UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA - CÂMPUS DE ILHA SOLTEIRA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA
GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

PEDRO HENRIQUE FERRAREZI RODRIGUES

DESENVOLVIMENTO DE UM DISPOSITIVO PARA MONITORAMENTO DE SAÚDE ESTRUTURAL BASEADO EM COMPÓSITO PIEZOELÉTRICO 1-3

Ilha Solteira

2022

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

DESENVOLVIMENTO DE UM DISPOSITIVO PARA MONITORAMENTO DE SAÚDE ESTRUTURAL BASEADO EM COMPÓSITO PIEZOELÉTRICO 1-3

PEDRO HENRIQUE FERRAREZI RODRIGUES

Dissertação apresentada Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais da Faculdade de Engenharia, da UNESP, campus de Ilha Solteira.

Prof. Dr. Michael Jones da Silva
Orientador

Ilha Solteira
2022

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

R696d

Rodrigues, Pedro Henrique Ferrarezi.
Desenvolvimento de um dispositivo para monitoramento de saúde estrutural baseado em compósito piezoelétrico 1-3 / Pedro Henrique Ferrarezi Rodrigues . -- Ilha Solteira: [s.n.], 2022
67 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Ciência e Engenharia dos Materiais, 2022

Orientador: Michael Jones da Silva
Inclui bibliografia

1. Compósito piezoeletrico. 2. Resina poliester. 3. PZT. 4. Nanotubo de carbono. 5. Sensores.

Raiane da Silva Santos
Supervisora Técnica de Seção
Seção Técnica de Referência, Atendimento ao usuário e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação
CRB/8 - 9999

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Desenvolvimento de um dispositivo para monitoramento de saúde estrutural baseado em compósito piezoelétrico 1-3

AUTOR: PEDRO HENRIQUE FERRAREZI RODRIGUES
ORIENTADOR: MICHAEL JONES DA SILVA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: Ciência e Engenharia dos Materiais pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. MICHAEL JONES DA SILVA (Participaçao Virtual)
Departamento de Engenharia de Energia / UNESP - Câmpus Experimental de Rosana

Prof. Dr. FERNANDO ROGERIO DE PAULA (Participaçao Virtual)
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Prof. Dr. JOSÉ FRANCISCO RESENDE DA SILVA (Participaçao Virtual)
Engenharia de Energia / Faculdade de Engenharia e Ciências, campus de Rosana - UNESP

Ilha Solteira, 20 de maio de 2022

DEDICATÓRIA

Gostaria de agradecer à minha mãe e a minha família por todo apoia e tudo o que fizeram por e para mim.

Agradecer ao meu amigo “Feijão”, que foi meu companheiro de graduação e que se estendeu pelo mestrado, me ajudando sempre que precisava. Obrigado pela amizade e parceria, irmão.

Aos meus companheiros de pesquisa: “Fernandão” e Diego. Obrigado pela amizade, pelas conversas e pelos ensinamentos de vocês.

Agradecer a Josiane, por todo suporte prestado durante o mestrado.

Ao Prof. Dr. Michael Jones da Silva, pela orientação, competência, profissionalismo e dedicação tão importantes. Obrigado por acreditar em mim e pelos tantos incentivos. Tenho certeza de que não chegaria neste ponto sem o seu apoio. Você foi muito mais que meu orientador, obrigado por tudo.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece a Fapesp (processo: 2017/19809-5) pelo suporte financeiro na compra de reagentes e material para a produção dos compósitos piezoelétricos. A CAPES pelo auxílio financeiro e a CNPq por meio da concessão da bolsa de mestrado (processo: 132957/2020-5).

À minha mãe Sra. VÂNIA, por ser minha fonte de inspiração e determinação em tudo o que faço.

RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo realizar a obtenção de um compósito piezoelétrico 1-3 polímero/PZT com uma fase condutora dispersa, objetivando sua aplicação como sensor piezoelétrico. Foram obtidos compósito piezoelétrico com conectividade 1-3 formando por uma matriz polimérica baseada em uma resina poliéster (PO) e bastões de PZT, com ou sem uma fase condutora. Para a produção dos compósitos com conectividade 1-3, primeiro foram obtidos os bastões de PZT com diâmetro médio 1 mm e 3 mm. Todas as amostras piezoelétricas bifásica e trifásica foram caracterizadas por meio de análises elétricas e dielétricas em regime *ac* usando um analisador de impedância na faixa de frequência de 10^{-1} a 10^{6} Hz e variando a temperatura de 10 °C a 110 °C (taxa de aquecimento de 1 °C/min); a avaliação da propriedade piezoelétrica dos compósitos foi realizada pelo resultado do coeficiente piezoelétrico longitudinal (d_{33}). As respostas elétrica e dielétrica de todas as amostras dos compósitos piezoelétricos mostraram serem dependentes da frequência, da temperatura e do diâmetro dos bastões de PZT. Quanto a avaliação do coeficiente d_{33}, os resultados demostraram que as amostras do compósito piezoelétrico trifásico PO-NTC/PZT com 3 mm e 1 mm apresentaram maiores valores de d_{33} do que as amostras bifásicas PO/PZT. Esse comportamento demonstra que as nanopartículas de NTC exercem boa sinergia nos compósitos atuando em uma maior efetividade da polarização das partículas cerâmica. Por fim as amostras foram avaliadas por técnicas não destrutivas (ND) de emissão acústica para visando avaliar sua potencialidade como sensor de saúde estrutural. Foram usadas duas fontes simuladoras ND, tal como a queda de uma esfera massiva próximo ao sensor e a quebra da ponta de grafite, no qual geram ondas acústica em placa de fibra de carbono e captada pelo sensor compósito. Foi observado que as amostras com a fase MWCNT e usando bastões de 3 mm apresentaram maior sensibilidade e maior sinal elétrico em comparação as amostras sem MWCNT e usando bastões com diâmetro menor.

Palavras-chaves: Compósito Piezoelétrico, Resina poliéster, PZT, Nanotubo de carbono, Sensores.

ABSTRACT

The present work aims to obtain a piezoelectric composite 1-3 polymer/PZT with a dispersed conductive phase, aiming for its application as a piezoelectric sensor. Piezoelectric composites with connectivity 1-3 had obtained using a polymer matrix based on a polyester resin (PO) and PZT rods, with or without a conductive phase. To produce the composites with connectivity 1-3, first it obtained the PZT rods with an average diameter of 1 mm and 3 mm. All the two- and three-phase piezoelectric samples were characterized by means of electrical and dielectric analysis in ac regime using an impedance analyzer in the frequency range from 10^{-1} to 10^{6} Hz and varying the temperature from 10°C to 110°C (heating rate 1°C/min); the evaluation of the piezoelectric property of the composites was performed by the result of the longitudinal piezoelectric coefficient (d_{33}). The electrical and dielectric responses of all samples of the piezoelectric composites showed to be dependent on the frequency, temperature, and diameter of the PZT rods. As for the evaluation of the d_{33} coefficient, the results showed that the samples of the three-phase PO-CNT/PZT piezoelectric composite with 3 mm and 1 mm presented higher values of d33 than the two-phase PO/PZT samples. This behavior demonstrates that the NTC nanoparticles exert good synergy in the composites acting in higher polarization effectiveness of the ceramic particles. Finally, the samples had been evaluating by non-destructive (ND) acoustic emission techniques to evaluate their potentiality as structural health sensors. Two ND simulant sources had been used such as the dropping of a massive sphere near the sensor and the breaking of a graphite tip, which generate acoustic waves on a carbon fiber plate and are captured by the composite sensor. It observed that the samples with the CNT phase and using 3 mm rods showed higher sensitivity and higher electrical signal compared to the samples without MWCNT and using smaller diameter rods.

Keywords: Piezoelectric Composite, Polyester Resin, PZT, Carbon Nanotube, Sensors

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reação de policondensação de poliéster insaturado com monômero de estireno. 13
Figura 2: (Super)structure representations of (a) a MWNT and (b) a SWNT. 14
Figura 3: Rede hexagonal de grafeno contendo o vetor quiral. 15
Figura 4: Geometrias dos nanotubos de carbono (a) armchair, (b) zigzag e (c) quiral. 16
Figura 5: Modelo de rede quadrada bidimensional: (a) de (1-p)S sítios desocupados e (b) de (p)S sítios ocupados. 19
Figura 6: Modelo da percolação de sítios de uma rede quadrada bidimensional entre eletrodos para concentração de sítios p: (a) para p<pc, (b)para p=pc e (c)para p>pc. ... 20
Figura 7: Estrutura cristalina de uma cerâmica piezoelétrica tradicional. 21
Figura 8: Dez possíveis padrões de conectividade para compósitos bifásicos. 24
Figura 9: Fluxograma da obtenção do nanocompósito PO/NTC. 27
Figura 10: Ilustração das amostras metalizadas do compósito resina poliéster/NTC com (a) com 0,2% de NTC (b) com 0,4% de NTC (c) com 0,6% de NTC (d) com 0,8% de NTC (e) com 1% NTC. 28
Figura 11: Ilustração das amostras do compósito resina poliéster 1-3 de 1mm (a) com NTC (b) sem NTC e de 3mm (c) com NTC (d) sem NTC. 29
Figura 12: Ilustração das amostras do compósito resina poliéster 1-3 de 1mm (a) com NTC (b) sem NTC e de 3mm (c) com NTC (d) sem NTC. 30
Figura 13: Esquema do método de duas pontas para medidas de condutividade dc das amostras de PO/NTC. 30
Figura 14: Gráfico da condutividade dc do nanocompósito PO/NTC em função da quantidade em massa de NTC introduzido na matriz polimérica. 35
Figura 15: Cálculo do expoente crítico por meio do ajuste teórico do gráfico de σ_dc em função de (p-pc). 37
Figura 16: Análise morfológica do microfios de PZT após calcinação e sinterização. 38
Figura 17: Análise morfológica do compósito piezoelétrico 1-3 com uma fase condutora PO-NTC/PZT (0,5% de NTC). 38
Figura 18: Análise da permissividade real em função da frequência para as amostras com 1mm e 3mm de diâmetro. a) 1mm PO/PZT, b) 1mm PO/PZT, c) 1mm PO-NTC/PZT, d) 3mm PO/PZT, e) 3mm PO/PZT, f) 3mm PO-NTC/PZT. 40

Figura 19: Análise da permissividade imaginária em função da frequência para as amostras com 1mm e 3mm de diâmetro. a) 1mm PO/PZT, b) 1mm PO/PZT, c) 1mm PO-NTC/PZT, d) 3mm PO/PZT, e) 3mm PO/PZT, f) 3mm PO-NTC/PZT. 41
Figura 20: Análise da permissividade imaginária em função da frequência para as amostras com 1mm e 3mm de diâmetro. a) 1mm PO/PZT, b) 1mm PO/PZT, c) 1mm PO-NTC/PZT, d) 3mm PO/PZT, e) 3mm PO/PZT, f) 3mm PO-NTC/PZT. 43
Figura 21: Resposta do sensor (Volts)(a) PO/PZT1-3 e (c) PO-NTC/PZT 1-3 para o teste de queda da esfera massiva a 5 cm de distância do sensor. Sinal do sensor em função da distância da queda da esfera para (b) PO/PZT 1-3 e (d) PO-NTC/PZT 1-3 (a altura de soltura da esfera foi mantida constante –10 cm) 49
Figura 22: Resposta do sensor (Volts) (a) PO/PZT 1-3, (b) PO-NTC/PZT 1-3, para o teste de quebra da ponta de grafite à 10 cm de distância do sensor. 50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Diferentes tipos de Resina poliéster. 13
Tabela 2 - Amostras PO/NTC. 27
Tabela 3 - Campo elétrico aplicado na polarização para estudo de parâmetro. 45
Tabela 4 - Valores dos coeficientes piezoelétrico obtidos para as amostras de PO/PZT e PO-NTC/PZT com 1 mm e 3 mm de diâmetro para 1 hora, 24 horas e 1 mês após a polarização. 46
Tabela 5 - Análise comparativa dos valores de d_{33} das amostras PO-NTC/PZT 1 mm, PO-NTC/PZT 3 mm e de trabalhos da literatura. 47

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 9

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 12

2.1. Polímeros 12

2.2. Resina Polimérica Termofixa 12

2.2.1. Resina Poliéster Insaturada 12

2.3. Teoria da Percolação 18

2.4. Piezoeletricidade e o PZT 20

2.5. Compósito 22

2.5.1. Compósitos poliméricos condutores 22

2.5.2. Compósitos piezoelétrico 23

2.6. Conectividade em Compósitos 24

3. OBJETIVOS 25

3.1. Objetivo Geral 25

3.2. Objetivos Específicos 25

4. MATERIAIS E MÉTODOS 26

4.1. Resina Poliéster 26

4.2. Nanotubo de carbono 26

4.3. Obtenção do nanocompósito PO/NTC 26

4.4. Particulado PZT 28

4.5. Obtenção dos Bastões de PZT 28

4.5. Obtenção dos compósitos piezoelétricos 1-3 29

4.6. Caracterização das amostras 30

4.6.1. Análise de Condutividade Elétrica dc 30

4.6.2. Análise de Espectroscopia de Impedância 31

4.6.3. Análise Morfológica 32

4.6.4. Polarização e Coeficiente Piezoelétrico 33

4.6.5. Testes de emissão acústica (EA) 33

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 34

5.1. Discussão dos resultados das amostras PO/NTC 34

5.1.1. Análises elétricas dc 34

5.2. Discussão dos resultados dos compósitos piezoelétricos 1-3 37
5.2.1 Análise morfológica 37
5.2.2. Análises dielétricas e elétricas ac 39
5.2.3. Coeficiente Piezoelétrico Longitudinal d_{33} 44
5.2.4. Desenvolvimento do protótipo e teste de sensor 48

6. CONCLUSÃO 52

7. IMPACTO NA SOCIEDADE 54

8. REFERÊNCIAS 55

1. INTRODUÇÃO

Para pesquisadores e engenheiros uma das principais fonte inspiradora para desenvolvimento de novos sistemas e estruturas é a natureza, isto advém principalmente pelo comportamento adaptativo dos sistemas naturais, onde os mesmos fornecem a capacidade de autorregulação [1]. O avanço tecnológico e científico pode ser atribuído a dois importantes fatores. O primeiro fator é a curiosidade humana, capaz de gerar informação, inovação, conhecimento e ao longo prazo, gerar valor e mais qualidade de vida para o ser humano. O segundo fator, mas não menos importante é a solução de problemas para suprir as necessidades da sociedade. Deste modo, a evolução da sociedade está diretamente ligada ao desenvolvimento e evolução dos materiais, de modo que se tem a importância de impulsionar melhorias nas tecnologias existente, e promover o desenvolvimento de outras. Sendo assim, a utilização dos materiais sempre foi tão importante que durante os períodos antigos, eram denominados de acordo com os materiais utilizados pela sociedade primitiva, como idade da Pedra, Idade do Bronze, Idade do Ferro etc. [2].

Atualmente uma variedade de materiais de caráter natural ou sintético vêm sendo utilizado pela sociedade moderna, visando o bem-estar social. Entre essa gama de materiais, destacam-se, os materiais denominados inteligentes; esses estão sendo explorada na construção de sistemas e estruturas com características comportamentais adaptativas, onde são capazes de alterar suas propriedades, devido às mudanças ambientais, e serem reparados quando necessário [1]. Devido as características inerentes, os materiais inteligentes têm se tornado bastante atrativo em diversos setores da sociedade, podendo ser identificados como o estímulo de uma nova era. Basicamente, materiais capazes de alterar de modo significativo, uma ou mais de suas propriedades físicas (mecânicas, térmicas, ópticas ou elétricas) e/ou químicas sob a ação de um estímulo externo são classificados como inteligentes. Neste sentido, é possível imaginar inúmeras aplicações que esses materiais podem ter especialmente devido as mudanças nas propriedades físicas e/ou químicas que alguns materiais têm quando são susceptíveis a um estímulo externo. Entre as muitas possibilidades, os materiais inteligentes podem ser classificados de acordo com as diferentes formas de acoplamento, tais como: materiais fotocrômicos, termocrômicos, de memória, magnetoreológico, piezoelétricos etc. [3,4,5].

Entre os materiais inteligentes, pode-se destacar os materiais piezoelétricos com grande importância na área científica e industrial; isto porque esses materiais têm propriedades físicas e/ou químicas que torna possível sua aplicação como sensores, atuadores, transdutores e sistemas inteligentes [6,7]. A piezoeletricidade pode ser estabelecida brevemente como a conversão da energia mecânica em energia elétrica, ou o processo inverso [8]. Nessa conversão, a produção de cargas elétricas do material é proporcional à tensão mecânica aplicada ou mutualmente, a variação das dimensões físicas do material em relação ao campo elétrico aplicado [8,9]. Diversos materiais apresentam tais características [10,11,12], destacando-se as cerâmicas ferroelétricas, como, por exemplo, o titanato zirconato de chumbo (PZT) [13] e o titanato de bário ($BaTiO_3$) [14]. O PZT por apresentar uma estrutura do tipo perovskita, é um dos principais materiais cerâmicos piezoelétricos em destaque na área científica. As cerâmicas piezoelétricas apresentam alta constante dielétrica, porém possuem baixa resistência mecânica [15].

A fim de superar esse problema, as cerâmicas piezoelétricas, têm sido incorporados em uma matrize polimérica - de modo a combinar a elevada atividade piezoelétrica da cerâmica com as excelentes propriedades mecânicas e de flexibilidade da matriz polimérica [16,17]. Para esse propósito, uma variedade de materiais poliméricos pode ser utilizada, tanto sintéticos [18,19] como naturais [20, 21]. Desse modo, ao misturar dois ou mais materiais com propriedades distintas tem se como objetivo obter um novo material contendo propriedades características de cada fase. Este novo material é definido como compósito [22].

Nesse sentido, os compósitos são desenvolvidos visando a obtenção de um produto com maior qualidade para determinada aplicação ou situação [23]. Compósitos piezoelétricos se enquadram dentro dessa classe e podem ser utilizados como atuadores, transdutores, coletor de energia (*energy harvesting*), sensores etc. [24,25]. Contudo, a obtenção e aplicação dos compósitos estão diretamente relacionados a forma como os materiais que se conectam. Essa característica é denominada como conectividade das fases em um compósito e essa teoria descreve que são possíveis dez diferentes variações de conectividade para sistemas bifásicos [26,27]. Em um compósito polímero/cerâmica com conectividade 0-3, a matriz polimérica se encontra auto conectada nas três direções cartesianas (x, y e z), enquanto as partículas de cerâmica estão dispersas aleatoriamente na matriz, de modo que não há contato geométrico entre elas (não há uma conectividade) [28]. Umas das dificuldades para compósitos piezoelétricos com esse tipo conectividade,

é a polarização das partículas cerâmicas piezoelétricas incorporadas na matriz não ser muito eficiente. Em detrimento do polímero apresentar baixa constante dielétrica faz com que ocasione um baixo campo elétrico interno nas partículas cerâmicas [29]. Contudo, existem algumas maneiras para superar essa problemática. Uma em destaque é a incorporação de uma fase condutora no compósito, obtendo um material trifásico, visando o aumento do campo elétrico interno sob as partículas, e desta forma aumentando a constante dielétrica da matriz e melhorando a eficiência na polarização [30, 31]. Este comportamento foi evidenciado por Sanches et al. 2017 [30], onde observaram que a incorporação de uma fase condutora (negro de fumo (NF)) no compósito trifásico PUR/PZT/NF impactou positivamente nas propriedades piezoelétrica e dielétrica do material em estudo.

Outra maneira viável de melhorar o processo de polarização e obter um compósito com melhores propriedades piezoelétrica e dielétrica, tem sido a obtenção do compósito com outros tipos de conectividade, como por exemplo, a 1-3. Além de tornar a polarização mais eficiente, a conectividade 1-3 também provoca uma melhora no coeficiente piezoelétrico, isso porque o campo elétrico é aplicado diretamente sobre cerâmica piezoelétrica [32]. Em compósitos 1-3 a matriz polimérica se encontra auto conectada nas três direções, enquanto as partículas de cerâmica, formando um bastão, estão auto conectadas em uma das três direções. A matriz polimérica que envolve os bastões cerâmicos exerce a função de transferência de energia mecânica para o material piezoelétrico e para o entorno com o qual o composto interage. Já os bastões atuam ativamente na conversão de energia mecânica para elétrica.

Nesse contexto, esse trabalho desenvolveu o compósito piezoelétrico trifásico polímero/PZT de conectividade 1-3 com uma terceira fase condutora (nanopartículas de nanotubo de carbono). As amostras do compósito piezoelétrico 1-3 sem e com a fase condutora foram obtidos por meio de rota de síntese simples e de baixo custo. O trabalho avaliou o efeito da dispersão da fase condutora nas propriedades elétricas, dielétricas e piezoelétricas finais das amostras do compósito piezoelétrico com conectividade 1-3. Por fim, foi avaliado o potencial dos compósitos piezoelétricos como sensor piezoelétrico por meio de teste não destrutivo (queda de uma esfera massiva e quebra da ponta do grafite) e também foram realizadas leituras analógicas de sinais enviados pelo compósito piezoelétrico utilizando um microcontrolador.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Polímeros

Os polímeros são longas moléculas, chamadas de macromoléculas, compostas por unidades repetidas (meros) ligadas por ligação covalente. A combinação química das moléculas menores (monômeros) para formar moléculas longas, é definida como polimerização [22,33]. A obtenção dos polímeros pode ser por reação em cadeia ou policondensação podendo ser reversível (termoplásticos) ou não (termofixos), espontânea ou provocada (por calor ou reagente).

2.2. Resina Polimérica Termofixa

A maioria dos polímeros termofixos têm a capacidade de processamento em temperatura ambiente, isto porque são líquidos em uma temperatura abaixo de 50 °C. São polímeros que carecem de menor custo para sua obtenção e sua cura pode ser por adição de agente catalizador ou pela adição de temperatura [34].

Devido as ligações cruzadas, os polímeros termofixos possuem uma forma permanente depois de formados, pois não podem ser remoldados. Dentre algumas vantagens dos termofixos em relação aos termoplásticos estão a maior dureza, resistência mecânica, resistência a altas temperaturas, boas propriedades elétricas e uma ótima estabilidade dimensional.

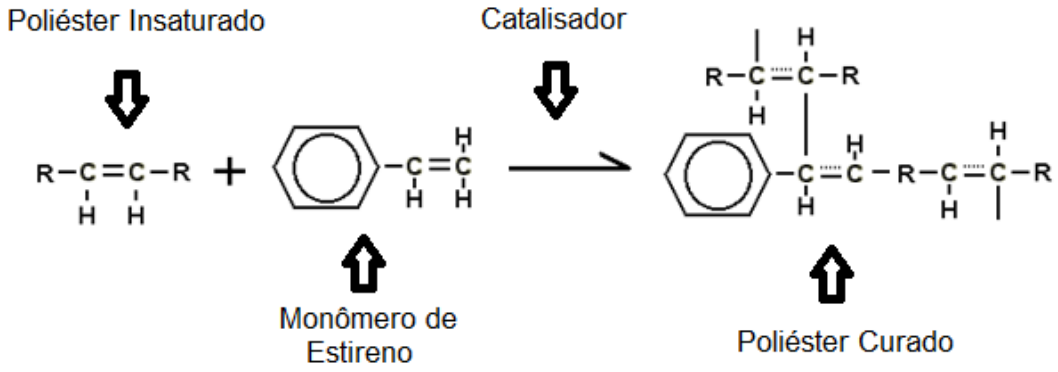
2.2.1. Resina Poliéster Insaturada

O poliéster constitui uma família de polímeros de alto peso molecular, resultante da condensação de ácidos carboxílicos com glicóis. Podem ser classificados com insaturados ou saturados, dependendo dos tipos de ácidos utilizados [35]

A resina poliéster insaturada (PO) consiste em um polímero insaturado de poliéster linear dissolvido em estireno. Ela pode ser obtida por meio de policondensação entre ácidos dicarboxílicos e/ou anidridos e álcoois polifuncionais, resultando num

produto termofixo. É diluído num monômero vinílico, inibido, para facilitar sua utilização [36].

Figura 1: Reação de policondensação de poliéster insaturado com monômero de estireno.



Fonte: Próprio autor.

Habitualmente, após adição de uma pequena quantidade de catalisador, como o peroxido orgânico ou composto alifático, o processo de polimerização do poliéster é iniciado [37].

A grande quantidade de monômeros permite a formulação de resinas para a obtenção de diferentes estruturas de poliéster, com diferentes propriedades e desempenho [36]. O ácido saturado, além de determinar o grau de espaçamento ou contração das moléculas do ácido insaturado a longo da cadeia, determina também o tipo de resina.

Algumas destas resinas são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1- Diferentes tipos de Resina poliéster.

Tipos	**Informações**
Ortoftálica	Resina mais comum, de menor custo, para usos básicos (não nobres).
Tereftálica	Possui resistência física um pouco superior à ortoftálica, porém baixa resistência à UV.
Isoftálica	Melhores características mecânicas, químicas e térmicas que as anteriores
Bisfenóica	Possui melhores características químicas e térmicas.

Fonte: Brouwer WD; van Herpt ECFC, (2003) [38].

A resina poliéster utilizada neste projeto foi a resina ortoftálica que tem baixo custo, possui baixa reatividade e viscosidade e são utilizadas em atividades artesanais.

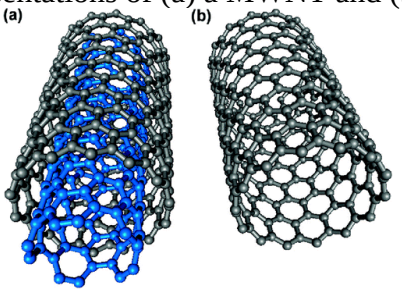
Devido as excelentes propriedades mecânicas dos poliésteres, esse polímero é um dos mais utilizados nas composições de concreto polímero, prestando-se à produção de materiais para construção civil [37].

2.2. Nanotubo de Carbono

O nanotubo de carbono (NTC) é um nanomaterial à base de carbono que tem atraído atenção de pesquisadores em diversas áreas da ciência, sendo alvo de muitos estudos relacionados a suas aplicações. Isto se dá principalmente por possuírem inúmeras propriedades únicas, como por exemplo: estruturais, elétrica e térmicas [39,40,41,42]. Este material foi descoberto em 1991 pelo pesquisador Iijima durante um estudo sobre fulerenos [43].

Os NTC's são materiais ocos, dispostos em um arranjo hexagonal uniforme e formados a partir do enrolamento de uma ou mais folhas de grafeno a partir do seu próprio eixo, formando estruturas cilíndricas (tubulares) com diâmetro em escala nanométrica e comprimentos que variam de alguns micrometros até vários centímetros [40,43]. Os nanotubos podem ser divididos em nanotubo de camada simples (single-wall carbono nanotubes – SWNT'S), no qual uma única folha de grafeno é responsável pela sua estrutura e com diâmetros entre 0,5 e 1,5 nm e em nanotubo de paredes múltiplas (multi-wall carbono nanotubes – MWCNT'S), onde várias folhas de grafeno se enrolam de forma concêntrica, como um tubo coaxial e contém diâmetro maior que 100 nm [44,45,46] conforme Figura 2.

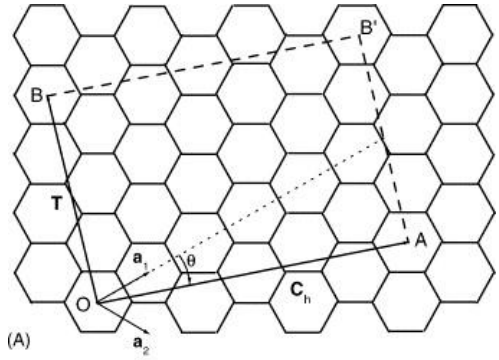
Figura 2: (Super)structure representations of (a) a MWNT and (b) a SWNT.



Fonte: ALI, Md Eaqub et al, (2014) [47].

É importante ressaltar que a estrutura dos nanotubos e suas propriedades físicas são determinadas pela maneira que a folha de grafeno é enrolada. Os dois principais parâmetros estruturais dos nanotubos são: diâmetro (d_t) e o ângulo quiral (θ). Estes dois parâmetros resultam dos chamados índices de Hamada (n,m) [48]. A figura 2 mostra a esquematização da construção de um nanotubo enrolado a partir de uma folha de grafeno. A maneira que a folha de grafeno é enrolada determina a estrutura dos NTCs e suas propriedades físicas. Na Figura 3 o vetor quiral conecta os pontos O e A na folha de grafeno.

Figura 3: Rede hexagonal de grafeno contendo o vetor quiral.



Fonte: POPOV, Valentin N, (2004) [49]

O vetor quiral (c_h) faz a combinação de dois pontos cristalograficamente equivalentes da rede hexagonal. E são definidos como a combinação dos vetores de base (a_1e a_2) da rede do grafeno, conforme a equação 1.

$$C_h = na_1 + ma_2 \quad (1)$$

As grandezas n e m são valores inteiros. Os vetores a_1 e a_2 possuem módulos de mesmo valor, sendo demostrado pela equação 2 [49].

$$|a_1| = |a_2| = \sqrt{3} * a_{c-c} = \sqrt{3} * 1{,}42 = 2{,}46 \text{ Å} \quad (2)$$

Onde a_{c-c} é a distância da ligação carbono-carbono na folha de grafite. O diâmetro do nanotubo pode ser determinado a partir do valor do módulo do C_h. Sabe-se que o comprimento da circunferência do NTC é $|C_h| = d_t * \pi$, portanto o módulo é facilmente determinado através desses índices, equação 3 [49].

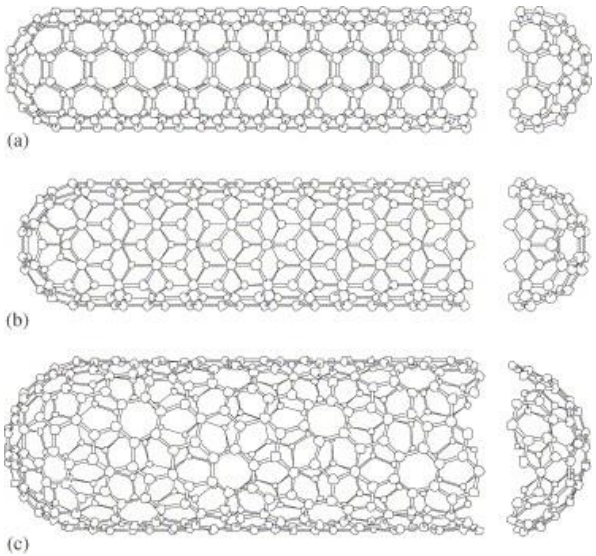
$$d_t = \frac{|C_h|}{\pi} = \frac{a_{c-c} * \sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} \quad (3)$$

O ângulo quiral também é obtido pela utilização dos índices n e m demostrado pela equação 4.

$$\theta = cos^{-1}\left(\frac{n + {}^{m}/_{2}}{\sqrt{n^2 + nm + m^2}}\right) \quad (4)$$

Os NTCs são classificados em dois tipos de simetria, os aquirais (armchair ou zigzag) e os quirais. Dependendo do ângulo que o vetor quiral $\overrightarrow{C_h}$faz em relação ao vetor unitário $\overrightarrow{a_1}$, define a simetria do NTC. O nanotubo com $\theta = 0°$ e $\theta = 30°$ são denominados de aquirais, podendo ser do tipo "zig-zag" quando o valor de $m = 0$ (n,0) e com $\theta = 0°$ e os "armchair" apresenta o valor de $m = n$ (n, n) e com $\theta = 30°$. Quando o $0 < \theta < 30°$ os nanotubos recebem a nomenclatura de quirais. A Figura 4 representa os tipos de enrolamento de acordo com suas simetrias [50,51]. Observa-se no NTC do tipo armchair, que o eixo do tubo é perpendicular a uma ligação C-C do NTC. Para os do tipo zig-zag nota-se que o eixo é paralelo a uma ligação C-C, já no NTC do tipo quiral apresenta uma simetria espiral ao longo do eixo de simetria.

Figura 4: Geometrias dos nanotubos de carbono (a) armchair, (b) zigzag e (c) quiral.



Fonte: BARROS, Eduardo B. et al, (2006) [50].

Os NTC's podem ter caracterisitcas de materiais metálicos ou semicondutores; dependendo dos indices de Hamada (n, m). As propriedades eletrônicas do NTC esta relacionada com a sua estrutura mecânica do tubo. Sendo assim, é possível mostrar geometricamente que para os valores de indíce de Hadama (n, m) onde a diferença entre eles for multiplo de 3 tem-se os NTC's metálicos. Para o restante dos casos, ou seja, onde os índices ($n - m$) não são multiplos de 3 têm-se um "*gap*" quase nulo, caracterizando-os como semicondutores. Deste modo, são considerados NTC's metálicos os dos tipos: Amrchair, 1/3 zig-zag e 1/3 quirais; já os semicondutores são: 2/3 zigzag e 2/3 quirais [42,49].

Para a obtenção dos NTC's existem alguns métodos de sintese que podem ser realizados, tais como: sintese catalítica, deposição química de vapor (CVD) [52], a decomposição de monóxido de carbono em altas pressões e altas temperaturas (o chamado processo HiPCO) [53] e erosão a laser [54]. O método deposição química de vapor (CVD) por possuir uma metodologia que possibilita um maior controle dos parâmetros de síntese, tem se tornado o principal método de obtenção de NTC's. Neste processo, ocorre a decomposição de um vapor contendo carbono (geralmente um hidrocarboneto), a uma atmosfera inerte e na presença de um catalisador metálico [44].

Através das suas notáveis propriedades físicas e químicas, os NTC's podem ser empregados em diversas áreas com diferentes propósitos. Pois apresentam boa resistência mecânica devido às fortes ligações C=C, capazes de suportar altas deformações e tensões [55]. Possuem alta condutividade térmica, sendo bastante funcionais em dispositivos que necessitem da dispersão de energia. Os NTC's em relação as suas propriedades elétricas têm se destacados no setor em novos dispositivos eletrônicos de menores dimensões e melhor desempenho que os atuais utilizando o silício [49,50,52].

Muitas aplicações potenciais para os NTC's foram propostas e vem sendo empregadas atualmente. Algumas delas são: obtenção de compósitos condutores ou de alta resistência mecânica, dispositivos para armazenamento e conversão de energia, sensores, dispositivos semicondutores em escala nanométrica, entre outras. Além disso, tem sido alvo de estudo para a indústria farmacêutica, como transporte de fármacos [54,55].

2.3. Teoria da Percolação

Entre os anos de 1950-1957 os pesquisadores Simon Broadbent e John Hammersly, apresentaram um novo conceito com o objetivo de analisar a passagem de fluidos em meios porosos (meio desordenado), observando os possíveis caminhos que o fluido pode percorrer entre os poros. Esse conceito foi denominado de teoria da percolação. A teoria da percolação também tem sido muito utilizada para compreender os mecanismos de condução em compósitos poliméricos condutores [56,57].

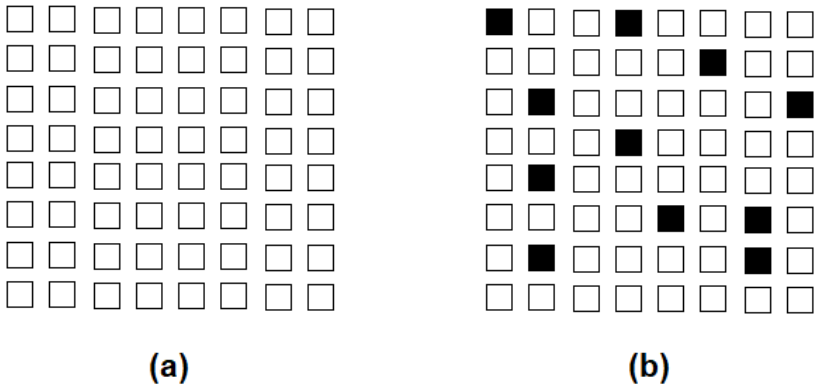
A relação entre condutividade elétrica e a fração de volume de carga condutora é descrita pela lei da teoria de percolação, evidenciada por meio de uma função do tipo potência, como a equação 5 [58]:

$$\sigma(p) = \sigma_0(p - p_c)^t \quad (5)$$

onde p é a concentração da fase condutora acima do limiar de percolação, p_c é o limiar de percolação do sistema em estudo, σ_0 é uma constante (fator pré-exponencial) e *t* é o expoente crítico com valores entre 1,0 e 1,5 para redes bidimensionais e 1,5 e 2,0 para redes tridimensionais [59].

Uma maneira de compreender a teoria de percolação pode ser através do pressuposto de um compósito bifásico, constituído por uma matriz polimérica e possuindo como segunda fase partículas condutoras. Deste modo, a matriz polimérica possui N lacunas (sítios) desocupados, de tal forma que todas essas lacunas da matriz estão espaçadas igualmente entre seus vizinhos mais próximos (Figura 5a) [60,61]. Considerando que na matriz bidimensional seus sítios têm certa probabilidade *p* de ser preenchido pela fase condutora, há também a probabilidade *1-p* de ficar vazio (são considerados como isolantes os sítios desocupados) (Figura 5b). Assim sendo, podem ser definidos como aglomerados condutores os sítios preenchidos mais próximos.

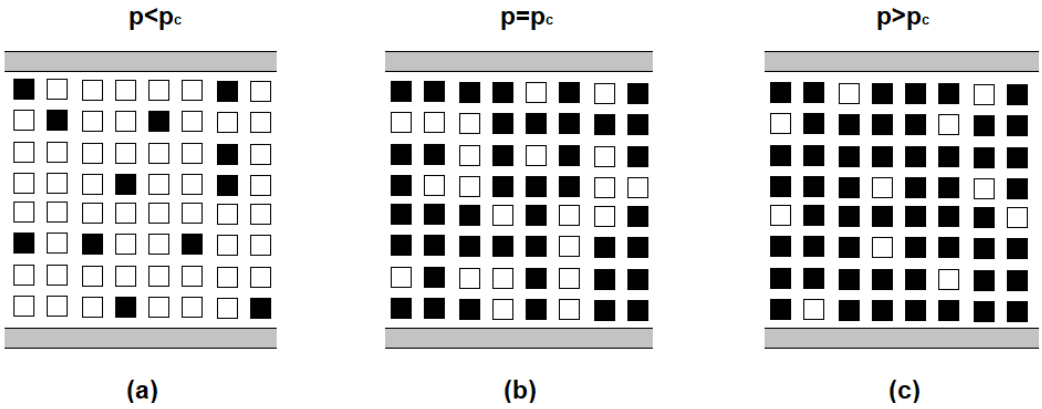
Figura 5: Modelo de rede quadrada bidimensional: (a) de (*1-p*)*S* sítios desocupados e (b) de (p)S sítios ocupados.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 6 representa a matriz bidimensional com fase condutora, onde sua borda (eletrodo) pode ser submetida a uma diferença de potencial. Para que haja passagem de uma corrente elétrica de um extremo a outro da matriz, a quantidade de sítios preenchido e a proximidade dos mesmos são fatores que devem ser levados em consideração. Portanto, observando a Figura 6 (a), nota-se pouco preenchimento dos sítios na matriz, havendo muitos sítios desocupados entre os sítios preenchidos, de tal modo que a corrente elétrica não fluirá. Já para a matriz com grandes quantidades de sítios preenchido, Figura 6 (c), surgirão vários caminhos ininterruptos e terá um grande fluxo de corrente. No entanto, há um caso especial, Figura 6 (b), neste modelo uma quantidade mínima de sítios é ocupada, surgindo o primeiro caminho ininterrupto na matriz; essa quantidade mínima é chamada de concentração crítica (ou limiar de percolação), ou seja, a concentração de sítios p se aproxima da concentração crítica p_c. Desse modo, quando isso ocorre pode-se dizer que o sistema percolou, e para uma percolação por sítios em uma rede bidimensional, aproximadamente 60% dos sítios devem ser preenchidos.

Figura 6: Modelo da percolação de sítios de uma rede quadrada bidimensional entre eletrodos para concentração de sítios p: (a) para p<pc, (b)para p=pc e (c)para p>pc.



Fonte: Próprio autor.

Considerando a matriz quadrada vazia como uma matriz polimérica isolante e os sítios preenchidos como partículas condutoras, quando $p<pc$ o sistema não conduzirá corrente elétrica, porém quando $p>pc$ o sistema terá uma condutividade muito elevada, ou seja, próximo ao valor da fase condutora, já para $p=pc$ a primeira evidência de condutividade elétrica surge no sistema, nesse caso é dito que houve uma transição de isolante para condutor.

2.4. Piezoeletricidade e o PZT

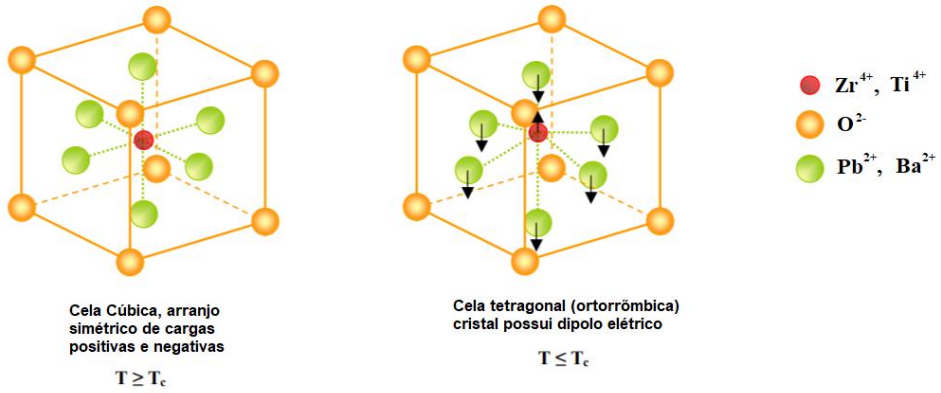
A habilidade que alguns materiais têm em adquirir uma resposta elétrica quando submetidos a uma força mecânica externa (tensão e tração) ou o processo inverso, é definido como piezoeletricidade. A piezoeletricidade surge devido a estrutura da célula unitária que os átomos do material estão arranjados e são originadas pela ausência de um centro de simetria no reticulo cristalino da mesma. Essa condição é primordial para que o material tenha propriedades piezoelétricas [62,63].

Atualmente grande parte dos materiais piezoelétricos com uso prático são materiais ferroelétricos, porém é importante destacar que nem todo material ferroelétrico é classificado como piezoelétrico. Entre eles, as cerâmicas ferroelétricas mais pesquisadas e com uma grande importância tecnológica, são as com estrutura cristalina do tipo perovskita. Pode-se destacar dentre as cerâmicas ferroelétricas, o titanato zirconato de

chumbo (PZT) [13] e o titanato de Bário ($BaTiO_3$) [64]. Esse tipo de material se caracteriza pela existência de polarização espontânea em seus domínios ferroelétricos mesmo na ausência de campo $\vec{E}$. Essa polarização espontânea existe até uma determinada temperatura, também denominada como temperatura de Curie (T_c). Isso ocorre devido ao centro de cargas positivas e negativas não se coincidirem, resultando em dipolos intrínsecos. Abaixo de T_c a cerâmica tem estrutura cristalina do tipo perovskita distorcida, ou seja, os dipolos do material ferroelétrico estão dispostos em regiões de mesma orientação, e quando estão em equilíbrio são orientados aleatoriamente, originando momentos de dipolos permanentes no material [65].

Para que haja piezoeletricidade em uma cerâmica ferroelétrica, é necessário que a mesma seja polarizada, isto é, submetida a um campo elétrico externo, normalmente a altas temperaturas. O processo de polarização promovendo o alinhamento desses dipolos na direção do campo elétrico, que permanecerão alinhados após sua a retirada. Essa propriedade é conhecida como efeito memória do material ou polarização remanescente. A Figura 7 ilustra uma estrutura do tipo perovskita, onde essa consiste numa rede de oxigênio disposta em octaedro no qual os íons B^{4+} (Ti, Zr) ficam localizados no interior dessa rede. Pode-se observar também a estrutura acima e abaixo de T_c:

Figura 7: Estrutura cristalina de uma cerâmica piezoelétrica tradicional.



Fonte: Jullian, C. F, (2003) [66].

O PZT tem se tornado de grande interesse na comunidade científica e tecnológica, devido ao fato de apresentar uma estrutura do tipo perovskita. Quando a célula está acima de T_c, ela assume uma estrutura de maior simetria (cúbica). Por tanto na composição $PbZrO_3$, o íon Z^{4+} no cátion B possui propriedades anti-ferroelétricas. No entanto, abaixo de T_c há uma deformação estrutural para uma fase de menor simetria

acompanhada da locomoção do cátion B^{4+} ao longo do eixo da célula acarretando assim dipolos permanentes. Deste modo, abaixo de T_c o composto $PbTiO_3$ possui estrutura tetragonal no qual o íon Ti^{+4} ocupa a posição do cátion B, assim esse composto apresenta propriedades ferroelétricas [63,67].

2.5. Compósito

Com a combinação de dois ou mais materiais convencionais, obtém-se um compósito. Esta mistura de materiais visa combinar as propriedades distintas de cada um, formando um novo material com novas características. Portanto, pode-se considerar os compósitos como sendo materiais multifásicos [22]. Atualmente, os compósitos com grande visibilidade nas áreas cientificas, industriais e tecnológicas vem sendo aqueles que utilizam como matriz, materiais poliméricos e como segunda fase, partículas orgânicas e inorgânicas [68].

Os polímeros utilizados como matriz para a obtenção de compósitos podem ser de caráter sintético, como por exemplo Resina Poliéster, Polietileno, Resina Epóxi, Borracha Sintética, Poliuretano, etc. [18,19] ou natural como Amido, Borracha Natural, Celulose, etc. [17]. Essa classe de compósitos tem se destacado principalmente por conta dos nanocompósitos poliméricos condutores, isto porque, é possível controlar sua condutividade por fatores como a frações volumétrica das fases, a morfologia e a condutividade da fase condutora.

2.5.1. Compósitos poliméricos condutores

Com o avanço das pesquisas, os setores científico e tecnológico identificaram um grande potencial dos compósitos poliméricos condutores, principalmente os nanocompósitos poliméricos condutores. Isto porque a combinação das propriedades físicas dos polímeros isolantes, com o comportamento elétrico dos nanomateriais condutores possibilitam inúmeras aplicações no setor industrial, como por exemplo, o desenvolvimento de dispositivos eletroeletrônicos. É importante ressaltar que o interesse pela área da nanotecnologia não se dá apenas por possibilitar a obtenção de

nanocompósitos com propriedades equivalentes a compósitos tradicionais, mas também por esses materiais apresentarem propriedades únicas.

Quando pelo menos uma das fases do compósito possuí dimensões nanométricas (1 nm é igual a 10^{-9} m), estes são considerados materiais híbridos. Além de ser nomeados como nanocompósitos devido a incorporação de nanomateriais, estas dimensões nanométricas estão intimamente relacionadas com as propriedades final do material. A obtenção dos nanocompósitos poliméricos condutores normalmente é desenvolvida através de uma mistura física de polímero isolante com partículas de material condutor. Os materiais carbonáceos têm menor condutividade elétrica que os materiais metálicos, porem possuem menor chance de oxidar, desta forma, destaca-se o nanotubo de carbono (NTC) [50,58,59], que quando incorporado em matriz poliméricas pode originar materiais com maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica ou com propriedades elétricas superiores [69].

2.5.2. Compósitos piezoelétrico

Devido as amplas possibilidades de aplicação dos compósitos piezoelétricos polímero/cerâmica principalmente como sensores, atuadores e transdutores, eles têm se tornado um grande atrativo nos setores industrial, científico e tecnológico [70]. A obtenção desses compósitos pode ser feita pela dispersão de partículas de cerâmicas ferroelétricas em uma matriz polimérica, com o intuito de combinar as propriedades piezoelétrica da cerâmica com a propriedade mecânica, leveza e flexibilidade provenientes do polímero [71]. Entretanto, a discrepância apontada entre a constante dielétrica dos dois materiais, que por consequência também influencia na propriedade piezoelétrica deles, é uma das principais dificuldades na obtenção dos compósitos polimérico/cerâmica.

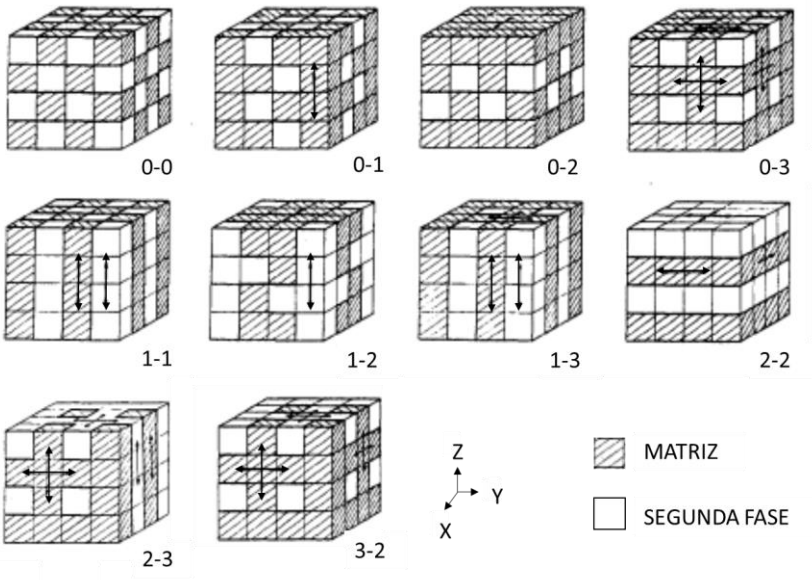
Estudos na literatura têm apresentado que a incorporação de uma terceira fase condutora nos compósitos piezoelétricos, tem se tornado um caminho promissor para melhorar as propriedades dielétricas da matriz. Além disso, a terceira fase pode melhorar o processo de amplificar o campo local sobre os bastões cerâmicos dispersados na matriz polimérica, criando um fluxo elétrico contínuo entre as cerâmicas ferroelétricas [72].

2.6. Conectividade em Compósitos

O termo conectividade foi desenvolvido por Newnham e seus colaboradores em 1978 [28]. Eles criaram modelos que permitiram a classificação e a organização dos compósitos. O modo como as fases de um compósito se interliga ou se auto conectam é definida como conectividade, ou seja, na formação de um compósito as fases podem estar espacialmente auto conectadas em uma, duas ou três dimensões espaciais (x, y e z).

Para compósitos formados por duas fases, ou sistemas bifásicos, existem dez padrões de conectividade possíveis, sendo eles: 0-0, 0-1, 0-2, 0-3, 1-1, 1-2, 1-3, 2-2, 2-3 e 3-3 representados na figura 8 [28]. Observa-se pelas possíveis conectividades que todas são representadas por dígitos de 0 a 3, a combinação destes valores se refere a direção que os componentes estão conectados.

Figura 8: Dez possíveis padrões de conectividade para compósitos bifásicos.



Fonte: NEWNHAM, R. E., Skinner, D. P., & Cross, L. E, (1978) [28].

Por tanto, em um sistema bifásico ou compósito com conectividade 0-3, como por exemplo condutor/polímero, o algarismo 3 é usado para a matriz polimérica que é auto conecta nas três dimensões, já o algarismo 0 indica que o material piezoelétrico está conectado em nenhuma dimensão espacial [73]. Já em um sistema bifásico 1-3, o dígito 1 indica que uma fase está conectada na dimensão espacial z enquanto o dígito 3 está auto conectado nas três dimensões.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Avaliar as propriedades piezoelétrica, dielétrica e elétrica de compósitos piezoelétricos com conectividade 1-3 sem e com nanopartículas de MWCNT e avaliar a sua potencialidade como sensor de saúde estrutural.

3.2. Objetivos Específicos

- Avaliar o efeito sinérgico das fases sob as propriedades finais dos compósitos.
- Realizar um estudo das propriedades dielétricas e elétricas dos compósitos piezoelétricos trifásico 1-3 por meio da técnica de espectroscopia de impedância.
- Avaliar o coeficiente piezoelétrico d_{33} em relação ao diâmetro dos bastões de PZT e da inserção de nanopartículas condutoras.
- Avaliar a potencialidade dos compósitos piezoelétricos como sensor de saúde estrutural (SHM) por meio técnicas não destrutivas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Resina Poliéster

A resina poliéster com catalisador foi adquirida da Redelease LTDA. A resina pura foi obtida adicionando a proporção de 1% de catalisador butanox (massa/volume) em 100 ml de resina no estado líquido (aproximadamente 35 gotas de catalizador para cada 100ml de resina).

4.2. Nanotubo de carbono

As nanopartículas de nanotubo de carbono (NTC) utilizada como fase condutora tanto para o nanocompósitos PO/NTC quanto para o compósito piezoelétrico 1-3, foi adquirida junto ao CTNano (Centro de Tecnologia em Nanomateriais - UFMG), com pureza superior a 95% e com diâmetro maior que 100nm.

4.3. Obtenção do nanocompósito PO/NTC

O processo de obtenção das amostras iniciou-se pela produção de nanocompósitos PO/NTC variando a quantidade de nanopartículas de NTC. As quantidades de NTC foram variadas entre 0,2% e 1,0% em massa do nanocompósito, com a finalidade de determinar o limiar de percolação do nanocompósito. A obtenção de tais amostras é fundamental, pois o projeto visa obter amostras piezoelétricas trifásicas com quantidades de NTC abaixo do limiar de percolação.

A quantidade de NTC utilizada em cada amostra foi calculada para quantidades fixa de resina poliéster (3,0 gramas). Na tabela 2 são mostradas as frações e quantidades de NTC utilizadas para a obtenção das amostras.

Tabela 2 – Frações mássicas utilizadas para obtenção dos nanocompósitos PO/NTC.

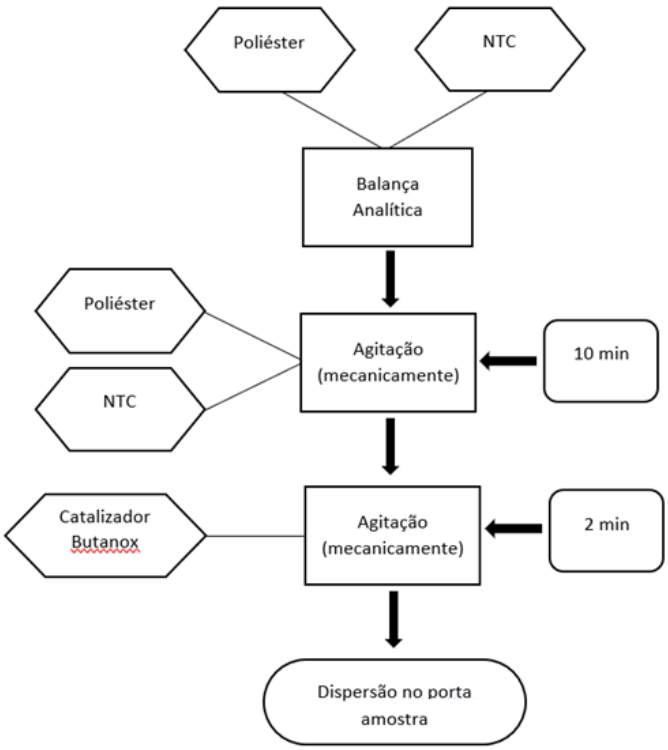
Amostras	Fração mássica PO/NTC	Quantidade de NTC (g)
PO/NTC	99,8/0,2	0,00601
PO/NTC	99,6/0,4	0,01205
PO/NTC	99,4/0,6	0,01811
PO/NTC	99,2/0,8	0,02419
PO/NTC	99,0/1,0	0,03030

Fonte: Próprio Autor.

A Figura 9 esquematiza o processo de obtenção das amostras PO/NTC. Primeiramente, ambos componentes (PO e NTC) foram pesados seguindo as proporções calculadas. Após a pesagem, os materiais foram misturados mecanicamente em um *Becker* de 50 ml por 10 minutos. Em seguida foi adicionado o catalizador butanox (1 gota) a mistura e agitado por mais 2 minutos.

Posteriormente foram obtidos filmes finos com espessura variando entre 100 µm e 300 µm depositando a amostra (mistura PO/NTC) sobre uma porta amostra de alumínio. A cura da amostra foi realizada a temperatura ambiente por aproximadamente 2 dias.

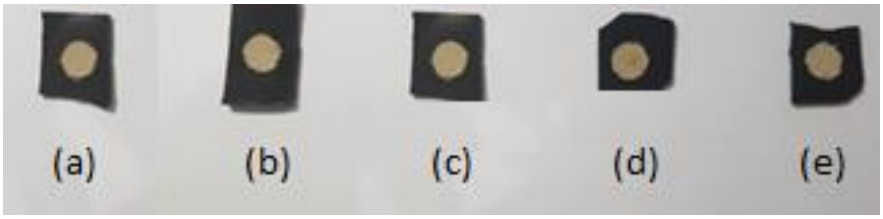
Figura 9: Fluxograma da obtenção do nanocompósito PO/NTC.



Fonte: Próprio Autor.

Após o tempo de cura e polimerização, as amostras foram metalizadas em ambas as faces com tinta prata, seguindo a configuração eletrodo-amostra-eletrodo (Figura 10).

Figura 10: Ilustração das amostras metalizadas do compósito resina poliéster/NTC com (a) com 0,2% de NTC (b) com 0,4% de NTC (c) com 0,6% de NTC (d) com 0,8% de NTC (e) com 1% NTC.



Fonte: Próprio autor.

4.4. Particulado PZT

O PZT que foi utilizado nesse projeto foi adquirido da American Piezo Ceramics -APC na forma de pó (código de referência de material: 855). As principais características do material utilizado estão listadas abaixo.

- Coeficiente piezoelétrico $d_{33} \approx 630$ pC/N
- Constante de voltagem piezoelétrica $g_{33} \approx 21 \times 10^{-3}$ Vm/N
- Constante dielétrica relativa a 1 kHz ≈ 3300
- Densidade ≈ 7.6 g/cm^3

4.5. Obtenção dos Bastões de PZT

Os bastões de PZT foram obtidos realizando a mistura de particulado de cerâmica PZT com álcool acético. A proporção utilizada foi de 15g de particulado cerâmico e aproximadamente 4 ml de álcool acético até a mistura apresentar uma textura pastosa. Após a adição de ambos os componentes em um Bercker de 100 ml, a mistura foi agitada mecanicamente durante 1 minuto e posteriormente em um agitador magnético por mais 10 minutos. Terminado a agitação, foi realizado vácuo dinâmico por 2 minutos. Depois de realizar tais processos a mistura foi vertida em formas com diâmetros de 1mm e 3 mm e aquecida a uma temperatura de 70 °C durante 5 minutos. Por fim a forma com a mistura foi prensada em uma prensa hidráulica até 3 Mpa e os bastões foram retirados

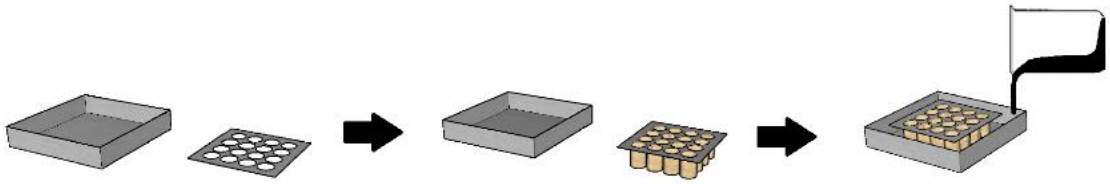
das formas e deixados secando em temperatura ambiente. Após secos, os bastões foram sinterizados à temperatura de 1250 °C com oxido de chumbo.

4.5. Obtenção dos compósitos piezoelétricos 1-3

Para a obtenção do compósito piezoelétrico de conectividade 1-3 com uma fase condutora, foi utilizado como matriz, para dar sustentação aos bastões de PZT, o nanocompósito PO/NTC descrito no subtópico 4.3. Também foi obtido o compósito sem a fase condutora. Para obtenção dos compósitos piezoelétricos foi utilizado um molde de alumínio, com uma tampa contendo pequenos furos e espaçado com mesma distância entre si, com a finalidade de deixar os bastões de PZT na posição vertical. A Figura 11 ilustra a representação do molde e o processo de obtenção do compósito com conectividade 1-3.

Antes do polímero ser vertido no molde de alumínio com os bastões posicionados na vertical, a fase condutora foi adicionada à solução polimérica PO, em proporções mássicas de 0,5%, e, após ser realizada a mistura da resina poliéster com o NTC, a mesma foi derramada no molde com 16 bastões de PZT e deixada em temperatura ambiente por 2 dias para cura e polimerização.

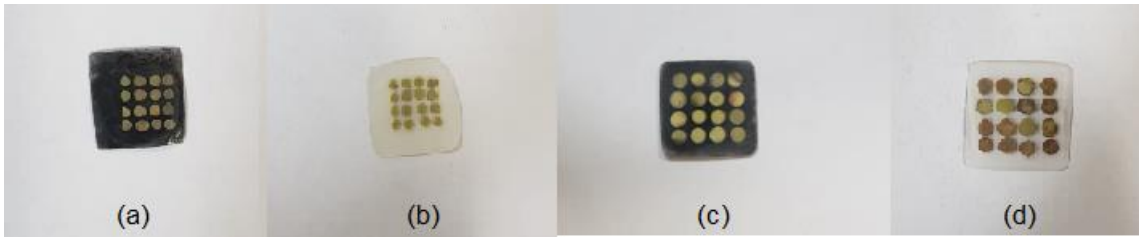
Figura 11: Ilustração das amostras do compósito resina poliéster 1-3 de 1mm (a) com NTC (b) sem NTC e de 3mm (c) com NTC (d) sem NTC.



Fonte: Próprio autor.

Os compósitos piezoelétricos 1-3 sem a fase condutora foi obtida seguindo o mesmo procedimento da amostra com a fase condutora. Na Figura 12 são apresentadas as imagens dos compósitos piezoelétricos 1-3 sem e com a fase condutora. Para realização das medidas elétricas e a polarização das amostras dos compósitos piezoelétricos, as amostras foram metalizadas em ambas as faces com tinta prata.

Figura 12: Ilustração das amostras do compósito resina poliéster 1-3 de 1 mm (a) com NTC (b) sem NTC e de 3 mm (c) com NTC (d) sem NTC.



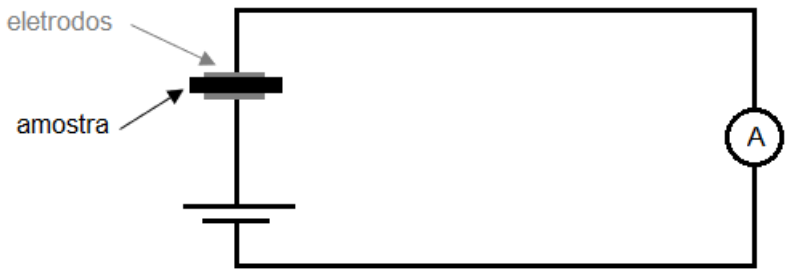
Fonte: Próprio autor.

4.6. Caracterização das amostras

4.6.1. Análise de Condutividade Elétrica dc

As medidas da condutividade dc das amostras do nanocompósito PO/NTC e do nanocompósito piezoelétrico com conectividade 1-3, foram realizadas utilizando o método de duas pontas. Na realização desse método utilizou-se uma fonte de tensão modelo 247 high voltage supply e um Eletrômetro modelo 610C ambos da KEITHLEY Instruments. Para calcular a condutividade, uma diferença de potencial foi aplicada nas áreas metalizadas da amostra e uma corrente medida utilizando eletrômetro como ilustrado na Figura 13.

Figura 13: Esquema do método de duas pontas para medidas de condutividade dc das amostras de PO/NTC.



Fonte: Próprio autor.

4.6.2. Análise de Espectroscopia de Impedância

Foram realizadas medidas elétricas e dielétricas ac nos compósitos piezoelétricos 1-3 para faixa de frequência de 10^{-2} Hz a 10^{6} Hz variando a temperatura de 10 – 110 °C, utilizando um equipamento de impedância da Solartron, modelo SI 1260.

Informações significativas sobre a movimentação molecular e processo de relaxação das amostras quando submetidas a um campo elétrico ac, podem ser obtidas através de um conjunto de grandezas que são derivadas da impedância complexa [74].

Grandezas essas que dão outras formas de resposta no material estudado quando é aplicada uma diferença de potencial alternada [75]. Sendo assim, pode-se estudar as propriedades elétricas e dielétricas por diferentes funções que estão relacionadas à impedância complexa, definida como:

$$Z^* = Z' - jZ'' \tag{6}$$

A parte real Z' relacionasse unicamente a efeitos resistivos (perda de energia), em contrapartida, a parte imaginária Z'' está relacionada a efeitos exclusivamente capacitivos (armazenamento de energia).

Define-se resistividade complexa, ρ^*, como:

$$\rho^* = \rho' - j\,\rho'' = \frac{Z'\,A}{L} \tag{7}$$

onde L a espessura da amostra e A é a área da amostra metalizada. Na resistividade complexa as componentes real e imaginária são definidas como:

$$\rho' = Z'\frac{A}{L} \tag{8}$$

e

$$\rho'' = Z''\frac{A}{L} \tag{9}$$

A parte resistiva do material é representada por ρ', que é proporcional a Z', já ρ'' representa a parte capacitiva do material que é proporcional a Z''.

Quando a frequência do campo elétrico externo é consideravelmente alta de modo que a reorientação dos dipolos elétricos não seja possível, ocorre o surgimento de uma defasagem por parte da reorientação dos dipolos e do campo ocasionando o efeito de relaxação dielétrica e uma dissipação de energia. De tal modo, a permissividade complexa ε^* é uma das grandezas físicas que melhor quantifica, e pode ser definida como:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \frac{1}{j\omega C_0 Z^*} \tag{10}$$

onde C_0 é a capacitância para um capacitor com vácuo entre os eletrodos, é expressa por: $C_0 = \varepsilon_0 \frac{A}{L}$, onde ε_0 é a permissividade no vácuo ($\varepsilon_0 = 8{,}85x10^{-12}\, F/m$). As componentes reais, ε', e imaginaria, ε'', podem ser determinadas por meio das equações (11) e (12):

$$\varepsilon' = \frac{L\, Z''}{\omega \varepsilon_0 A(Z'^2 + Z''^2)} \tag{11}$$

e

$$\varepsilon'' = \frac{L\, Z'}{\omega \varepsilon_0 A(Z'^2 + Z''^2)} \tag{12}$$

A permissividade relativa, representada por ε', é uma mensuração da polarizabilidade do material mediante o campo aplicado e está relacionado a capacidade de armazenar energia. A componente imaginaria, ε'', está relacionado ao fator de perda ou dissipação.

Sabe-se que a condutividade complexa, σ^*, é inversamente proporcional a resistividade complexa ($\sigma^* = 1/\rho^*$). Assim σ^* é dada por:

$$\sigma^* = \sigma' + j\sigma'' = \frac{l}{AZ^*} \tag{13}$$

onde σ' e σ'' são as condutividades real e imaginária, respectivamente. De modo que σ' e σ'' são dadas pelas equações (14) na equação (15):

$$\sigma' = \frac{LZ'}{A(Z'^2 + Z''^2)} \tag{14}$$

e

$$\sigma'' = \frac{LZ''}{A(Z'^2 + Z''^2)} \tag{15}$$

4.6.3. Análise Morfológica

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para avaliar a morfologia do material piezoelétrico, observando a estrutura do material. Para as análises de MEV foi depositada uma fina camada de carbono sobre as amostras pelo método Sputter Coater. Para as análises foi utilizado um equipamento de MEV, modelo EVO LS15 da Zeiss.

4.6.4. Polarização e Coeficiente Piezoelétrico

As amostras do compósito piezoelétrico 1-3 foram polarizadas utilizando uma fonte de tensão Trek Model 610C, onde foi aplicado um campo elétrico constante igual a 2 MV/m na temperatura de 60 ℃ durante 30 minutos. Após a aplicação do campo elétrico, as amostras foram resfriadas até temperatura ambiente (25 ℃)com o campo elétrico aplicado.

Posteriormente a polarização, a medida do coeficiente piezoelétrico longitudinal d33 foi realizada com um equipamento d33 Piezo Tester, modelo 8000, da American Piezo Ceramics (APC). A medida foi realizada em 5 pontos distintos, em ambas as faces para evitar problemas com a não uniformidade da amostra.

4.6.5. Testes de emissão acústica (EA)

Nos testes de EA, utilizou-se duas metodologias de simulação: (i) queda de uma esfera metálica e (ii) método de Hsu-Nielsen [x]. No método (i), foi mantido a altura constante de 10 cm e também variado a distância da queda da esfera em relação ao sensor, de 5 a 20 cm. No método (ii), a ponta de grafite de uma lapiseira foi quebrada a uma distância de aproximadamente 10 cm do sensor. Para realização dos testes, uma placa de fibra de carbono (CFC) contendo dimensões de (300 x 300 x 1) mm foi utilizada, e as amostras do compósito piezoelétrico 1-3 com e sem fase condutora foram colocadas sobre a mesma individualmente. Deste modo, ambos os testes se deram sobre a superfície da placa. Através do sensor, os sinais gerados pelos testes são transformados em sinais elétricos. Para quantificar os sinais gerados, utilizou-se um osciloscópio (Agilent DSO6012A) para armazenamento e identificação dos dados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico será exibido os resultados obtidos nas investigações das propriedades elétricas, dielétricas e piezoelétricas, das amostras dos compósitos piezoelétricos com e sem uma fase condutora dispersa.

Na primeira etapa do trabalho, foi feito uma investigação para determinar as melhores condições para obtenção do compósito piezoelétrico 1-3. Deste modo, realizou-se um estudo do limiar de percolação para determinar a concentração crítica de nanopartículas de NTC dispersa na matriz PO. Ou seja, foi averiguado a quantidade de nanopartículas condutoras necessária para que ocorresse a transição isolante-condutor do nanocompósito PO/NTC, que foi utilizado para dar suportes aos bastões de PZT.

Na segunda etapa, será apresentado os resultados das análises elétrica, dielétrica e piezoelétrica do compósito piezoelétrico com conectividade 1-3 com e sem a fase condutora.

5.1. Discussão dos resultados das amostras PO/NTC

5.1.1. Análises elétricas dc

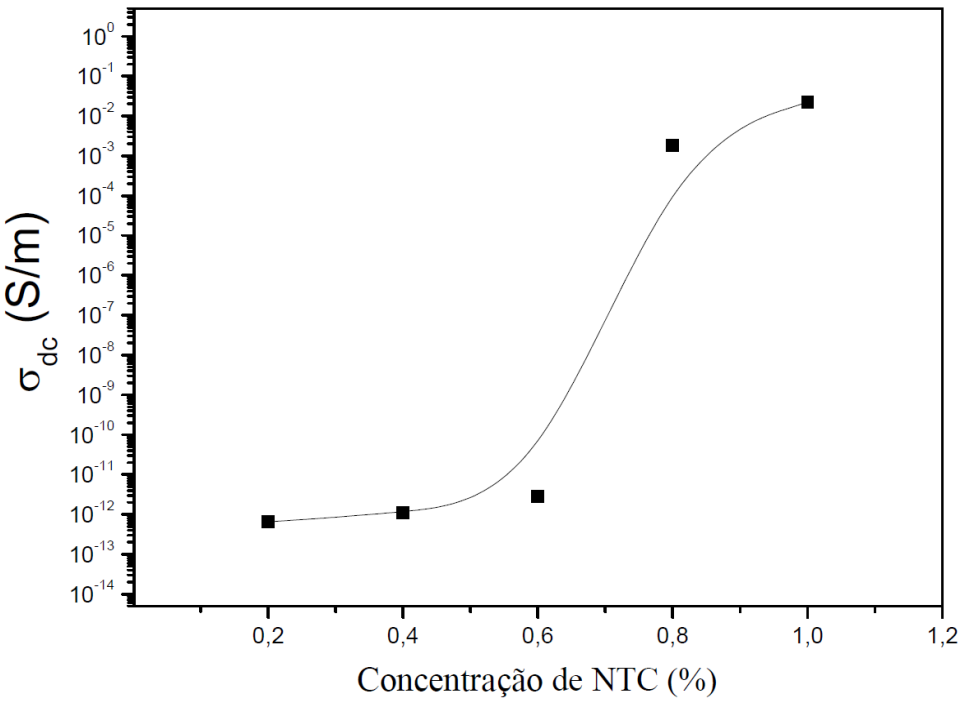
Os materiais poliméricos, em sua maioria, são considerados como isolantes elétricos por possuírem baixas concentrações de portadores de cargas livres [76]. Por essa razão os principais processos de condução em polímeros isolantes surgem devido aos fenômenos de relaxação e polarização que ocorrem quando os mesmos estão submetidos a ação de um campo elétrico [77,78,79]. Tais processos surgem, principalmente, dos efeitos de orientação dipolar ou pelo deslocamento de cargas espaciais quando um campo elétrico é aplicado na amostra.

Porém, por meio da dispersão ou inserção de uma fase condutora é possível melhorar as propriedades elétricas e modificar o caráter isolante dos polímeros, obtendo um compósito ou nanocompósito condutor. Alguns dos materiais que podem ser dispersos para tal finalidade são: polímeros condutores, partículas condutoras, nanopartículas baseadas em carbono (negro de fumo e nanotubo de carbono) etc. No entanto, as propriedades físicas e químicas da matriz polimérica isolante quanto do particulado condutor influenciam a condutividade elétrica dos compósitos. Aspectos como a morfologia e concentração das fases, bem como a forma e tamanho dos grãos condutores

e a fração do volume são fatores que influenciam diretamente no comportamento da condutividade elétrica dos materiais compósitos condutores [79]. Por exemplo, quando é dispersado uma quantidade pequena de fase condutora no interior do compósito, a sua condutividade é limitada pela matriz polimérica, ou seja, a condutividade é bem próxima da matriz. Em contrapartida, com uma maior quantidade de material condutor disperso na matriz polimérica, caminhos ininterruptos condutores podem surgir no material, tornando a condutividade do compósito aproximadamente a mesma da fase condutora [78,79]. Contudo, existe uma concentração de material condutor disperso na matriz no qual surge a primeira evidência de condução elétrica e, é nessa concentração crítica que ocorre a primeira formação de um caminho condutor - também denominada de limiar de percolação. Nesta condição, ocorre uma transição de isolante para condutor no compósito, e como resposta a condutividade do compósito aumenta abruptamente devido a formação do primeiro caminho de condução [78,79].

Com o objetivo de analisar o efeito da dispersão de nanopartículas NTC nas propriedades elétricas *dc* do nanocompósito PO/NTC, foram realizadas medidas de condutividade elétrica *dc* (σ_{dc}) à temperatura ambiente (25 ℃) empregando o método de duas pontas, como apresentados na Figura 14.

Figura 14: Gráfico da condutividade dc do nanocompósito PO/NTC em função da quantidade em massa de NTC introduzido na matriz polimérica a temperatura de 25 ℃.



Fonte: Próprio autor.

Observa-se, na Figura 14, que conforme a fração mássica de NTC foi aumenta na matriz polimérica, houve uma elevação da σ_{dc} do nanocompósito. Um aumento abrupto da σ_{dc} do nanocompósito se dá entre 0,6 e 0,8% em massa de NTC, evidenciando que essa é região de percolação do sistema. O limiar de percolação (p_c) do nanocompósito PO/NTC foi determinado com base na Figura 14, cujo valor foi de aproximadamente 0,7% em massa de NTC, ou seja, é aproximadamente nessa concentração que ocorre a transição do sistema de isolante para condutor.

Analisando a Figura 14 é possível observar que o material com 0,8% de NTC tem valor da condutividade de 9 ordens de grandeza superior que o material com 0,6% de NTC. Além disso, para a amostra com 0,8% de NTC, pode-se observar que a σ_{dc} adquire valor aproximadamente da ordem de 10^{-3} S/m e para amostra com 1% aproximadamente 10^{-2} S/m. Nota-se que a partir da concentração de 0,8% de NTC, as amostras apresentam valores de σ_{dc} aproximadamente constante, variando em 1 ordem de grandeza.

Conforme citado anteriormente, a compreensão e o estudo das propriedades elétricas em sistemas desordenados, como um material compósito, podem ser realizados por meio da teoria universal da percolação, descrita por uma função do tipo potência, como a equação 16 [58]:

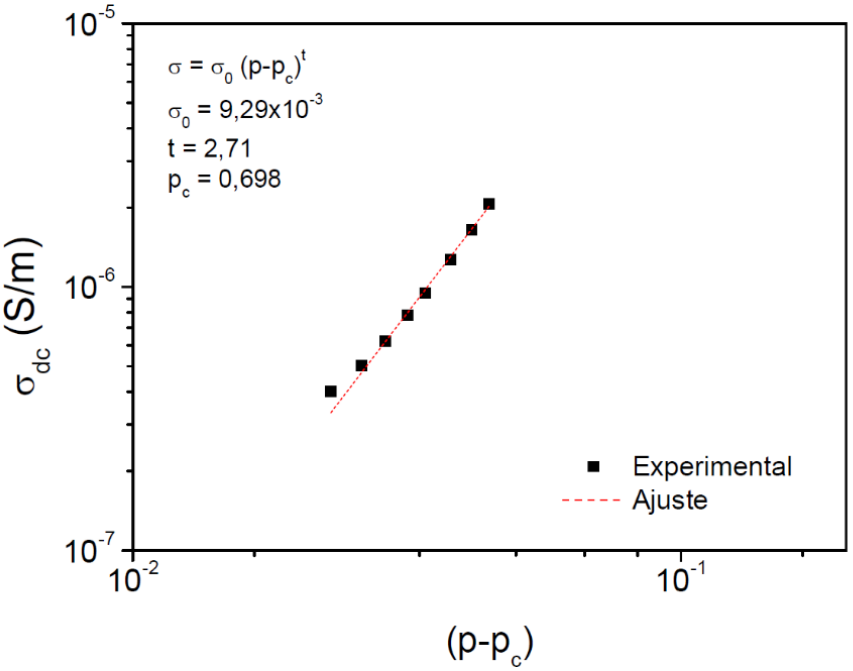
$$\sigma(p) = \sigma_0(p - p_c)^t \tag{16}$$

onde p é a concentração da fase condutora acima do limiar de percolação, p_c é o limiar de percolação do sistema em estudo, σ_0 é uma constante (fator pré-exponencial) e *t* é o expoente crítico com valores entre 1,0 e 1,5 para redes bidimensionais e 1,5 e 2,0 para redes tridimensionais [56,59].

A Figura 15 apresenta o gráfico logaritmo da σ_{dc} em função (p-p_c) que foi possível ser plotado mediante aos dados dispostos na Figura 14. Ao realizar um ajuste teórico da reta, o expoente crítico foi determinado por meio do coeficiente angular da reta apresentado na Figura 15. O valor do expoente crítico obtido através do ajuste da curva para o nanocompósito PO/NTC foi de 2,71. Pela teoria universal da percolação, o valor obtido do expoente *t* foi maior do que aquele mencionado pela teoria clássica da percolação [80]. Esse comportamento não universal do expoente crítico da condutividade tem sido relatado na literatura em compósitos poliméricos [81]. Este comportamento está atrelado a formação de uma rede de percolação elétrica, onde as partículas condutoras não estão diretamente em contato físico, no entanto, próximas o suficiente para que ocorra

a condução elétrica por *hopping* ou tunelamento entre estados localizados nas nanopartículas condutoras [80,81].

Figura 15: Cálculo do expoente crítico por meio do ajuste teórico do gráfico de σ_{dc} em função de (p-pc).



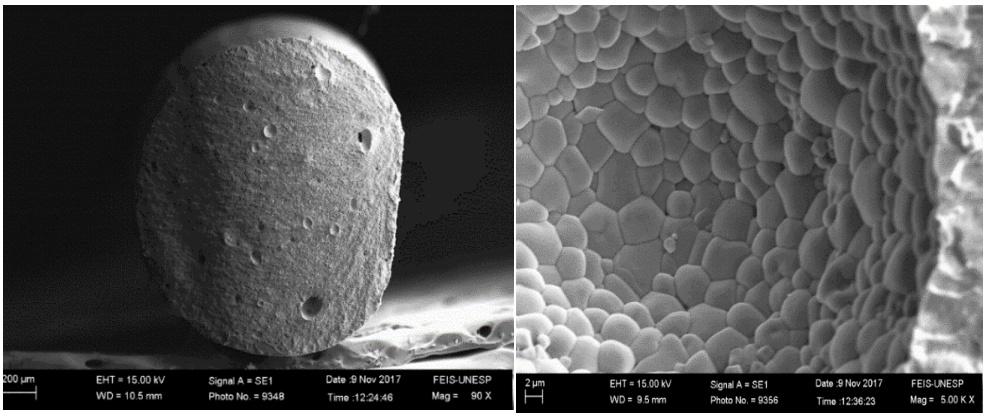
Fonte: Próprio autor.

5.2. Discussão dos resultados dos compósitos piezoelétricos 1-3

5.2.1 Análise morfológica

Na Figura 16 são apresentadas as microimagens obtidas pelas análises de MEV dos bastões cerâmicos utilizados na obtenção das amostras do compósito piezoelétrico 1-3. Observa-se que os bastões (após a calcinação e sinterização) apresentaram morfologia característica de grãos de PZT, cujo domínios cristalinos exibem, aproximadamente, uma geometria hexagonal.

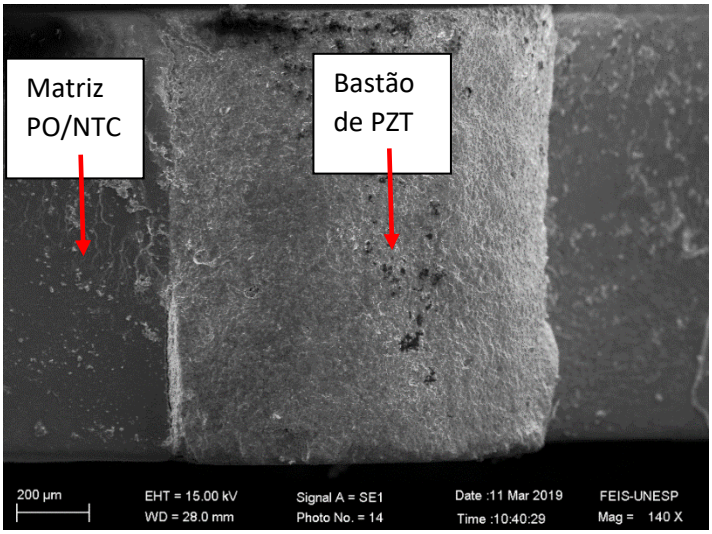
Figura 16: Análise morfológica dos bastões de PZT após calcinação e sinterização.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 17 são apresentadas as microimagens de MEV do compósito piezoelétrico 1-3 com a fase condutora. Pode-se averiguar duas regiões bem definidas, a matriz que faz a sustentação (nanocompósito PO/NTC) e o bastão de PZT. Mesmo aparecendo uma pequena fissura entre a matriz e o bastão de PZT, pode ser observado uma boa molhabilidade entre elas, ou seja, uma boa interação entre as fases.

Figura 17: Análise morfológica do compósito piezoelétrico 1-3 com uma fase condutora PO-NTC/PZT (0,5% de NTC).



Fonte: Próprio autor.

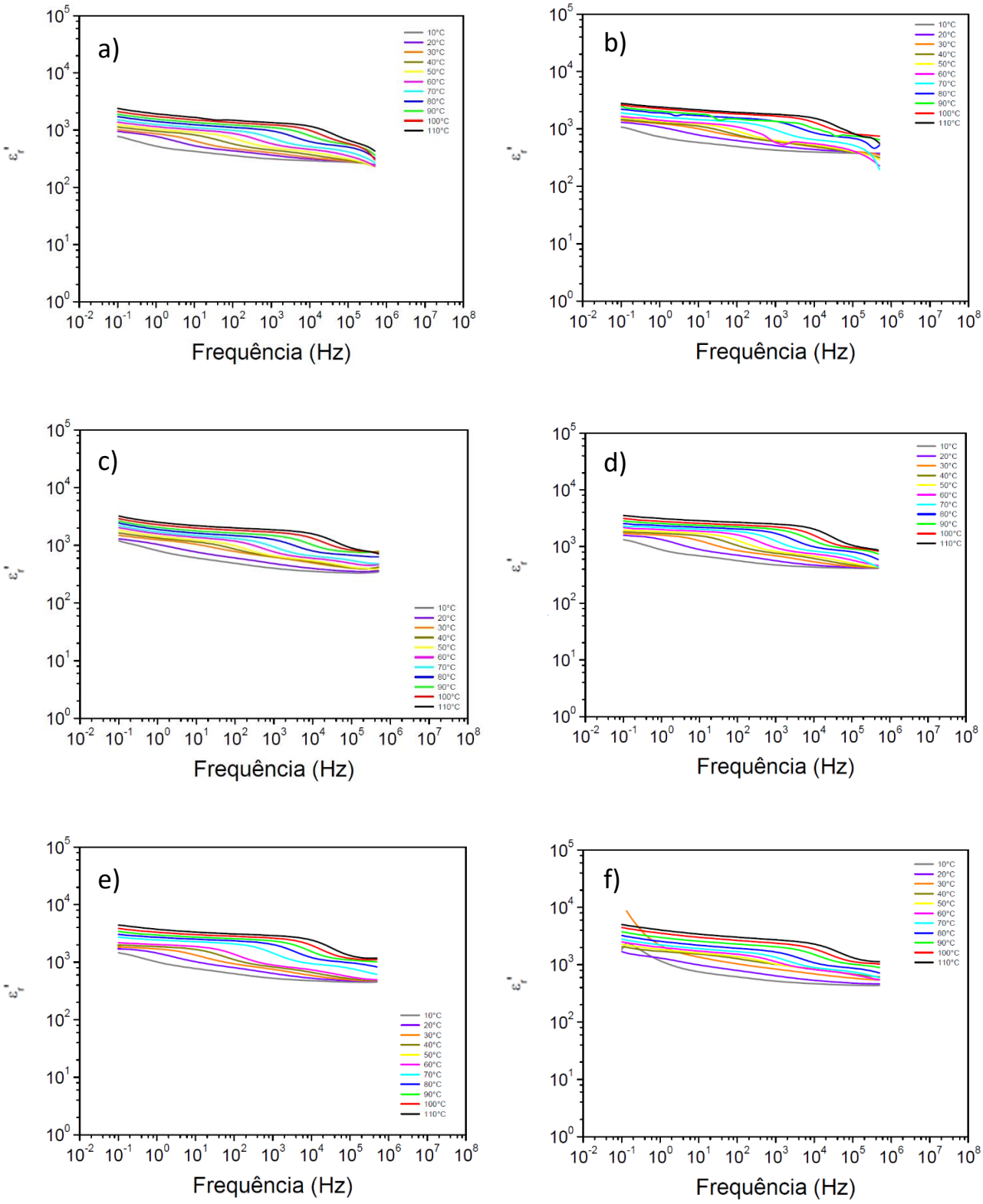
A boa interação entre as fases é um fator importante, principalmente para manter a boa propriedade mecânica da matriz que é o meio passivo, de modo que transmite com eficiência a deformação mecânica para os bastões de PZT, que atuam como um meio ativo, convertendo a energia mecânica em elétrica.

5.2.2. Análises dielétricas e elétricas ac

Foi realizado a investigação das propriedades dielétricas e elétricas dos compósitos em função da frequência de um campo elétrico alternado variando a temperatura de 10 – 110 °C para as amostras piezoelétricas 1-3 sem e com uma fase condutora, com bastões de PZT de 1 mm e 3 mm de diâmetro (PO/PZT e PO-NTC/PZT). Analisando a Figura 18, pode-se observar que ε'_r é influenciada pela frequência do campo $\vec{E}$ *ac*, pela temperatura aplicada e pelo diâmetro do bastão de PZT. A característica da resposta em relação a frequência aplicada, apresenta um comportamento típico de materiais dielétricos. Observa-se que a ε'_r é dependente da frequência para todo regime estudado, em baixas frequências o tempo que os dipolos permanecem em uma direção devido ao campo elétrico *ac* é maior, porém à medida que a frequência aumenta esse tempo de polarização em uma direção decresce, e por sua vez ocorre uma diminuição no valor de ε'_r. Com o aumento da frequência acontecem dois fenômenos importantes no compósito, sendo eles a diminuição de cargas espaciais e o acompanhamento dos dipolos no sentido do campo $\vec{E}$ *ac*, onde este último torna o efeito da polarização menor nas entidades carregadas no interior do compósito [82].

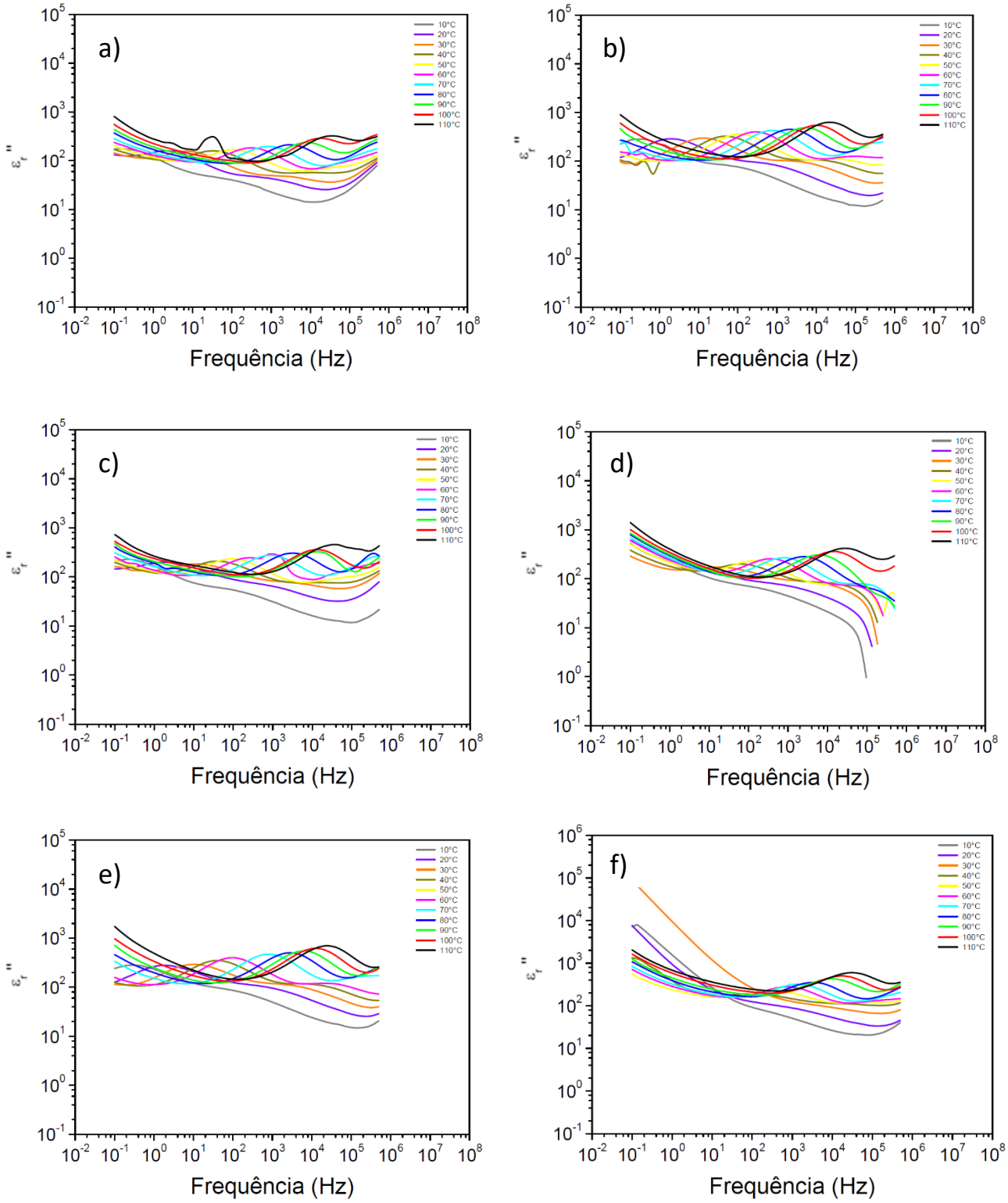
O aumento da temperatura faz com que haja uma maior mobilidade na cadeia polimérica, que desta forma, facilita o processo de polarização dos dipolos. Pela variação da temperatura, nota-se que ao se elevar a temperatura, há um aumento no valor da ε'_r, o que representa um processo termicamente ativo. Isso poque as entidades carregadas ganham maior mobilidade devido a energia térmica cedida as amostras dos compósitos durante a análise. Já o diâmetro do bastão de PZT também influencia no comportamento de ε'_r de tal forma que, quanto maior for o diâmetro, consequentemente maior será a fração volumétrica de PZT no compósito. Ou seja, o aumento da quantidade de PZT, aumenta o acúmulo de cargas nas interfaces do compósito, bem como maiores quantidades de dipolos no interior dos domínios ferroelétricos, como pode observar na Figura 18 a), b) e c) para amostras de 1mm e na Figura d), e) e f) para 3mm.

Figura 18: Análise da permissividade real em função da frequência para as amostras com 1mm e 3mm de diâmetro. a) 1mm PO/PZT, b) 1mm PO/PZT, c) 1mm PO-NTC/PZT, d) 3mm PO/PZT, e) 3mm PO/PZT, f) 3mm PO-NTC/PZT.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 19: Análise da permissividade imaginária em função da frequência para as amostras com 1mm e 3mm de diâmetro. a) 1mm PO/PZT, b) 1mm PO/PZT, c) 1mm PO-NTC/PZT, d) 3mm PO/PZT, e) 3mm PO/PZT, f) 3mm PO-NTC/PZT.



Fonte: Próprio Autor.

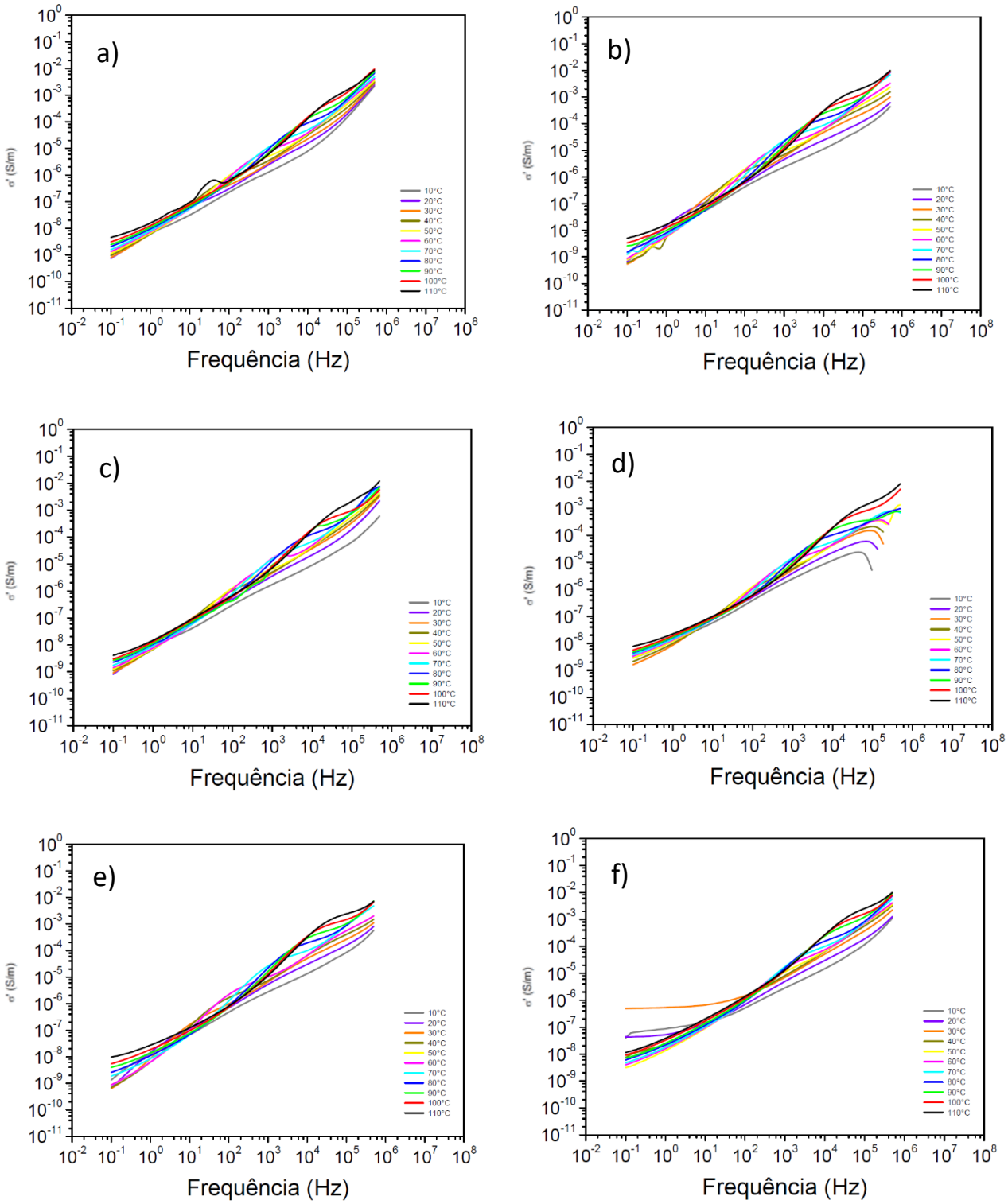
Pela análise da ε''_r representada na Figura 19, observa-se os efeitos da relaxação do material em função da frequência variando os parâmetros de temperatura e o diâmetro dos bastões de PZT.

A permissividade relativa imaginaria, ε''_r, representa a perda dielétrica do material. Pode ser constatado um comportamento de ε''_r depende da frequência para toda faixa estudada e para todas as amostras. O valor de ε''_r sofre um decréscimo com respeito a variação da frequência, além disso pode ser observado uma relaxação à baixa frequência (10^{-1} a 10^{1}). Esse processo de relaxação pode ser relacionado com polarização de cargas espaciais presas entre as interfaces PO-PZT. Percebe-se também, nas medidas da constante dielétrica do compósito, que a mesma tende a aumentar com o aumento da temperatura, isto se dá pelo tempo de relaxação de mobilidade dos dipolos elétricos da cadeia polimérica. Outra observação pertinente é o pico de relaxação, que se desloca para mais altas frequências à medida que a temperatura aumenta, isso pode estar ocorrendo devido a maior mobilidade das cadeias poliméricas e das cargas espaciais por ganharem mais energia à medida que a temperatura aumenta.

Assim como o aumento da temperatura e a frequência, quanto maior o diâmetro dos bastões de PZT, maior será a perda dielétrica que surge nos compósitos quando o campo $\vec{E}$ *ac* é aplicado. Tal fato pode estar relacionado ao processo de polarização interfacial entre as interfases, onde há um menor tempo de permanência dos dipolos na direção do campo elétrico *ac* devido sua inversão.

Na Figura 20 é apresentado a análise da condutividade elétrica real ($\sigma'(f)$) dos compósitos piezoelétricos 1-3 com e sem fase condutora e de diferentes diâmetros de PZT em função da frequência e variando a temperatura de 10 ºC a 110 °C. Nota-se um valor crescente da σ'(f) para o aumento da frequência e da temperatura.

Figura 20: Análise da condutividade real em função da frequência para as amostras com 1mm e 3mm de diâmetro. a) 1mm PO/PZT, b) 1mm PO/PZT, c) 1mm PO-NTC/PZT, d) 3mm PO/PZT, e) 3mm PO/PZT, f) 3mm PO-NTC/PZT.



Fonte: Próprio Autor.

A frequência do campo elétrico aplicada sobre um compósito ou material desordenado apresenta comportamento de dependência da condutividade dos materiais para todo regime de frequência. Com o aumento da frequência, o tempo de espera (tempo de relaxação) dos portadores de cargas são próximos ou iguais ao tempo de inversão do campo elétrico, fazendo com que os mesmos fiquem restritos a um espaço muito pequeno, acompanhando a inversão do campo elétrico alternado e, como resultado tem um aumento de ($\sigma'(f)$) com o aumento da frequência. Isso advém do fato de o processo de condução estar principalmente relacionados com o processo de polarização das cadeias poliméricas que surge decorrente das impurezas que se deslocam pelo material sob influência do campo elétrico ou de cargas espaciais presos nas interfaces polímero-polímero, polímero-PZT, onde os portadores de cargas livres são impedidos de se moverem pelo material aprisionando-se nas interfaces.

Além da frequência aplicada, a temperatura (também) é um fator predominante na $\sigma'(f)$ de todos os compósitos analisados, devido a maior mobilidade dos portadores de carga e também das cadeias poliméricas resultando em um maior movimento das entidades carregadas.

5.2.3. Coeficiente Piezoelétrico Longitudinal d_{33}

Uma das propriedades fundamentais analisadas em um sistema piezoelétrico é o coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33}, que estuda a geração de cargas decorrente a deformação mecânica imposta sobre o material. As piezocerâmicas são materiais anisotrópicas, ou seja, suas constantes dependem da direção na qual o estímulo externo é aplicado. Os subíndices do coeficiente piezoelétrico, por exemplo, no d_{33}, representam o eixo de polarização do material, onde a tensão elétrica é gerada e a direção da tensão mecânica aplicada. Portanto, no modo 33 a tensão é aplicada no mesmo eixo em que o material é polarizado.

Para realizar as análises de d_{33} das amostras PO/PZT 1-3 com e sem fase condutora, primeiramente um estudo foi realizado para determinar os parâmetros de polarização, a fim de obter as melhores condições. Este estudo se caracteriza em determinar qual campo elétrico será aplicado nas amostras. Além das seis amostras obtidas e analisadas nesse trabalho, outras quatro amostras foram desenvolvidas para este estudo. Duas amostras eram formadas por um compósito PO-NTC/bastões de PZT com 1 mm de diâmetro, as outras duas amostras se compunham de PO-NTC/bastões de PZT

com 3 mm de diâmetro. Amostras sem a fase condutora não foram obtidas, visto que a polarização se caracteriza pela aplicação de um campo elétrico nas amostras, portanto, a polarização em uma amostra com fase condutora terá um campo elétrico aplicado menor, devido a sua maior condutividade. Dessa forma, o campo aplicado em uma amostra com fase condutora poderá ser aplicado em uma amostra sem fase condutora. O campo elétrico aplicado, foi determinado através de estudos da bibliografia [79,80]. A tabela 3 abaixo mostra os campos elétricos aplicados para polarização de tais amostras.

Tabela 3 - Campo elétrico aplicado na polarização para estudo de parâmetro.

Amostras	**Campo $\vec{E}$ (MV/m)**	**Temperatura (°C)**
1 - PO-NTC/PZT 1mm	4,62	60
2 - PO-NTC/PZT 1mm	4,00	60
3 - PO-NTC/PZT 3mm	3,00	60
4 - PO-NTC/PZT 3mm	2,50	60

Fonte: Próprio Autor.

Para aplicação do campo elétrico, foi determinado a temperatura de 60 °C por 30 minutos e mais 30 minutos em temperatura ambiente (25 °C). Para a amostra 1, aplicando um campo $\vec{E}$ de 4,62 MV/m, ela se rompeu instantaneamente. Para a amostra 2 de 1 mm de diâmetro, o qual foi aplicado um campo de 4,00 MV/m, ela se rompeu com 13 minutos de polarização. Analisando as primeiras amostras (1 e 2) que se romperam com tais campos elétricos aplicado, decidiu-se aplicar um campo menor para as amostras com 3 mm de diâmetro (3 e 4), pois a quantidade mássica de PZT nas amostras é maior e, consequentemente, tem um maior valor de condutividade elétrica. A amostra 3, que foi aplicado 3 MV/m se rompeu instantaneamente. Para a última amostra (4), aplicando um campo de 2,5 MV/m houve o rompimento com 24 minutos de polarização. Portanto, após realizar este estudo, decidiu-se aplicar um campo elétrico de 2 MV/m para realizar a polarização das amostras analisadas neste trabalho.

Tabela 4 - Valores dos coeficientes piezoelétrico obtidos para as amostras de PO/PZT e PO-NTC/PZT com 1 mm e 3 mm de diâmetro para 1 hora, 24 horas e 1 mês após a polarização armazenadas em ambiente controlado a temperatura ambiente (25 °C).

Amostras	**d_{33} (pC/N) 1 hora**	**d_{33} (pC/N) 24 horas**	**d_{33} (pC/N) 1mês**
PO/PZT 1mm	185,5	172,2	155,6
PO-NTC/PZT 1mm	216,3	199,1	188,9
PO/PZT 3mm	268,1	245,6	229,9
PO-NTC/PZT 3mm	297,4	284,8	272,4

Fonte: Próprio Autor.

Nesse sentido, foram realizadas a análise do coeficiente piezoelétrico d_{33} das amostras dos compósitos piezoelétrico PO-NTC/PZT e PO/PZT (ambas as amostras possuem conectividade 1-3) com bastões de PZT de diâmetros de 1 mm e 3 mm. Os resultados das medidas do coeficiente d_{33} para as análises de 1 hora, 24 horas e 1 mês após a polarização são apresentados na Tabela 4. Pode-se observar a diferença das medidas do coeficiente d_{33} para os três períodos após a polarização das amostras piezoelétricas sem e com a fase condutora e com diferentes diâmetros dos bastões de PZT. Observa-se uma diferença no valor do coeficiente piezoelétrico quando se compara a amostra PO-NTC/PZT 1 mm e as amostras PO/PZT 1 mm, isso demonstra que a introdução de uma fase condutora na matriz PO impactou positivamente no processo de polarização dos bastões de PZT e como consequência apresentou um melhor resultado do coeficiente d_{33}.Assim como para as amostras de 3 mm com e sem fase condutora. O aumento da ε'_r resulta numa maior eficiência na polarização das partículas cerâmica, aumentando assim o d_{33} devido a habilidade do material em se polarizar mediante a aplicação de um campo elétrico.

Quando comparado os valores das amostras PO-NTC/PZT 1 mm e as amostras PO-NTC/PZT 3 mm, observa-se que as amostras com diâmetro de 3 mm apresentam valores maiores de coeficiente d_{33}, este resultado ocorre devido a maior quantidade de PZT na amostra. Também pode ser observado que o valor do d_{33} decresce para todas as amostras após 24 horas, esse comportamento também é esperado para sistema piezoelétrico polarizados, visto que após certo tempo esse comportamento cessa e a polarização remanescente torna-se constante.

Também foi realizado a avaliação do coeficiente d_{33} das amostras com e sem fase condutora passado o tempo de 1 mês. Pode ser observado a tendência do decréscimo dessa grandeza para todas as amostras, ou seja, à medida que elas se tornam mais velhas, alguns dos dipolos elétricos nos domínios ferroelétricos no interior do PZT tendem a relaxar. No entanto, mesmo com o decréscimo do d_{33} de todas as amostras, os valores obtidos são aplicáveis para sensores piezoelétricos.

Durante o processo de polarização dos bastões cerâmicos ocorre o alinhamento dos domínios ferroelétricos na direção do campo elétrico, de maneira que os dipolos elétricos nos domínios ferroelétricos no interior dos bastões se tornam orientados na direção do campo. Terminada a polarização inicia-se o processo de relaxação da matriz promovendo certa desorientação dos domínios ferroelétricos dos bastões cerâmicos então polarizados, diminuindo assim, o coeficiente piezoelétrico.

Tabela 5 - Análise comparativa dos valores de d_{33} das amostras PO-NTC/PZT 1 mm, PO-NTC/PZT 3 mm e de trabalhos da literatura.

AMOSTRAS	d_{33} (pC/N)	REFERÊNCIA
PZT	630,0	Dado do fabricante
PO-NTC/PZT 1-3 (1mm)	188,9	Do autor
PO-NTC/PZT 1-3 (3mm)	272,4	Do autor
Epóxi/BNKT-ST 1-3	104,0	Li et al. (2014) [83]
BNT-BT	182,0	Zhu et al. (2018) [84]

Fonte: Próprio Autor.

Uma análise comparativa dos valores de d_{33} entre os compósitos piezoelétricos 1-3 obtidos nesse projeto e em relação a outros compósitos piezoelétricos citados por trabalhos na literatura são apresentados na Tabela 5.

Quando comparado as amostras piezoelétricas apresentadas na Tabela 5 com conectividade 1-3 de 1 mm e 3 mm, observa-se que a amostra PO-NTC/PZT 1 mm apresenta valores superior ao material desenvolvido por Zhu et al. (2018), evidenciando que o método utilizado na obtenção das amostras tem sido eficiente. No entanto, quando comparado ao PZT puro, a amostra PO-NTC/PZT 3 mm obtidas apresentaram valores

inferiores, essa problemática pode estar relacionada a dois fatores: i) pelo fato dos bastões de PZT estarem imerso em uma matriz polimérica que não possui propriedade piezoelétrica e também baixa permissividade dielétrica (o que impossibilita aplicações de campos elétricos elevados); ii) também devido ao preparo do compósito, ou seja, aumentando a quantidade de bastões PZT na matriz. No entanto, as amostras piezoelétricas apresentam grande potencial para aplicação como sensores e dispositivos de coletor de energia, devido suas propriedades piezoelétricas e elétricas.

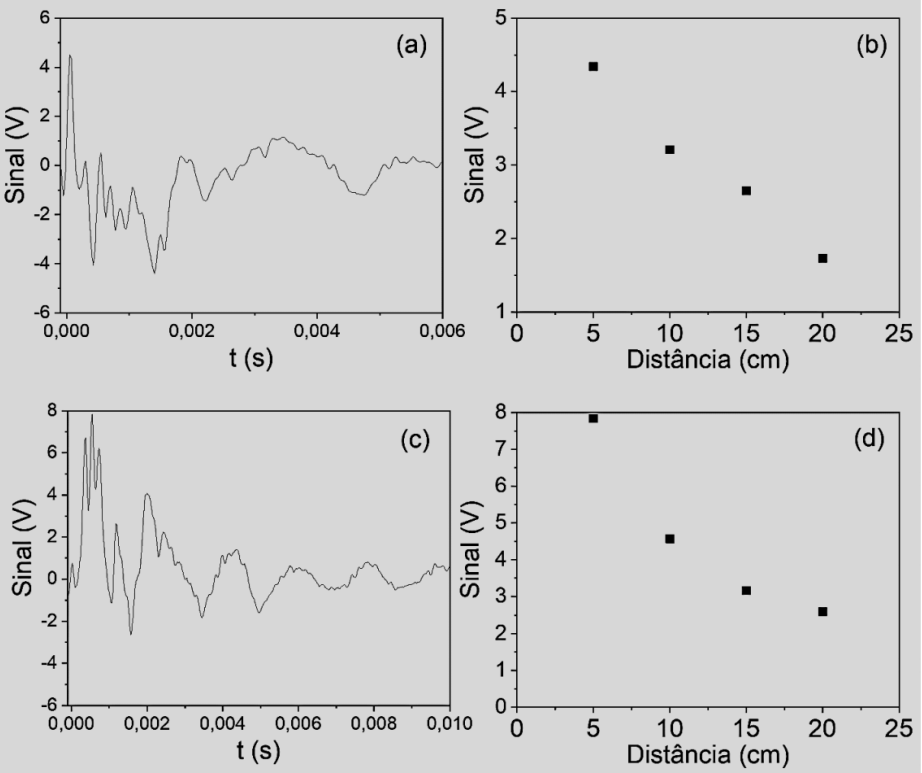
5.2.4. Desenvolvimento do protótipo e teste de sensor

A fim de avaliar os resultados do coeficiente piezoelétrico d_{33} apresentados pelos compósitos piezoelétricos com conectividade 1-3, as amostras foram avaliadas como sensores para monitoramento da saúde estrutural (SHM).

Existem diversas técnicas e métodos de SHM, na qual, o que determinará a melhor metodologia a ser aplicada, advém da finalidade a ser analisada. Para métodos de monitoramento instrumentados na superfície externa do produto utilizando sensores e técnicas de análise de sinais, vale destacar a importância do uso de testes não destrutivos (NDA), que não resultam na degradação do produto, e que possibilitam a avaliação de forma contínua e confiável. Deste modo, a técnica de emissão acústica (EA) é uma excelente alternativa, visto que essa metodologia se baseia na propagação da onda de Lamb, contendo como principal característica a propagação de onda à grandes distâncias com pequenas atenuações [85]. Na emissão acústica, quando ocorre uma deformação repentina na estrutura é gerado uma onda elástica transiente, isto devido a liberação de energia que pode ser detectada e convertida em sinal elétrico por um sensor piezoelétrico acoplado na estrutura [86]. Portanto, nesta técnica pode-se utilizar uma quantidade reduzida de sensores em uma grande área estrutural. Para estruturas do tipo placa, dois modos fundamentais de vibração podem se propagar, o modo simétrico (extensional) que se dá na direção de propagação da onda e o modo antissimétrico (flexural) que ocorre de modo transversal à direção de propagação da onda [87]. Sendo assim, as amostras dos compósitos piezoelétricos 1-3 sem e com a fase condutora foram avaliadas como sensores de SHM, empregando técnicas de NDA de emissão acústica (EA), utilizando os métodos de: (i) queda de uma esfera de aço mássica sobre uma placa de fibra de carbono [88] e (ii) Hsu-Nielsen (consiste na quebra da ponta de grafite sobre uma placa de fibra de carbono a 10 cm da fonte) [89]. Os testes foram realizados variando a distância das fontes

simuladoras em relação ao sensor de 5 cm em 5 cm até 20 cm, visando avaliar a sensibilidade do sensor

Figura 21: Resposta do sensor (Volts)(a) PO/PZT1-3 e (c) PO-NTC/PZT 1-3 para o teste de queda da esfera massiva a 5 cm de distância do sensor. Sinal do sensor em função da distância da queda da esfera para (b) PO/PZT 1-3 e (d) PO-NTC/PZT 1-3 (a altura de soltura da esfera foi mantida constante–10 cm.



Fonte: Próprio Autor.

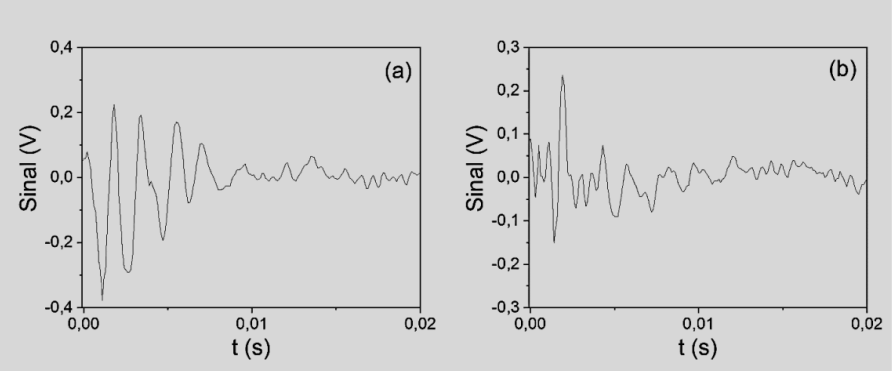
Na Figura 21 pode ser observado as respostas dos sensores baseado nas amostras dos compósitos piezoelétricos PO/PZT e PO-NTC/PZT em função do tempo (altura e distância fixa, 10 cm e 5 cm respectivamente) e da distância da queda da esfera em relação ao sensor piezoelétrico. Em todas as amostras o sinal do sensor decresce à medida que a fonte simuladora se afastou dos sensores.

Outro ponto importante a ser observado nas Figuras 21 está relacionado à concentração de fase condutora dispersa nos compósitos. Do mesmo modo que a adição da fase condutora impactou nas propriedades piezoelétricas dos compósitos piezoelétricos, também é possível observar que as amostras com concentrações de NTC, inferiores ao limiar de percolação, apresentaram sensibilidade superiores as amostras sem a fase condutora. Isto mostra outro indicativo que corrobora com a literatura, onde a

dispersão da fase condutora pode ter contribuído na polarização dos bastões de PZT nas amostras dos compósitos, A matriz polimérica PO por possuir rigidez mecânica, compacta ainda mais os bastões de PZT, tornando a transferência de energia mecânica eficiente para os bastões.

Outro método evidenciado na literatura para analisar a viabilidade de compósitos piezoelétricos para monitoramento da saúde estrutural, tem sido o método da quebra da ponta de grafite (método Hsu-Nielsen), que produzem ondas de baixa amplitude, porém com alta frequência. Através desse teste pode-se ter um indicativo da habilidade do sensor em detectar as ondas de stress provenientes da estrutura sob análise. Na Figura 22, observa-se a resposta do sensor em função do tempo para o teste de quebra de grafite, para as amostras PO/PZT e PO-NTC/PZT. Os testes da quebra da ponta do grafite foram realizados para a distância de10 cm em relação aos sensores.

Figura 22: Resposta do sensor (Volts) (a) PO/PZT 1-3, (b) PO-NTC/PZT 1-3, para o teste de quebra da ponta de grafite à 10cm de distância do sensor.



Fonte: Próprio Autor.

Comparado com os valores dos testes da queda da esfera metálica, os sinais dos testes de quebra de grafite apresentaram valores inferiores, porém, ainda sim apresentou valores que demonstra sensibilidade adequada para sensores.

No presente projeto, os sensores baseados em compósitos piezoelétricos 1-3 foram colados sobre a superfícies de uma fibra de carbono que simulava uma estrutura, no entanto, outras metodologias também podem ser utilizadas para melhorar a resposta do sensor e o acoplamento eletromecânico. Um estudo conduzido por Cheng et al. (2010) avaliou o ajuste da fração volumétrica da cerâmica piezoelétrica e dos parâmetros de obtenção de um compósito piezoelétrico 1-3 matriz cimentícia/PZT [90]. Os autores demonstraram que o ajuste das estruturas do compósito melhorou sua sensibilidade no

monitoramento da integridade estrutural. A incorporação direta do sensor piezoelétrico em estruturas que monitoram o desempenho e detectam o dano em uma estrutura é uma metodologia alternativa para melhorar a resposta do sensor [91,92]. Ma et al. (2018) investigaram o comportamento de um sensor de compósito piezoelétrico 1-3 baseado em matriz cimentícia embutido em estruturas, os autores demonstraram que os resultados obtidos mostraram que os sensores apresentaram boa precisão, linearidade e largura de banda de frequência do sinal gerado [91].

Também foi desenvolvido um protótipo do sensor de saúde estrutural (SHM) utilizando o microcontrolador Arduino Uno, na qual é uma plataforma de prototipagem eletrônica. A finalidade do Arduino é facilitar interação do mundo físico com o mundo virtual, a partir de estímulos digitais e analógicos em suas portas [93]. Nesse projeto, teve a finalidade de receber os estímulos enviados pelo compósito piezoelétrico e convertê-lo em um sinal que indique o valor da pressão que esse material estará submetido. Inicialmente foi realizado uma revisão bibliográfica e posteriormente utilizando a IDE foi realizada a programação para o desenvolvimento do sensor juntamente com as conexões dos componentes eletrônicos. Após a programação inicial do microcontrolador com os componentes eletrônicos e realizando um estudo bibliográfico, foi aplicado um filtro com componentes eletrônicos, a fim de obter o sinal de saída com baixo ruído. Os resultados obtidos mostram a facilidade de obter um sensor com baixo custo.

6. CONCLUSÃO

Filmes finos do nanocompósito PO/NTC foram obtidos com diferentes quantidades de NTC utilizando uma rota de síntese simples e custo baixo. Por meio das análises de condutividade elétrica *dc* foi possível determinar o limiar de percolação do nanocompósito PO/NTC com valor aproximadamente de 0,69% em massa de NTC. O cálculo do expoente crítico, cujo valor foi igual 2,71, revelou que a condutividade elétrica do nanocompósito PO/NTC não segue a teoria universal da percolação, no entanto, esse comportamento pode ser atribuído a formação de uma rede de percolação elétrica, na qual as partículas não estão diretamente em contato físico.

Análise elétricas e dielétricas das amostras apresentaram comportamento característico de solido desornado, ou seja, a permissividade dielétrica e a condutividade elétrica real demonstrado comportamento dependente da frequência para amostras com e sem fase condutora. Além disso, o comportamento da condutividade e permissividade dielétrica de todas as amostras, também, apresentaram comportamento dependente da variação da temperatura, demonstrando que o comportamento é termicamente ativado.

Para a obtenção do compósito piezoelétrico 1-3 com a fase condutora, foi escolhida a fração mássica de 0,5% de NTC, cujo valor está abaixo do limiar de percolação. Para efeito de comparação três amostras piezoelétricas com conectividade 1-3 foram obtidas para cada diâmetro (1mm e 3mm) do bastão de PZT, duas sem e uma com a fase condutora. Como esperado, a amostra com a fase condutora (PO-NTC/PZT) com 3 mm de diâmetro, apresentou um coeficiente d_{33} igual a 272,4 pC/N contra 188,9 pC/N para amostra PO-NTC/PZT com 1 mm de diâmetro. De acordo com resultados obtidos verifica-se que as amostras piezoelétricas 1-3 PO-NTC/PZT com ambos os diâmetros têm potencialidade de aplicação como sensor de saúde estrutural.

Seguindo esta linha, testes de emissão acústica foram realizados visando aplicar as amostras dos compósitos piezoelétricos 1-3 com e sem NTC como sensor de saúde estrutural. Todas as amostras dos compósitos piezoelétricos independentes de possuir fase condutora ou não, apresentaram excelentes sinais nos testes usando como fonte simuladora: a queda da esfera massiva e método Hsu-Nielsen sobre uma placa de fibra de carbono. Também foi comum a todas as amostras com conectividade 1-3 o decréscimo do sinal do sensor à medida que a distância foi aumentando. Através dos resultados

obtidos pelas amostras com conectividade 1-3 ao longo do desenvolvimento do projeto, podemos concluir que elas têm potencial para ser aplicadas como sensores piezoelétricos.

7. IMPACTO NA SOCIEDADE

O presente estudo buscou realizar a produção de compósitos piezoelétricos visando sua aplicação como sensor de saúde estrutural utilizando rota de síntese simples e fácil. O desenvolvimento de sensores piezoelétricos baratos para monitoramento de estrutura por meio de técnicas não destrutivas e utilizando sistemas eletrônicos para aquisição de sinais analógicos gerados vem crescendo na última década, e é exatamente nesse sentido que o presente trabalho se enquadra – isso porque buscou-se em desenvolver um sistema simples acoplado a um circuito embargado como Arduino. Desenvolver sistema de baixo custo baseado em compósitos piezoelétricos para monitoramento de estrutura em tempo real é o impacto que o presente trabalho visa contribuir para a sociedade atual.

REFERÊNCIAS

1 ANTON, Steven R.; SODANO, Henry A. A review of power harvesting using piezoelectric materials (2003–2006). **Smart materials and Structures**, v. 16, n. 3, p. R1, 2007.

2 CUTLER, David; DEATON, Angus; LLERAS-MUNEY, Adriana. The determinants of mortality. **Journal of economic perspectives**, v. 20, n. 3, p. 97-120, 2006.

3 SEEBOTH, A.; RUHMANN, R.; MÜHLING, O. Thermotropic and thermochromic polymer-based materials for adaptive solar control. **Materials**, v. 3, p. 5143–5168, 2010.

4 SUN, L. et al. Stimulus-responsive shape memory materials: A review. **Materials & Design**, v. 33, p. 577–640, 2012.

5 MASTRONARDI, E. et al. Smart materials based on DNA aptamers: taking aptasensing to the next level. **Sensors** (Basel), v. 14, n. 2, p. 3156-3171, 2014.

6 RAMESH, G.P.; RAJAN, A. RF energy harvesting systems for low power applications. **International Journal of Technology and Engineering Science**, p. 1085-1091, 2013.

7 BOWEN, C. R., et al. Piezoelectric and ferroelectric materials and structures for energy harvesting applications. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 1, p. 25-44, 2014.

8 EIRAS, J.A. **Apostila de Materiais piezoelétrico**. Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas, Departamento de Física. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2004. 34p.

9 GALLEGO-JUAREZ, J. A. Piezoelectric ceramics and ultrasonic transducer. **J. Phys. E: Sci**. Instrum., v. 22, n.10, p. 804-816, 1989.

10 LAURENTI, M. et al. Evaluation of the piezoelectric properties and voltage generation of flexible zinc oxide thin films. **Nanotechnology**, v. 26, n. 21, p. 215704, 2015.

11 ZHANG, Jin. Small-scale effect on the piezoelectric potential of gallium nitride nanowires. **Applied Physics Letters**, v. 104, n. 25, p. 253110, 2014.

12 JAIN, A. et al. Dielectric and piezoelectric properties of PVDF/PZT composites: A review. **Polymer Engineering & Science**, v. 55, n. 7, p. 1589-1616, 2015.

13 CHURE, M.-C. et al. Power generation characteristics of PZT piezoelectric ceramics using drop weight impact techniques: Effect of dimensional size. **Ceramics International**, v. 40, n. 1, p. 341-345, 2014.

14 NOVAK, N.; PIRC, R.; KUTNJAK, Z. Impact of critical point on piezoelectric and electrocaloric response in barium titanate. **Physical Review B**, v. 87, n. 10, p. 104102, 2013.

15 WALTER, H. Piezoelectricity: evolution and future of a technology. **Berlin: Wolfram Wersing**, 2008. 580 p.

16 PATSIDIS, A.; PSARRAS, G. C., Dielectric behaviour and functionality of polymer matrix ceramic BaTiO3 composite. **Polymer Letters**, v.2, n.10, p. 718–726, 2008.

17 SALAEH, S., MUENSIT, N.; BOMLAI, P.; NAKASON, C., Ceramic/natural rubber composites: influence types of rubber and ceramic materials on curing, mechanical, morphological, and dielectric properties. **J Mater Sci**, v. 46, n. 6, p. 1723-1731, 2011.

18 NGUYEN, T.T. et al. Elaboration and dielectric property of modified PZT/epoxy nanocomposites. **Polymer Composites**, v. 37, n. 2, p. 455-461, 2016.

19 JAITANONG, N. et al. Piezoelectric properties of cement based/PVDF/PZT composites. **Materials Letters**, v. 130, p. 146-149, 2014.

20 ZHANG, Yong et al. Flexible energy harvesting polymer composites based on biofibril-templated 3-dimensional interconnected piezoceramics. **Nano Energy**, v. 50, p. 35-42, 2018.

21 DENIZ, Wellerson Davi Santos et al. Prevulcanized natural rubber and carbon black: High deformation piezoresistive composites. **Materials Letters**, v. 253, p. 427-429, 2019.

22 CALLISTER, WD RETHWISCH. DG Ciência e engenharia dos materiais–uma introdução. 9. **Ed. Rio de Janeiro: LTC**, 2002.

23 CHAMANKAR, Negar et al. A flexible piezoelectric pressure sensor based on PVDF nanocomposite fibers doped with PZT particles for energy harvesting applications. **Ceramics International**, v. 46, n. 12, p. 19669-19681, 2020.

24 THAKUR, V.K.; GUPTA, R.K. Recent progress on ferroelectric polymer-based nanocomposites for high energy density capacitors: synthesis, dielectric properties, and future aspects. **Chemical reviews**, v. 116, n. 7, p. 4260-4317, 2016.

25 PHUNG-VAN, P. et al. Analysis of laminated composite plates integrated with piezoelectric sensors and actuators using higher-order shear deformation theory and isogeometric finite elements. **Computational Materials Science**, v. 96, p. 495-505, 2015.

26 PILGRIM, S. M.; NEWNHAM, R. E. 3: 0: A new composite connectivity. **Materials research bulletin**, v. 21, n. 12, p. 1447-1454, 1986.

27 C.-W. Nan, M. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, and G. Srinivasan, “Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions,” Journal of Applied Physics, vol. 103, no. 3, p. 1, 2008.

28 R. Newnham, D. Skinner, and L. Cross, “Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites,” **Materials Research Bulletin**, vol. 13, no. 5, pp. 525–536, 1978.

29 LIU, X.-F.; XIONG, C.-X.; SUN, H.-J.; DONG, L.-J.; LIU, Y., Piezoelectric and dielectric properties of PZT/PVC and graphite doped with PZT/PVC composites. **Materials Science and Engineering**: B, v. 127, n. 2-3, p. 261-266, 2006.

30 SANCHES, A. O. et al. Synergistic effects on polyurethane/lead zirconate titanate/carbon black three-phase composites. **Polymer Testing**, v. 60, p. 253-259, 2017.

31 ABOUBAKR, S. et al. A high dielectric composite for energy storage application. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 30, p. 19504-19511, 2017.

32 SHINDO, Y.; NARITA, F.; WATANABE, T. Nonlinear electromechanical fields and localized polarization switching of 1-3 piezoelectric/polymer composites. European Journal of Mechanics A/Solids, v. 29, p. 647-653, 2010.

33 CANEVAROLO JR, Sebastião V. Ciência dos polímeros. **Artiliber editora, São Paulo**, p. 110-115, 2002.

34 MARINUCCI, G. **Materiais Compósitos Poliméricos:** Fundamentos e tecnologia. 1. ed. São Paulo: Artlieber Editora Ltda, 2011. p. 21.

35 PARRA, Jorge Antonio Velasco; VALENCIA, Bladimir A. Ramón; ESPINOSA, William Javier Mora. Materiales compuestos reforzados con residuos cerámicos y matriz de poliéster insaturado para aplicaciones en la industria automotriz/Composite materials reinforced with ceramic waste and matrix of unsaturated polyester for applications in the automotive industry. **Dyna**, v. 87, n. 212, p. 251, 2020.

36 JONES, T.E.; MC CARTHY, J.M. Statical Study of Hydrolytic Stability in Amine-Neutralized Waterborne Poliéster Resins as a Function of Monomer Composition. **Journal of Coatings Technology**, v. 67, p. 57-65, 1995.

37 MENDONÇA, P.T.R. Materiais Compostos e estruturas-sanduíche: **Projeto e Análise. Barueri, SP: Manole**, p. 632, 2005.

38 BROUWER, W. D; VAN HERPT, E. C. F. C.; LABORDUS, M. Vacuum injection moulding for large structural applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 34, n. 6, p. 551-558, 2003.

39 SEZER, Nurettin; KOÇ, Muammer. Oxidative acid treatment of carbon nanotubes. **Surfaces and Interfaces**, v. 14, p. 1-8, 2019.

40 ALOTHMAN, Zeid Abdullah; WABAIDUR, Saikh Mohammad. Application of carbon nanotubes in extraction and chromatographic analysis: A review. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 5, p. 633-651, 2019.

41 LICO, Daniele et al. Removal of unleaded gasoline from water by multi-walled carbon nanotubes. **Journal of environmental management**, v. 237, p. 636-643, 2019.

42 CORAZZA, Marcela Z. et al. assessment of functionalized carbon nanotubes aiming at the development of preconcentration methods of metallic ions and determination by spectrometric and electroanalytical techniques. **Química Nova**, v. 43, n. 8, p. 1086-1103, 2020.

43 IIJIMA, Sumio. Helical microtubules of graphitic carbon. **nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991.

44 ZARBIN, Aldo JG; OLIVEIRA, Marcela M. Carbon nanostructures (nanotubes and graphene): Quo Vadis?. **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1533-1539, 2013.

45 O'CONNELL, Michael J. Carbon nanotubes: properties and applications. **CRC press,** 2018.

46 TERRONES, Mauricio. Science and technology of the twenty-first century: synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes. **Annual review of materials research**, v. 33, n. 1, p. 419-501, 2003.

47 ALI, Md Eaqub et al. Multifunctional carbon nanotubes (CNTs): a new dimension in environmental remediation. In: **Advanced Materials Research**. Trans Tech Publications Ltd, 2014. p. 328-332.

48 HAMADA, Noriaki; SAWADA, Shin-ichi; OSHIYAMA, Atsushi. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. **Physical review letters**, v. 68, n. 10, p. 1579, 1992.

49 POPOV, Valentin N. Carbon nanotubes: properties and application. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 43, n. 3, p. 61-102, 2004

50 BARROS, Eduardo B. et al. Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes. **Physics reports**, v. 431, n. 6, p. 261-302, 2006

51 SOUZA FILHO, Antônio Gomes de; FAGAN, Solange Binotto. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química nova**, v. 30, p. 1695-1703, 2007.

52 LI, W. Z. et al. Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes. **Science**, v. 274, n. 5293, p. 1701-1703, 1996.

53 CHIANG, I. W. et al. Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes (SWNTs) obtained from the gas-phase decomposition of CO (HiPco process). **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 35, p. 8297-8301, 2001.

54 HERBST, Marcelo Hawrylak; MACÊDO, Maria Iaponeide Fernandes; ROCCO, Ana Maria. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Química Nova**, v. 27, p. 986-992, 2004.

55 CHOUDHARY, Nitin; HWANG, Sookhyun; CHOI, Wonbong. Carbon nanomaterials: a review. **Handbook of nanomaterials properties**, p. 709-769, 2014.

56 BERKOWITZ, B.; EWING, R. P. Percolation theory and network modeling applications in soil physics. Surveys in Geophysics, Bedford, v. 19, p. 23-72, 1998.

57 SANTOS, D. T. et al. Algoritmos s para estudos de limiar de percolação através da dimensão fractal em hiper-redes. **Holos**, v. 5, p. 67-87, 2017.

58 STRÜMPLER, R.; GLATZ-REICHENBACH, J. Conducting polymer composites. **Journal of Electroceramics**, New York, v.3, n.4, p. 329-346, 1999.

59 DAI, K.; XU, X. B.; LI, Z. M. Electrically conductive carbon black (CB) filled in situ microfibrillar poly (ethylene terephthalate) (PET)/polyethylene (PE) composite with a selective CB distribution. **Polymer, Oxford**, v. 48, p. 849-859, 2007.

60 QI, Y. et al. Piezoelectric Ribbons Printed onto Rubber for Flexible Energy Conversion; **Nano Letters**, v.10, p. 524-528, 2010.

61 YANG, Z. et al. Harvesting ultrasonic energy using 1–3 piezoelectric composites. **Smart Materials and Structures**, v. 24, n. 7, p. 075029, 2015.

62 APC INTERNATIONAL. Piezoeletricity. Mackeyville, 2008. Disponível em: https://www.americanpiezo.com/knowledge-center/piezo-heory/piezoelectricity.html. Acessado em 19 de jun. 2021.

63 HEYWANG, W.; LUBITZ, K.; WERSING, W. ***Piezoelectricity: Evolution and Future of a Technology***. Berlim: Springer Editora, 493 p, 2008.

64 HUAN, Yu et al. Grain size effects on piezoelectric properties and domain structure of BaTiO3 ceramics prepared by two-step sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 11, p. 3369-3371, 2013.

65 PANDA, P. K.; SAHOO, B. PZT to lead free piezo ceramics: a review. **Ferroelectrics**, v. 474, n. 1, p. 128-143, 2015.

66 JULLIAN, Christelle Francoise. **Investigation of polarization switching over broad time and field domains in various ferroelectrics**. 2003. Tese de Doutorado. Virginia Tech.

67 HAO, X. et al. A comprehensive review on the progress of lead zirconate-based antiferroelectric materials. **Progress in Materials Science**, v. 63, p. 1-57, 2014.

68 SILVA, J. E. P.; TORRESI, S. I. C.; TORRESI, R. M. Polyaniline/poly(methylmethacrylate) blends for corrosion protection: The effect of passivating dopants on different metals. **Progress in Organic Coatings, Amsterdam**, v. 58, n. 1, p. 33-39, 2007.

69 MAUNE, H., e BOCKRATH, M., Elastomeric carbon nanotube circuits for local strain sensing. Applied Physics Letters v.89, p.173131, 2006.

70 ZHAO, P.; CAO, Y.; LI, J.; Nonlinear electromechanical coupling behavior of 1–3 piezoelectric composites. **Acta Materialia**, v. 59, p. 5534–5543, 2011.

71 PAN, H.H.; LIN, D.-H.; YANG, R.-H. High piezoelectric and dielectric properties of 0–3 PZT/cement composites by temperature treatment. **Cement and Concrete Composites,** v. 72, p. 1-8, 2016.

72 FENG, Lei et al. Effect of growth temperature on carbon nanotube grafting morphology and mechanical behavior of carbon fibers and carbon/carbon

composites. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 33, n. 1, p. 65-70, 2017

73 FIGUEIREDO, d. Influência da matriz cerâmica nas propriedades de compósitos ferroelétricos à base de poli (fluoreto e vinilideno). **(doctoral dissertation, universidade federal da grandes dourados)**, 2016.

74 SILVA, M. J. S. Obtenção e caracterização de nanocompósitos de borracha natural reforçada com nanofibras de celulose recobertas com polianilina. 168f. Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Facudade de Engenharia de Ilha Solteira, 2013.

75 TOKOBARO, P. E. A. et al. Desenvolvimento de Compósitos Híbridos de Epóxi/Nanotubos de Carbono/Cargas Minerais e Avaliação das Propriedades Elétricas e Termomecânicas: efeito da viscosidade e do solvente. 143 f. Dissertação – Universidade Federal de São Carlos, Campus São Carlos, 2018.

76 MEDEIROS, Eliton Souto et al. Uso de polímeros condutores em sensores. Parte 1: Introdução aos polímeros condutores. **Embrapa Instrumentação-Artigo em periódico indexado (ALICE)**, 2012.pro

77 CAPACCIOLI, S.; LUCCHESI, M.; ROLLA, P. A.; RUGGERI, G. Dielectric response analysis of a conducting polymer dominated by the hopping charge transport. Journal Physics: Condensed of Matter, Bristol, v. 10, p. 5595–5617,1998.

78 JÄGER, K. M.; MCQUEEN, D. H.; TCHMUTIN, I. A.; RYVKINA, N. G.; KLÜPPEL, M. Electron transport and ac electrical properties of carbon black Polymer composites. Journal Physics D: Applied Physics, London, v. 34, p. 2699–2707, 2001.

79 PSARRAS, G. C. Hopping conductivity in polymer matrix-metal particles composite. Composites: Part A, Kidlinton, v. 37, p. 1545-1553, 2006.

80 SILVA, M. J. et al. Electrical, mechanical, and thermal analysis of natural rubber/polyaniline-Dbsa composite. **Materials Research**, v. 17, p. 59-63, 2014.

81 HEANEY, Michael B. Measurement and interpretation of nonuniversal critical exponents in disordered conductor–insulator composites. **Physical review B**, v. 52, n. 17, p. 12477, 1995.

82 SATISH, B.; SRIDEVI, K.; VIJAYA, M. S. Study of piezoelectric and dielectric properties of ferroelectric PZT-polymer composites prepared by hot-press technique. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 35, n. 16, p. 2048, 2002.

83 Li, F.; Zuo, R. Bismuth sodium titanate based lead-free ceramic/epoxy 1–3 composites: fabrication and electromechanical properties. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 25, n. 6, p. 2730-2736, 2014.

84 ZHU, Siyu et al. Enhanced piezoelectric properties of 3-1 type porous 0.94 Bi0. 5Na0. 5TiO3-0.06 BaTiO3 ferroelectric ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 4, p. 2251-2255, 2018.

85 HU, Ning et al. Damage identification of metallic structures using A0 mode of Lamb waves. **Structural Health Monitoring**, v. 7, n. 3, p. 271-285, 2008.

86 RUIZ, J. et al. Surface distribution of chlorophyll, particles and gelbstoff in the Atlantic jet of the Alborán Sea: from submesoscale to subinertial scales of variability. **Journal of Marine Systems**, v. 29, n. 1-4, p. 277-292, 2001.

87 MOULIN, Emmanuel et al. Piezoelectric transducer embedded in a composite plate: application to Lamb wave generation. **Journal of Applied Physics**, v. 82, n. 5, p. 2049-2055, 1997.

88 SANCHES, A. O. et al. Influence of polymer insertion on the dielectric, piezoelectric and acoustic properties of 1-0-3 polyurethane/cement-based piezo composite. **Materials Research Bulletin**, v. 119, p. 110541, 2019.

89 SUCHANICZ, J.; LEWCZUK, U.; KONIECZNY, K. Effect of Ba doping on the structural, dielectric and ferroelectric properties of Na0. 5Bi0. 5TiO3 ceramics. **Ferroelectrics**, v. 497, n. 1, p. 85-91, 2016.

90 CHENG, Xin et al. Performance investigation of 1-3 piezoelectric ceramic–cement composite. **Materials Chemistry and Physics**, v. 121, n. 1-2, p. 63-69, 2010.

91 MA, Yongli et al. A cement-based 1− 3 piezoelectric composite sensor working in d15 mode for the characterization of shear stress in civil engineering structures. **Smart Materials and Structures**, v. 27, n. 11, p. 115013, 2018.

92 ZHANG, Feng et al. Mechanical-electric response characteristics of 1-3 cement based piezoelectric composite under impact loading. **Construction and Building Materials**, v. 228, p. 116781, 2019.

93 MCROBERTS, Michael; BÁSICO, Arduino. Traducao Rafael Zanolli. Arduino Básico. Editora Novatec. São Paulo, p. 32, 2011.