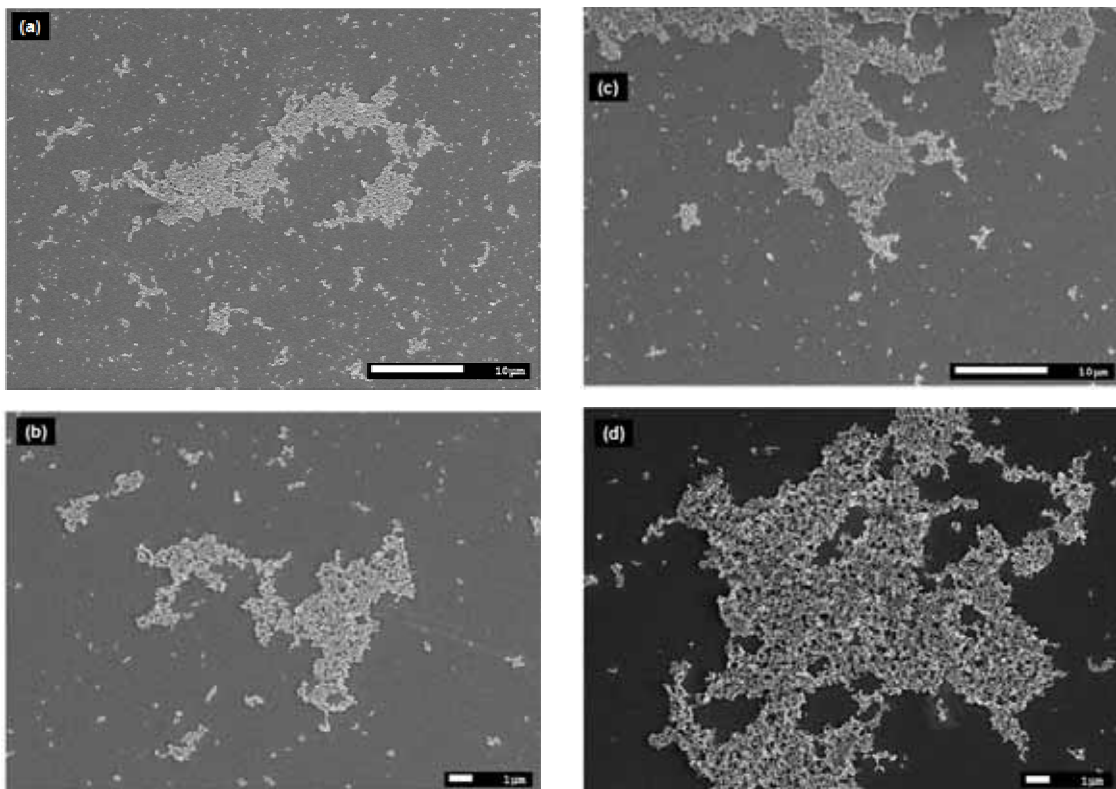


**Figura 3.33:** Imagens de FEG-MEV: (a), (b), (c) e (d) NF na forma de pó.

Nas figuras acima se observa que as partículas primárias do CANP e do NF possuem forma esférica de modo a organizarem em agregados, pequenas concentrações de partículas

primárias (figuras 3.32 (d) e 3.33 (d)), e em aglomerados, que são ramificações longas e complexas de agregados<sup>[31,32]</sup>. Quanto ao tamanho de partícula primária, não há como ter certeza se o valor medido corresponde a uma partícula primária ou a um pequeno agregado com poucas partículas primárias e por isso eles não correspondem aos valores do fabricante (50 nm para o CANP e 35 nm para o NF). No entanto, os diâmetros medidos de NF possuem menor valor (figura 3.33 (b)) que os do CANP (figura 3.32 (b)).

Uma comparação de como se deu a dispersão de CANP e de NF dispersados em álcool isopropílico numa ponta ultrassônica e depositado em substrato de silício é feita nas imagens da figura 3.34.

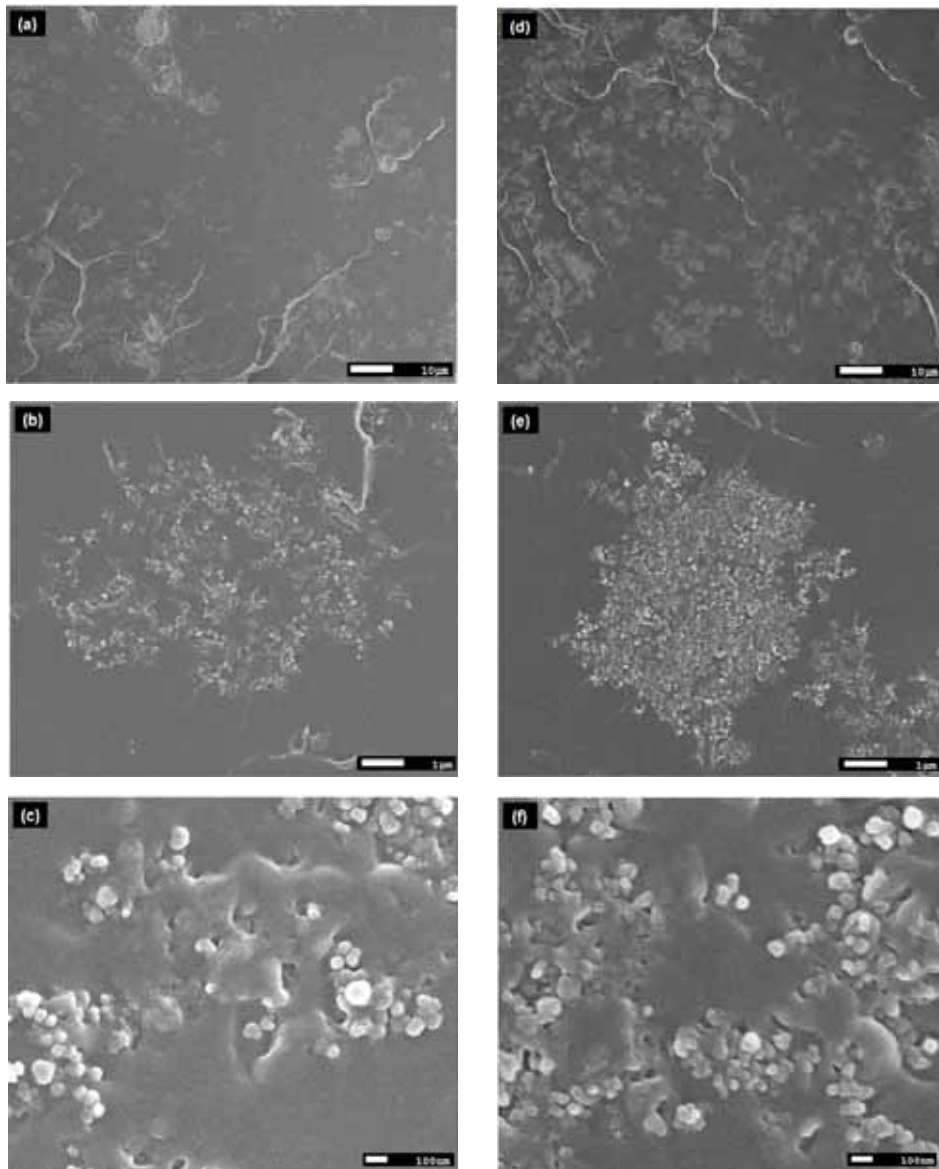


**Figura 3.34:** Imagens de FEG-MEV comparando a dispersão de CANP e NF na forma de pó em substrato de silício. (a) e (b) CANP e (c) e (d) NF.

Nota-se na figura 3.34 que no CANP ocorreu a formação de muitos agregados com poucas partículas dispersos pelo substrato, de modo que formaram-se vários agregados pequenos ao invés de um grande aglomerado. Enquanto que no NF a maioria dos agregados formados estão bem próximos uns dos outros formando assim um grande aglomerado.

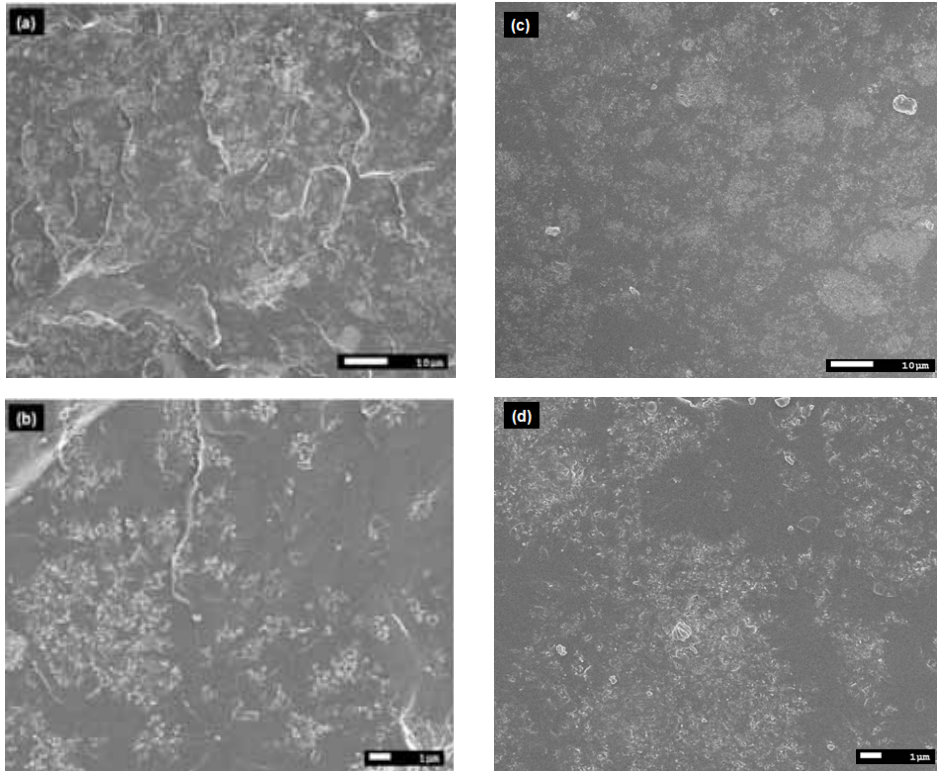
Para analisar como se deu a dispersão de cada tipo de cargas condutoras na matriz polimérica imagens dos filmes de PUR/CANP e PUR/NF nas frações em massa de 10, 25 e 40% estão apresentadas nas figuras 3.35, 3.36 e 3.37, respectivamente.





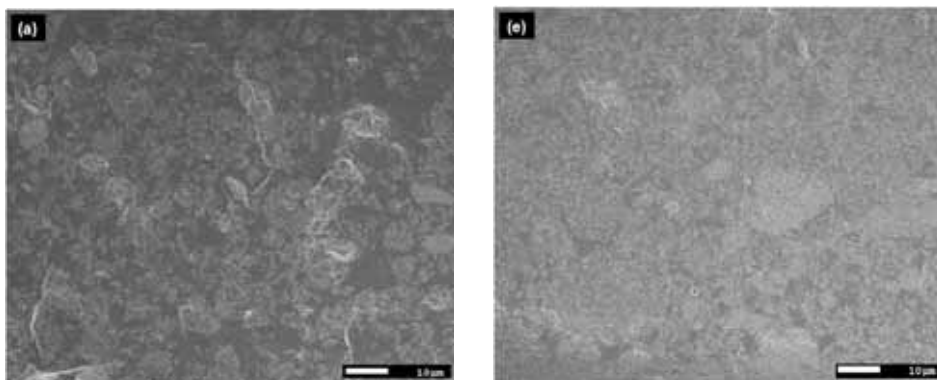
**Figura 3.35:** Imagens de FEG-MEV dos compósitos (a), (b) e (c) PUR/CANP 10% de volume e (d), (e) e (f) PUR/NF 10% de volume.

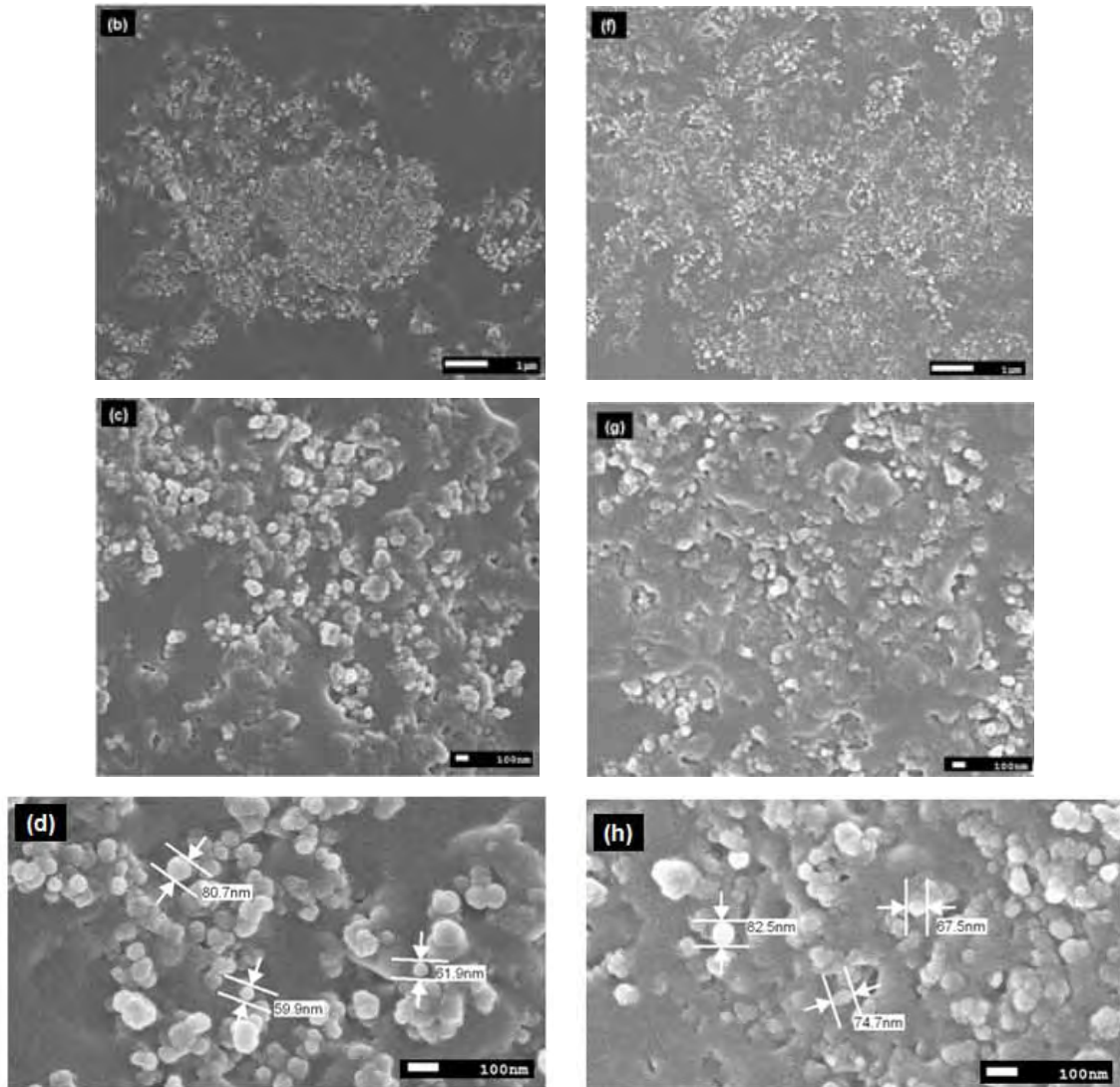
Comparando as imagens de PUR/CANP com as de PUR/NF, ambos com 10% de volume, nota-se que há uma melhor distribuição de NF como um todo na matriz (figura 3.35 (a) e (d)). A ampliação da imagem com CANP (figura 3.35 (b)) e com NF (figura 3.35 (e)) mostra que as partículas de NF estão bem próximas umas das outras de modo a formar um aglomerado através da matriz. No entanto, as partículas de CANP formam pequenos agregado separados por material isolante (matriz polimérica).



**Figura 3.36:** Imagens de FEG-MEV dos compósitos (a) e (b) PUR/CANP 25% de volume e (c) e (d) PUR/NF 25% de volume.

Nas imagens dos compósitos na fração de volume de 25 % fração de volume (figura 3.36) também se observa uma melhor dispersão de NF através da matriz. Nas medidas elétricas nessa fração de volume o compósito PUR/NF está percolado e o PUR/CANP, o que é nitidamente observado nas imagens de FEG-MEV acima.





**Figura 3.37:** Imagens de FEG-MEV dos compostos (a), (b) e (c) PUR/CANP 40% de volume e (d), (e) e (f) PUR/NF 40% de volume.

Na comparação entre as imagens do composto PUR/CANP (figura 3.37 (a), (b), (c) e (d)) com o PUR/NF (figura 3.37 (e), (f) (g) e (h)) com 40% de volume observa-se uma melhor distribuição de NF, em relação ao CANP, através da matriz polimérica.

As imagens apresentadas nas figuras 3.34 à 3.37 mostraram que ocorreu melhor dispersão de NF através da matriz polimérica. Observou-se que o NF forma grandes concentrações de aglomerados, enquanto que o CANP forma agregados com pequenas quantidades de partícula separadas por regiões isolantes. Isso pode explicar os compostos com NF possuir maior condutividade que os com CANP, possuindo assim menor limiar de percolação.

---

## CONCLUSÕES

---

*“Erros são, no final das contas, fundamentos da verdade. Se um homem não sabe o que uma coisa é, já é um avanço do conhecimento saber o que ela não é.”*

**- Carl Edward Sagan -**

---

A partir da análise de DSC concluiu - se que a  $T_g$  da matriz PUR e dos compósitos PUR/CANP e PUR/NF é de aproximadamente 39°C. Isso revela que a incorporação de cargas condutoras, independente do tipo ou da fração de volume, não interfere nas propriedades térmicas da matriz, pois sua  $T_g$  e característica amorfa são mantidas.

A análise da condutividade  $dc$ , feito pelo MDP, revelou que o aumento da fração de volume de CANP ou NF provoca uma diminuição na resistência do material, o que aumenta na condutividade  $dc$ , sendo que os maiores valores da condutividade são observados nos compósitos PUR/NF.

Quanto a análise da condutividade  $ac$ , feita pela técnica de EIE, os espectros da condutividade em função da frequência indicam um menor limiar de percolação para o PUR/NF (20% de volume) do que o PUR/CANP (40% de volume).

Na comparação feita da condutividade  $dc$  e  $ac$  foi constatado que nos compósitos com CANP há uma grande diferença entre os valores, porém nos compósito com NF somente na fração de volume de 5% é que existe essa diferença. A técnica de EIE é mais sensível que o MDP, por isso os valores da condutividade  $ac$  são maiores que os da condutividade  $dc$ , de modo que uma comparação nos compósitos com CANP deveria ser feita em baixa frequência. Já nos compósitos com NF isso não é necessário porque eles apresentam altos valores de condutividade.

Por meio dos resultados de EIE foi possível realizar simulações e determinar um circuito equivalente que represente o comportamento elétrico da amostra de PUR e para as amostras de PUR/CANP e PUR/NF nas diferentes frações de volume. Os circuitos são compostos pela associação em série de três componentes: cabos e fios utilizados nas medidas e contato elétrico entre porta-amostra e eletrodo da amostra (resistência  $R_1$ ), interface eletrodo/amostra (resistência  $R_2$  e elemento de fase  $EPC$ , associados em paralelo) e o filme das amostras analisadas (no caso do PUR, um capacitor  $C_1$  e no caso dos filmes dos compósitos, uma resistência  $R_3$  e um capacitor  $C_1$  associados em paralelo).

As imagens de FEG-MEV mostraram que a estrutura do CANP e do NF é semelhante. As partículas primárias organizam-se em agregados enquanto a união desses agregados forma uma estrutura longa e complexa denominada aglomerados. Além disso, observou-se nos filmes dos compósitos que o CANP tende a formar pequenos agregados separados pela matriz polimérica enquanto que o NF tende a formar concentrações próximas de agregados, o que caracteriza os aglomerados. Com relação à distribuição de CANP e NF através da matriz foi possível visualizar que nas frações com 10% de volume há formação de agregados e pequenos aglomerados separados pela matriz polimérica. Na fração de 25% houve a formação de um caminho contínuo de NF, mas não para o CANP que só percolou com 40% de volume.

A partir de toda a análise realizada ao longo do trabalho concluí-se que o compósito PUR/NF, quando comparado ao PUR/CANP, possui melhores propriedades elétricas. O fato do PUR/NF possuir menor limiar de percolação que o PUR/CANP está associado ao menor tamanho de partícula e maior área de superfície do NF em relação ao CANP, mesmo o CANP possuindo maior condutividade, isso porque o importante para atingir o limiar de percolação é o contato físico entre as partículas condutoras através da matriz.

---

**PERSPECTIVAS**

---

*“Toda a nossa ciência, comparada com a realidade, é primitiva e infantil – e, no entanto, é a coisa mais preciosa que temos.”*

**- Albert Einstein -**

---

Resultados referentes à condutividade elétrica mostraram que o limiar de percolação do PUR/NF foi alcançado com 20% de volume e do PUR/CANP com 40% de volume. Mesmo o CANP possuindo maior condutividade os compósitos de PUR/CANP apresentaram menor condutividade em relação aos compósitos de PUR/NF. Isso se deve, principalmente, a melhor dispersão de NF através da matriz polimérica, o que proporcionou a formação de um caminho contínuo com uma menor fração de volume.

No entanto, o limiar de percolação pode ser diminuído, para os mesmos tipos de cargas condutoras estudadas no trabalho, com uma alteração no método de síntese. Arlindo (2010)<sup>[57]</sup> obteve melhor dispersão de nanofitas do sistema *Indium Tin Oxide* (ITO) no polimetilmetacrilato (PMMA) dispersando as nanofitas em ponta ultrassônica do que no ultrassom convencional. Em trabalhos futuros a síntese desses compósitos pode ser feita dispersando o CANP e o NF em ponta ultrassônica para estudar as propriedades elétricas e compará-las aos resultados desse trabalho.

Outra maneira de estudar a diminuição do limiar de percolação é a obtenção de compósitos com o mesmo tipo de cargas condutoras, porém com propriedades diferentes. Nos estudos feitos por Yang e Liang (2008)<sup>[31]</sup> para cada NF produzidos por diferentes fabricantes, há diferentes valores do diâmetro das partículas primárias e do número de partículas por agregados. Desse modo, diferentes valores para o limiar de percolação pode ser determinado numa mesma matriz ao variar o NF.

No que diz respeito ao estudo das propriedades mecânicas desses compósitos um estudo amplo pode ser feito, pois o presente trabalho não teve como objetivo esse estudo e na literatura poucos estudos são encontrados sobre essas propriedades em compósitos poliméricos condutores tendo o CANP ou o NF como fase condutora.

---

**REFERÊNCIAS**

---

- [1] CALISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- [2] REZENDE M. C.; BOTELHO, E. C. O uso de compósitos estruturais na indústria aeroespacial. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 10, n. 2, p. E4-E10, 2000.
- [3] NANDA, M.; CHAUDHARY, R. N. P.; TRIPATHY, D. K. Dielectric relaxation of conductive carbon black reinforced chlorosulfonated polyethylene vulcanizates. **Polymer Composites**, Brookfield, v. 10, n. 1002, p. 152-162, 2010.
- [4] KOWALSKI, E. L.; ROBERT, R.; FILHO, A. R. Estudo da resposta termicamente estimulada do compósito LDPE/CB por meio da técnica de corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC). **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 5, p. 1115-1118, 2009.
- [5] LEI, H. et al. Modeling carbon black/polymer composite sensors. **Sensors and Actuators B**, Lausanne, v. 125, p. 396-407, 2007.
- [6] CHEN, G. S. et al. Gas sensitivity of carbon black/waterborne polyurethane composites. **Carbon**, Elmsford, v. 42, p. 645-651, 2004.
- [7] STOYANOV, H. et al. Dielectric properties and electric breakdown strength of a subpercolative composite of carbon black in thermoplastic copolymer. **Applied Physics Letters**, New York, v. 94, p. 232905.1-232905.5, 2009.
- [8] FURTADO, C. A. et al. Electrochemical behavior of polyurethane ether electrolytes/carbon Black composites and application to Double layer capacitor. **Electrochimica Acta**, New York, v. 46, p. 1629–1634, 2001.
- [9] XIONG, C. et al. Polyurethane/carbon black composites with high positive temperature coefficient and low critical transformation temperature. **Carbon**, Elmsford, v. 43, Letters to the editor, p. 1778–1814, 2005.
- [10] LI, F. et al. Polyurethane/conducting carbon black composites: structure, electric conductivity, strain recovery behavior, and their relationships. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 75, p. 68-77, 2000.

- 
- [11] SAKAMOTO, W. K.; KANDA, D. H. F.; ANDRADE, F. A. Dielectric relaxation of vegetable-based polyurethane. **Journal of Materials Science**, Norwell, v. 38, p. 1465–1470, 2003.
- [12] KANDA, D. H. F. et al. Effect of polyol excess on the electrical property of vegetable-polyurethane film. **Journal of Materials Science**, Norwell, v. 43, p. 5436–5400, 2008.
- [13] ANDRADE, F. A. **Preparação e caracterização elétrica de filmes de poliuretano derivado de óleo de mamona**. 2002. 42 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2002.
- [14] AL-SALEH, M. H.; SUNDARARAJ, U. An innovative method to reduce percolation threshold of carbon black filled immiscible polymer blends. **Composites: Part A: Applied Science and Manufacturing**, Kidlington, v. 39, p. 284-293, 2007.
- [15] DAI, K.; XU, X. B.; LI, Z. M. Electrically conductive carbon black (CB) filled in situ microfibrillar poly(ethylene terephthalate) (PET)/polyethylene (PE) composite with a selective CB distribution. **Polymer: the Chemistry, Physics and Technology of High Polymer**, London, v. 48, p. 849-859, 2007.
- [16] PETIT, L. et al. Actuating Abilities of electroactive carbon nanopowder/polyurethane composite films. **Sensors and Actuators A**, Lausanne, v. 148, p. 105-110, 2008.
- [17] GUIFFARD, B. et al. Enhanced electric field-induced strain in non-percolative carbon nanopowder/polyurethane composites. **Journal of Physics D: Applied Physics**, London, v. 39, p. 3053-3057, 2006.
- [18] SILVA, M. J. **Preparação e caracterização elétrica do compósito de Poliuretano/Negro de Fumo**. 2009. 101f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2009.
- [19] MARINHO, J. R. D. **Macromoléculas e polímeros**. 6. ed. Ilha Solteira: UNESP/FEIS, 2001.
- [20] CANEVAROLO Jr, S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2002.



- [21] ZOPPI, R. A.; PAOLI, M. A. Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais. **Química Nova**, São Paulo, v. 16, n. 6, p. 560-568, 1993.
- [22] FAEZ, R. et al. Polímeros condutores intrínsecos e seu potencial em blindagem de radiações eletromagnéticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 10, n. 3, p. 130-137, 2000.
- [23] VILAR, W. **Química e tecnologia dos poliuretanos**. 3. ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2004. Disponível em: <[www.poliuretanos.com.br](http://www.poliuretanos.com.br)>. Acesso em: 30 jun. 2009.
- [24] CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. M.; CLARO NETO, S. **Poliuretano**: de travesseiros a preservativos, um polímero versátil. Disponível em: <[http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc31\\_3/02-QS-3608.pdf](http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc31_3/02-QS-3608.pdf)>. Acesso em: 15 jul. 2010.
- [25] CANGEMI, J. M. **Biodegradação de poliuretano derivado de óleo de mamona**. 2006. 163 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- [26] ALVES, W. F. **Preparação e caracterização de blendas de Poliuretano derivado do óleo de mamona e poli (o-metoxianilina) e sua avaliação como sensor**. 2005. 127 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2005.
- [27] CRAWFORD, D. M.; BASS, R. G.; HAAS, T. W. Strain effects on thermal transitions and mechanical properties of thermoplastic polyurethane elastomers. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 323, p. 56-63, 1998.
- [28] SILVESTRE FILHO, G. D. **Comportamento mecânico do poliuretano derivado de óleo de mamona reforçado por fibra de carbono**: contribuição para o projeto de hastes de implante de quadril. 2001. 192 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Mecânica, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
- [29] BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO – BNDES. Negro de fumo. **Informe Setorial: complexo químico**, Rio de Janeiro, n. 9, 5 p., jan. 1998. Disponível em: <[www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes\\_pt/Galerias/Arquivos/conhecime nto/setorial/negro.pdf](http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecime nto/setorial/negro.pdf)>. Acesso em: 15 maio 2010.
- [30] WANG, M. J. et al Carbon Black. In: MARK, H. F. (Ed.). **Encyclopedia of polymer science and technology**. New York: John Wiley, 2003. v. 9, p. 52–91.

- [31] YANG, Q. Q.; LIANG, J. Z. A percolation model for insulator-metal transition in polymer-conductor composites. **Applied Physics Letters**, New York, v. 93, p. 131918.1–131918.3, 2008.
- [32] LIANG, J.; YANG, Q. Aggregate structure and percolation behavior in polymer/carbon Black conductive composites. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 102, p. 083508.1–083508.5, 2007.
- [33] FERREIRA, A. A. **Comportamento percolativo do transporte elétrico em Negro de Fumo**. 2007. 62 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
- [34] BROSSEAU, C. et al. Dielectric and microstructure properties of polymer carbon black composites. **Journal Applied Physics**, New York, v. 81, n. 2, p. 882–890, 1997.
- [35] SIGMA-ALDRICH. Material Safety Data Sheet. **Carbon Nanopowder, <50NM (TEM), >=99% trace metals basis**. São Paulo, 2009. 5 p. Disponível em: <www.sigmaaldrich.com>. Acesso em: 11 maio 2010.
- [36] JING, X.; ZHAO, W. The effect of particle size on electric conducting percolation threshold in polymer/conducting particle composites. **Journal of Materials Science Letters**, London, v. 9, p. 377-379, 2000.
- [37] SILVA, M. J. et al. Analysis of conductivity of the PUR/CB composites varying the amounts of polyol and carbon black. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS – ICAM, 11., 2009, Rio de Janeiro. **Proceedings...** Rio de Janeiro: [s.n.], 2009.
- [38] LAVALL, R. L. et al. Nanocompósitos de poliuretano termoplástica e nanotubos de carbono de paredes múltiplas para dissipação eletrostática. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 1, p. 133-140, 2010.
- [39] REBEQUE, P. V. S. et al. Dependência das propriedades elétricas do compósito poliuretano/negro de fumo com o método de síntese. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS – CBECiMat, 19., 2010, Campos do Jordão. **Anais...** Campos do Jordão: [s.n.], 2010.

- [40] REBEQUE, P. V. S.; SILVA, M. J.; KANDA, D. H. F. Estudo da dispersão de segunda fase do compósito poliuretano à base de óleo de mamona e negro de fumo (PUR/NF) por diferentes métodos de síntese. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS – CBECiMat, 19., 2010, Campos do Jordão. **Anais...** Campos do Jordão: [s.n.], 2010.
- [41] STAUFFER, D.; AHARONY, A. **Introduction to percolation theory**. 2. rev. ed. London: Taylor & Francis, 2003.
- [42] STRÜMPLER, R.; GLATZ-REICHENBACH, J. Conducting polymer composites. **Journal of Electroceramics**, Boston, v. 3, n. 4, p. 329-346, 1999.
- [43] BUNDE, A.; DIETERICH, W. Percolation in Composites. **Journal of Electroceramics**, Boston, v. 5, n. 2, p. 81-92, 2000.
- [44] NAN, C. W.; SHEN, Y.; MA, J. Physical properties of composites near percolation. **Annual Review of Materials Research**, Palo Alto, v. 40, p. 131-151, 2010.
- [45] ZOIS, H.; APEKIS, L.; OMASTOVÁ, M. Electrical properties of carbon Black-filled polymer composites. **Macromolecular Symposia**, Heidelberg, v. 170, p. 249-256, 2001.
- [46] NAGASHIMA, H. N. **Simulação de condutividade alternada em sistemas poliméricos e aplicações em polímeros condutivos**. 2000. 155f. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
- [47] CHERMAN, A. A mecânica quântica. In: \_\_\_\_\_. **Sobre os ombros de gigantes: uma história da física**. 2. ed. Rio de Janeiro: Jorge Zahar, 2005.
- [48] GRIFFITHS, D. J. **Introduction to quantum mechanics**. 2. ed. New York: Pearson Prentice Hall, 2005.
- [49] EISIBERG, R. RESNICK, R. **Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**. Rio de Janeiro: Campus, 1979. 17. reimpressão.
- [50] CHIQUITO, A. J.; LANCIOTTI, F. Super-redes semicondutoras: um laboratório de mecânica quântica. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 26, n. 4, p. 315-322, 2004.

- [51] MOTT, S. N. **Metal-insulator transitions**. 2. ed. London: Taylor e Francis, 1990.
- [52] CHINAGLIA, D. L. et al. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 30, n. 4, p. 4504, 2008.
- [53] MACDONALD, J. R.; JOHNSON, W. B. fundamentals of impedance spectroscopy. In: BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005. p. 1-26.
- [54] OLIVEIRA, H. P. **Espectroscopia de impedância aplicada a sistemas nanoestruturados e polímeros condutores**. 2004. 264 f. Tese (Doutorado em Física) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2004.
- [55] NUCCI, A. M. **Estudo de propriedades elétricas de sistema epóxi-anidrido**. 2005. 88 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- [56] COLE, K. S.; COLE, R. H. Dispersion and absorption in dielectrics I – alternating current characteristics. **Journal of Chemical Physics**, New York, v. 9, n. 4, p. 341–351, 1941.
- [57] ARLINDO, E. P. S. **Estudo das propriedades elétricas e ópticas de nanocompósitos transparentes e condutores**. 2010. 97 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2010.
- [58] BOUKAMP, B. A. A nonlinear least squares fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 20, n. 1, p. 31-44, 1986.
- [59] MALISKA, A. M. Microscopia eletrônica de varredura e microanálise. 2007. 97 f. Apostila (Laboratório de Metais) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 2007.
- [60] LUCAS E. F.; SOARES B. G.; MONTEIRO, E. Análise térmica diferencial e calorimetria diferencial de varredura. In: \_\_\_\_\_. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio Janeiro: Editora e-papers, 2001. Cap. 10, p. 247–285.
- [61] PICCOLI, R et. al. Características das principais técnicas analíticas aplicadas à caracterização de materiais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS – CBECiMat, 17., 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: [s.n.], 2006.

- [62] FURTADO, C. A. et al. Electrochemical behavior of polyurethane ether electrolytes/carbon black composites and application to double layer capacitor. **Electrochimica Acta**, New York, v. 46, p. 1629–1634, 2001.
- [63] REBEQUE, P. V. S. et al. Estudo da influência de eletrodo bloqueante e da quantidade da segunda fase na polarização de filmes de poliuretano/negro de fumo (PU/NF). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS – CBPol, 10., 2009, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: [s.n.], 2009.
- [64] PSARRAS, G. C., MANOLAKAKI, E., TSANGARIS, G. M. Electrical relaxations in polymeric particulate composite of epoxy resin and metal particles. **Composites: Part A**, Kidlington, v. 33, p. 375–384, 2002.
- [65] ROBERT, R.; KOWALSKI, E. L.; GOMES, D. M. Corrente de absorção e reabsorção em dielétricos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 3307.1–3307.9, 2008.
- [66] ZHANG, J. et al. Electrical and dielectric behaviors and their origins in the three-dimensional polyvinyl alcohol/MWCNT composites with low percolation threshold. **Carbon**, Elmsford, v. 47, p. 1311-1320, 2009.
- [67] KU, C. C.; LIEPINS, R. Dielectric constant of polymers. In: \_\_\_\_\_. **Electrical properties of polymers: chemical principles**. New York: Hanser Publishers, 1987. Cap. 2, p. 20–56.
- [68] JÄGER, K. M. et al. Electron transport and ac electrical properties of carbon black polymer composites. **Journal of Physics D: Applied Physics**, London, v. 34, p. 2699-2707, 2001.
- [69] DYRE, J. C.; SCHRODER, T. B. Universality of ac conduction in disordered solids. **Reviews of Modern Physics**, Minneapolis, v. 72, n. 3, p. 873-892, 2000.
- [70] JING, X; ZHAO, W. The effect of particle size on electric conducting percolation threshold in polymer/conducting particle composites. **Journal of Materials Science Letters**, London, v. 19, p. 377-379, 2000.

**ANEXO A – Espectroscopia de Impedância Elétrica.****A.1 Funções dielétricas relacionadas à impedância elétrica – demonstrações.*****A.1.1 Resistividade Complexa.***

Lembrando as equações:

$$\rho^* = \rho' - j\rho'' = \frac{Z^* A}{L} \quad (1.34)$$

$$Z^* = Z' - jZ'' \quad (1.27)$$

Substituindo (1.25) em (1.32):

$$\rho^* = \frac{(Z' - jZ'')A}{L} = \frac{Z'A}{L} - j\frac{Z''A}{L}; \text{ como } \rho^* = \rho' - j\rho'', \text{ chega-se a:}$$

$$\rho' = Z' \frac{A}{L} \quad (1.35)$$

$$\rho'' = Z'' \frac{A}{L} \quad (1.36)$$

***A.1.2 Permissividade Complexa.***

A permissividade complexa é dada por:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \frac{1}{j\omega C_0 Z^*} \quad (1.37)$$

Substituindo a equação (1.25) na equação acima:

$$\varepsilon^* = \frac{1}{j\omega C_0(Z' - jZ'')} = \frac{1}{j\omega C_0 Z' - j^2 \omega C_0 Z''} = \frac{1}{\omega C_0 Z'' + j\omega C_0 Z'},$$

pelo complexo conjugado ( $\omega C_0 Z'' - j\omega C_0 Z'$ ):

$$\varepsilon^* = \frac{\omega C_0 Z'' - j\omega C_0 Z'}{(\omega C_0 Z'')^2 + (\omega C_0 Z')^2} = \frac{Z''}{\omega C_0 (Z'^2 + Z''^2)} - j \frac{Z'}{\omega C_0 (Z'^2 + Z''^2)},$$

mas  $C_0 = \varepsilon_0 \frac{A}{L}$ . Assim:

$$\varepsilon^* = \frac{LZ''}{\omega \varepsilon_0 A (Z'^2 + Z''^2)} - j \frac{LZ'}{\omega \varepsilon_0 A (Z'^2 + Z''^2)};$$

como  $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$ , chega-se a:

$$\varepsilon' = \frac{LZ''}{\omega \varepsilon_0 A (Z'^2 + Z''^2)} \tag{1.38}$$

$$\varepsilon'' = \frac{LZ'}{\omega \varepsilon_0 A (Z'^2 + Z''^2)} \tag{1.39}$$

### A.1.3 Condutividade Complexa.

Lembrando que:

$$\sigma^* = \sigma' + j\sigma'' = \frac{L}{AZ^*} \tag{1.40}$$

Para encontrar  $\sigma'$  e  $\sigma''$  basta substituir a equação (1.27) na equação acima:

$$\sigma^* = \frac{L}{A(Z' - jZ'')} = \frac{L}{AZ' - jAZ''},$$

( $AZ' - jAZ''$ ):

$$\sigma^* = \frac{LAZ' + jLAZ''}{A^2 Z'^2 + A^2 Z''^2} = \frac{LZ'}{A(Z'^2 + Z''^2)} + j \frac{LZ''}{A(Z'^2 + Z''^2)},$$

como  $\sigma^* = \sigma' + j\sigma''$ . Logo:

$$\sigma' = \frac{LZ'}{A(Z'^2 + Z''^2)} \quad (1.41)$$

$$\sigma'' = \frac{LZ''}{A(Z'^2 + Z''^2)} \quad (1.42)$$

## A.2 Equações de circuitos equivalentes que podem representar $Z^*$ .

### A.2.1 Circuito RC em série.

Da equação (1.24) tem-se que:  $Z^* = R + j\left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right)$ .

Como em um circuito em série  $Z^* = Z_1^* + Z_2^*$  (equação (1.32)). Neste caso como o primeiro elemento é um resistor e o segundo elemento é um capacitor, tem-se que  $Z_1^* = R$  (resistor) e  $Z_2^* = -j(1/\omega C)$  (capacitor). Portanto  $Z^*$  para um circuito RC em série é dado por:

$$Z^* = R - j\frac{1}{\omega C} \quad (1.44)$$

### A.2.2 Circuito RC em paralelo.

Assim como no caso anterior  $Z_1^* = R$  e  $Z_2^* = -j(1/\omega C) = 1/j\omega C$ . Mas a ligação é em paralelo; nesse caso  $\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{Z_1^*} + \frac{1}{Z_2^*}$  (equação (1.33)). Logo:  $\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{R} + \frac{1}{1/j\omega C} = \frac{1}{R} + j\omega C$ ;

fazendo as devidas operações matemáticas chega-se a:

$$Z^* = \frac{1}{\frac{1}{R} + j\omega C} = \frac{1}{\frac{1}{R}(1 + j\omega RC)} = \frac{R}{(1 + j\omega RC)}, \text{ multiplicando e dividindo pelo complexo}$$

conjugado  $(1 - j\omega RC)$  tem-se que  $Z^* = \frac{R - j\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2}$ . Portanto:



$$Z^* = \frac{R}{1+(\omega RC)^2} - j \frac{\omega R^2 C}{1+(\omega RC)^2} \quad (1.45)$$

sendo  $Z' = \frac{R}{1+(\omega RC)^2}$  (parte real) e  $Z'' = \frac{\omega R^2 C}{1+(\omega RC)^2}$  (parte imaginária).

Para determinar a frequência de relaxação ( $\omega_0$ ) calcula-se o ponto de máximo do semi-círculo representado na figura 10. Para isso calcula-se a derivada primeira de  $Z''$  em função de  $\omega$  e iguala-se a zero para determinar o ponto de máximo (equação abaixo).

$$\frac{dZ''}{d\omega} = \frac{d}{d\omega} \left( \frac{\omega R^2 C}{1+(\omega RC)^2} \right) = 0 \quad (A.1)$$

Como:

$$\frac{dZ''}{d\omega} = \frac{R^2 C (1+(\omega RC)^2) - \omega R^2 C (2\omega R^2 C^2)}{(1+(\omega RC)^2)^2} = \frac{R^2 C + R^4 C^3 \omega^2 - 2R^4 C^3 \omega^2}{(1+(\omega RC)^2)^2} = \frac{R^2 C - R^4 C^3 \omega^2}{(1+(\omega RC)^2)^2}.$$

Igualando  $dZ''/d\omega$  a zero:  $0 = \frac{R^2 C - R^4 C^3 \omega^2}{(1+(\omega RC)^2)^2}$ . Então:  $\omega^2 = \frac{R^2 C}{R^4 C^3}$ . Portanto

$$\omega_0 = \frac{1}{RC} \quad (1.47)$$

onde  $R$  e  $C$  representam a resistência e capacitância global, respectivamente.

Sendo que o inverso de  $\omega_0$  é a constante de tempo do circuito ( $\tau$ ):

$$\tau = RC \quad (1.58)$$

## ANEXO B – Relação das quantidades em massa dos compósitos.

### B.1 Determinação da massa de cargas condutoras para cada fração de volume.

Sejam  $m_2$ ,  $m_{PUR}$  e  $\alpha_2$ ,  $\alpha_{PUR}$  as respectivas massas e fração de massa de cargas condutoras (CANP ou NF) e de poliuretano derivado de óleo de mamona. A razão massa/fração de massa de cargas condutoras deve ser igual à de PUR. Assim:

$$\frac{m_2}{\alpha_2} = \frac{m_{PUR}}{\alpha_{PUR}} \quad (\text{B.1})$$

sendo que  $\alpha_2 + \alpha_{PUR} = 1$ .

Como a densidade é a fração de massa dividida pela fração de volume ( $\rho = \alpha/\phi$ ), pode-se reescrever a equação (B.1):  $m_2 \rho_{PUR} (1 - \phi_2) = m_{PUR} \rho_2 \phi_2$ ; onde  $\phi_2 + \phi_{PUR} = 1$ . Portanto:

$$m_2 = m_{PUR} \frac{\rho_2 \cdot \phi_2}{\rho_{PUR} \cdot (1 - \phi_2)} \quad (\text{2.1})$$