

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ÁREA DE FÍSICA APLICADA

**ESTUDO DOS MECANISMOS DE TRANSPORTE DE CARGAS
EM COMPÓSITOS À BASE DE GRAFENO**

Gabriel Matos Caldeira

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS

RIO CLARO

2026

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

GABRIEL MATOS CALDEIRA

**ESTUDO DOS MECANISMOS DE TRANSPORTE DE CARGAS EM
COMPÓSITOS À BASE DE GRAFENO**

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Instituto de Geociências e Ciências
Exatas do Câmpus de Rio Claro, da
Universidade Estadual Paulista “Júlio
de Mesquita Filho”, como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Giovani Fornereto
Gozzi

RIO CLARO - SP

2026

C146e	Caldeira, Gabriel Matos Estudo dos mecanismos de transporte de cargas em compósitos à base de grafeno / Gabriel Matos Caldeira. -- Rio Claro, 2026 200 f. : il., tabs., fotos Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro Orientador: Giovani Fornereto Gozzi 1. Condutividade elétrica. 2. Compósitos poliméricos. 3. Grafeno. I. Título.
-------	---

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

GABRIEL MATOS CALDEIRA

**ESTUDO DOS MECANISMOS DE TRANSPORTE DE CARGAS EM COMPÓSITOS
À BASE DE GRAFENO**

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Instituto de Geociências e Ciências
Exatas do Câmpus de Rio Claro, da
Universidade Estadual Paulista “Júlio
de Mesquita Filho”, como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Mestre em Física.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. GIOVANI FORNERETO GOZZI
IGCE / UNESP/Rio Claro (SP)

Prof. Dr. ADRIANO JOSÉ GALVANI OTUKA
IGCE / UNESP/São Paulo (SP)

Prof. Dr. FLÁVIO HENRIQUE FERES
CNPEM/Campinas (SP)

Conceito: Aprovado.

Rio Claro (SP), 14 de julho de 2026.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço à minha família por todo o apoio, carinho e amor que sempre me ofereceram nos momentos em que mais precisei. Desde o momento em que decidi ingressar no curso de Física, estiveram ao meu lado, incentivando-me, orientando-me e apoiando-me para que eu pudesse dar o meu melhor em todos os aspectos da minha vida acadêmica. Suas palavras de encorajamento e seu suporte foram fundamentais para o meu crescimento e para as conquistas alcançadas ao longo dessa trajetória.

De igual forma, agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Giovani Gozzi, pela sugestão do tema, pelas valiosas discussões, pelos conselhos e, principalmente, pela confiança depositada em meu trabalho.

Também sou grato ao Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente, pelo auxílio na parte experimental e por fornecer os dados do espectro Raman do grafeno comercial utilizado como referência.

Minha gratidão se estende ao técnico Daniel, que esteve sempre disponível para prestar assistência quando necessário; ao técnico André Paganotti Faber, que, além de auxiliar a todos no laboratório, contagia o ambiente com seu carisma e bom humor; e ao Marcelo de Assumpção Pereira da Silva, pelo auxílio na realização do experimento de AFM.

Além disso, agradeço aos meus colegas de laboratório, Felipe Renger Ré, Gabriel Francisco Teixeira de Oliveira, Guilherme Kubo Ribeiro, Danilo dos Santos e Breno Marcel, pela ajuda na realização dos experimentos e na análise dos dados.

Por fim, estendo meus agradecimentos à TICON e à PolyInks pelos materiais fornecidos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Este estudo investiga os mecanismos de transporte de carga elétrica em compósitos condutores formulados com grafeno disperso em matriz de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), com foco em aplicações em eletrônica impressa. O trabalho parte da necessidade de desenvolver materiais processáveis por rota líquida, compatíveis com a deposição por serigrafia e com propriedades elétricas ajustáveis em função da concentração da fase condutora. O objetivo principal consistiu em identificar os mecanismos de transporte de carga responsáveis pela resposta elétrica das formulações preparadas com diferentes teores de grafeno. Para isso, foram elaborados compósitos a partir de uma matriz de ABS dissolvida em uma mistura de isoforona e tetraidrofurano, seguida da incorporação do grafeno em diferentes concentrações e da preparação de filmes sobre substratos de vidro por deposição serigráfica. As amostras foram caracterizadas por espectroscopia Raman, microscopia óptica de campo claro, microscopia de força atômica, medidas elétricas em corrente contínua à temperatura ambiente, espectroscopia de impedância e medidas elétricas em função da temperatura entre 80 K e 300 K. Os resultados mostraram que o grafeno utilizado apresenta estrutura de multicamadas e desordem moderada, enquanto as análises morfológicas evidenciaram a transição de um sistema com domínios condutores isolados para uma rede progressivamente conectada com o aumento da concentração de grafeno. Em corrente contínua e à temperatura ambiente, os filmes apresentaram comportamento ôhmico e condutividade variando de $(1,4 \pm 0,6) \times 10^{-9}$ S/cm a $(6,0 \pm 0,2)$ S/cm, com aumento abrupto entre 20% e 30% de grafeno e crescimento quase monotônico nas concentrações superiores, permitindo estimar um limiar de percolação em torno de 35%. Em corrente alternada, os ajustes pelos modelos de Dyre e de Drude mostraram-se adequados em diferentes faixas de concentração, enquanto a interpretação pelo modelo de Variable Range Hopping indicou maior compatibilidade com uma descrição tridimensional do transporte. Em conjunto, os resultados indicam que o sistema evolui de um regime dominado por hopping e tunelamento entre domínios isolados para um regime percolado ainda influenciado por barreiras locais e heterogeneidades microestruturais.

Palavras-chave: Eletrônica impressa; compósitos condutores; grafeno; transporte de carga; teoria da percolação.

ABSTRACT

This study investigates the mechanisms of electrical charge transport in conductive composites formulated with graphene dispersed in an acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) matrix, with a focus on applications in printed electronics. The work is motivated by the need to develop materials processable via a liquid-phase route, compatible with screen printing deposition, and with electrical properties tunable as a function of the concentration of the conductive phase. The main objective was to identify the charge transport mechanisms responsible for the electrical response of formulations prepared with different graphene contents. For this purpose, composites were prepared from an acrylonitrile butadiene styrene (ABS) matrix dissolved in an isophorone/tetrahydrofuran solvent mixture, followed by the incorporation of graphene at different concentrations and the preparation of films on glass substrates by screen-printing deposition. The samples were characterized by Raman spectroscopy, bright-field optical microscopy, atomic force microscopy, direct current electrical measurements at room temperature, impedance spectroscopy, and electrical measurements as a function of temperature between 80 K and 300 K. The results showed that the graphene used exhibits a multilayer structure and moderate disorder, while the morphological analyses revealed the transition from a system with isolated conductive domains to a progressively connected network as the graphene concentration increased. Under direct current at room temperature, the films exhibited ohmic behavior and conductivity ranging from $(1.4 \pm 0.6) \times 10^{-9}$ S/cm to (6.0 ± 0.2) S/cm, with an abrupt increase between 20% and 30% graphene and nearly monotonic growth at higher concentrations, allowing the estimation of a percolation threshold around 35%. Under alternating current, fitting with the Dyre and Drude models proved suitable over different concentration ranges, while interpretation based on the Variable Range Hopping model indicated greater compatibility with a three-dimensional description of transport. Taken together, the results indicate that the system evolves from a regime dominated by hopping and tunneling between isolated domains to a percolated regime still influenced by local barriers and microstructural heterogeneities.

Keywords: printed electronics; conductive composites; graphene; charge transport; percolation theory.

Title: Study of Charge Transport Mechanisms in Graphene-Based Composites.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
1.1	Objetivo geral.....	10
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1	Compósitos	11
2.2	Polímeros	12
2.3	Grafeno	14
2.4	Misturas	17
2.5	Parâmetros de solubilidade de Hansen.....	17
2.6	Técnicas de impressão	20
2.7	Espectroscopia Raman	22
2.8	Transporte de carga em materiais desordenados	29
2.9	Teoria da percolação.....	34
2.10	Modelo de Dyre	37
2.11	Modelo de Drude	39
2.12	Aproximação de WKB para uma barreira de potencial retangular	44
3	MATERIAIS E MÉTODOS	52
3.1	Materiais.....	52
<i>3.1.1</i>	<i>Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS).....</i>	<i>52</i>
<i>3.1.2</i>	<i>Isoforona.....</i>	<i>54</i>
<i>3.1.3</i>	<i>Tetrahidrofurano.....</i>	<i>55</i>
3.2	Métodos	56
<i>3.2.1</i>	<i>Preparação dos compósitos.....</i>	<i>56</i>
<i>3.2.2</i>	<i>Preparação das amostras</i>	<i>59</i>
<i>3.2.3</i>	<i>Espectroscopia Raman</i>	<i>60</i>
<i>3.2.4</i>	<i>Microscopia de campo claro</i>	<i>61</i>
<i>3.2.5</i>	<i>Caracterização elétrica em corrente contínua a temperatura ambiente.....</i>	<i>61</i>
<i>3.2.6</i>	<i>Caracterização em corrente alternada em temperatura ambiente.....</i>	<i>64</i>
<i>3.2.7</i>	<i>Caracterizações elétricas em função da temperatura</i>	<i>65</i>
<i>3.2.8</i>	<i>Microscopia de força atômica</i>	<i>66</i>
4	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	69
4.1	Espectroscopia Raman	69
4.2	Microscopia óptica e AFM	74
4.3	Caracterizações elétricas em corrente contínua (DC).....	89
<i>4.3.1</i>	<i>Medidas em temperatura ambiente</i>	<i>89</i>
<i>4.3.2</i>	<i>Medidas em função da temperatura</i>	<i>103</i>
4.4	Caracterizações elétricas em corrente alternada (AC)	106
<i>4.4.1</i>	<i>Modelo de Dyre</i>	<i>110</i>
<i>4.4.2</i>	<i>Modelo de Drude.....</i>	<i>119</i>

4.5	Interpretação pelo modelo VRH	132
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	140
	REFERÊNCIAS	145
	APÊNDICE A: IMAGENS DE MICROSCOPIA ÓPTICA DE CAMPO CLARO	157
	APÊNDICE B: RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA EM CORRENTE CONTÍNUA A TEMPERATURA AMBIENTE	163
	APÊNDICE C: CONDUTIVIDADE EM CORRENTE CONTÍNUA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	176
	APÊNDICE D: RESULTADOS OBTIDOS POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA EM TEMPERATURA AMBIENTE	181
	APÊNDICE E: PARÂMETROS DE AJUSTE PELO MODELO DE DYRE PARA A CONDUTIVIDADE AC EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	188
	APÊNDICE F: PARÂMETROS DE AJUSTE PELO MODELO DE DRUDE PARA A CONDUTIVIDADE AC EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	192
	APÊNDICE G: DENSIDADE DE PORTADORES EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	196

1 INTRODUÇÃO

A eletrônica impressa tem se consolidado como um campo relevante da eletrônica moderna, permitindo a produção de dispositivos eletrônicos em superfícies flexíveis com menores custos e impactos ambientais [1]. Essa tecnologia viabiliza tanto a melhoria de processos tradicionais quanto o desenvolvimento de novas funcionalidades por meio do uso de tintas condutoras, semicondutoras e dielétricas, que podem ser processadas por rotas líquidas e aplicadas por técnicas acessíveis, como a serigrafia, a impressão por jato de tinta e a litografia [2]. Essas inovações têm impulsionado o desenvolvimento de sensores, baterias, células solares, etiquetas inteligentes, antenas RFID, displays e dispositivos vestíveis, com aplicações nos setores de embalagens, têxtil, médico e automotivo [3–10].

A viabilidade da eletrônica impressa está intimamente ligada ao avanço dos materiais funcionais processáveis em solução, com destaque para os compósitos poliméricos condutores e semicondutores. A descoberta da condutividade elétrica em polímeros dopados, realizada por Hideki Shirakawa, Alan J. Heeger e Alan G. MacDiarmid, cuja importância foi reconhecida com o Prêmio Nobel de Química em 2000, impulsionou significativamente a eletrônica orgânica [11]. A possibilidade de controlar a condutividade desses materiais por meio de processos de dopagem química permitiu a criação de sistemas que reúnem propriedades eletrônicas com flexibilidade mecânica. O processamento desses materiais em solução favorece a formulação de tintas funcionais capazes de formar filmes finos, flexíveis e com boa aderência a diferentes tipos de substrato. A incorporação de aditivos inorgânicos nessas formulações tem sido uma estratégia recorrente para melhorar o desempenho elétrico e mecânico dos filmes obtidos, além de permitir a fabricação de dispositivos por métodos simplificados e economicamente viáveis.

No contexto atual, a eletrônica impressa faz uso de uma ampla variedade de materiais. Entre os principais estão as tintas condutoras formuladas com partículas metálicas, como prata, cobre e ouro, por exemplo, que são dispersas em veículos líquidos apropriados para a aplicação por impressão [12]. Também são utilizados materiais isolantes, substratos plásticos, semicondutores como o óxido de zinco e o silício amorfo, compostos com propriedades ferroelétricas e piezoelétricas, além de materiais com comportamento dielétrico [13]. O controle das propriedades eletrônicas desses materiais por meio da aplicação de campos elétricos é um requisito fundamental para o avanço tecnológico da área. Nesse cenário, os materiais à base de carbono têm se destacado como alternativas tecnológicas relevantes,

capazes de substituir elementos metálicos convencionais e ampliar as possibilidades de aplicação em dispositivos de nova geração.

Dentro dessa categoria, os nanomateriais de carbono, tais como o grafeno e os nanotubos de carbono, destacam-se pelo elevado interesse que despertam em virtude de suas propriedades térmicas, elétricas e mecânicas. O grafeno, por exemplo, possui estrutura bidimensional de átomos de carbono organizados em rede hexagonal [14], com elevada condutividade elétrica ($\sim 14.600 \text{ S/cm}$) [15], grande área superficial ($\sim 2630 \text{ m}^2/\text{g}$) [16], alta mobilidade de carga ($200.000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) [17] e excelente resistência mecânica [16]. Desde sua descoberta em 2004, esse material tem sido amplamente estudado, como demonstrado pelo volume crescente de publicações científicas indexadas internacionalmente [18,19]. No entanto, para que esses nanomateriais possam ser integrados de forma eficiente a sistemas de eletrônica impressa, é necessário que sejam incorporados em matrizes capazes de formar filmes coesos, estáveis e com boa aderência. Os polímeros isolantes exercem papel fundamental nesse processo, pois facilitam a dispersão dos nanomateriais e permitem o processamento por técnicas de impressão, desde que a proporção entre os componentes assegure a formação de uma rede condutora percolada [20].

A produção de compósitos condutores a partir da dispersão de nanomateriais de carbono em matrizes poliméricas tem sido alvo de intensas pesquisas, envolvendo materiais como fluoreto de polivinilideno [21], poliamida 12 [22], policarbonato [23], epóxis [24], polipropileno [25] e poli(etileno-co-ácido metacrílico) [26]. Entre as estratégias sintéticas mais utilizadas estão a mistura por fusão, a mistura em solução e a polimerização in situ [27]. Apesar dos avanços, a obtenção de dispersões homogêneas continua sendo um desafio, devido à intensa interação de Van der Waals entre as estruturas de carbono. No entanto, progressos recentes no desenvolvimento de formulações e métodos de processamento têm contribuído para mitigar essa dificuldade, destacando a importância da escolha criteriosa da rota de preparação para garantir a qualidade do compósito final [27].

Além dos aspectos relacionados à formulação, compreender os mecanismos de transporte de carga elétrica nesses compósitos é essencial para otimizar seu desempenho em dispositivos eletrônicos [28]. Embora a literatura científica sobre nanomateriais condutores seja ampla, ainda há relativa escassez de estudos sistemáticos que investiguem o comportamento da condutividade elétrica desses sistemas sob diferentes condições experimentais [29], em especial quanto à variação de temperatura e frequência de campo aplicado. Considerando essa

lacuna e a importância tecnológica do tema, o presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de formulações baseadas em grafeno com propriedades otimizadas para aplicação em eletrônica impressa, bem como a investigação dos mecanismos de transporte de carga envolvidos.

Para esse propósito, serão preparadas dispersões de grafeno utilizando como solvente a combinação de tetrahidrofurano (THF) com isoforona, escolhida devido à sua eficácia na dissolução de polímeros e à similaridade de seus parâmetros de solubilidade com os da N-metilpirrolidona (NMP) e da dimetilformamida (DMF), ambos amplamente reconhecidos por sua eficiência na dispersão de nanomateriais de carbono. O polímero acrilonitrila butadieno estireno (ABS) será utilizado como agente espessante e formador de filme, uma vez que apresenta boa compatibilidade com essa mistura de solventes, permitindo seu uso em concentrações elevadas. As formulações serão preparadas com diferentes teores de grafeno, visando à obtenção de tintas com viscosidade compatível com o processo de deposição por serigrafia. Espera-se assim obter filmes homogêneos, com espessura controlada e geometria definida, que possibilitem a avaliação da condutividade elétrica em função da concentração da fase condutora. A caracterização elétrica será realizada tanto em corrente contínua (DC) quanto em corrente alternada (AC), em temperatura ambiente e em temperaturas controladas no intervalo de 80 K a 300 K. Os resultados experimentais serão confrontados com diferentes modelos teóricos de transporte de carga, de modo a contribuir com o entendimento fundamental dos fenômenos envolvidos e oferecer subsídios para o desenvolvimento de materiais condutores para a eletrônica impressa.

1.1 Objetivo geral

Diante da crescente demanda por materiais funcionais voltados à eletrônica impressa, este trabalho tem como objetivo principal investigar quais mecanismos de transporte de carga elétrica atuam em compósitos condutores formulados a partir da dispersão de grafeno em uma matriz polimérica, especificamente o ABS (acrilonitrila–butadieno–estireno).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Compósitos

O desenvolvimento dos compósitos como uma classe distinta de materiais ocorreu na segunda metade do século XX, com a produção deliberada de sistemas multifásicos, como os polímeros reforçados com fibras de vidro. Apesar de materiais multifásicos, como madeira e tijolos de barro com palha, já serem utilizados há milênios, a concepção moderna de combinar diferentes materiais para alcançar propriedades específicas levou ao reconhecimento dos compósitos como uma nova categoria, distinta dos metais, cerâmicas e polímeros convencionais [30].

De maneira geral, define-se como compósito qualquer material multifásico em que as propriedades das fases constituintes são preservadas e contribuem significativamente para o desempenho global. O princípio fundamental que orienta esses materiais é o da ação combinada, no qual a combinação adequada de duas ou mais fases distintas resulta em propriedades superiores às que poderiam ser obtidas individualmente por cada componente [31]. Além disso, os compósitos são, por definição, materiais artificiais, compostos por fases quimicamente distintas separadas por uma interface bem definida, o que os diferencia de materiais naturalmente formados.

No desenvolvimento desses materiais, engenheiros e cientistas utilizam combinações controladas de metais, cerâmicas e polímeros para criar uma nova geração de materiais com propriedades otimizadas. Em sua forma mais comum, os compósitos são formados por duas fases principais: Uma matriz contínua, que envolve a segunda fase, que é denominada como fase dispersa. As propriedades finais do compósito dependem não apenas das propriedades individuais dessas fases, mas também de sua fração volumétrica relativa e da geometria da fase dispersa.

A geometria da fase dispersa engloba parâmetros como forma, tamanho, distribuição espacial e orientação das partículas ou fibras, que afetam diretamente o comportamento mecânico, térmico e funcional do compósito. Os compósitos podem ser divididos em quatro categorias principais: compósitos reforçados com partículas, compósitos reforçados com fibras, compósitos estruturais e nanocompósitos. Nos compósitos com reforço particulado, a fase dispersa possui partículas equiaxiais, ou seja, com dimensões semelhantes em todas as direções. Já nos compósitos com fibras, a fase dispersa apresenta elevada razão comprimento-

diâmetro, conferindo anisotropia às propriedades mecânicas. Compósitos estruturais, por sua vez, são formados por múltiplas camadas organizadas para proporcionar alta integridade estrutural com baixa densidade. Finalmente, nos nanocompósitos, a fase dispersa é composta por partículas com dimensões na escala nanométrica, o que permite obter propriedades melhoradas mesmo com baixas concentrações da fase reforçante [30].

A capacidade de personalizar a composição e a microestrutura dos compósitos permite atender exigências específicas de desempenho em diferentes contextos tecnológicos, tornando-os uma das áreas mais dinâmicas da ciência e engenharia de materiais.

Neste trabalho, foi desenvolvido um compósito polimérico condutor, composto por uma fase isolante e por uma fase condutora à base de grafeno. Um compósito polimérico condutor é uma combinação de um polímero, que serve como matriz isolante, com uma fase condutora incorporada, geralmente composta por materiais com alta condutividade elétrica, como partículas metálicas ou materiais a base de carbono. Sua principal característica é a combinação das propriedades elétricas da fase condutora com a versatilidade mecânica e processabilidade do polímero, permitindo o desenvolvimento de materiais com condutividade elétrica ajustável, dependente da concentração da fase condutora e da sua dispersão na matriz polimérica.

2.2 Polímeros

Os polímeros são macromoléculas constituídas pela repetição de unidades estruturais menores, denominadas meros, geralmente unidas por ligações covalentes que formam longas cadeias. Dependendo da composição, podem ser classificados como homopolímeros, quando são formados por um único tipo de mero, ou copolímeros, quando resultam da combinação de dois ou mais tipos [32]. A arquitetura molecular dessas cadeias influencia diretamente nas propriedades físicas do material, podendo apresentar-se sob formas lineares, ramificadas ou reticuladas, sendo esta última caracterizada por ligações cruzadas entre as cadeias. Como exemplo, tem-se que os polímeros com cadeias lineares tendem a apresentar maior flexibilidade e solubilidade, enquanto aqueles com estrutura reticulada formam redes tridimensionais rígidas, infusíveis e termicamente estáveis. [33,34]

O conceito moderno de polímero como macromolécula surgiu no início do século XX, com a proposta de Hermann Staudinger, que sugeriu que substâncias como a borracha natural

e o amido eram compostas por longas cadeias covalentes. Essa ideia, inicialmente contestada, foi posteriormente validada, rendendo a Staudinger o Prêmio Nobel de Química em 1953. Os estudos pioneiros de Staudinger e Wallace Carothers também estabeleceram os dois principais mecanismos de polimerização: a polimerização em cadeia, que é típica de monômeros insaturados, e a polimerização por etapas, que ocorre com eliminação de pequenas moléculas como subprodutos [35].

Independentemente da rota sintética, os polímeros resultantes possuem alta massa molar, sendo que tanto o peso molecular médio quanto sua distribuição tem forte influência nas propriedades finais do material, como viscosidade, tenacidade, ductilidade e temperatura de transição vítrea [36]. Além disso, a organização estrutural ao longo da cadeia polimérica determina se o material será amorfo, com estrutura desordenada, ou semicristalina, com regiões cristalinas dispersas em uma matriz amorfa, o que impacta propriedades como densidade, transparência e resistência mecânica.

Do ponto de vista térmico, os polímeros também podem ser classificados em termoplásticos, que amolecem ao aquecer e podem ser remoldados, e termorrígidos, que formam estruturas reticuladas permanentes após cura térmica. Polietileno, polipropileno e náilon são exemplos representativos de polímeros sintéticos termoplásticos com estrutura linear, ao passo que as resinas epóxi e fenólicas exemplificam polímeros termorrígidos com estrutura reticulada [35].

Uma das principais vantagens dos polímeros, especialmente no contexto industrial, é a possibilidade de serem processados por meio da rota líquida [37]. Isso se deve à baixa força de interação entre suas moléculas, o que os torna altamente solúveis em solventes orgânicos ou em água, conforme a polaridade de suas cadeias. Essa característica permite a produção de materiais como tinta, vernizes e adesivos, compatíveis com técnicas de deposição baseadas em impressão, que reduzem significativamente os custos de fabricação. A rota líquida também viabiliza a preparação de blendas poliméricas, compostas por dois ou mais polímeros, além da inserção de cargas inorgânicas capazes de alterar propriedades físicas, como a resistência mecânica, ou propriedades químicas, como a condutividade elétrica, por meio da dopagem.

2.3 Grafeno

O grafeno é um alótropo de carbono bidimensional composto por uma única camada de átomos de carbono organizados em uma rede hexagonal com hibridização sp^2 , tal como mostra a Figura 1. Desde sua descoberta por Novoselov e Geim em 2004, tem despertado significativo interesse científico devido às suas notáveis propriedades físicas, como alta condutividade elétrica e térmica, elevada resistência mecânica e grande área superficial, características que o tornam promissor como nanocarga em compósitos poliméricos [38,39,40]. Ao ser incorporado em matrizes poliméricas, o grafeno transfere parte de suas propriedades ao material hospedeiro, possibilitando o desenvolvimento de compósitos multifuncionais. Polímeros puros, sejam termoplásticos ou termorrígidos, são em geral isolantes elétricos, com condutividades da ordem de 10^{-15} S/cm ou inferiores [41]. No entanto, a adição de grafeno em teores adequados pode converter esses materiais em condutores, desde que se atinja o limiar de percolação elétrica, que é o ponto em que as folhas de grafeno, distribuídas na matriz, formam caminhos contínuos permitindo o transporte de carga, conforme será discutido em detalhes na seção 2.9.

Figura 1 - Representação esquemática da estrutura do grafeno.

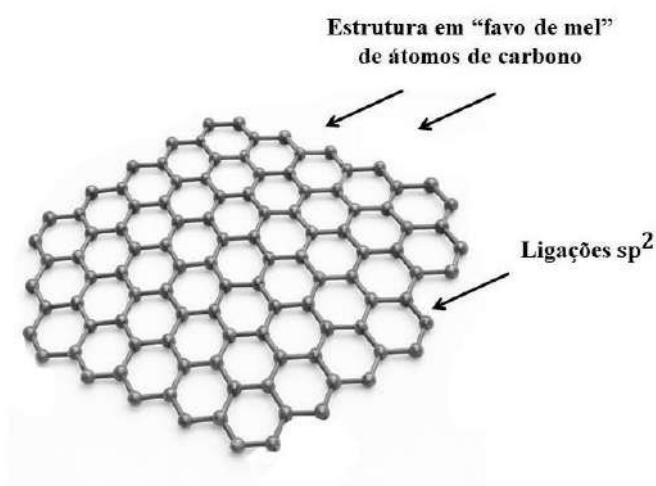


Imagem retirada e adaptada da referência [46].

A percolação é favorecida pela elevada razão de aspecto do grafeno, cujas dimensões laterais podem alcançar diversos micrômetros, enquanto sua espessura corresponde a apenas um átomo [39]. Como resultado, o limiar de percolação pode ser atingido com teores relativamente baixos de carga. Em um estudo com nanocompósitos de grafeno e poliestireno,

por exemplo, observou-se a percolação elétrica com apenas 0,1% em volume de grafeno, sendo possível alcançar condutividade da ordem de 10^{-3} S/cm com cerca de 1% em volume, valor suficiente para aplicações como dissipação de carga e proteção antiestática [41].

Para que essas propriedades sejam efetivamente transferidas ao compósito, é essencial garantir uma dispersão homogênea do grafeno na matriz polimérica. A tendência natural de agregação das folhas, promovida por fortes interações π - π , compromete a formação de redes condutoras e pode reduzir as propriedades mecânicas do material. Diversos estudos enfatizam que a uniformidade da dispersão é crucial para a otimização da condutividade elétrica e térmica [38]. Nesse sentido, estratégias como a funcionalização covalente, o encapsulamento com polímeros e a funcionalização não covalente têm sido amplamente empregadas. Essas abordagens favorecem a esfoliação do grafite em folhas de grafeno com poucas camadas e contribuem para estabilizar a dispersão no meio polimérico.

Do ponto de vista do processamento, técnicas como mistura em solução, mistura no estado fundido e polimerização *in situ* têm sido exploradas. Na mistura em solução, o polímero é dissolvido e o grafeno ou seu derivado é disperso em um meio líquido compatível; após a homogeneização, o solvente é removido por evaporação, precipitação ou coagulação, mantendo-se as folhas distribuídas na matriz [41]. Na mistura no estado fundido, também denominada mistura por fusão, o polímero é aquecido até atingir um estado viscoso adequado ao processamento, e o grafeno é incorporado sob cisalhamento, normalmente por extrusão ou mistura interna, sem a utilização de solventes [42,38]. Na polimerização *in situ*, o grafeno é inicialmente disperso no monômero ou pré-polímero, e a reação de polimerização ou cura ocorre na presença da carga, favorecendo o contato entre as fases e a interação na interface grafeno-polímero [43].

A forma de obtenção do grafeno também é um fator determinante, podendo ocorrer por rotas *top-down* ou *bottom-up*. As rotas *top-down* partem de um precursor grafítico macroscópico e promovem a separação de suas camadas por processos como esfoliação mecânica, esfoliação em fase líquida ou oxidação seguida de redução química [44,39]. Na esfoliação em fase líquida, por exemplo, o grafite é disperso em um solvente apropriado e submetido a forças mecânicas que superam parcialmente as interações entre suas camadas, produzindo folhas de grafeno ou nanoplaquetas com poucas camadas [44]. Já os métodos *bottom-up* formam o grafeno a partir de precursores moleculares ou gasosos, como ocorre na deposição química de vapor, na qual espécies contendo carbono, frequentemente

hidrocarbonetos, são decompostas sobre um substrato catalítico para o crescimento de filmes grafênicos [45]. Nesse sentido, o óxido de grafeno reduzido e o grafeno obtido por esfoliação em fase líquida são cargas frequentemente utilizadas em compósitos. Embora esses materiais possam apresentar grupos funcionais residuais, defeitos estruturais ou múltiplas camadas, tais características não impedem sua aplicação e podem, em determinadas formulações, favorecer a dispersão e a interação com a matriz polimérica [41,44,39].

Quando adequadamente disperso e em quantidade suficiente para atingir a percolação, o grafeno proporciona aos compósitos poliméricos propriedades multifuncionais. Um exemplo relevante é seu uso em materiais de blindagem contra interferência eletromagnética (EMI), nos quais o compósito atua como uma barreira condutora capaz de refletir e absorver radiação eletromagnética. Estudos demonstram que filmes finos contendo grafeno podem apresentar elevada efetividade de blindagem. Em um caso específico, laminados de grafeno com PMMA, com espessura aproximada de 33 μm , atingiram atenuação de 60 dB em 2 THz, que é a frequência associada a um comprimento de onda de aproximadamente 150 μm . Esse resultado é expressivo, especialmente considerando a leveza e a pequena espessura do material. Tais características evidenciam o potencial desses compósitos para substituir metais em aplicações de proteção contra interferência eletromagnética, especialmente em setores como o aeroespacial e o de eletrônicos portáteis [47].

Outra possível aplicação está no desenvolvimento de sensores piezoresistivos. Compósitos flexíveis contendo grafeno podem atuar como sensores de deformação, explorando a variação da resistência elétrica da rede condutora frente à aplicação de tensões mecânicas. Esse comportamento resulta do ajuste das distâncias e contatos entre nanoplaquetas de grafeno, permitindo a detecção de deformações estruturais sutis ou de movimentos humanos, como ocorre em dispositivos vestíveis [48].

Deste modo, tem-se que os compósitos poliméricos com grafeno representam uma classe emergente de materiais funcionais com elevado potencial tecnológico. A adição de pequenas frações de grafeno é suficiente para modificar significativamente as propriedades do polímero base, permitindo a obtenção de materiais leves, flexíveis e processáveis que também apresentam desempenho elétrico comparável ao de metais ou cerâmicas condutoras.

Neste trabalho, foi utilizado o grafeno fornecido pela empresa 2DM, que é obtido pelo processo de esfoliação. O material apresenta-se como um pó preto, com área superficial

específica média de 90 m²/g e tamanho lateral médio das folhas entre 1 e 3 micrômetros. Para sua incorporação no compósito polimérico desenvolvido, adotou-se a técnica de mistura em solução.

2.4 Misturas

Em química, o termo mistura refere-se à combinação física de duas ou mais substâncias sem formação de ligações químicas entre elas. Essas misturas podem apresentar uma única fase homogênea ou múltiplas fases heterogêneas. No caso das misturas homogêneas, têm-se as soluções, em que as partículas dispersas, como moléculas ou íons do soluto, estão dissolvidas no solvente em escala molecular, geralmente inferior a 1 nanômetro, resultando em um sistema monofásico e visualmente transparente. Quando as partículas dispersas possuem dimensões maiores, as misturas passam a ser classificadas como dispersões coloidais ou suspensões. As dispersões coloidais, também chamadas de coloides, contêm partículas com tamanhos entre aproximadamente 1 e 1000 nanômetros. Apesar de apresentarem aparência homogênea a olho nu, são sistemas heterogêneos, pois possuem uma fase dispersa e uma fase contínua, distintas. Essas partículas, que podem ser macromoléculas ou agregados de alta massa molecular, conferem ao sistema propriedades específicas que evitam a sedimentação rápida. Por outro lado, suspensões contêm partículas dispersas maiores que 1 µm, que tendem a sedimentar sob ação da gravidade. Assim, uma suspensão é visivelmente heterogênea e suas fases podem ser separadas por métodos mecânicos simples, ao contrário das soluções e da maioria dos coloides. Em suma, soluções, dispersões coloidais e suspensões diferenciam-se principalmente pelo tamanho das partículas na fase dispersa e pelo grau de uniformidade do sistema [49].

Para a preparação do compósito desenvolvido neste trabalho, foi elaborada uma solução a partir da mistura de dois solventes: tetrahidrofurano (THF) e isoforona.

2.5 Parâmetros de solubilidade de Hansen

Os Parâmetros de Solubilidade de Hansen (PSH) são amplamente utilizados na indústria de tintas para estimar a compatibilidade entre solventes, polímeros, aditivos e substratos [50]. Com o auxílio de softwares como o HSPiP (Hansen Solubility Parameters in Practice) [51], é possível selecionar solventes ou formular misturas que atendam às exigências

específicas de cada aplicação [52]. A base conceitual desse sistema tem origem nos estudos de Hildebrand e Scott, os quais definiram a solubilidade como:

$$\delta = \sqrt{\frac{E}{V}} \quad (1)$$

Em que E representa a energia de vaporização e V o volume molar do solvente puro. A energia de vaporização corresponde à quantidade de calor necessária para converter um líquido em vapor, promovendo a separação completa de suas moléculas [53]. Esse valor pode ser determinado experimentalmente pela medição do calor requerido para evaporar o líquido, desde o início da ebulição até a sua completa vaporização. Tal grandeza fornece uma estimativa direta da energia exigida para romper as interações intermoleculares que mantêm as moléculas unidas no estado líquido, sendo estas predominantemente do tipo van der Waals. A partir do calor de vaporização, é possível calcular a densidade de energia coesiva, definida como a razão entre a energia de vaporização e o volume molar, comumente expressa em calorias por centímetro cúbico. Esse parâmetro fornece uma medida direta da intensidade das forças de van der Waals em um dado líquido [54].

Hildebrand reconheceu a influência dessas forças no comportamento da solubilidade, estabelecendo que tanto o processo de vaporização quanto o de dissolução envolve a superação das interações atrativas intermoleculares. Assim, a miscibilidade entre dois materiais poderia ser prevista com base na similaridade de suas energias de vaporização, evidenciando a relevância do conceito de energia coesiva na descrição das interações de solubilidade [55].

No entanto, apesar de útil, o modelo proposto apresentou limitações quando aplicado a sistemas contendo moléculas polares ou com capacidade de formar ligações de hidrogênio, o que exigiu o desenvolvimento de modelos mais sofisticados. Foram propostas então modificações que incluíam a separação dos solventes em classes conforme as interações predominantes, a decomposição do parâmetro de solubilidade em componentes polares e apolares, e a introdução de variáveis dependentes da temperatura, mas ainda assim, as discrepâncias entre os resultados teóricos e experimentais persistiam.

Em 1967, Charles M. Hansen aperfeiçoou esse modelo ao propor que a energia coesiva total (E) de um líquido é resultado da soma de três contribuições distintas: forças de

dispersão (ED), forças entre dipolos permanentes (EP) e interações de ligação de hidrogênio (EH) [56]. Essa abordagem permitiu descrever com maior precisão os fenômenos de solubilidade em sistemas complexos. A energia coesiva total, ao ser dividida pelo volume molar, possibilita calcular os parâmetros individuais de solubilidade e representá-los como um ponto no espaço tridimensional ($\delta D^2 \times \delta P^2 \times \delta H^2$).

Com base nessa representação, Hansen propôs um modelo geométrico em que os solventes são posicionados em um espaço cartesiano definido pelas coordenadas $2\delta D^2 \times \delta P^2 \times \delta H^2$. A solubilidade de um soluto é representada por uma esfera com raio R_0 centrada em suas coordenadas características, tal como mostra a Figura 2. Solventes cujos parâmetros estejam dentro dessa esfera são considerados aptos a dissolver o soluto; os demais, em geral, não apresentam compatibilidade.

Figura 2 – Sistema de solubilidade de Hansen representado no espaço tridimensional modificado $2\delta D^2 \times \delta P^2 \times \delta H^2$.

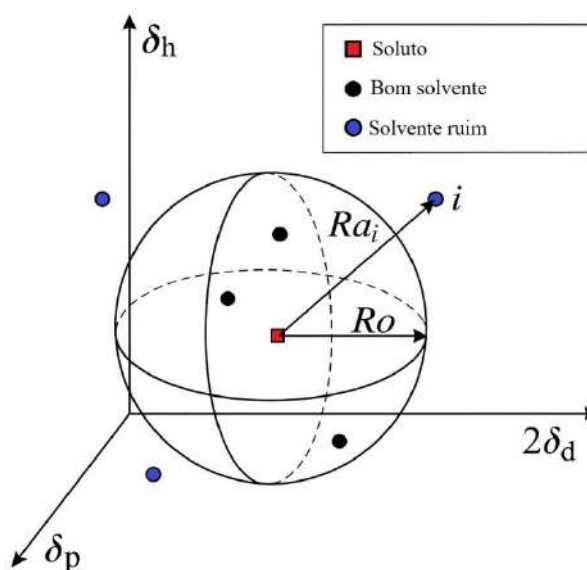


Imagem adaptada da referência [52].

Para quantificar essa afinidade, Skaarup desenvolveu uma equação que calcula a distância (R_a) entre dois materiais com base em seus parâmetros de solubilidade:

$$(R_a)^2 = 4(\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2 \quad (2)$$

Sendo δD_1 , δP_1 e δH_1 os parâmetros do solvente 1, e δD_2 , δP_2 e δH_2 os do solvente 2. A relação entre essa distância e o raio da esfera (R_0) define o índice RED (Relative Energy Difference), que é dado por:

$$RED = \frac{R_a}{R_0} \quad (3)$$

Quando $RED < 1$ considera-se que o solvente apresenta alta afinidade com o soluto e, portanto, boa solubilidade; $RED = 1$ indica afinidade moderada, e $RED > 1$ indica baixa solubilidade.

Adicionalmente, quando se utilizam misturas de solventes, é possível estimar os parâmetros de solubilidade da mistura utilizando a equação de Barton [57]:

$$\delta_{mistura} = \varphi_1 \delta_1 + \varphi_2 \delta_2 + \varphi_3 \delta_3 \dots \quad (4)$$

Em que δ_n é o parâmetro de solubilidade do solvente n e φ_n é sua fração volumétrica. Essa abordagem permite prever se uma determinada combinação de solventes, mesmo quando considerados inadequados isoladamente, pode resultar em uma mistura capaz de dissolver o soluto com eficiência. Dessa forma, os PSH oferecem uma base físico-química robusta para a formulação racional de sistemas complexos em diversas aplicações industriais.

2.6 Técnicas de impressão

A fabricação de dispositivos eletrônicos por rota líquida tem se destacado por possibilitar a utilização de técnicas de impressão na formação de filmes funcionais. Muitos dispositivos eletrônicos são constituídos por múltiplas camadas de materiais condutores e isolantes, o que torna as técnicas de impressão vantajosas devido à rapidez do processo, à possibilidade de utilizar uma única matriz para a fabricação e à compatibilidade com substratos flexíveis. Essas técnicas também permitem o controle da espessura dos filmes e a produção de estruturas multicamadas.

Dentre os métodos de impressão utilizados com tintas condutoras, destacam-se a impressão por jato de tinta, gravura, flexografia e a serigrafia [58]. A impressão por jato de tinta baseia-se no gotejamento da tinta sobre o substrato, sem contato direto entre o bico e a superfície, o que a diferencia das demais técnicas, que envolvem transferência por contato físico [59,60]. Na impressão por gravura, a transferência da tinta ocorre por meio do contato

direto entre o cilindro e o substrato, sendo o padrão a ser impresso definido pelas gravuras presentes na superfície do cilindro [58-60]. Para otimizar o preenchimento das ranhuras e a definição do padrão, utiliza-se um sistema com raspador que remove o excesso de tinta da superfície do cilindro. A flexografia, por sua vez, emprega cilindros de borracha ou fotopolímero com relevos que definem o padrão de impressão, com um processo semelhante ao da gravura, mas com mecanismos diferentes de transferência de tinta [58-60].

Na serigrafia, a tinta é aplicada sobre uma tela cuja trama determina a geometria do padrão a ser impresso [61]. Um rodo distribui a tinta sobre a superfície e exerce pressão, promovendo sua transferência pelas aberturas da malha até o substrato, conforme ilustrado na Figura 3. Essa técnica é particularmente indicada para tintas com alta viscosidade, já que formulações muito fluidas tendem a escorrer pela trama da tela, prejudicando a definição do padrão. A viscosidade da tinta deve ser compatível com as propriedades da tela utilizada, especialmente com a abertura da trama, que está diretamente associada ao entrelaçamento dos fios de nylon ou poliéster que compõem o tecido serigráfico. Essas aberturas, conhecidas como lineatura, são determinadas pelo número de fios presentes por centímetro quadrado: telas com menor número de fios apresentam aberturas maiores (lineatura mais larga), favorecendo a deposição de tintas mais viscosas, enquanto telas com maior densidade de fios possuem aberturas menores, exigindo o uso de tintas de menor viscosidade para assegurar a fidelidade do padrão impresso.

Figura 3 – Representação esquemática da técnica de impressão serigráfica.

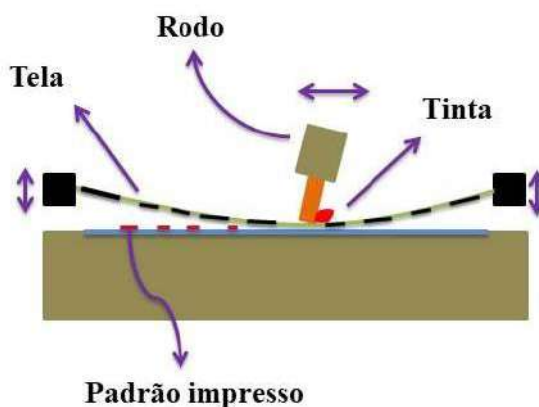


Imagem elaborada pelo autor.

A definição e a qualidade do filme impresso são influenciadas principalmente pela combinação entre a viscosidade da tinta e o número de fios da tela. Tintas viscosas tendem a obstruir telas com elevada densidade de fios, enquanto tintas pouco viscosas podem vazar por telas com aberturas muito amplas [58-60]. Dessa forma, recomenda-se a utilização de telas com menor número de fios, como 40, 60 ou 77 fios/cm², para tintas de alta viscosidade, enquanto telas mais fechadas, com 120, 150 ou 180 fios/cm², por exemplo, são mais apropriadas para tintas de baixa viscosidade. Neste trabalho, foi utilizada uma tela com 77 fios/cm² que foi adequada à viscosidade observada nas tintas condutoras empregadas para a fabricação dos filmes.

2.7 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica utilizada para investigar a estrutura e a composição química de um material a partir da interação entre a radiação eletromagnética e a matéria [62]. O efeito Raman foi previsto teoricamente por Adolf Smekal em 1923, com base em considerações quânticas sobre a interação fóton-matéria [63], e foi demonstrado experimentalmente por Chandrasekhara Venkata Raman e Kariamanikkam Srinivasa Krishnan em 1928, trabalho pelo qual Raman recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1930 [64]. Na prática, um feixe de luz monocromático e coerente é focalizado sobre a amostra, e a radiação espalhada em diferentes direções é coletada e analisada espectralmente. A maior parte dos fótons é espalhada elasticamente, sem trocar energia com o sistema, constituindo o espalhamento Rayleigh [65]. Uma fração muito menor, entretanto, sofre espalhamento inelástico, emergindo com frequência diferente da radiação incidente; esse processo corresponde ao efeito Raman.

Para compreender os três principais tipos de espalhamento, Rayleigh, Stokes e anti-Stokes, é necessário descrever a interação fóton-matéria em termos quânticos. Quando o campo elétrico oscilante da radiação incidente interage com a nuvem eletrônica de uma molécula ou de um sólido, o sistema é promovido transitoriamente a um estado virtual. Esse estado não corresponde a um nível eletrônico real e estacionário, mas a uma superposição perturbativa de estados eletrônicos induzida pelo campo eletromagnético. A escala temporal associada a esse processo é extremamente curta, e sua natureza não ressonante o distingue dos estados excitados reais envolvidos em processos de absorção óptica e fluorescência [65]. A partir desse estado virtual, o sistema decai emitindo um fóton espalhado. O resultado desse decaimento depende criticamente do estado vibracional em que o sistema se encontra antes e

depois do processo de espalhamento, e é essa diferença de estado que define os três tipos possíveis de espalhamento, demonstrados na Figura 4.

Figura 4 - Diagrama de Jablonski dos diferentes mecanismos de espalhamento.

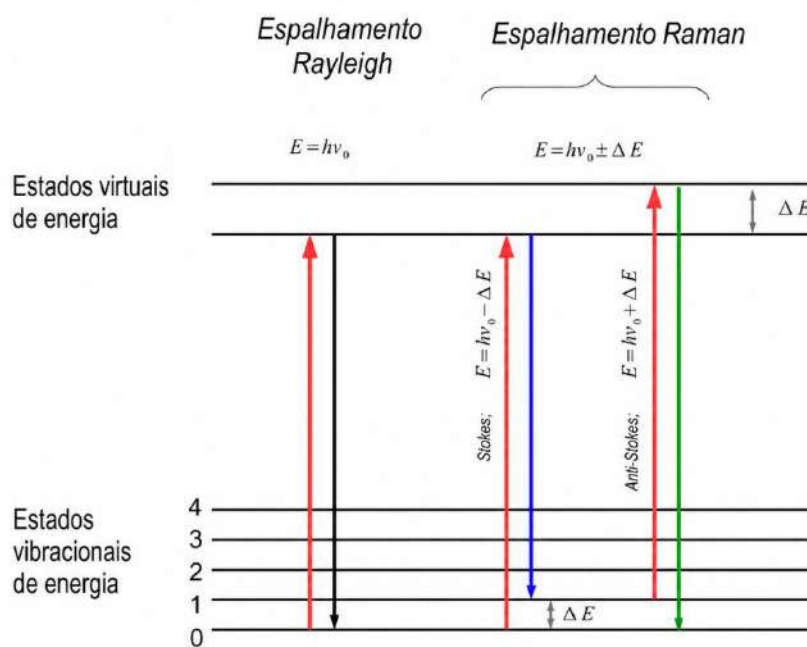


Imagem retirada e adaptada da referência [66].

No espalhamento Rayleigh, o sistema retorna ao mesmo estado vibracional em que se encontrava antes da interação com a radiação. Dessa forma, não há troca líquida de energia entre o fóton e o sistema, e o fóton espalhado possui a mesma frequência da radiação incidente, ou seja, $\nu_{esp.} = \nu_0$ [65]. Por ser o processo de maior probabilidade, uma vez que não envolve uma redistribuição de energia vibracional, o espalhamento Rayleigh domina amplamente o espectro da luz espalhada. Embora seja intenso e facilmente detectável, ele não fornece informação direta sobre os modos vibracionais do material. Por esse motivo, nos espectrômetros Raman modernos, a contribuição Rayleigh é convencionalmente suprimida por filtros ópticos, como filtros notch ou edge filters, permitindo a detecção dos sinais inelásticos de menor intensidade [65].

No espalhamento Stokes, o sistema parte, em geral, de um estado vibracional de menor energia, é promovido ao estado virtual e, ao decair, passa para um estado vibracional de maior energia. Nesse processo, parte da energia do fóton incidente é transferida ao sistema na forma de excitação vibracional, de modo que o fóton espalhado emerge com energia menor

do que a do fóton incidente [65]. Quantitativamente, a frequência do fóton espalhado pode ser representada por $\nu_{Stokes} = \nu_0 - \nu_{vib.}$, em que $\nu_{vib.}$ é a frequência característica do modo vibracional ativado. No espectro Raman, as linhas Stokes aparecem deslocadas para menores frequências em relação à linha de excitação. O deslocamento Raman, normalmente expresso em cm^{-1} , corresponde à diferença de energia entre os estados vibracionais envolvidos e constitui uma propriedade intrínseca do modo vibracional, sendo independente da frequência do laser empregado [67]. Por ser um processo que parte do estado fundamental, que é o estado mais populoso em temperatura ambiente segundo a distribuição de Boltzmann, as linhas Stokes apresentam intensidade significativamente maior que as correspondentes linhas anti-Stokes e constituem, na prática experimental, o conjunto de bandas analisado na grande maioria das medidas de espectroscopia Raman.

No espalhamento anti-Stokes, o sistema parte de um estado vibracional previamente excitado, é promovido ao estado virtual e, ao decair, retorna a um estado vibracional de menor energia. Nesse caso, a energia inicialmente armazenada na excitação vibracional é transferida ao fóton espalhado, que emerge com energia maior do que a do fóton incidente, com frequência dada por $\nu_{anti-Stokes} = \nu_0 + \nu_{vib.}$ [65,68]. As linhas anti-Stokes aparecem, portanto, deslocadas para frequências maiores em relação à linha de excitação e em posições aproximadamente simétricas às linhas Stokes. A Figura 5 apresenta o espectro observado para o dióxido de titânio, TiO_2 , que pode ser tomado como exemplo do comportamento descrito.

Figura 5 - Espectro Raman da anatase (TiO_2).

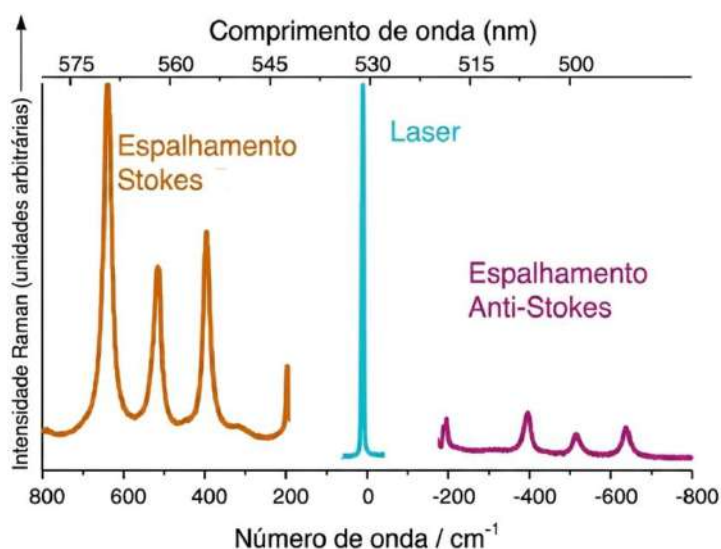


Imagem retirada e adaptada da referência [69].

A diferença de intensidade entre as bandas Stokes e anti-Stokes está diretamente relacionada à população térmica dos níveis vibracionais envolvidos no processo Raman, sendo esta descrita pela distribuição de Boltzmann: $n_{\text{Stokes}}/n_{\text{Anti-Stokes}} = \exp(-\Delta E/K_B T)$; em que ΔE é a energia que separa os níveis vibracionais, K_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. Para um modo vibracional, essa separação pode ser escrita como $\Delta E = \hbar\nu_{\text{vib.}}$. Assim a expressão pode ser reescrita como: $n_{\text{Stokes}}/n_{\text{Anti-Stokes}} = \exp(-\hbar\nu_{\text{vib.}}/K_B T)$ [70], indicando que a ocupação do estado excitado diminui exponencialmente à medida que a energia vibracional se torna maior que a energia térmica disponível. Por essa razão, modos de alta frequência apresentam, em temperatura ambiente, uma população excitada muito pequena e, conseqüentemente, bandas anti-Stokes de baixa intensidade. Em contrapartida, modos de baixa frequência possuem maior ocupação térmica dos níveis excitados, tornando as bandas anti-Stokes relativamente mais intensas e mais adequadas para análises termométricas. Como consequência, a razão $I_{\text{anti-Stokes}}/I_{\text{Stokes}}$ aumenta monotonicamente com a temperatura, permitindo, em princípio, estimar a temperatura local da amostra a partir da própria medida Raman [70].

A condição para que um modo vibracional seja observado no espectro Raman, isto é, para que este seja Raman-ativo, é estabelecida pelas regras de seleção da mecânica quântica e difere da condição que governa a atividade no infravermelho [67]. Para compreender essa diferença, é necessário introduzir o conceito de polarizabilidade. A polarizabilidade α é uma grandeza tensorial que quantifica a facilidade com que a distribuição eletrônica de um sistema é deformada pela ação de um campo elétrico externo [67]. Quando uma molécula é submetida ao campo oscilante da radiação incidente, esse campo induz um dipolo elétrico oscilante, dado por $\mu = \alpha E$. Quando a polarizabilidade permanece constante, o dipolo induzido oscila apenas na frequência da radiação incidente ν_0 , dando origem ao espalhamento Rayleigh. Entretanto, se a molécula ou o sólido executa simultaneamente uma vibração com frequência $\nu_{\text{vib.}}$, a polarizabilidade pode variar periodicamente com o deslocamento nuclear ao longo da coordenada normal Q do modo vibracional [67]. Expandindo α em série de Taylor em torno da posição de equilíbrio, tem-se que:

$$\alpha(Q) = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0 \times Q + \dots \quad (5)$$

Nesse caso, o dipolo induzido passa a oscilar não apenas na frequência ν_0 , mas também nas frequências de soma e diferença, $\nu_0 \pm \nu_{\text{vib.}}$, que correspondem, respectivamente,

aos espalhamentos anti-Stokes e Stokes. Assim, um modo vibracional associado à coordenada normal Q será Raman-ativo se a derivada $(\partial\alpha/\partial Q)_0$ for diferente de zero, isto é, se a polarizabilidade variar durante a vibração [67]. Essa é a regra de seleção fundamental da espectroscopia Raman: a atividade Raman está condicionada à variação da polarizabilidade ao longo do movimento vibracional. Em contraste, a atividade no infravermelho depende da variação do momento de dipolo durante a vibração [67]. Essa diferença de critérios torna as duas técnicas complementares. Em moléculas com centro de inversão, o princípio de exclusão mútua estabelece que, para modos fundamentais, aqueles simétricos em relação ao centro de inversão tendem a ser Raman-ativos e inativos no infravermelho, enquanto os modos antissimétricos tendem a ser ativos no infravermelho e inativos no Raman [67].

De um ponto de vista geométrico e intuitivo, a polarizabilidade pode ser representada por um elipsoide que descreve a deformabilidade da nuvem eletrônica nas diferentes direções espaciais. Um modo vibracional é Raman-ativo quando o movimento nuclear correspondente provoca uma alteração no tamanho, na forma ou na orientação desse elipsoide [67]. Modos que modificam a distribuição dos elétrons de ligação, como estiramentos simétricos de ligações covalentes, geralmente alteram a polarizabilidade e, por isso, tendem a ser Raman-ativos.

Em sólidos cristalinos, a discussão passa a envolver os fônons, que correspondem aos modos coletivos quantizados de vibração da rede, em vez de modos vibracionais moleculares discretos [65]. Um fônon será Raman-ativo quando a vibração coletiva correspondente produzir uma variação no tensor de suscetibilidade elétrica χ , no tensor dielétrico ou, de forma equivalente, no tensor Raman do cristal, que desempenha papel análogo ao da polarizabilidade molecular. Além disso, em processos Raman de primeira ordem em cristais ideais, deve-se satisfazer a conservação de momento. Como o vetor de onda do fóton na região visível é muito pequeno em comparação com as dimensões da zona de Brillouin, apenas fônons com vetor de onda $q \approx 0$, localizados no centro da zona de Brillouin, isto é, no ponto Γ , participam de processos Raman de primeira ordem [65,71]. Fônons localizados em outras regiões da zona de Brillouin, com vetores de onda finitos, são proibidos no Raman de primeira ordem de um cristal perfeito, pois não satisfazem a conservação de momento.

Essa restrição pode ser relaxada por dois mecanismos principais. O primeiro é a presença de defeitos estruturais, bordas ou desordem, que quebram a periodicidade translacional do cristal e fornecem o momento necessário para que processos de espalhamento

assistidos por defeitos ocorram. O segundo corresponde aos processos Raman de segunda ordem ou de ordem superior, nos quais dois ou mais fônons participam simultaneamente, de modo que a conservação de momento é satisfeita pela soma dos vetores de onda envolvidos, mesmo que cada fônion individualmente não possua $q \approx 0$. Esses dois mecanismos são de importância central na interpretação do espectro Raman do grafeno. [72-74]

Nesse contexto, a espectroscopia Raman consolidou-se como uma ferramenta fundamental para a caracterização estrutural e eletrônica desse material. Por se tratar de um cristal bidimensional constituído por átomos de carbono hibridizados sp^2 , organizados em uma rede hexagonal, o grafeno apresenta propriedades vibracionais e eletrônicas que se manifestam de forma direta e característica no espectro Raman. Em amostras de alta qualidade destacam-se duas bandas intensas e bem definidas [74]. A banda G, situada em torno de 1580 cm^{-1} , descreve um estiramento intraplano coletivo das ligações carbono-carbono. Por ser um processo de primeira ordem permitido, a banda G está presente em todas as formas de carbono sp^2 , e sua posição e largura respondem a tensão mecânica e a dopagem eletrônica [75]. A banda 2D, centrada aproximadamente em 2700 cm^{-1} , é uma banda de segunda ordem de grande intensidade no grafeno e resulta de um processo de dupla ressonância que envolve dois fônons de alta energia. Em grafeno com uma única camada a banda 2D tende a ser simples, simétrica e mais estreita, muitas vezes com intensidade superior à da banda G. À medida que aumenta o número de camadas, a estrutura eletrônica se modifica, o que se reflete em alargamento, desdobramento e redução da intensidade relativa da banda 2D. Essa evolução espectral permite identificar e contar camadas de maneira não destrutiva por meio da forma do pico 2D, da sua dispersão com a energia do laser e da razão entre as intensidades das bandas principais [76].

A presença de imperfeições ativa picos adicionais que informam sobre o grau de desordem. A banda D, situada entre 1340 e 1360 cm^{-1} , não aparece em grafeno idealmente cristalino. Ela emerge quando defeitos estruturais, vacâncias, substituições, bordas e rugosidades quebram a periodicidade e fornecem o momento necessário para um processo de dupla ressonância com fônons de alta frequência [74]. O modo envolvido promove uma deformação radial dos anéis hexagonais, o que exige a quebra da conservação de momento para se tornar visível no espectro. A intensidade da banda D cresce com a densidade de defeitos. Quantitativamente, a relação de intensidades $I(D)/I(G)$ é frequentemente utilizada para estimar o grau de desordem ou o tamanho de cristalito no grafeno e valores baixos dessa razão

indicam cristal quase perfeito, ao passo que valores elevados sinalizam muita desordem. Um segundo pico de defeito, denominado banda D', aparece entre 1600 e 1620 cm^{-1} e está associado a processos intra-vale que também requerem a presença de imperfeições para ocorrer. Em amostras com níveis elevados de desordem podem surgir bandas combinadas de segunda ordem, como D somado a D' em torno de 2950 cm^{-1} , além de outros sobretons menos intensos, como o 2D'. Além desses, pode-se observar também o pico D'' (D duplo), tipicamente fraco, localizado na faixa de $\sim 1050\text{--}1150 \text{ cm}^{-1}$; trata-se de um modo ativado por defeitos que decorre de um processo de dupla ressonância envolvendo fônons acústicos longitudinais [77]. A Figura 6 mostra o espectro característico do grafeno.

Figura 6 – Espectro Raman do grafeno, com a identificação dos picos principais.

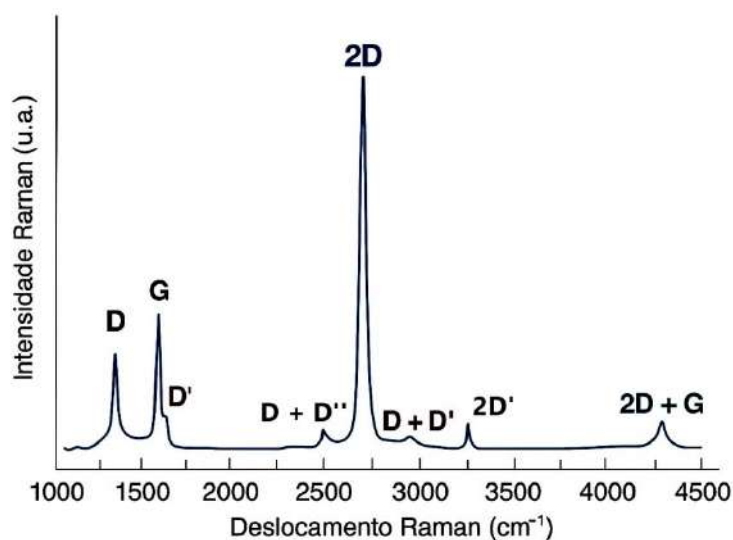


Imagem retirada e modificada da referência [75].

As análises quantitativas costumam considerar posições, larguras a meia altura e intensidades relativas, com atenção para a energia de excitação do laser, que altera as condições de ressonância e desloca levemente as bandas de segunda ordem. No grafeno, o pico G tende a afinar com a dopagem eletrônica e a suavizar com aumento de temperatura e com tensões trativas, enquanto o pico 2D exibe deslocamentos sensíveis a tensão e dopagem, porém com dependências distintas que permitem separar ambos os efeitos quando se avaliam simultaneamente o deslocamento relativo entre G e 2D, a razão de intensidades e a largura das linhas.

Em síntese, a espectroscopia Raman fornece uma “impressão digital” do grafeno e de outros materiais de carbono com ligações sp^2 . A banda G em torno de 1580 cm^{-1} indica a presença de rede sp^2 organizada e responde a variações de dopagem e tensão mecânica. A banda 2D, próxima de 2700 cm^{-1} , constitui assinatura de empilhamento e número de camadas e apresenta grande sensibilidade à estrutura eletrônica. As bandas D, D' e D'', que emergem quando há imperfeições, quantificam desordem e ativam rotas de espalhamento que violam as regras de seleção do cristal ideal. A leitura combinada de posições, larguras e intensidades relativas desses sinais permite inferir número de camadas, tensões residuais, nível de dopagem, tamanho de cristalito e qualidade geral da amostra de forma rápida e não destrutiva, o que explica a adoção disseminada da técnica na investigação do grafeno e de materiais bidimensionais correlatos [65,74-77].

Por fim, tem-se que a espectroscopia Raman se destaca por ser uma técnica não destrutiva que requer preparação mínima da amostra, fornecendo assinaturas vibracionais específicas que permitem a identificação de substâncias, a análise de estruturas cristalinas e o estudo de interações físico-químicas nos materiais investigados. Neste trabalho, a espectroscopia Raman é empregada com o objetivo de investigar as características do grafeno utilizado.

2.8 Transporte de carga em materiais desordenados

Em cristais ideais, os átomos estão dispostos de forma perfeitamente ordenada em uma estrutura tridimensional periódica. No entanto, na realidade, todos os materiais apresentam algum grau de desordem estrutural, resultante de defeitos como vacâncias, deslocamentos e outras imperfeições. Esses defeitos desempenham um papel significativo no transporte eletrônico, uma vez que causam espalhamento de elétrons entre diferentes estados energéticos. Além disso, certos defeitos introduzem níveis eletrônicos dentro do *gap* de energia, rompendo a periodicidade da rede cristalina e originando estados localizados [78,79]. As funções de onda associadas a esses estados possuem a seguinte forma:

$$\psi \propto e^{-\alpha r} \quad (6)$$

Essa expressão representa estados confinados, cuja extensão é limitada pelo comprimento de localização α^{-1} . Esta extensão aumenta de acordo com o grau de desordem presente no sistema e quanto maior o grau de desordem, maior será o número de estados localizados.

Em materiais com alta densidade de defeitos, os portadores de carga podem se aprisionar nesses estados localizados. Para que a condução elétrica ocorra, os elétrons precisam realizar saltos entre esses estados. Nesse contexto, três mecanismos principais de condução são descritos, como ilustrado pela Figura 7.

Figura 7 – Ilustração esquemática dos mecanismos de condução.

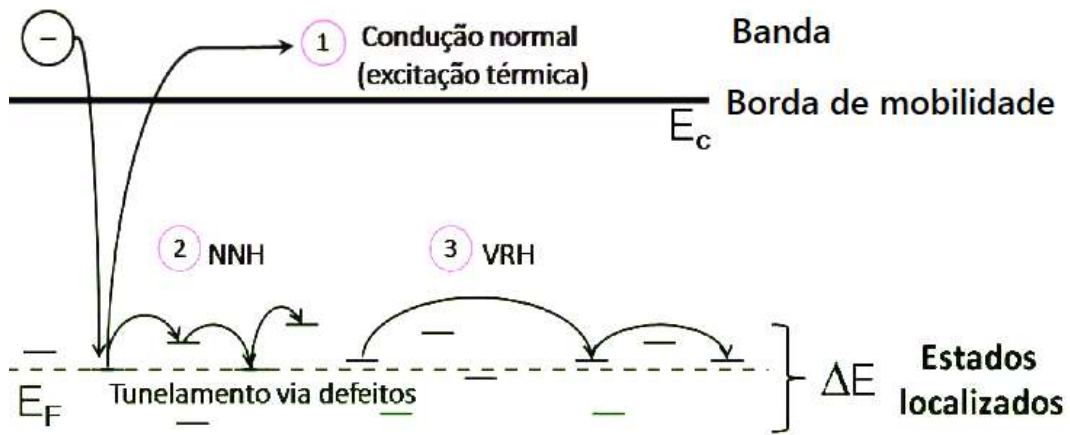


Imagem adaptada da referência [80].

No primeiro mecanismo, conhecido como condução por bandas, a energia térmica excita os portadores de carga para estados não localizados, acima da borda de mobilidade E_c . A maior parte dos portadores excitados provém de estados próximos ao nível de Fermi. Uma vez excitados, esses portadores podem se mover livremente por um curto intervalo de tempo antes de serem aprisionados novamente. O número de portadores excitados é descrito pela expressão [79]:

$$n = K_B T N(E_c) \exp\left(\frac{-(E_c - E_f)}{K_B T}\right) \quad (7)$$

Nessa equação, K_B é a constante de Boltzmann, $N(E_c)$ é a densidade de estados na borda da banda de condução, e E_f é o nível de Fermi. A condutividade elétrica associada a esse mecanismo apresenta uma dependência exponencial com a temperatura, expressa por [78]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-(E_c - E_f)}{K_B T}\right) \quad (8)$$

Esse tipo de condução é mais relevante em altas temperaturas, especialmente quando a densidade de estados acima de E_c é relativamente baixa e o nível de Fermi está próximo à borda de mobilidade [79]. À medida que a temperatura diminui ou o nível de Fermi se afasta significativamente de E_c , a condução por bandas perde predominância, cedendo espaço a outros mecanismos de transporte.

O segundo mecanismo de condução, conhecido como *hopping* entre vizinhos próximos (NNH - *Nearest Neighbor Hopping*), ocorre por ativação térmica, na qual um portador de carga salta de um estado localizado para o estado vizinho mais próximo no espaço, localizado acima do nível de Fermi. Esse processo é viabilizado quando as extremidades das bandas possuem uma densidade de estados suficientemente alta.

A probabilidade de um portador de carga realizar um salto entre um estado ocupado e um estado não ocupado, separados por uma distância r , é determinada pela sobreposição das funções de onda desses estados e pela diferença de energia ΔE entre os estados localizados. Essa probabilidade é descrita pela expressão:

$$P \propto \exp\left(-2\alpha r - \frac{\Delta E}{K_B T}\right) \quad (9)$$

Quando $\Delta E/K_B T \ll 2\alpha r$, o salto ocorre preferencialmente para o estado mais próximo, resultando em uma condutividade com dependência térmica dada por:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{K_B T}\right) \quad (10)$$

Nessa equação, ΔE representa a energia necessária para superar o potencial de Coulomb entre os estados [81]. O mecanismo de *hopping* entre vizinhos próximos é predominante em materiais onde quase todos os estados estão fortemente localizados, sendo amplamente utilizado para descrever a condução de impurezas em semicondutores dopados.

Contudo, em semicondutores desordenados, onde o nível de desordem não é alto o suficiente para causar a localização completa dos portadores de carga, outro mecanismo de transporte torna-se relevante. Esse mecanismo, denominado hopping de alcance variável (VRH - *Variable Range Hopping*), foi proposto por Mott e é predominante em sistemas desordenados a baixas temperaturas. Ao contrário do NNH, no VRH o salto pode ocorrer para estados mais distantes, não se limitando ao vizinho mais próximo.

Quando $\Delta E/K_B T$ não é desprezível em relação a $2\alpha r$, a condutividade pode ser expressa como o produto entre a condutividade máxima e a probabilidade de ocorrência dos saltos. Para simplificar os cálculos, é possível introduzir uma nomenclatura alternativa: seja ξ o comprimento de localização da função de onda do portador de carga, L_{ij} a distância entre dois níveis de energia vizinhos, e ΔE_{ij} a diferença de energia entre esses níveis. Nessa abordagem, a condutividade é dada por [82]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-2L_{ij}}{\xi} - \frac{\Delta E_{ij}}{K_B T}\right) \quad (11)$$

Para que o salto ocorra para o estado mais provável, e não necessariamente para o vizinho mais próximo, existe uma relação entre L , ΔE e a densidade de estados localizados $N(E_f)$, descrita pela seguinte condição:

$$L^D \gamma \Delta E N(E_f) \approx 1 \quad (12)$$

Onde o fator γ está relacionado à geometria do problema: em três dimensões (3D), $\gamma = 4\pi/3$; em duas dimensões (2D), $\gamma = \pi$; e em uma dimensão (1D), $\gamma = 2$. O parâmetro D representa a dimensionalidade do problema, sendo $D = 3$ para sistemas 3D, $D = 2$ para 2D e $D = 1$ para 1D [20]. O cumprimento dessa relação define a condição mais provável para os saltos dos portadores de carga.

Substituindo essa condição na equação da condutividade, obtém-se uma expressão que incorpora a probabilidade mais provável de salto:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-2L}{\xi} - \frac{1}{\gamma L^D N(E_f) K_B T}\right) \quad (13)$$

Calculando a derivada de σ e igualando a zero pode-se obter o valor de L para o qual a condutividade é máxima:

$$\frac{d\sigma}{dL} = -\frac{2}{\xi} - \frac{D}{\gamma L^{D+1} N(E_f) K_B T} = 0 \quad (14)$$

$$\frac{2}{\xi} = \frac{D}{\gamma L^{D+1} N(E_f) K_B T} \quad (15)$$

$$L^{D+1} = \frac{D\xi}{2\gamma N(E_f)K_B T} \quad (16)$$

$$L = \left(\frac{D\xi}{2\gamma N(E_f)K_B T} \right)^{\frac{1}{D+1}} \quad (17)$$

Substituindo o resultado encontrado, obtemos:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(\frac{-2}{\xi} \left[\frac{D\xi}{2\gamma N(E_f)K_B T} \right]^{\frac{1}{D+1}} - \frac{1}{\gamma \left[\frac{D\xi}{2\gamma N(E_f)K_B T} \right]^{\frac{1}{D+1}} N(E_f)K_B T} \right) \quad (18)$$

Com algumas manipulações algébricas, a expressão pode ser simplificada, tal como se segue.

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(- \left[\frac{2^{D+1}D\xi}{\xi^{D+1}2\gamma N(E_f)K_B T} \right]^{\frac{1}{D+1}} - \left[\frac{2\gamma N(E_f)K_B T}{D\xi\gamma N(E_f)K_B T^{\frac{D}{D+1}}} \right]^{\frac{D}{D+1}} \right) \quad (19)$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(- \left[\frac{2^D D}{\xi^D \gamma N(E_f)K_B T} \right]^{\frac{1}{D+1}} - \left[\frac{2}{D\xi(\gamma N(E_f)K_B T)^{\frac{1}{D}}} \right]^{\frac{D}{D+1}} \right) \quad (20)$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(- \left[\frac{2^D D}{\xi^D \gamma N(E_f)K_B T} \right]^{\frac{1}{D+1}} - \left[\frac{2^D}{(D\xi)^D \gamma N(E_f)K_B T} \right]^{\frac{1}{D+1}} \right) \quad (21)$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(- \left[\frac{2^D D}{\xi^D \gamma N(E_f)K_B T} \right]^{\frac{1}{D+1}} \left[D + \frac{1}{D^D} \right]^{\frac{1}{D+1}} \right) \quad (22)$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(- \left[\frac{(D^{1+D} + 1)2^D}{D^D \xi^D \gamma N(E_f) K_B T} \right]^{\frac{1}{D+1}} \right) \quad (23)$$

Definindo-se que:

$$T_0 = \frac{(D^{1+D} + 1)2^D}{D^D \xi^D \gamma N(E_f) K_B}; m = \frac{1}{D+1} \quad (24)$$

Obtemos:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(- \left[\frac{T_0}{T} \right]^m \right) \quad (25)$$

A constante T_0 , conhecida como temperatura de *hopping*, está diretamente associada à probabilidade de salto entre estados localizados. Essa expressão caracteriza o modelo de *Variable Range Hopping* (VRH), cujas variações dependem do valor do expoente m [82]. Quando $m = 1$, o processo é termicamente ativado; para $m = 1/2$, têm-se o modelo de salto de intervalo variável de Efros–Shklovskii; $m = 1/3$ representa o modelo 2D-VRH; e $m = 1/4$ corresponde ao modelo 3D-VRH.

2.9 Teoria da percolação

A condutividade elétrica de compósitos constituídos por uma matriz polimérica e partículas condutoras depende fortemente da quantidade de material condutor incorporado à mistura [83]. Em baixas concentrações, a distância média entre as partículas condutoras é elevada, o que dificulta a formação de caminhos contínuos para a condução elétrica, restringindo a condutividade ao comportamento isolante da matriz.

À medida que se aumenta o teor de carga condutora, as partículas se aproximam, facilitando o estabelecimento de conexões entre elas. Quando a concentração atinge um determinado valor crítico, observa-se uma mudança acentuada na condutividade do compósito, que pode variar em diversas ordens de grandeza mesmo com pequenas alterações na fração volumétrica da fase condutora. Esse fenômeno é conhecido como limiar de percolação elétrica [84]. A partir desse ponto, novos caminhos de condução passam a se formar com maior facilidade, até que se estabelece uma rede condutiva contínua. Nesta

região, a condutividade se mantém elevada e torna-se menos sensível a variações pontuais na concentração de carga.

A teoria da percolação fornece o arcabouço teórico para descrever esse comportamento. Sua origem remonta aos trabalhos de Paul Flory, na década de 1940, em estudos sobre a gelificação de polímeros [85]. No entanto, foi apenas em 1957 que a percolação foi formalmente tratada como uma teoria matemática, por Simon Broadbent e John Hammersley [83].

Desde então, os modelos de percolação despertam o interesse de pesquisadores de diferentes áreas, como matemática, física, química, biologia e engenharia. Em essência, esses modelos descrevem o comportamento de sistemas desordenados por meio da ocupação aleatória de sítios ou ligações em uma rede.

Em compósitos poliméricos condutores, o fenômeno de percolação ocorre quando as partículas condutoras estão suficientemente dispersas e próximas umas das outras, formando caminhos contínuos dentro da matriz polimérica que permitem a passagem de corrente. A fração crítica de partículas necessária para que isso ocorra é conhecida como concentração de percolação. Quando a fração efetiva de sítios ocupados atinge esse valor crítico, estabelece-se o primeiro caminho condutor contínuo entre os eletrodos do sistema, caracterizando o início da percolação [86].

Com base nesse conceito, o comportamento elétrico dos compósitos pode ser descrito em função da fração volumétrica de carga condutora: quando essa fração é inferior à concentração de percolação, o material apresenta comportamento essencialmente isolante; ao atingir a concentração crítica, observa-se a formação do primeiro trajeto condutor contínuo, indicando o início da condução elétrica significativa; e, para frações superiores à concentração de percolação, uma rede condutora já está estabelecida, resultando em condutividades elétricas elevadas [87]. Esses diferentes regimes são ilustrados na Figura 8, por meio de uma representação bidimensional composta por células brancas e pretas.

Figura 8 – (a) Sistema abaixo do limiar de percolação; (b) Sistema no limiar, com formação do primeiro caminho condutor contínuo; (c) Sistema percolado, apresentando múltiplos caminhos condutores.

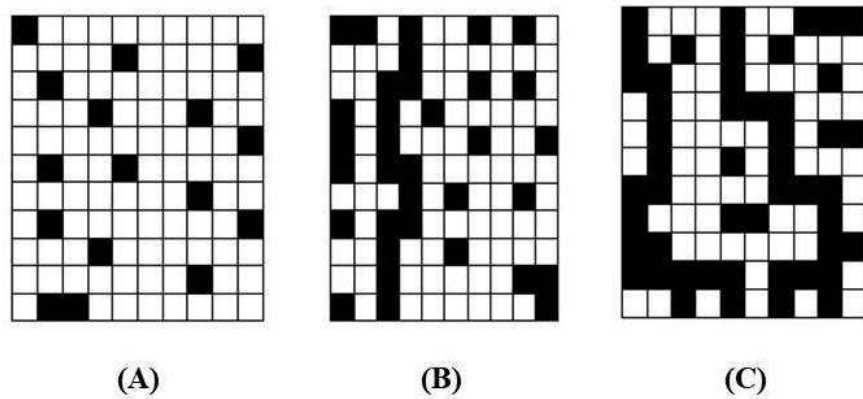


Imagem retirada e adaptada da referência [87].

A partir do sistema hipotético apresentado, é possível estabelecer uma analogia com o compósito investigado neste estudo. No caso, as células brancas representam as regiões predominantemente compostas pelo material isolante, enquanto as células pretas correspondem aos domínios enriquecidos em grafeno, caracterizados como sítios condutores. Conforme descrito, em concentrações abaixo do limiar de percolação, os portadores de carga não dispõem de trajetos contínuos para a condução elétrica, sendo obrigados a transitar entre os sítios condutores por meio de processos de salto ou tunelamento através das regiões isolantes. Com o aumento da concentração de grafeno, a distância média entre esses sítios condutores diminui, elevando a probabilidade de tunelamento e, consequentemente, a condutividade do compósito. No entanto, quando o limiar de percolação é superado, estabelece-se uma rede contínua da fase condutora, de modo que o aumento da probabilidade de salto tende a não sofrer variações significativas, já que os portadores de carga deixam de depender de saltos entre aglomerados distintos. Dessa forma, é esperado que, a partir da concentração de percolação, o comportamento da curva de condutividade em função da concentração de grafeno se modifique.

Inclusive, após atingir a concentração de percolação, é previsto que a condutividade passe a aumentar de forma linear com a concentração. Isso ocorre porque a distância entre os estados localizados já atingiu seu valor mínimo, de modo que o aumento da fração de fase condutora eleva apenas o número de portadores de carga disponíveis para o transporte.

Por fim, é importante ressaltar que, uma vez superada a concentração crítica, o compósito passa a apresentar propriedades elétricas comparáveis às do material que compõe a fase condutora [84]. Nesse contexto, tem-se que a determinação precisa do limiar de

percolação é fundamental para o desenvolvimento de compósitos condutores de baixo custo, uma vez que possibilita a otimização da condutividade elétrica utilizando a menor quantidade possível de material condutor.

2.10 Modelo de Dyre

No estudo do transporte de carga em materiais desordenados, a condutividade elétrica sob regime de corrente alternada pode ser modelada pelo modelo das Barreiras Aleatórias de Energia Livre (Random Free Energy Barrier – RFEB), também conhecido como modelo de Dyre. Esse modelo é particularmente adequado para sistemas nos quais a desordem estrutural exerce papel dominante no transporte de portadores de carga. Nesse contexto, o mecanismo de condução é descrito como um processo de tunelamento assistido por fônons entre sítios localizados, sendo que a taxa de transição entre esses sítios depende tanto da distância entre eles quanto da diferença de energia envolvida [88].

A formulação teórica adotada por Dyre baseia-se no modelo de caminhada aleatória contínua no tempo (Continuous-Time Random Walk – CTRW), compatível com o teorema da flutuação de Kubo [89]. Dentro desse formalismo, a desordem do material é incorporada na função de distribuição dos tempos de salto, representada por $\psi(t)$, a qual está relacionada a uma distribuição estatística de barreiras de potencial. A partir da aplicação do CTRW a uma rede que segue o teorema de Kubo, obtém-se a condutividade elétrica complexa como função da frequência angular do campo aplicado, sendo esta representada pela equação 26 [90]:

$$\sigma^*(\omega) = C [1/\phi^*(i\omega) - i\omega] \quad (26)$$

Nessa expressão, $\phi^*(i\omega)$ é a transformada de Laplace da função $\phi(t)$ com a variável de Laplace substituída por $i\omega$. A função $\phi(t)$ representa a probabilidade de um portador de carga permanecer em um determinado sítio por um intervalo de tempo t , e está relacionada à função $\psi(t)$ pela derivada: $\psi(t) = d\phi(t)/dt$. Neste contexto, a constante C incorpora os parâmetros relacionados ao material, incluindo a densidade de portadores de carga [91].

Considerando que a desordem é expressa por uma distribuição contínua de energias dos estados localizados, a função $\phi(t)$ pode ser obtida como a média dos processos de relaxação $Q_i(t)$, pela equação 27:

$$\phi(t) = \langle Q_i(t) \rangle \quad (27)$$

Cada decaimento foi considerado como um processo de Arrhenius, sendo representado matematicamente por uma função exponencial no tempo, conforme a equação 28:

$$\phi(t) = \langle e^{-\gamma_i t} \rangle \quad (28)$$

O parâmetro γ_i , com unidades de frequência, tem a forma exponencial típica de processos ativados termicamente:

$$\gamma_i = \gamma_0 e^{-W_i/K_B T} \quad (29)$$

Na equação 29, γ_0 é uma constante dependente da distância média entre os sítios de salto, W_i representa a energia de barreira associada ao processo, K_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. As energias W_i são consideradas como distribuídas uniformemente no intervalo entre $W_{\min}$ e $W_{\max}$, correspondendo, respectivamente, ao menor e ao maior nível de energia [88]. A partir disso, tem-se que a função $\phi(t)$ é determinada conforme apresentado na equação 30:

$$\phi(t) = \frac{1}{W_{\max} - W_{\min}} \int_{W_{\min}}^{W_{\max}} e^{(-\gamma_0 e^{-W/K_B T})t} dW \quad (30)$$

Aplicando-se a substituição de variável $\gamma = \gamma_0 e^{-W/K_B T}$, tem-se que a equação assume a seguinte forma:

$$\phi(t) = \frac{1}{\ln \gamma_{\max}/\gamma_{\min}} \int_{\gamma_{\min}}^{\gamma_{\max}} e^{-\gamma t} d\gamma/\gamma \quad (31)$$

Onde $\gamma_{\max} = \gamma_0 e^{-W_{\min}/K_B T}$ e $\gamma_{\min} = \gamma_0 e^{-W_{\max}/K_B T}$. Aplicando a transformada de Laplace em $\phi(t)$, obtém-se a função $\phi^*(u)$.

$$\phi^*(u) = \left(\frac{1}{u \ln \lambda} \right) \ln \left[\frac{(1 + i\omega/\gamma_{\min})}{(1 + i\omega/\gamma_{\max})} \right] \quad (32)$$

Sendo $\lambda = \gamma_{\max}/\gamma_{\min}$. Substituindo essa expressão na equação 26, e adotando-se que $u = i\omega$ chega-se a uma equação para a condutividade complexa:

$$\sigma^*(\omega) = C \left[-i\omega + \frac{i\omega \ln \lambda}{\ln[(1 + i\omega/\gamma_{\min})/(1 + i\omega/\gamma_{\max})]} \right] \quad (33)$$

A constante C está relacionada à condutividade no limite de baixa frequência (σ_0), por:

$$\sigma_0 = C \gamma_{\min} \ln \lambda \quad (34)$$

Isolando-se C e substituindo na equação da condutividade, obtém-se:

$$\sigma^*(\omega) = \frac{(\omega/\gamma_{\min})\sigma_0 i}{\ln\left(\frac{1 + (i\omega/\gamma_{\min})}{1 + (i\omega/\gamma_{\max})}\right)} - \frac{\omega\sigma_0 i}{\gamma_{\min} \ln\left(\frac{\gamma_{\max}}{\gamma_{\min}}\right)} \quad (35)$$

Em situações nas quais $\gamma_{\max} \rightarrow \infty$, σ_0 se aproxima da condutividade obtida em corrente contínua (σ_{DC}), permitindo que a equação acima se simplifique para:

$$\sigma^*(\omega) = \frac{(i\omega/\gamma_{\min})\sigma_0}{\ln(1 + (i\omega/\gamma_{\min}))} \quad (36)$$

Neste trabalho, os dados obtidos por espectroscopia de impedância foram analisados e ajustados com base nas equações do modelo de Dyre, visando compreender o mecanismo de transporte de carga do compósito investigado.

2.11 Modelo de Drude

O modelo de Drude foi proposto no início do século XX como uma tentativa de descrever as propriedades elétricas e térmicas dos metais a partir de uma abordagem microscópica, tratando os elétrons livres do metal como um gás clássico [92,93]. Neste contexto, cada elétron é considerado como uma partícula carregada que se move livremente entre os íons fixos da rede cristalina, sendo ocasionalmente dispersado devido a colisões com esses íons ou com outras imperfeições do cristal. A hipótese principal do modelo é que, entre colisões sucessivas, os elétrons se movimentam sob a ação de campos elétricos externos, e suas interações mútuas são desprezadas [93].

Para deduzir a equação fundamental do modelo de Drude, considera-se inicialmente um campo elétrico constante $\vec{E}$ aplicado ao material. A força sobre um elétron, de carga $-e$, é $\vec{F} = -e\vec{E}$, resultando numa aceleração descrita pela segunda lei de Newton. No entanto, devido às colisões, cada elétron experimenta uma média de tempo livre τ entre colisões sucessivas (tempo de relaxação). Durante este intervalo, a variação de momento $\Delta\vec{p}$ de um elétron é determinada por:

$$\Delta\vec{p} = -e\vec{E}\tau \quad (37)$$

A velocidade média adquirida pelos elétrons devido ao campo, chamada de velocidade de deriva $\vec{v}_d$, pode então ser escrita como [93]:

$$\vec{v}_d = \frac{\Delta \vec{p}}{m} = -\frac{e\vec{E}\tau}{m} \quad (38)$$

Onde m é a massa do elétron. A densidade de corrente elétrica $\vec{J}$ no material, assumindo uma densidade de n elétrons livres por unidade de volume, é dada por:

$$\vec{J} = -ne\vec{v}_d = \frac{ne^2\tau}{m}\vec{E} \quad (39)$$

Como:

$$\sigma_0 = \frac{\vec{J}}{\vec{E}} \quad (40)$$

Chega-se, então, à equação principal do modelo de Drude, que expressa a relação de Ohm entre corrente e campo [93], identificando a condutividade elétrica estática (DC) do metal como:

$$\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (41)$$

Agora, para deduzir a expressão da condutividade elétrica alternada (AC), assume-se que a aplicação de um campo elétrico é do tipo $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$, onde ω é a frequência angular. O movimento médio dos elétrons pode ser descrito pela equação de movimento linearizada:

$$m \frac{d\vec{v}_d}{dt} = -e\vec{E}(t) - \frac{m}{\tau} \vec{v}_d \quad (42)$$

O termo $-m\vec{v}_d/\tau$ representa o amortecimento devido às colisões. Admitindo soluções no regime estacionário com o mesmo comportamento temporal do campo, isto é, $\vec{v}_d(t) = \vec{v}_d(\omega)e^{-i\omega t}$, a equação de movimento torna-se:

$$-i\omega m \vec{v}_d(\omega) = -e\vec{E}_0 - \frac{m}{\tau} \vec{v}_d(\omega) \quad (43)$$

Isolando $\vec{v}_d(\omega)$, obtém-se:

$$\vec{v}_d(\omega) = \frac{-e}{m} \frac{1}{1/\tau - i\omega} \vec{E}_0 \quad (44)$$

A densidade de corrente elétrica para o caso AC é dada por $\vec{J}(\omega) = -ne\vec{v}_d(\omega)$ [94].

Portanto:

$$\vec{J}(\omega) = \frac{ne^2}{m} \frac{1}{1/\tau - i\omega} \vec{E}_0 \quad (45)$$

Ao identificar o termo na frente de $\vec{E}_0$ como a condutividade dependente da frequência, tem-se que:

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2\tau}{m} \frac{1}{1 - i\omega\tau} \quad (46)$$

Esta expressão representa a condutividade elétrica AC nos metais segundo o modelo de Drude, indicando que, para frequências baixas ($\omega\tau \ll 1$), recupera-se o valor da condutividade DC, enquanto para altas frequências a resposta do material se torna principalmente imaginária, refletindo uma defasagem entre corrente e campo [93,94]. Todo esse desenvolvimento relaciona de forma sistemática os pressupostos clássicos fundamentais do modelo de Drude à descrição de respostas elétricas tanto em regime contínuo quanto alternado, evidenciando os limites e alcances do modelo na caracterização dos materiais metálicos.

Nesse mesmo enquadramento, tem-se que a velocidade térmica constitui um conceito fundamental, representando o movimento aleatório dos elétrons livres devido à agitação térmica do sistema. Este parâmetro desempenha papel central na descrição microscópica das propriedades de transporte eletrônico nos metais, estabelecendo conexões quantitativas entre a temperatura do material e suas características condutivas. No contexto do modelo de Drude, a velocidade térmica emerge como consequência direta da aplicação do teorema da equipartição da energia à população eletrônica, tratada como um gás clássico de partículas carregadas. A dedução da velocidade térmica fundamenta-se na hipótese de que os elétrons livres comportam-se como partículas de um gás ideal clássico em equilíbrio térmico com a rede cristalina.

Segundo o teorema da equipartição, cada grau de liberdade translacional de uma partícula clássica contribui com energia média igual a $1/2 K_B T$, onde K_B representa a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta do sistema. Para um elétron em

movimento tridimensional, a energia cinética média associada ao movimento térmico pode ser expressa como:

$$\langle E_{cinética} \rangle = \frac{1}{2} m_e \langle v_{th}^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (47)$$

Onde m_e denota a massa do elétron e $\langle v_{th}^2 \rangle$ o valor quadrático médio da velocidade térmica. Isolando o termo da velocidade térmica, obtém-se a expressão fundamental:

$$v_{th} = \sqrt{\langle v_{th}^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_e}} \quad (48)$$

Esta equação estabelece que a velocidade térmica dos elétrons é proporcional à raiz quadrada da temperatura absoluta, característica típica dos processos térmicos clássicos baseados na distribuição de Maxwell-Boltzmann. A magnitude desta velocidade é considerável: à temperatura ambiente (aproximadamente 300 K), a velocidade térmica dos elétrons em metais alcança valores da ordem de 10^5 m/s [95].

A relação entre a velocidade térmica e o tempo de relaxação, também é um aspecto crucial para a compreensão dos mecanismos de condução no modelo de Drude. Este parâmetro relaciona-se diretamente com a velocidade térmica através do caminho livre médio λ [96]:

$$\tau = \frac{\lambda}{v_{th}} \quad (49)$$

O caminho livre médio representa a distância média percorrida pelo elétron entre duas colisões consecutivas e, no modelo de Drude, assume-se que seja aproximadamente independente da temperatura, sendo determinado principalmente pelas características estruturais do cristal. Substituindo a expressão da velocidade térmica, vem que:

$$\tau = \frac{\lambda}{\sqrt{\frac{3k_B T}{m_e}}} = \frac{\lambda}{\sqrt{3k_B/m_e}} \cdot \frac{1}{\sqrt{T}} \quad (50)$$

Consequentemente, o tempo de relaxação é inversamente proporcional à raiz quadrada da temperatura. Esta dependência reflete o fato de que, em temperaturas mais elevadas, os

elétrons movem-se com velocidades térmicas maiores, resultando em intervalos menores entre colisões sucessivas.

A velocidade térmica estabelece uma conexão fundamental com a condutividade elétrica através de sua influência sobre o tempo de relaxação. Substituindo a relação entre tempo de relaxação e velocidade térmica na equação 41 obtém-se que:

$$\sigma = \frac{ne^2}{m_e} \cdot \frac{\lambda}{v_{th}} = \frac{ne^2\lambda}{m_e} \cdot \frac{1}{\sqrt{\frac{3k_B T}{m_e}}} \quad (51)$$

Simplificando:

$$\sigma = \frac{ne^2\lambda}{m_e\sqrt{3k_B/m_e}} \cdot \frac{1}{\sqrt{T}} \rightarrow \sigma \propto \frac{1}{\sqrt{T}} \quad (52)$$

Esta derivação demonstra que, no modelo de Drude, a condutividade elétrica é inversamente proporcional à raiz quadrada da temperatura. A resistividade, sendo o inverso da condutividade, apresenta comportamento oposto ($\rho \propto \sqrt{T}$). Este resultado, embora matematicamente consistente dentro do formalismo clássico, diverge significativamente das observações experimentais, que indicam dependência aproximadamente linear da resistividade com a temperatura em metais à temperatura ambiente [97].

A análise da dependência térmica explicita ainda que:

$$\langle v_{th}^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m_e} \propto T \quad (53)$$

Esta relação linear entre $\langle v_{th}^2 \rangle$ e a temperatura constitui manifestação direta do teorema da equipartição aplicado ao movimento eletrônico. A velocidade térmica propriamente dita mantém proporcionalidade com $\sqrt{T}$, estabelecendo relação linear entre v_{th} e $\sqrt{T}$.

No modelo de Drude pressupõe-se que o movimento térmico dos elétrons seja isotrópico, com componentes de velocidade igualmente distribuídas nas três direções espaciais. Assim, para cada componente cartesiana da velocidade:

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v_{th}^2 \rangle = \frac{k_B T}{m_e} \quad (54)$$

Esta distribuição uniforme da energia cinética entre os graus de liberdade translacionais constitui premissa essencial para o desenvolvimento das equações de transporte no modelo de Drude.

Por fim, a distinção entre velocidade térmica e velocidade de deriva revela aspectos essenciais da física da condução: enquanto a primeira caracteriza o movimento aleatório intrínseco devido à temperatura, a segunda representa o deslocamento médio ordenado sob a ação de um campo elétrico externo. Em condições típicas de operação, a velocidade de deriva ($\sim 10^{-4}$ m/s) é muitas ordens de grandeza inferior à velocidade térmica ($\sim 10^5$ m/s), mostrando que o movimento ordenado constitui apenas uma pequena perturbação sobre o movimento térmico predominante. Desse modo, a velocidade térmica no modelo de Drude conecta, de maneira conceitualmente clara, a temperatura microscópica do sistema às propriedades macroscópicas de transporte, ao passo que suas limitações motivam extensões quânticas do modelo para capturar, com precisão, o comportamento térmico dos metais [98].

2.12 Aproximação de WKB para uma barreira de potencial retangular

A aproximação de Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB), usualmente denominada aproximação WKB, é um método semiclássico utilizado para obter soluções aproximadas da equação de Schrödinger em sistemas nos quais o potencial varia de maneira suficientemente suave em comparação ao comprimento de onda de de Broglie da partícula [99,100]. Embora se trate de uma aproximação, esse método possui grande relevância física, pois permite descrever de forma relativamente simples o comportamento da função de onda tanto em regiões classicamente permitidas quanto em regiões classicamente proibidas. Nas regiões classicamente permitidas, a energia total da partícula é maior que a energia potencial, de modo que a função de onda apresenta caráter oscilatório. Por outro lado, nas regiões classicamente proibidas, em que a energia total da partícula é inferior à altura da barreira de potencial, a mecânica clássica não permite sua propagação. Entretanto, na descrição quântica, a função de onda não se anula abruptamente nessa região, mas passa a decair exponencialmente. É justamente esse decaimento exponencial que constitui a base física do fenômeno de tunelamento quântico [101,102].

O ponto de partida para a formulação da aproximação WKB é a equação de Schrödinger independente do tempo em uma dimensão, que pode ser escrita genericamente como:

$$\delta^2 \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = Q(x) \psi(x) \quad (55)$$

Onde os termos foram agrupados de modo que: $\delta^2 = -\hbar^2/2m$ e $Q(x) = E - V(x)$; sendo E a energia total da partícula, $V(x)$ o potencial e $\hbar$ a constante de Planck reduzida. A grandeza δ^2 possui unidade de energia vezes área, isto é, $\text{J}\cdot\text{m}^2$. Considerando que $\hbar \cong 1,055 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ e adotando a massa do elétron, obtém-se $|\delta| \cong 10^{-19}$, evidenciando que δ constitui um parâmetro muito pequeno. Essa característica é justamente o elemento que torna possível a expansão perturbativa sobre a qual se fundamenta o método WKB [103].

Assumindo-se que a solução da equação de onda pode ser escrita na forma de uma função exponencial, propõe-se que:

$$\psi(x) = e^{\frac{1}{\delta} \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n S_n(x)} \quad (56)$$

Onde $S_n(x)$ são funções a determinar e a soma representa uma expansão em potências crescentes de δ . A justificativa para essa forma é que, no limite semiclássico, a mecânica quântica deve recuperar a mecânica clássica, e as soluções clássicas apresentam uma estrutura exponencial. Calculando a primeira e a segunda derivada dessa equação e substituindo na equação de onda, podemos encontrar uma relação entre as funções $S_n(x)$ e a função $Q(x)$.

Com base nisto, têm-se que primeira derivada resulta em:

$$\frac{d}{dx} \psi(x) = \left[\frac{1}{\delta} \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n \frac{d}{dx} S_n(x) \right] e^{\frac{1}{\delta} \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n S_n(x)} = \left[\frac{1}{\delta} \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n \frac{d}{dx} S_n(x) \right] \psi(x) \quad (57)$$

Calculando-se a segunda derivada obtemos:

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = \left[\frac{1}{\delta} \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n \frac{d}{dx} S_n(x) \right]^2 e^{\frac{1}{\delta} \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n S_n(x)} + \left[\frac{1}{\delta} \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n \frac{d^2}{dx^2} S_n(x) \right] e^{\frac{1}{\delta} \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n S_n(x)} \quad (58)$$

Isto implica que:

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = \left\{ \left[\frac{1}{\delta} \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n \frac{d}{dx} S_n(x) \right]^2 + \left[\frac{1}{\delta} \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n \frac{d^2}{dx^2} S_n(x) \right] \right\} \psi(x) = \Omega(x) \psi(x) \quad (59)$$

Substituindo o resultado na equação 55, vem:

$$\delta^2 \Omega(x) \psi(x) = Q(x) \psi(x) \quad (60)$$

Logo:

$$Q(x) = \delta^2 \Omega(x) = \delta^2 \sum_{n=0}^{\infty} \Omega_n(x) \quad (61)$$

Decompondo $\Omega(x)$ em potências de δ , verifica-se que:

$$\Omega_n = \left[\delta^{n-1} \frac{d}{dx} S_n(x) \right]^2 + \left[\delta^{n-1} \frac{d^2}{dx^2} S_n(x) \right] \quad (62)$$

Como $1 \gg |\delta| \gg |\delta^2| \gg |\delta^n|$ os termos de ordem superior são progressivamente negligenciáveis. Deste modo ao expandirmos $\Omega(x)$, vem que:

$$\Omega(x) = \frac{(S_0')^2}{\delta^2} + \frac{2S_0' S_1' + S_0''}{\delta} + [(S_1')^2 + 2S_0' S_2' + S_1''] + \dots \quad (63)$$

Impondo que $Q(x) \cong \delta^2 \Omega_0(x)$, em que $\Omega_0(x)$ é o termo de ordem zero, e retendo apenas o termo dominante (aquele que não carrega fatores adicionais de δ), observa-se que:

$$Q(x) \cong \delta^2 \Omega_0(x) \cong \left[\frac{d}{dx} S_0(x) \right]^2 \quad (64)$$

Desta forma, conclui-se que $S_0'(x) = [Q(x)]^{1/2}$. Com este resultado, a função $S_0(x)$ pode ser obtida por integração direta:

$$S_0(x) = \int [Q(x)]^{\frac{1}{2}} dx \quad (65)$$

Por conseguinte, a aproximação de ordem zero da função de onda é escrita como:

$$\psi(x) = e^{\frac{1}{\delta} \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n S_n(x)} \cong e^{\frac{1}{\delta} S_0(x)} \quad (66)$$

Portanto:

$$\psi(x) = e^{\pm \frac{1}{\hbar} \int [Q(x)]^{\frac{1}{2}} dx} \quad (67)$$

Essa expressão constitui o núcleo do método WKB [99,100,103]. Ela revela de maneira direta que o comportamento qualitativo da função de onda depende inteiramente do sinal de $Q(x) = E - V(x)$: quando $Q(x) > 0$, isto é, quando a energia da partícula supera o potencial local, $[Q(x)]^{1/2}$ é real e o expoente se torna imaginário puro, gerando uma solução oscilatória, análoga a uma onda livre. Por outro lado, quando $Q(x) < 0$, ou seja, quando a partícula encontra-se numa região classicamente proibida ($V(x) > E$), $[Q(x)]^{1/2}$ torna-se imaginário e o expoente passa a ser real, resultando em decaimento ou crescimento exponencial da função de onda.

Para aplicar o formalismo desenvolvido ao problema do tunelamento através de uma barreira de potencial retangular, considera-se uma partícula de massa m e energia total E incidindo sobre uma barreira de altura constante $V_0 > E$ e largura a , tal como ilustra a Figura 9. O potencial é definido por $V(x) = V_0$ para $0 \leq x \leq a$, e $V(x) = 0$ nas demais regiões. O espaço é naturalmente dividido em três regiões distintas pelo perfil do potencial: a região I ($x < 0$), exterior à barreira pelo lado esquerdo; a região II ($0 \leq x \leq a$), interior à barreira; e a região III ($x > a$), exterior pelo lado direito [102].

Figura 9 - Representação esquemática do tunelamento quântico através de uma barreira de potencial retangular de altura V_0 e largura a .

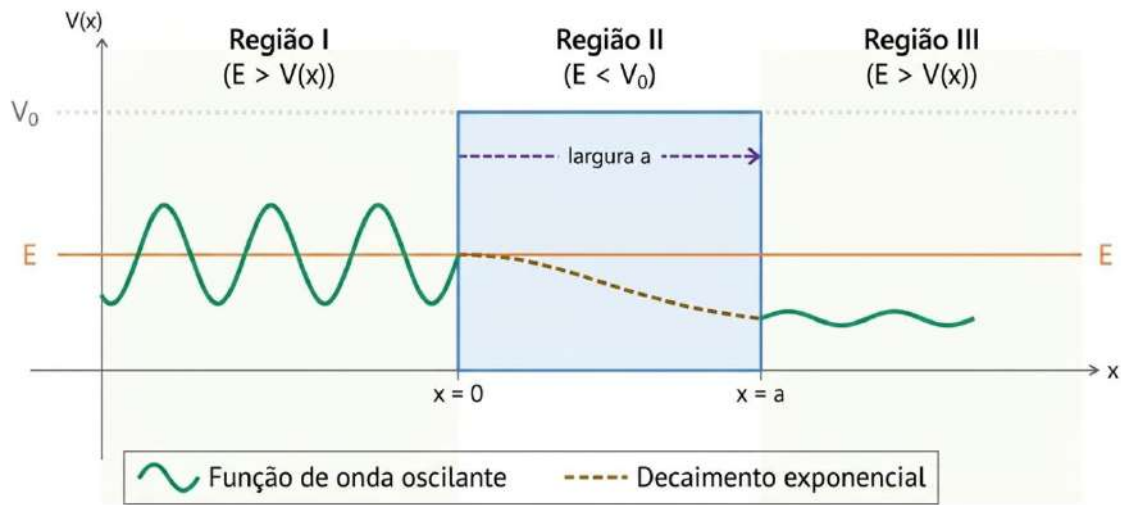


Imagem elaborada pelo autor.

Nas regiões I e III, onde $V(x) = 0$, tem-se $Q(x) = E - 0 = E > 0$. Nesse caso, $[Q(x)]^{1/2} = \sqrt{E}$ é real, e a função de onda WKB é oscilatória:

$$\psi(x) \propto e^{\pm ikx} \quad (68)$$

Sendo:

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (69)$$

Em que k é o número de onda associado ao movimento livre da partícula. Esse resultado é exato para o potencial nulo, o que confirma que a aproximação WKB recupera a solução correta nas regiões livres.

No interior da barreira, vale que $V(x) = V_0$ e, como $E < V_0$, tem-se que:

$$Q(x) = E - V_0 < 0 \quad (70)$$

Para lidar com a raiz quadrada de uma quantidade negativa, é conveniente introduzir o parâmetro κ definido por:

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \quad (71)$$

De modo que:

$$[Q(x)]^{1/2} = \sqrt{E - V_0} = i\sqrt{V_0 - E} \quad (72)$$

Mais diretamente, pode-se verificar que o expoente da função de onda WKB, ao ser calculado explicitamente, resulta em uma quantidade real e negativa. Para a barreira retangular, o integrando $[Q(x)]^{1/2}$ é constante ao longo de toda a extensão da barreira, uma vez que $V(x) = V_0$ é independente de x nessa região. Isso simplifica o cálculo, pois a integral se reduz a uma simples multiplicação:

$$\int_0^x [Q(x)]^{1/2} dx = [Q]^{1/2} \cdot x = \sqrt{E - V_0} \cdot x \quad (73)$$

Reconhecendo que $\sqrt{E - V_0} = i\sqrt{V_0 - E}$ e que $\delta = i \frac{\hbar}{\sqrt{2m}}$, vem:

$$\psi(x) = \exp\left(\frac{\sqrt{2m}}{i\hbar} i\sqrt{V_0 - E} x\right) \quad (74)$$

Logo:

$$\psi(x) = \exp\left(-\frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} x\right) \quad (75)$$

Escrevendo o resultado em termos de κ , a função de onda ao longo da barreira é:

$$\psi(x) = e^{-\kappa x} ; 0 \leq x \leq a \quad (76)$$

E, em particular, na saída da barreira ($x = a$), tem-se:

$$\psi(a) = e^{-\kappa a} = \exp\left(-\frac{a\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}\right) \quad (77)$$

Esse resultado exprime quantitativamente o decaimento exponencial da função de onda ao atravessar a barreira. A amplitude da função de onda transmitida é exponencialmente menor que a da onda incidente, com a taxa de decaimento governada pelo produto κa , que reúne em uma única grandeza adimensional a influência da largura da barreira, de sua altura relativa à energia da partícula e da massa da partícula via $\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$.

A probabilidade de tunelamento P é definida como a razão entre as densidades de probabilidade da onda transmitida e da onda incidente. Normalizando a onda incidente de

modo que sua amplitude tenha módulo unitário (probabilidade de incidência igual a 1), a probabilidade de encontrar a partícula do lado direito da barreira após o tunelamento é calculada a partir do módulo quadrado da função de onda [101,102]:

$$P = \psi(a) \cdot \psi^*(a) = e^{-\kappa a} \cdot e^{-\kappa a} = e^{-2\kappa a} \quad (78)$$

Substituindo a definição de κ , obtém-se o resultado central da aplicação do método WKB à barreira retangular:

$$P = \exp\left(-\frac{2a\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}\right) \quad (79)$$

A expressão obtida mostra que a probabilidade de tunelamento é controlada principalmente pelo fator exponencial, o qual depende da largura da barreira, da massa da partícula e da diferença de energia $V_0 - E$. Para uma mesma partícula, o aumento da largura ou da altura efetiva da barreira intensifica a supressão do tunelamento, uma vez que essas grandezas contribuem diretamente para o expoente. Por esse motivo, o tunelamento torna-se relevante, sobretudo em escalas atômicas e nanométricas, enquanto, em dimensões macroscópicas, o produto κa tende a assumir valores muito elevados, fazendo com que P se torne praticamente nula [101,102].

A dependência com a massa também desempenha papel fundamental. Para uma mesma barreira de potencial, partículas mais leves apresentam maior probabilidade de tunelamento, pois o expoente cresce com $\sqrt{m}$. Dessa forma, o tunelamento eletrônico é muito mais provável do que o tunelamento de partículas mais massivas, como prótons ou núcleos atômicos.

Além disso, a grandeza determinante não é a energia absoluta da partícula, mas a diferença $V_0 - E$. À medida que E se aproxima de V_0 , o coeficiente de decaimento κ diminui, reduzindo a supressão exponencial. Por outro lado, quando $E \ll V_0$, κ aumenta, tornando a probabilidade de transmissão fortemente reduzida.

Quanto à validade do método, a aproximação WKB pressupõe que o potencial varie lentamente na escala do comprimento de onda local de de Broglie. No caso da barreira retangular, essa condição é satisfeita no interior da barreira, onde o potencial permanece constante, mas é violada nas bordas $x = 0$ e $x = a$, devido às descontinuidades abruptas do potencial. Ainda assim, no limite de barreira opaca, isto é, quando $\kappa a \gg 1$, o fator exponencial

domina a transmissão, tornando a expressão uma aproximação adequada para descrever a principal dependência da probabilidade de tunelamento [102,103].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve os materiais que foram utilizados no desenvolvimento da pesquisa, bem como os procedimentos experimentais empregados na preparação e caracterização das amostras.

3.1 Materiais

Esta seção apresenta os materiais utilizados nos experimentos realizados. Em 3.1.1, é descrito o material empregado como fase isolante na formulação do compósito. As subseções 3.1.2 e 3.1.3 tratam dos solventes utilizados para a dissolução da matriz polimérica.

3.1.1 Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS)

O acrílonitrila butadieno estireno (ABS) é um polímero termoplástico de natureza amorfa, resultante da copolimerização de três monômeros distintos: acrílonitrila, butadieno e estireno [104], tal como é ilustrado na Figura 10. Sua microestrutura é composta por um sistema bifásico, no qual a fase elastomérica, constituída por polibutadieno, encontra-se dispersa em uma matriz vítrea contínua formada pelo copolímero de acrílonitrila e estireno (SAN). Cada componente da estrutura molecular do ABS contribui de maneira específica para suas propriedades macroscópicas: a acrílonitrila confere rigidez e resistência química; o butadieno é responsável pela tenacidade, atuando na absorção da energia de impacto; e o estireno favorece o processamento e reforça a rigidez da matriz [104,105].

Figura 10 - Fórmula estrutural do ABS, onde K, L, M e N são números inteiros.

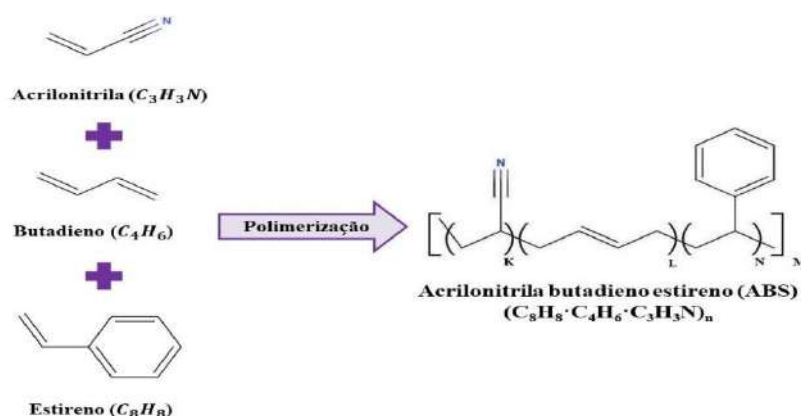


Imagem elaborada pelo autor.

As propriedades finais do ABS estão diretamente relacionadas à proporção dos três monômeros, de modo que a otimização simultânea de todas as características desejadas em uma única formulação não é viável. Por isso, é necessário ajustar a composição conforme os requisitos específicos de cada aplicação [105].

Do ponto de vista físico-químico, o ABS se destaca pela combinação de resistência mecânica, elevada tenacidade e bom controle dimensional sob estresse térmico ou ambiental. O módulo de elasticidade do material oscila entre 1,5 e 2,5 GPa, enquanto a resistência à tração varia entre 40 e 50 MPa, dependendo da formulação [105,106]. Embora seja um polímero amorfo, o ABS apresenta resistência química considerável frente a ácidos diluídos, bases, óleos e graxas, este comportamento é atribuído à presença dos grupos nitrílicos polares provenientes da acrilonitrila. Por outro lado, o ABS é suscetível à ação de solventes orgânicos agressivos, como cetonas, ésteres e hidrocarbonetos aromáticos, que podem provocar intumescimento ou dissolução do material [105,107].

A densidade média do ABS é de aproximadamente 1,04 g/cm³. Termicamente, por ser amorfo, não apresenta ponto de fusão definido, mas sim uma temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de 105 °C. Acima dessa temperatura, o material passa por um amolecimento progressivo até atingir a decomposição térmica, que ocorre por volta de 300 °C. Em condições normais de operação, mantém suas propriedades mecânicas estáveis na faixa de -25 °C a 80 °C. Em temperaturas inferiores a -30 °C, a rigidez da fase elastomérica pode provocar fragilidade, enquanto acima de aproximadamente 85 °C, o material tende a sofrer deformações permanentes sob carga [106,107].

No que se refere às propriedades elétricas, o ABS é considerado um excelente isolante, com baixa condutividade elétrica, constante dielétrica próxima de 3 e fator de dissipação reduzido. Essas propriedades permanecem estáveis em uma ampla faixa de frequências e temperaturas, o que favorece seu uso em invólucros e componentes de equipamentos eletrônicos [107].

Por fim, convém destacar que, embora sua rigidez o torne pouco adequado como substrato flexível em aplicações de eletrônica impressa convencional, ele tem sido utilizado de maneira indireta na impressão tridimensional de circuitos eletrônicos. Nesse caso, filamentos de ABS dopados com materiais condutores são extrudados camada a camada,

possibilitando a construção de estruturas funcionais com trajetórias condutivas integradas, tais como antenas e componentes eletrônicos de geometria complexa [104].

3.1.2 Isoforona

A isoforona (3,5,5-trimetil-2-cicloexen-1-ona) é uma cetona cíclica α,β -insaturada de fórmula molecular $C_9H_{14}O$ [108]. Sua estrutura é composta por um anel ciclohexênico funcionalizado com três grupos metil e uma carbonila conjugada, conforme ilustrado na Figura 11. Trata-se de um líquido incolor ou ligeiramente amarelado, com odor característico mentolado, semelhante ao da cânfora [109]. Dentre seus isômeros estruturais (α , β e γ), a forma α é a mais estável e predominante comercialmente.

Figura 11 – Estrutura química de uma molécula de isoforona (forma α).

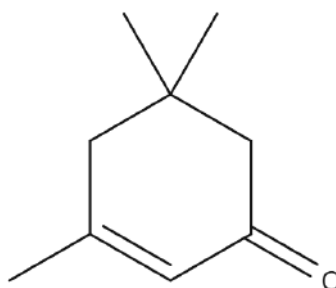


Imagem adaptada da referência [109].

Essa substância apresenta massa molar de 138,2 g/mol e densidade aproximada de 0,92 g/cm³ a 20 °C. Seu ponto de ebulição elevado, em torno de 215 °C à pressão atmosférica, e o ponto de fusão de -8,1 °C indicam baixa volatilidade em condições ambientes [110]. A isoforona possui solubilidade limitada em água, porém mostra excelente miscibilidade com diversos solventes orgânicos, tanto polares quanto apolares. Essa versatilidade decorre da sua estrutura cetônica cíclica, que confere uma polaridade intermediária adequada para interagir com diferentes sistemas moleculares.

Por ter esse perfil, a isoforona é capaz de dissolver uma ampla variedade de polímeros e resinas, incluindo poliamidas, poliuretanas e, em condições específicas, poliolefinas, o que é incomum para um solvente orgânico seguro [109]. Os parâmetros de solubilidade de Hansen a 25 °C são: $\delta D = 16,6$, $\delta P = 8,2$ e $\delta H = 7,4$ (em MPa^{1/2}); Esses valores refletem contribuições

moderadas de interações de dispersão, polaridade e ligação de hidrogênio, respectivamente, coerentes com sua estrutura cetônica cíclica [111].

Em termos de reatividade, a isoforona é estável sob condições neutras, mas pode sofrer reações de hidratação ou condensação quando exposta a ambientes fortemente ácidos ou básicos. Apesar de seu ponto de fulgor relativamente elevado ($\sim 85^\circ\text{C}$), o composto é inflamável e deve ser manipulado com precauções adequadas, especialmente em ambientes com pouca ventilação, devido à sua pressão de vapor [112].

No contexto industrial, a isoforona é amplamente empregada como solvente em formulações de tintas, vernizes e revestimentos [113]. Na área de eletrônica impressa, embora não desempenhe função ativa como material funcional pode ser incorporada à formulação de tintas condutoras ou dielétricas, atuando como veículo dispersante para polímeros orgânicos. Nessa aplicação, sua presença contribui para a homogeneidade da dispersão e para a deposição uniforme das camadas durante os processos de impressão.

3.1.3 Tetrahidrofurano

O tetrahidrofurano (THF) é um éter heterocíclico de fórmula molecular $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, cuja estrutura consiste em um anel de cinco membros formado por quatro átomos de carbono e um de oxigênio, conforme ilustrado na Figura 12. [114] Trata-se de um líquido incolor, volátil, com odor étereo característico. Suas propriedades físico-químicas o tornam um solvente versátil em diferentes contextos industriais e laboratoriais. [114,116]

Figura 12 – Estrutura química de uma molécula de tetrahidrofurano.

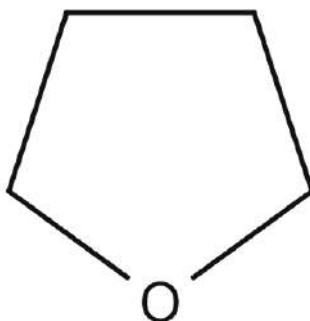


Imagem elaborada pelo autor.

Com ponto de ebulição de 66 °C e congelamento de -108 °C, o THF permanece na fase líquida em uma ampla faixa de temperatura, apresentando densidade de 0,889 g/cm³ a 20 °C. [115] É miscível com água em condições ambientes e possui viscosidade suficientemente baixa para facilitar o manuseio e a mistura com outras substâncias. [117]

Os parâmetros de solubilidade de Hansen $\delta D = 16,8$; $\delta P = 5,7$; $\delta H = 8,0$; em MPa^{1/2}, indicam que o THF combina moderadas forças de dispersão com capacidade significativa de interações polares e de ligação por hidrogênio [118]. Isso reflete sua habilidade de solvatar compostos apolares, por meio de forças de London, bem como substâncias polares, por conta da interação dipolar do grupo éter e ao seu papel comoceptor de pontes de hidrogênio. Essa versatilidade permite ao THF dissolver uma ampla gama de materiais, como poliacrilatos, PVC, resinas e borrachas. [114,116]

Embora inflamável, com ponto de fulgor em torno de -14 °C, o THF é utilizado como solvente tanto em síntese orgânica quanto na indústria de polímeros. [119] Em eletrônica impressa, pode compor formulações de tintas condutoras devido à sua capacidade de solvatação e taxa de evaporação elevada, favorecendo a deposição de filmes finos. Neste trabalho foi utilizado o THF da Synth com 99% de pureza.

3.2 Métodos

Este subcapítulo apresenta as metodologias experimentais adotadas tanto para a preparação das amostras quanto para os procedimentos de caracterização realizados. A seção 3.2.1 descreve as etapas envolvidas na produção dos compósitos, enquanto a seção 3.2.2 trata da confecção dos filmes a partir desses materiais. A subseção 3.2.3 aborda o procedimento utilizado na espectroscopia Raman, e a subseção 3.2.4 descreve as técnicas empregadas na caracterização óptica. Por fim, as seções de 3.2.5 a 3.2.8 detalham os métodos aplicados nas caracterizações elétricas e morfológicas.

3.2.1 Preparação dos compósitos

A seleção dos solventes e do polímero utilizados neste estudo foi fundamentada em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa, nos quais se identificou a concentração limite para a dispersão de nanotubos de carbono com base nos parâmetros de solubilidade de Hansen [120]. Esses estudos demonstraram que os solventes N-metilpirrolidona (NMP) e

dimetilformamida (DMF) são especialmente eficazes para dispersar nanotubos de carbono e preparar suspensões adequadas à aplicação em impressão serigráfica.

Considerando essas informações, optou-se pelo uso da isoforona como um dos solventes, uma vez que seus parâmetros de Hansen apresentam valores semelhantes aos do NMP e DMF. Além disso, foi incorporado o tetrahidrofurano (THF), conhecido por sua boa capacidade de solvatar polímeros. A Tabela 1 apresenta os valores dos parâmetros de solubilidade de Hansen para esses solventes, os quais, analisados em conjunto, mostram proximidade moderada no espaço de Hansen.

Tabela 1 – Valores dos parâmetros de Hansen em $\text{MPa}^{1/2}$ de diferentes solventes de acordo com a literatura.

Solvente	δD (dispersivo)	δP (polar)	δH (hidrogênio)	δT (Total)
Isoforona	16,6	8,2	7,4	19,2
THF	16,8	5,7	8,0	19,5
NMP	18,0	12,3	7,2	22,7
DMF	17,4	13,7	11,3	24,8

Fontes: [111,118,121,122]

Com base nisto, as soluções foram preparadas com uma mistura de isoforona e THF na proporção de 3:1 em massa. Essa combinação fornece um perfil de solvência adequado para o ABS, permitindo a atuação seletiva sobre as frações apolar (estireno/butadieno) e polar (acrilonitrila) do polímero. Além disso, a presença da isoforona contribui para controlar a taxa de evaporação da formulação, compensando a alta volatilidade do THF e evitando o ressecamento precoce do compósito durante o processamento.

Para avaliar a eficácia da mistura de solventes na dissolução do polímero e na dispersão do grafeno, foram determinados os parâmetros de solubilidade de Hansen da mistura por meio da equação de Barton. Considerando a proporção 3:1 entre isoforona e tetrahidrofurano (THF), têm-se as frações volumétricas $\varphi_{\text{isof.}} = 0,75$ e $\varphi_{\text{THF}} = 0,25$. A partir disso, tem-se que os parâmetros da mistura resultam em:

$$\delta_D^{\text{mix}} = 0,75 \cdot 16,6 + 0,25 \cdot 16,8 = 16,65 \text{ MPa}^{1/2} \quad (80)$$

$$\delta_P^{mix} = 0,75 \cdot 8,2 + 0,25 \cdot 5,7 = 7,58 \text{ MPa}^{1/2} \quad (81)$$

$$\delta_H^{mix} = 0,75 \cdot 7,4 + 0,25 \cdot 8,0 = 7,55 \text{ MPa}^{1/2} \quad (82)$$

Segundo dados da literatura, os parâmetros de solubilidade de Hansen para o ABS são $\delta D = 21,7$; $\delta P = 8,6$; $\delta H = 3,9$; em $\text{MPa}^{1/2}$. [123] Ainda de acordo com a base HSPiP, o raio de interação R_0 do ABS pode variar entre 8,0 e 12,0 $\text{MPa}^{1/2}$, dependendo da composição. Assumindo o valor máximo, calcula-se a distância R_a entre a mistura e o ABS:

$$R_a = [4 \cdot (16,65 - 21,7)^2 + (7,58 - 8,6)^2 + (7,55 - 3,9)^2]^{1/2} = 10,79 \text{ MPa}^{1/2} \quad (83)$$

Assim, o valor do parâmetro de solubilidade relativo (RED) é:

$$RED = \frac{R_a}{R_0} = \frac{10,79}{12} \cong 0,89 \quad (84)$$

Para o grafeno, os parâmetros de solubilidade de Hansen são: $\delta D = 18,0$; $\delta P = 9,3$; $\delta H = 7,7$; em $\text{MPa}^{1/2}$. [124] O raio de interação R_0 é de 6,5 $\text{MPa}^{1/2}$ [125]. Logo, a distância da mistura em relação ao grafeno é:

$$R_a = [4 \cdot (16,65 - 18,0)^2 + (7,58 - 9,3)^2 + (7,55 - 7,7)^2]^{1/2} = 3,21 \text{ MPa}^{1/2} \quad (85)$$

Portanto, o valor de RED para o grafeno é:

$$RED = \frac{R_a}{R_0} = \frac{3,21}{6,5} \cong 0,49 \quad (86)$$

Com base nesses resultados, conclui-se que a mistura de isoforona e THF é adequada tanto para a dissolução do ABS quanto para a dispersão do grafeno, uma vez que os valores de RED obtidos são inferiores a 1 em ambos os casos, indicando boa compatibilidade segundo os critérios de Hansen.

Por fim, tem-se que a preparação do compósito teve início com a dissolução do ABS na mistura de solventes, utilizando-se um agitador magnético com aquecimento, modelo 752A da marca Fisatom. Após a completa dissolução da fase polimérica, o grafeno foi incorporado à solução por meio de dispersão manual com espátula. A partir desse procedimento, foram obtidos compósitos contendo diferentes concentrações de grafeno em massa: 20%, 30%, 40%, 50%, 60% e 70%.

3.2.2 *Preparação das amostras*

Os compósitos foram depositados sobre lâminas de vidro para microscopia da marca Exacta, com dimensões de 26 mm × 76 mm, previamente submetidas a um processo de limpeza de múltiplas etapas. Inicialmente, os substratos foram imersos em uma solução de água destilada com detergente alcalino e colocados em banho ultrassônico por 15 minutos, com o objetivo de se remover as impurezas mais superficiais. Em seguida, a solução foi aquecida a 180 °C por 10 minutos, com a finalidade de eliminar os resíduos gordurosos. Após essa etapa, os substratos foram lavados com água corrente e, posteriormente, com água destilada, assegurando a completa remoção do detergente. A secagem destes foi realizada com jatos de ar comprimido. Em continuidade, os substratos foram submetidos a um segundo banho ultrassônico, também com duração de 15 minutos, desta vez utilizando álcool isopropílico, para remover qualquer vestígio de água residual. Para garantir a secagem completa, a solução foi novamente aquecida a 180 °C até atingir o ponto de ebulição. Por fim, os substratos foram submetidos a uma última secagem com ar seco e livre de óleo, com o objetivo de eliminar resíduos orgânicos e inorgânicos que pudessem comprometer a qualidade da deposição ou interferir nos resultados das análises.

A obtenção dos filmes a partir dos compósitos foi realizada por serigrafia manual, utilizando uma tela com 77 fios/cm², acoplada a um sistema de deposição IMAH, modelo Seripress. Após a deposição, os filmes foram submetidos a um processo de cura em estufa da marca FANEM, modelo 315 SE, mantida a 120 °C por 1 hora. Na sequência, foram aplicados eletrodos metálicos utilizando pasta de prata. Essa aplicação também foi feita por serigrafia, empregando-se uma tela similar a utilizada na etapa anterior. Os eletrodos foram então curados sob a mesma temperatura por 4 horas, assegurando a aderência e integridade dos contatos elétricos.

A arquitetura final das amostras preparadas para a caracterização elétrica está representada na Figura 13. Nela, o substrato é indicado em azul claro, os eletrodos metálicos em bege, e as áreas correspondentes ao compósito aparecem em preto. Essa configuração permite a conexão em diferentes pontos da amostra, possibilitando a medição da resistência elétrica em função da razão de aspecto, que varia entre 1 e 8 quadrados (sq).

Figura 13 – Geometria final das amostras com dimensões indicadas em milímetros.

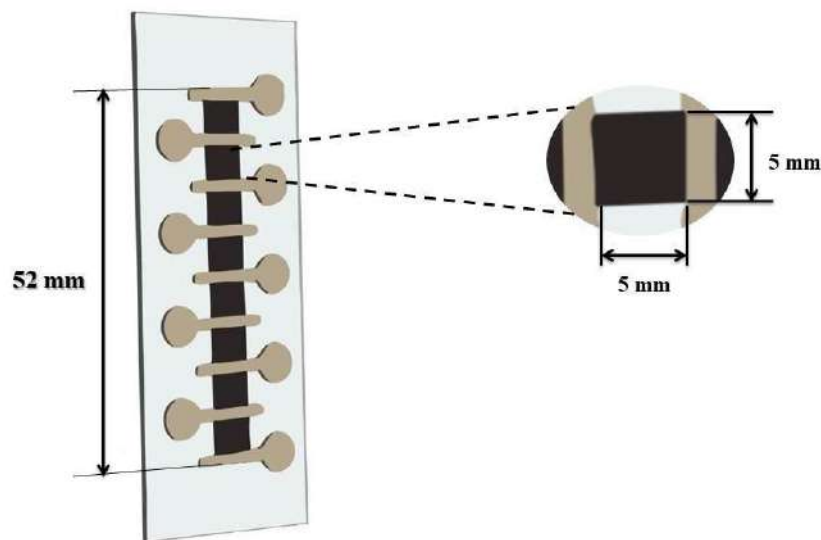


Imagem elaborada pelo autor.

Em função da disponibilidade de materiais, foram produzidos dois lotes de amostras, contemplando todas as concentrações previamente estabelecidas, com três réplicas para cada composição. Além disso, foram preparados dois lotes adicionais compostos por amostras com 20% de concentração de grafeno, destinados à realização de análises complementares.

3.2.3 Espectroscopia Raman

Para a obtenção do espectro Raman do grafeno fornecido pela empresa 2DM, o material foi previamente preparado em forma de pastilhas utilizando um pastilhador manual, o que garantiu amostras compactas e com espessura uniforme, favorecendo a análise espectroscópica.

Após essa preparação, os espectros Raman das pastilhas e do filme composto de grafeno/ABS na proporção 70/30 foram adquiridos com o espectrômetro MonoVista CRS System – Avton SP2500, da Princeton Instruments. A excitação foi realizada com um laser He-Ne de 75 mW, com comprimento de onda de 632,8 nm. Para a análise da difração da luz sobre as amostras, foi utilizado um microscópio Olympus BX51 acoplado ao sistema.

As medições foram conduzidas em ambiente escuro, empregando uma grade de 300 linhas/mm, com dez acumulações por espectro e tempo de exposição de 30 segundos. A ampliação utilizada foi de 20x, com a fenda de entrada ajustada para 50 micrômetros.

3.2.4 *Microscopia de campo claro*

A caracterização morfológica dos filmes, com o objetivo de avaliar qualitativamente a presença de defeitos e a dispersão do grafeno na matriz polimérica, foi realizada por meio de um microscópio óptico Leica DM 2500 M, com ampliações variando de 5x a 50x. Para assegurar uma análise representativa, foram obtidas imagens de amostras de ambos os conjuntos, contemplando todas as concentrações investigadas.

Em cada amostra, foram definidos e analisados pontos específicos, incluindo a região central do filme, as bordas e a interface entre o filme e o eletrodo. Essa abordagem possibilitou a identificação de falhas ou irregularidades em áreas de interesse, permitindo uma avaliação abrangente da morfologia e da ocorrência de defeitos estruturais.

A realização dessa análise é fundamental para estabelecer a relação entre os parâmetros do processo de deposição e a qualidade final dos filmes, bem como suas propriedades elétricas, uma vez que a homogeneidade da dispersão e a presença de imperfeições influenciam diretamente na condutividade do material.

3.2.5 *Caracterização elétrica em corrente contínua a temperatura ambiente*

Para realizar a caracterização elétrica das amostras em regime estacionário de corrente contínua (DC), utilizou-se uma fonte medidora de corrente e tensão da Keithley, modelo 2410. Este equipamento opera com tensões de 0 a 1100 V e permite medições de corrente em dois intervalos distintos, de 0 a 20 mA ou de 0 a 1 A, dependendo da faixa de tensão selecionada. O dispositivo foi conectado aos eletrodos das amostras e integrado a um computador através de um cabo GPIB-USB, possibilitando a aquisição automática dos dados, conforme ilustrado na Figura 14. A conexão aos eletrodos foi configurada de modo que a caracterização pudesse contemplar diferentes razões de aspecto dos filmes; para isso, um dos contatos permaneceu fixo durante as medições, enquanto o outro foi sucessivamente reposicionado, permitindo variar o comprimento efetivo avaliado em cada filme.

Figura 14 – Aparato experimental utilizado para medidas em corrente contínua (DC).

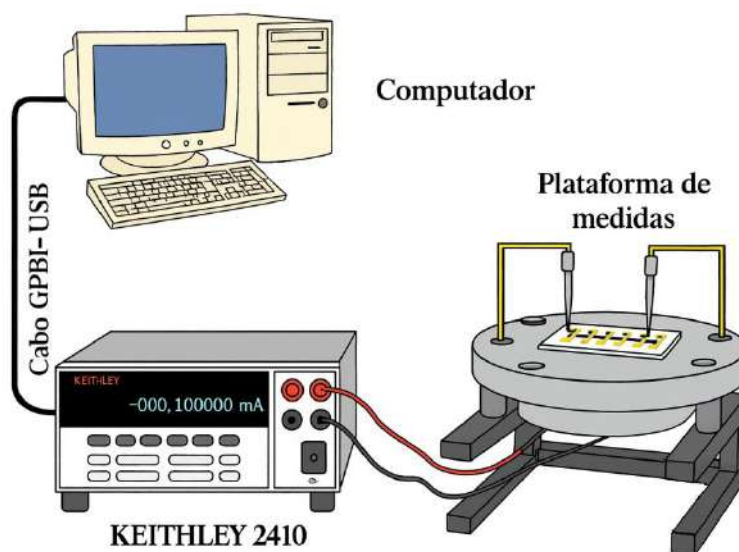


Imagem elaborada pelo autor.

Neste estudo, as tensões aplicadas variaram de acordo com a concentração de grafeno nas amostras, considerando-se o comportamento elétrico esperado para cada formulação. Para filmes com concentração de 20% de grafeno, o intervalo de tensão adotado foi de 0 a 1000 V. Nas concentrações intermediárias, optou-se por utilizar tensões entre -20 e 20 V, enquanto que nas amostras com maiores concentrações de grafeno, o intervalo aplicado foi reduzido para valores entre -2 e 2 V. Em todos os casos, os incrementos de tensão foram ajustados de modo que cada curva experimental fosse constituída por 50 pontos. Essa metodologia foi adotada visando minimizar os ruídos nas medidas e evitar o aquecimento excessivo dos filmes, o que poderia prejudicar sua integridade física.

Dessa forma, foram obtidas curvas de corrente versus tensão para cada razão de aspecto analisada. Conforme a Primeira Lei de Ohm [126], o coeficiente angular dessas curvas é igual ao inverso da resistência elétrica do material.

$$I = \frac{1}{R} \cdot V \quad (87)$$

No caso, I refere-se à corrente, R é a resistência elétrica e V corresponde à tensão. A partir dos dados obtidos, foram construídos gráficos da resistência elétrica em função da razão de aspecto dos filmes, permitindo determinar a resistência de folha (R_S). A resistência de

folha é definida como a resistência elétrica entre dois pontos de uma superfície com área quadrada, sendo expressa em Ω/sq . Com base nisto, temos que esta pode ser determinada por:

$$R = RA.R_s \quad (88)$$

Onde RA representa a razão de aspecto do filme. Aplicando-se a Segunda Lei de Ohm a um condutor homogêneo, obtemos a seguinte relação:

$$R = \frac{\rho L}{A} \quad (89)$$

Nessa equação, L representa o comprimento da amostra, A é a área da seção transversal do filme e ρ é a resistividade elétrica, que é uma propriedade intrínseca do material referente à oposição à passagem de corrente elétrica, cuja unidade de medida é $\Omega \cdot \text{m}$. Considerando que a área transversal A pode ser expressa como o produto da espessura w do filme pela largura h, a equação 89 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$R = \frac{\rho L}{wh} \quad (90)$$

Como a condutividade é dada pelo inverso da resistividade [126], vem que:

$$\sigma = \frac{L}{Rwh} \quad (91)$$

No caso específico de um filme com razão de aspecto igual a 1, a razão entre o comprimento L e a largura h pode ser simplificada, permitindo que a equação seja reescrita como:

$$\sigma = \frac{1}{R_s \cdot w} \quad (92)$$

Como a resistência de folha é determinada a partir do coeficiente angular das curvas que relacionam a resistência elétrica à razão de aspecto, o cálculo da condutividade de cada filme pode ser feito diretamente a partir da medição da espessura w. Esse parâmetro foi obtido por meio de um relógio comparador analógico da marca Mitutoyo. Considerando a não uniformidade dos filmes, foram realizadas cinco medições em diferentes regiões de cada amostra, sendo utilizada a média aritmética desses valores como referência para os cálculos.

É importante ressaltar que a metodologia adotada permite reduzir significativamente os efeitos de resistências de contato e de instrumentação nas medições, fornecendo valores mais confiáveis de condutividade elétrica, sem a necessidade de aplicar correções teóricas adicionais, como as normalmente exigidas na técnica de quatro pontas.

3.2.6 *Caracterização em corrente alternada em temperatura ambiente*

A caracterização elétrica em corrente alternada foi realizada por meio da técnica de espectroscopia de impedância, utilizando-se um impedanciômetro da marca Solartron, modelo SI 1260. Para as medições, foram empregados sinais senoidais com amplitude de 0,1 V e frequências variando de 1 Hz a 1 MHz.

A espectroscopia de impedância é uma técnica amplamente utilizada para caracterizar materiais e dispositivos, consistindo na aplicação de uma tensão alternada ao material estudado, enquanto se mede a corrente elétrica resultante. A partir dessas medições, obtêm-se informações sobre a relação entre as amplitudes dos sinais de tensão e corrente, bem como sobre o ângulo de fase entre eles. Os resultados são apresentados na forma da impedância complexa, expressa por componentes real e imaginária em função da frequência do sinal aplicado. [127]

A impedância representa a oposição que um circuito oferece à passagem de corrente alternada, sendo composta por uma parte real, que corresponde à resistência elétrica, e uma parte imaginária, associada à reatância. Enquanto a resistência representa apenas perdas resistivas no circuito, a reatância descreve os efeitos das componentes capacitivas e indutivas presentes. Por outro lado, o inverso da impedância é denominado admitância, indicando a facilidade com que a corrente flui pelo circuito, e também pode ser expressa em componentes real (condutância) e imaginária (susceptância).

A relação matemática que permite obter a admitância a partir da impedância é semelhante àquela usada para determinar a condutividade a partir da resistência em regime de corrente contínua, porém envolve cálculos no domínio dos números complexos, típicos da espectroscopia de impedância. [127]

As impedâncias complexas Z^* das amostras analisadas podem ser determinadas conforme indicado na equação 93.

$$Z^* = \frac{V}{I} (\cos(\varphi) + i \sin(\varphi)) = \frac{V}{I} \cos(\varphi) + i \frac{V}{I} \sin(\varphi) = Z' + i Z'' \quad (93)$$

Nesse contexto, V representa a amplitude da tensão aplicada, I a amplitude da corrente medida e φ o ângulo de defasagem entre esses dois sinais. Além disso, Z' e Z'' correspondem às componentes real e imaginária da impedância, respectivamente. Esses resultados podem ser também descritos em termos da condutividade elétrica complexa (σ^*), a qual é obtida diretamente da impedância conforme indicado na equação 95. Inicialmente, a admitância é determinada por meio da seguinte relação:

$$Y^* = \frac{1}{Z^*} = \frac{1}{Z' + i Z''} * \frac{Z' - i Z''}{Z' - i Z''} = \frac{Z' - i Z''}{|Z^*|^2} = \frac{Z'}{|Z^*|^2} - i \frac{Z''}{|Z^*|^2} = Y' - i Y'' \quad (94)$$

Portanto:

$$\sigma^* = \frac{W}{A} Y^* = \frac{W}{A} (Y' - i Y'') \quad (95)$$

Sendo A correspondente a área da seção transversal, e Y' e Y'' as componentes reais e imaginárias da admitância, respectivamente.

3.2.7 Caracterizações elétricas em função da temperatura

Para a caracterização das amostras em diferentes temperaturas, foram utilizados os mesmos equipamentos empregados nas medições em temperatura ambiente. A principal diferença foi a inserção das amostras em um criostato Janis VPF-100 operando em circuito aberto com nitrogênio líquido. Para acomodação na câmara de resfriamento a vácuo, as amostras foram clivadas com o auxílio de um suporte e de uma ponta de diamante, conforme ilustra a Figura 15.

Os eletrodos correspondentes a menor razão de aspecto foram conectados a fios de cobre com conectores, utilizando-se gotas de tinta prata para garantir a fixação e reduzir a resistência de contato. Essa aplicação foi feita com o auxílio de uma espátula, e, após a deposição da tinta, as amostras foram levadas à estufa a 120 °C por quatro horas. Em seguida, as amostras foram fixadas no equipamento com fita de Teflon e pasta térmica, de modo a favorecer o resfriamento durante as medições.

O controle da temperatura foi realizado por meio de um controlador Lakeshore, modelo 325. As medições foram conduzidas com os mesmos instrumentos e procedimentos

adotados nas análises em temperatura ambiente. A temperatura foi ajustada de 80 K a 300 K, em incrementos de 20 K, com um intervalo de espera de 10 minutos em cada ponto para garantir a estabilização térmica. A partir dos dados obtidos, calculou-se a condutividade elétrica em cada temperatura, o que possibilitou a construção de gráficos que relacionam essas duas variáveis.

Figura 15 – Representação esquemática da adaptação feita para a caracterização em baixas temperaturas.



Imagem elaborada pelo autor.

3.2.8 Microscopia de força atômica

A microscopia de força atômica (AFM, do inglês *Atomic Force Microscopy*) é uma técnica de caracterização de superfícies pertencente à família das microscopias por sonda de varredura (*Scanning Probe Microscopy*). Desde seu desenvolvimento em 1986, a AFM tem se consolidado como uma ferramenta versátil para a análise de propriedades topográficas, mecânicas, elétricas, térmicas e químicas de materiais em escala nanométrica. Um de seus diferenciais é a capacidade de operar em diferentes condições experimentais, incluindo ambientes a vácuo e meios líquidos. [128-130]

O princípio de funcionamento da AFM baseia-se na interação entre uma ponta afiada, acoplada a um microcantiléver flexível, e a superfície da amostra. Durante a varredura,

realizada linha por linha, um sistema de retroalimentação ajusta a posição vertical da ponta a fim de manter constante a força de interação. Esse controle permite a reconstrução tridimensional da topografia superficial com resolução na ordem de nanômetros. [130]

A técnica detecta variações nas forças entre a ponta e a amostra, que dependem da distância entre ambas. Essas forças de interação podem ser de natureza atrativa, como as de van der Waals e as eletrostáticas, ou repulsiva, quando ocorre contato físico direto entre a ponta e a amostra. A deflexão do cantiléver resultante dessas interações é detectada por meio de um feixe de laser refletido em sua face posterior, cuja posição é registrada por um fotodiodo sensível, permitindo o monitoramento preciso do movimento da sonda. Esse sinal óptico é convertido em sinal elétrico, sendo utilizado para controlar o sistema de realimentação e gerar a imagem topográfica da superfície. [131]

A AFM pode ser operada em três modos principais: contato, semi-contato (*tapping*) e não-contato. No modo contato, a ponta permanece em contato físico constante com a superfície, sendo este indicado para materiais mais rígidos. O modo de batida é um modo dinâmico no qual o cantiléver oscila próximo à sua frequência ressonante, tocando a superfície de forma intermitente. Essa abordagem reduz o desgaste da ponta e amplia a sensibilidade para variações mecânicas e elétricas locais. [129,130] Já no modo de não-contato, a ponta permanece afastada da superfície, interagindo apenas por forças atrativas, o que o torna adequado para amostras mais delicadas. [130]

A escolha do cantiléver e da ponta influencia diretamente na qualidade das medições. Pontas comerciais, comumente fabricadas com silício ou nitreto de silício, apresentam raios de curvatura entre 2 e 20 nanômetros, sendo selecionadas conforme a aplicação. [129]

A preparação adequada da amostra é igualmente essencial para a obtenção de dados confiáveis. A superfície deve ser limpa, plana e compatível com a faixa de deslocamento vertical do scanner. As análises podem ser realizadas em monocristais, filmes finos ou pastilhas prensadas, dependendo das características do material investigado. [128]

No campo da ciência dos materiais, a AFM permite examinar poros, rugosidades, degraus de crescimento e estruturas granulares com elevada resolução espacial. Além das imagens topográficas, a técnica fornece informações quantitativas sobre as propriedades físico-químicas de superfícies e interfaces. [128,129]

No presente trabalho, utilizou-se um microscópio de força atômica (AFM) da Bruker, modelo Dimension Icon, reconhecido por sua alta resolução e estabilidade operacional. As análises foram conduzidas com uma sonda da própria Bruker, modelo TESP-V2, composta por silício monocristalino. A ponta da sonda possui raio de curvatura inferior a 10 nm, sendo adequada para aquisição de imagens topográficas com alta resolução espacial. O cantilever associado, também fabricado em silício monocristalino, apresenta comprimento de 125 μm , largura de aproximadamente 35 μm e espessura de 4 μm , características que resultam em uma constante elástica média de cerca de 42 N/m e frequência de ressonância próxima de 320 kHz.

4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi empregada para comparar o grafeno utilizado na formulação do compósito (2DM) a um material comercial e, adicionalmente, para analisar as características dos filmes obtidos. Os espectros, ainda sem normalização e sem correção de linha de base, mostram a coincidência esperada das bandas G e 2D, conforme ilustrado na Figura 16; por sua vez, a presença da banda D tanto no grafeno da 2DM quanto nos filmes indica a presença de defeitos que ativam os processos de dupla ressonância necessários para o aparecimento dessa banda.

Figura 16 – Espectro Raman obtido para o grafeno comercial, para a pastilha de grafeno e para o filme com 70% de grafeno em massa, com a identificação dos picos principais.

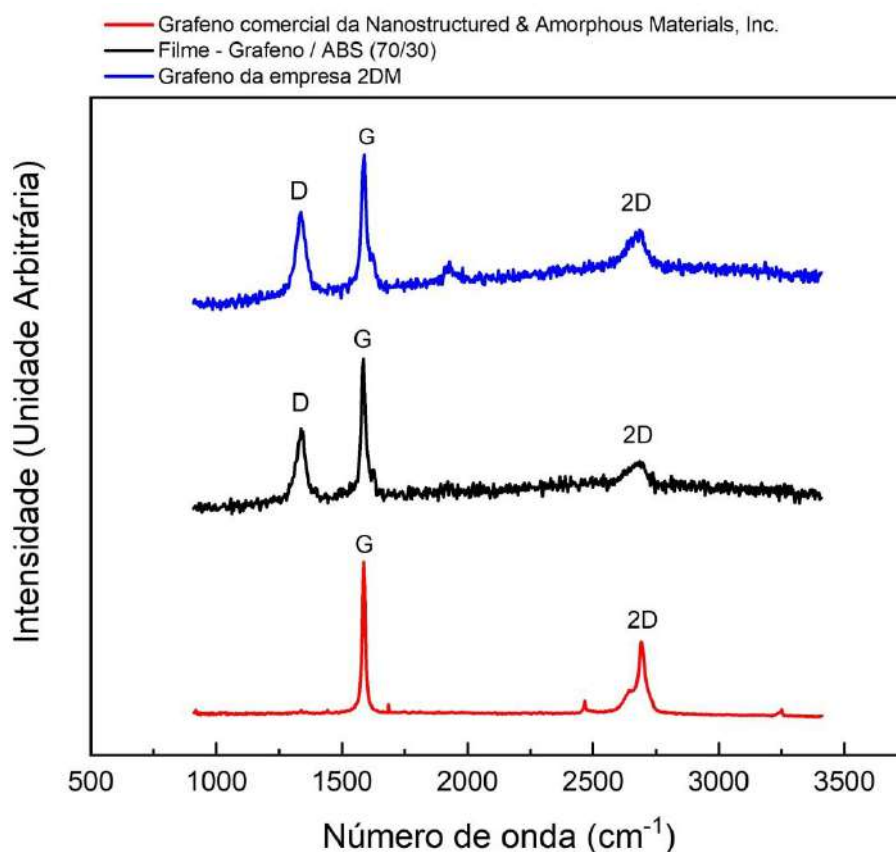
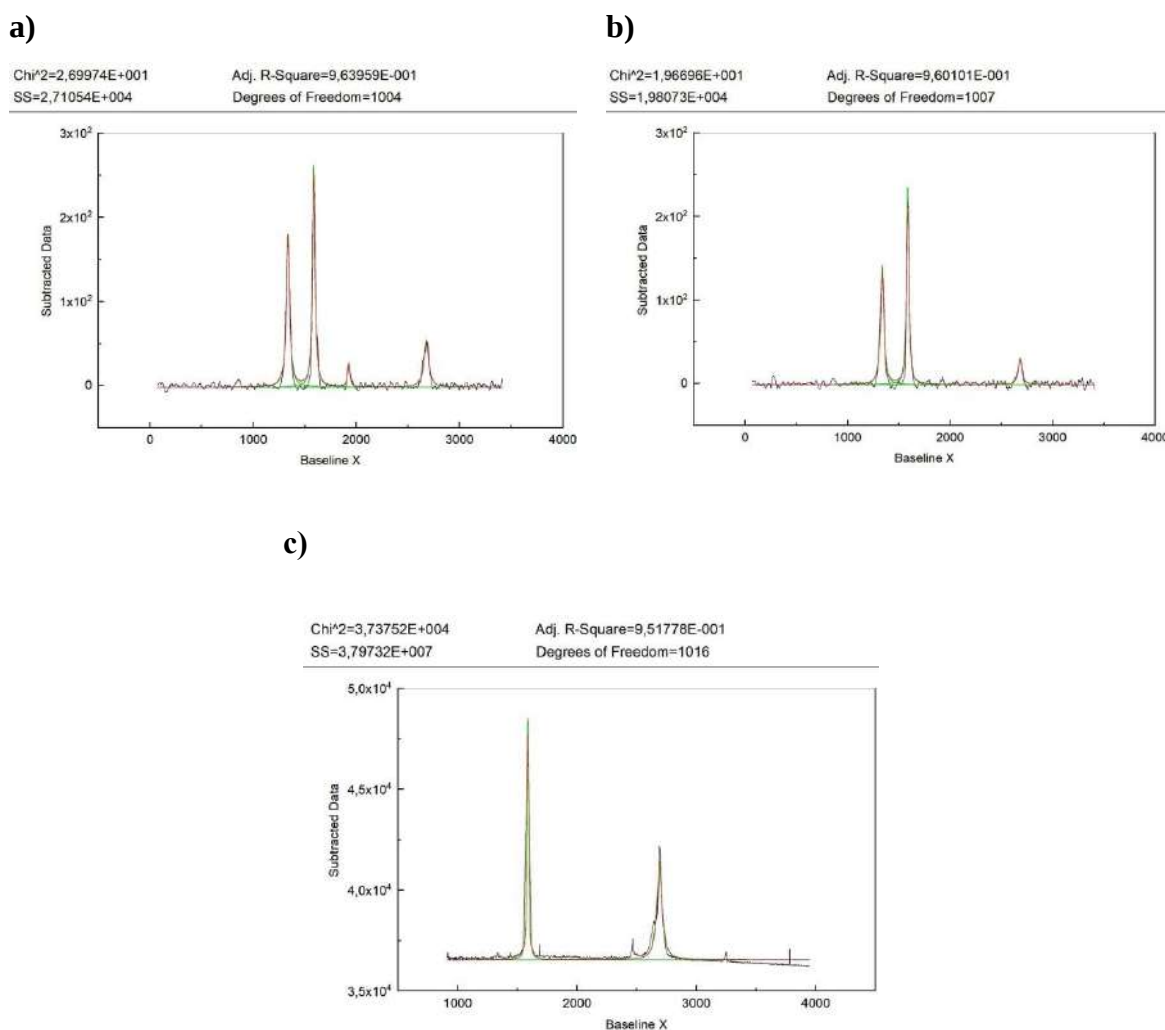


Imagem elaborada pelo autor.

Para a análise quantitativa, os dados foram suavizados (Savitzky–Golay, 15 pontos), corrigidos por linha de base (ALS, 20 iterações) e ajustados por funções Lorentzianas no

OriginPro 2018, o que viabilizou a extração robusta dos parâmetros das bandas D, G e 2D; a qualidade dos ajustes, conforme evidenciado pela Figura 17, indica que os parâmetros extraídos são representativos do sinal Raman processado e adequados para as interpretações físico-químicas.

Figura 17 – Ajuste individual dos espectros Raman referentes a: a) grafeno em pó pastilhado; b) filme com 70% de concentração de grafeno; c) grafeno comercial de alta qualidade utilizado como referência.



Fonte: Dados de pesquisa.

A partir dos parâmetros espectrais obtidos, é possível calcular três grandezas estruturais complementares: (I) o tamanho médio de cristalito L_a ; (II) a distância média entre defeitos L_D (separação entre defeitos pontuais que ativam a banda D) e (III) a densidade superficial de defeitos n_D (número de defeitos por área). Fisicamente, L_a quantifica a extensão de regiões

ordenadas onde a simetria translacional se mantém antes de encontrar uma borda, impureza ou desordem; a razão I_D/I_G varia inversamente com L_a e depende fortemente da energia de excitação ou do comprimento de onda utilizado. A calibração universal proposta por Cançado et al. estabelece que:

$$L_a = (2,4 \times 10^{-10}) \times \lambda_L^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (96)$$

Com λ_L em nm. Esta relação é amplamente empregada para filmes de grafeno e derivados [132,133].

A partir da análise do pico G e dos valores extraídos, foi possível identificar que as amostras analisadas encontram-se em regime de baixa desordem com $L_D > 10$ nm; assim, a quantificação deve privilegiar a fenomenologia do “estágio 1” de desordem em grafeno. No estágio 1, cada defeito Raman-ativo contribui de forma aproximadamente independente para a banda D; à medida que os defeitos se tornam mais próximos, I_D/I_G cresce segundo $I_D/I_G \propto 1/L_D^2$. Esse crescimento persiste até um máximo em $L_D \cong 3$ nm, que é um valor com interpretação microscópica: abaixo dessa escala, as contribuições dos defeitos deixam de se somar independentemente porque a distância média entre eles fica menor que o caminho livre do par elétron–lacuna, antes do espalhamento por fônon. A partir desse ponto inicia-se o “estágio 2”, no qual a destruição de anéis sp^2 reduz I_D e a razão I_D/I_G passa a decrescer; além disso, a frequência do pico G diminui (desloca-se para cerca de 1510 cm^{-1}) e sua dispersão com a energia do laser aumenta [134].

Nesse quadro, L_D é obtido diretamente de I_D/I_G e do comprimento de onda do laser pela calibração universal de Cançado et al. para defeitos pontuais em grafeno, válida no visível e especificamente robusta para $L_D > 10$ nm [134]:

$$L_D^2 = (1,8 \times 10^{-9}) \times \lambda_L^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (97)$$

A partir disso tem-se que densidade superficial, será dada por:

$$n_D = \frac{(1,8 \times 10^{22})}{\lambda_L^4} \left(\frac{I_D}{I_G} \right) \quad (98)$$

Essas três grandezas, extraídas dos mesmos espectros após o pré-processamento e os ajustes descritos, fornecem uma leitura complementar da ordem estrutural e da concentração de defeitos no grafeno utilizado e nos filmes obtidos.

Convém destacar, que as posições centrais dos picos Raman, também constitui um indicador importante da qualidade e das características estruturais do grafeno. Para a pastilha de grafeno, observou-se a banda D em $1336,38\text{ cm}^{-1}$, a banda G em $1588,07\text{ cm}^{-1}$ e a banda 2D em $2677,05\text{ cm}^{-1}$. No filme obtido a partir do compósito com 70% de grafeno, registraram-se valores de $1336,58\text{ cm}^{-1}$, $1586,08\text{ cm}^{-1}$ e $2682,31\text{ cm}^{-1}$ para as bandas D, G e 2D, respectivamente. Para o grafeno comercial de alta qualidade, as bandas G e 2D situaram-se em $1587,07\text{ cm}^{-1}$ e $2691,33\text{ cm}^{-1}$, com ausência da banda D. As posições das bandas D e G nas amostras produzidas encontram-se em concordância com os valores reportados na literatura, onde a banda D tipicamente aparece entre $1330\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$ e a banda G entre $1580\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$ [74]. A pequena variação observada na posição da banda G entre as amostras pode estar relacionada a diferenças no nível de dopagem e na interação com a matriz polimérica no caso do compósito [135]. A banda 2D apresenta maior dispersão com a energia de excitação do laser, e suas posições observadas são compatíveis com o comprimento de onda de $632,8\text{ nm}$ [75].

As larguras das bandas Raman, expressas em termos de FWHM (Full Width at Half Maximum), fornecem informações relevantes sobre a cristalinidade e o grau de ordem estrutural dos materiais. Para a pastilha de grafeno, os valores de FWHM foram $37,75\text{ cm}^{-1}$ para a banda D, $28,89\text{ cm}^{-1}$ para a banda G e $54,22\text{ cm}^{-1}$ para a banda 2D. No filme com 70% de grafeno, esses valores foram $35,51\text{ cm}^{-1}$, $26,08\text{ cm}^{-1}$ e $43,28\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. O grafeno comercial apresentou FWHM da banda G de $14,62\text{ cm}^{-1}$ e da banda 2D de $47,97\text{ cm}^{-1}$. A largura da banda G constitui um parâmetro sensível à cristalinidade do material, com valores menores indicando maior ordenamento [136]. O grafeno comercial, com FWHM(G) significativamente menor, demonstra sua alta qualidade estrutural. O alargamento observado nas amostras preparadas pode ser atribuído a múltiplos fatores, incluindo a redução do tamanho dos cristalitos, a presença de defeitos pontuais, tensões mecânicas induzidas pelo processo de preparação e, no caso do compósito, interações com a matriz polimérica. A banda 2D é particularmente sensível ao número de camadas e à ordem de empilhamento, e o seu alargamento nas amostras pode indicar a presença de múltiplas camadas de grafeno [76,137].

A análise das intensidades relativas dos picos Raman, também constitui uma ferramenta fundamental para a caracterização do grau de desordem e da qualidade estrutural de materiais grafiticos. A razão I_D/I_G , em particular, é amplamente utilizada como indicador da densidade de defeitos em estruturas baseadas em grafeno. Para a pastilha de grafeno, obteve-se $I_D/I_G = 0,68$, enquanto o filme com 70% de grafeno apresentou $I_D/I_G = 0,604$. Esses valores indicam que ambas as amostras apresentam baixa densidade de defeitos. O valor ligeiramente menor observado no filme obtido a partir do compósito pode sugerir uma redução na densidade de defeitos ou uma modificação na natureza dos defeitos presentes, possivelmente relacionada ao processamento em solução e à interação com o polímero ABS. A razão I_{2D}/I_G fornece informações complementares sobre a qualidade e o número de camadas do grafeno [138]. Para a pastilha de grafeno temos que $I_{2D}/I_G = 0,21$, e para o filme, $I_{2D}/I_G = 0,134$. O grafeno comercial apresentou $I_{2D}/I_G = 0,408$, que é um valor consideravelmente superior. Valores elevados de I_{2D}/I_G , tipicamente acima de 2, são característicos de grafeno monocamada de alta qualidade, enquanto valores menores indicam grafeno multicamadas ou a presença de defeitos que reduzem a intensidade da banda 2D [76,135,137]. Os valores observados para as amostras preparadas sugerem que o material é constituído predominantemente por grafeno multicamadas com defeitos estruturais, característica esperada para grafenos em pó obtidos por métodos de produção em larga escala. Com base nessas considerações, conclui-se também que o material utilizado pode ser classificado como nanografite.

Por fim, têm-se os parâmetros estruturais supracitados. Para a pastilha de grafeno, calculou-se $L_a = 55,8$ nm, enquanto o filme com 70% de grafeno apresentou $L_a = 63,6$ nm. Esses valores são compatíveis com grafeno nanoestruturado e indicam que, apesar da presença de defeitos, o material mantém domínios cristalinos com dimensões nanométricas significativas. O ligeiro aumento no tamanho dos cristalitos observado no filme compósito pode estar relacionado a processos de reorganização estrutural durante a preparação do compósito. Os valores obtidos para a distância média entre defeitos foram $L_D = 20,48$ nm para a pastilha e $L_D = 21,8$ nm para o filme. Essa separação entre defeitos, da ordem de algumas dezenas de nanômetros, é característica de materiais com densidade moderada de defeitos e está em concordância com os valores de I_D/I_G observados. Quanto a densidade de defeitos, determinou-se para a pastilha de grafeno que $n_D = 7,72 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, e para o filme obtido a partir do compósito que $n_D = 6,78 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Esses valores situam-se em uma faixa

intermediária, indicando que o material possui defeitos em concentração suficiente para afetar as propriedades físicas, mas que ainda mantém uma estrutura predominantemente gráfica.

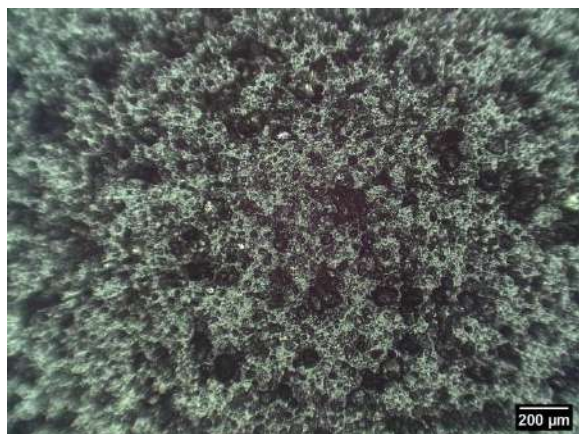
Para a interpretação do grau de desordem observado nas amostras, é importante considerar os efeitos do processamento mecânico e das interações com a matriz polimérica. O processo de pastilhamento, embora necessário para a preparação de amostras homogêneas para análise Raman, pode introduzir tensões mecânicas e defeitos adicionais no grafeno. A aplicação de pressão durante a formação da pastilha pode causar dobras, ondulações e até mesmo a quebra de ligações químicas nas folhas de grafeno, resultando em um aumento aparente na densidade de defeitos medida por espectroscopia Raman. Esse fenômeno pode explicar parcialmente os valores de I_D/I_G observados e o alargamento das bandas Raman. No caso do filme com 70% de concentração, a matriz polimérica pode exercer múltiplos efeitos sobre a estrutura do grafeno. A interação entre as cadeias poliméricas de ABS e as folhas de grafeno pode induzir tensões na rede cristalina, manifestando-se como deslocamentos nas posições dos picos e alargamento das bandas [135]. Adicionalmente, o polímero pode atuar como um meio de dispersão que reduz a aglomeração das partículas de grafeno, potencialmente resultando em uma melhor separação das folhas e, conseqüentemente, em uma redução aparente na densidade de defeitos, como sugerido pela menor razão I_D/I_G observada no compósito em comparação com a pastilha. O processo de preparação do compósito, que envolve dissolução em uma mistura de tetraidrofurano e isoforona, pode também promover uma seleção de partículas com melhores características de dispersão ou induzir processos de reorganização das folhas de grafeno durante a evaporação do solvente. A ausência da banda D no grafeno comercial de alta qualidade contrasta com sua presença nas amostras preparadas, enfatizando a influência tanto da qualidade intrínseca do material de partida quanto dos processos de preparação e manipulação sobre as características estruturais finais observadas por espectroscopia Raman.

4.2 Microscopia óptica e AFM

As imagens de microscopia óptica em campo claro, obtidas com ampliação de 5x para o segundo grupo de amostras do primeiro lote, são apresentadas a seguir. As correspondentes a outros conjuntos, por exibirem aspecto visual muito semelhante, encontram-se no Apêndice A.

Figura 18 - Imagens dos filmes compostos por Grafeno/ABS, nas seguintes proporções: a) (20/80); b) (30/70); c) (40/60); d) (50/50); e) (60/40); f) (70/30).

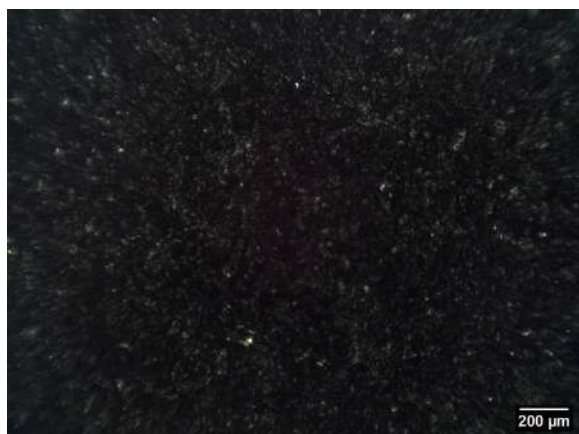
a)



b)



c)



d)



e)



f)

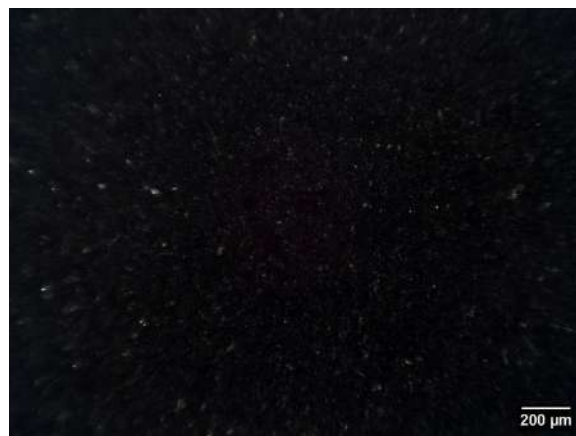


Imagem elaborada pelo autor.

Todas as imagens foram binarizadas no Wolfram Mathematica 13, o que permitiu quantificar, para cada caso, as frações de área clara e de área escura. Para cada imagem foi calculada a média global dos tons de cinza, a partir da matriz de intensidades normalizada entre 0 (preto) e 1 (branco), e a binarização foi realizada com um limiar fixo de 0,5; de modo que pixels com intensidade superior a esse valor fossem classificados como região clara, enquanto aqueles com intensidade inferior foram contabilizados como região escura. A Tabela 2 reúne os valores médios obtidos para cada concentração.

Tabela 2 – Percentual médio de regiões claras e escuras das imagens obtidas por microscopia óptica de campo claro com ampliação de 5x.

Concentração de grafeno (%)	Porcentagem de área escura (%)	Porcentagem de área clara (%)	Desvio Padrão (%)
20	69,27	30,73	8,40
30	86,92	13,08	0,39
40	96,42	3,58	1,30
50	99,02	0,98	0,12
60	99,30	0,70	0,21
70	99,58	0,42	0,28

Fonte: Dados de pesquisa.

Para fins de análise, os dados referentes à fração de áreas escuras foram consolidados em um gráfico que apresenta o comportamento observado em função da concentração de grafeno, sendo este apresentado na Figura 19.

Figura 19 – Percentual de áreas escuras em função da concentração de grafeno.

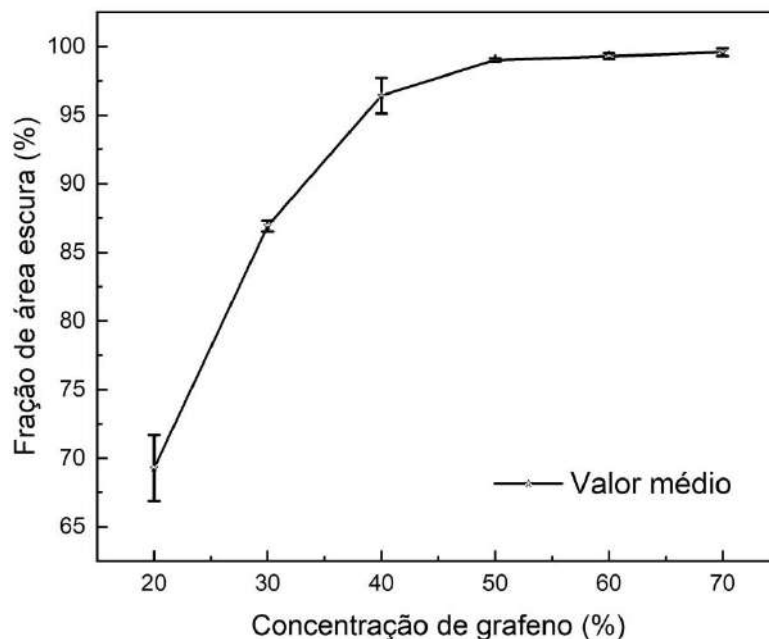


Imagem elaborada pelo autor.

Com base nesses resultados e na Figura 18, observa-se que, no filme com concentração de 20% de grafeno, a morfologia é definida pela presença de numerosas regiões escuras distribuídas sobre uma matriz mais clara. Estas áreas escuras correspondem aos aglomerados de grafeno, dispersos como ilhas ao longo do polímero. É possível distinguir claramente dois domínios: a fase polimérica, visualmente mais clara, e a fase condutora, isolada em regiões discretas. O espaçamento médio entre os aglomerados acontece de forma regular, sugerindo que, nesta concentração, não há conectividade significativa entre as ilhas de grafeno, caracterizando um regime ainda abaixo do limiar de percolação.

À medida que a concentração de grafeno é aumentada para 30% e 40%, há uma visível diminuição na distância entre os aglomerados condutores. A quantidade de regiões escuras aumenta, e observa-se um preenchimento progressivo do espaço, além de uma redução das áreas poliméricas claramente separadas. A transição morfológica nesta faixa é marcada pelo aumento do contato entre os aglomerados, indicando a possibilidade de formação inicial de caminhos condutores. Em 40%, a distinção entre matriz e aglomerados já é menos evidente e a fração de área ocupada pela fase condutora é significativamente maior.

Nas amostras de 50% a 70% de grafeno, o aspecto visual é dominado por uma estrutura homogênea, praticamente sem a presença de grandes regiões claras e com os aglomerados de grafeno fortemente conectados. O material exibe um preenchimento quase integral por grafeno, sugerindo que o sistema ultrapassou o limiar de percolação e, portanto, formou uma rede condutora. O contraste entre fases praticamente desaparece, indicando que a matriz polimérica está dispersa de modo secundário ou intersticial nos domínios de grafeno.

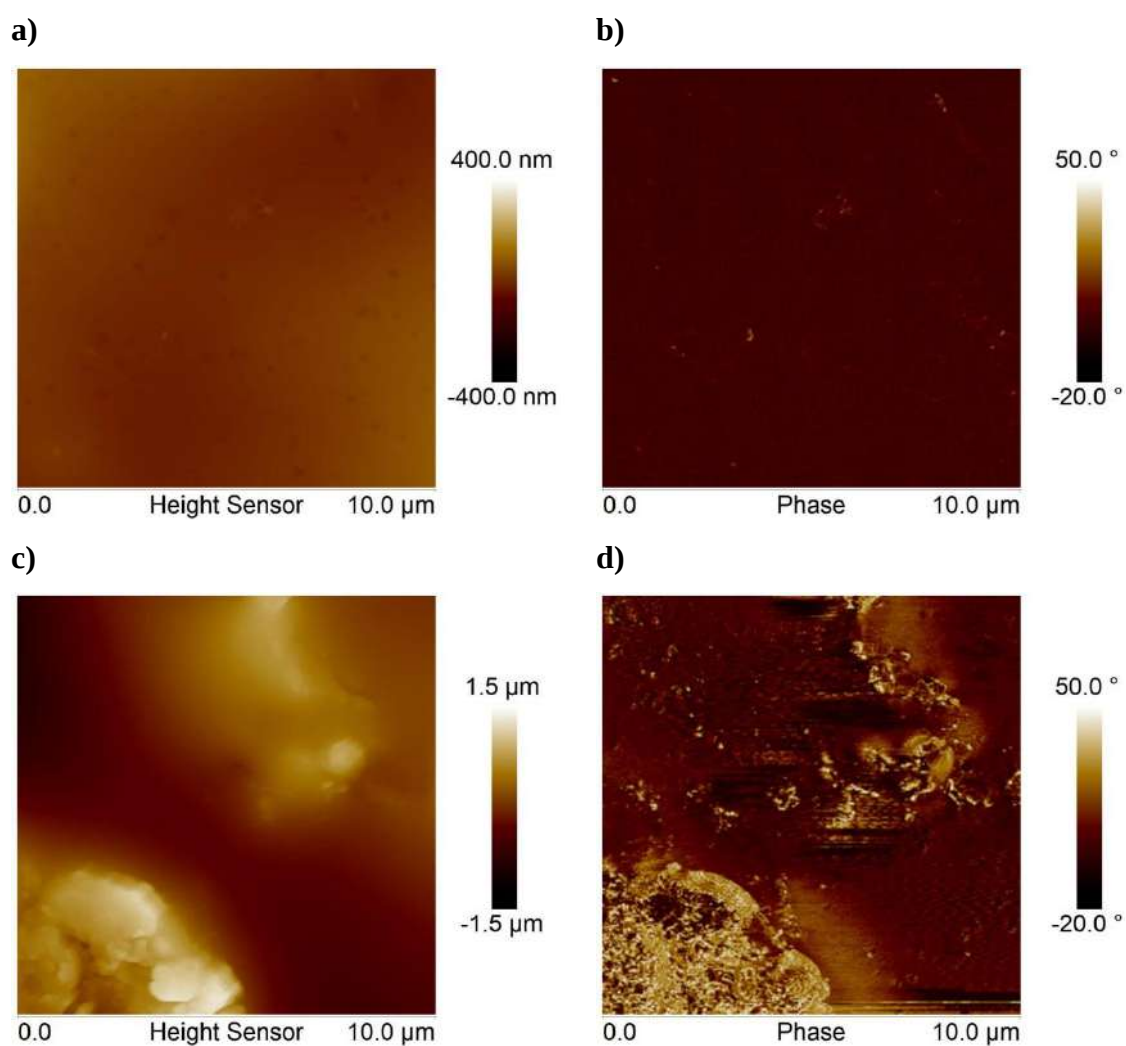
Essa interpretação é sustentada pela curva da Figura 19 e pelos dados da Tabela 2. A tabela evidencia um aumento monotônico da fração de áreas escuras à medida que cresce a concentração de grafeno, de cerca de 69% em 20% para aproximadamente 99,6% em 70%, enquanto a fração de áreas claras diminui de ~31% para menos de 1% entre 20% e 70%, indicando a supressão progressiva de domínios visíveis da matriz polimérica e a consolidação de uma rede condutora contínua. No gráfico, observa-se um crescimento acentuado entre 20% e 40%; a partir dessa concentração, a curva evolui de forma aproximadamente linear, com menor inclinação e tendência à saturação, o que é compatível com maior heterogeneidade morfológica nas proximidades do limiar de percolação e com a crescente uniformidade estrutural nas concentrações mais elevadas.

Adicionalmente, realizou-se no ImageJ a análise de descritores morfológicos dos aglomerados. Em 20%, obteve-se, circularidade mediana $\approx 0,58 \pm 0,03$ e razão de aspecto mediana $\approx 1,85 \pm 0,01$; em 30%, circularidade mediana $\approx 0,49 \pm 0,02$ e razão de aspecto $\approx 1,88 \pm 0,01$, indicando aglomerados pouco circulares e levemente alongados em ambos os casos. Entre 40% e 70%, não restam partículas escuras em quantidade suficiente para uma estatística interna robusta, o que é coerente com a presença de uma matriz condutora contínua. Quanto à distância vizinho-mais-próximo (NND), obteve-se para 20%, valor mediano $\approx (35,2 \pm 0,4) \mu\text{m}$ o que é compatível com a heterogeneidade observada e, para 30%, valor mediano $\approx (30,1 \pm 0,2) \mu\text{m}$, o que também é esperado, devido a maior proximidade entre os aglomerados nessa concentração. Em termos operacionais e no contexto da análise de imagens ópticas, a circularidade é um índice entre 0 e 1 que expressa o quão próximo o contorno do aglomerado está de um círculo; e a razão de aspectos corresponde ao quociente entre os eixos maior e menor da elipse ajustada ao objeto, onde valores acima de 1 denotam alongamento.

Para complementar a caracterização morfológica dos filmes obtidos a partir dos compósitos com diferentes concentrações de grafeno, empregou-se a microscopia de força

atômica (AFM). As imagens obtidas por essa técnica tiveram suas escalas originais ajustadas com o objetivo de favorecer uma avaliação qualitativa dos contrastes morfológicos. Dessa forma, a diferença entre os limites superior e inferior da escala de visualização não deve ser interpretada diretamente como a amplitude real de oscilação da ponta ou como a variação absoluta de altura da superfície, uma vez que a variação vertical efetivamente considerada permaneceu na faixa de 0,2 a 3 μm . Nas amostras com 20% de grafeno, as imagens evidenciam microestruturas distintas entre as regiões claras, associadas à matriz de ABS, e as regiões escuras, atribuídas aos domínios ricos em grafeno. A Figura 20 apresenta um painel comparativo das imagens de fase (Phase) e de altura (Height) das regiões claras e escuras dessa amostra.

Figura 20 – Imagens de AFM obtidas para o filme com 20% de concentração de grafeno, onde: a) Imagem de altura da região clara; b) Imagem de fase da região clara; c) Imagem de altura da região escura; d) Imagem de fase da região escura.



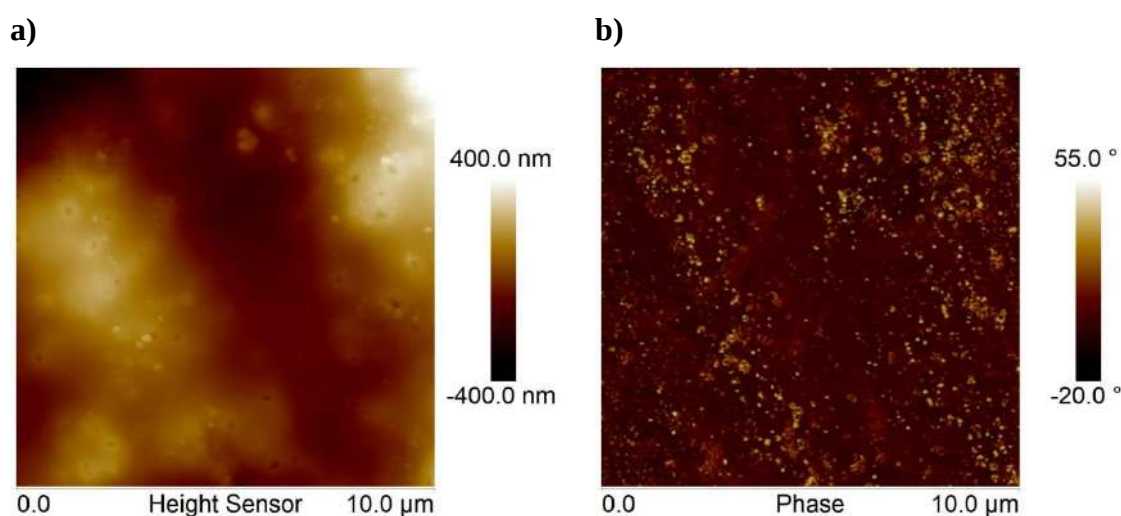
Fonte: Dados de pesquisa.

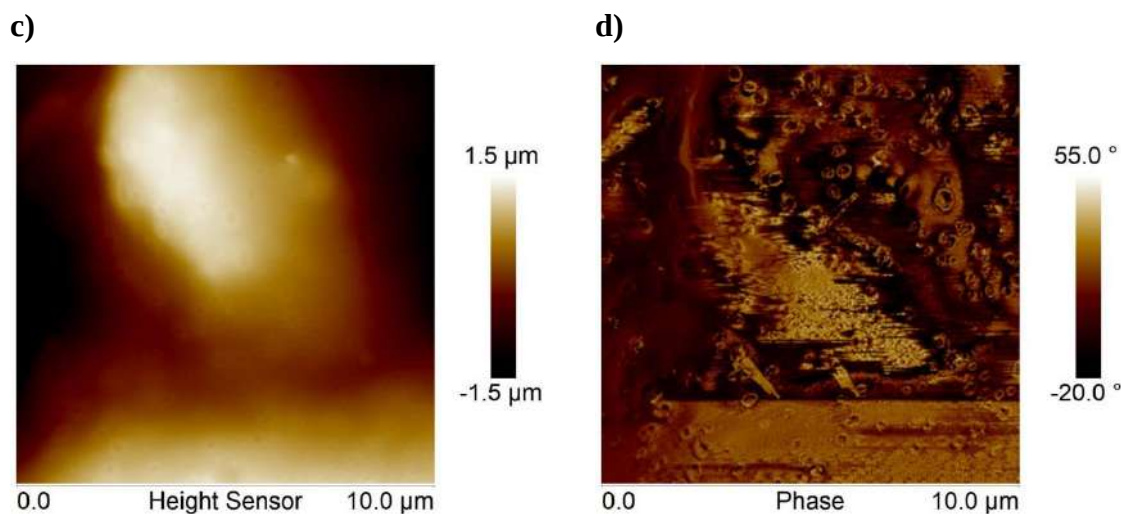
A partir da Figura 20, observa-se que a matriz de ABS aparenta ser homogênea em ambas as modalidades. A imagem de altura registra feições pouco definidas e variações graduais, com ausência de relevos significativos, enquanto a imagem de fase mostra um fundo extremamente uniforme, com raros pontos de maior contraste. Esse par de imagens indica uma matriz limpa, com baixa densidade de inclusões detectáveis por fase.

Já nas regiões escuras dessa amostra, as imagens de altura revelam aglomerados compactos, massas e “penínsulas” micrométricas, com picos, vales e mudanças abruptas de altura que sugerem empacotamento e contatos ocasionais entre partículas ou aglomerados de grafeno. Os mapas de fase registram grandes domínios de contraste, evidenciando áreas extensas de valores diferenciados; deste modo, as heterogeneidades ficam mais confinadas aos domínios escuros, enquanto o ABS se apresenta visualmente mais contínuo.

Na amostra com 30% de concentração de grafeno também foi possível distinguir regiões claras e escuras, o que permite elaborar um comparativo entre as concentrações de 20% e 30%. A Figura 21 apresenta as imagens de altura e de fase obtidas para a amostra de 30%.

Figura 21 – Imagens de AFM obtidas para o filme com 30% de concentração de grafeno, onde: a) Imagem de altura da região clara; b) Imagem de fase da região clara; c) Imagem de altura da região escura; d) Imagem de fase da região escura.





Fonte: Dados de pesquisa.

Com base nas imagens de 30%, observa-se que a região atribuída à matriz polimérica apresenta relevo moderado, com pequenas depressões dispersas; O mapa de fase correspondente mostra um elevado número de pontos brilhantes distribuídos por todo o campo, sobre um fundo levemente estriado no sentido da varredura. A coexistência de contraste expressivo em fase com variação geométrica relativamente suave na imagem de altura sugere heterogeneidades locais, o que é compatível com a presença de microdomínios de grafeno próximos à superfície ou logo abaixo dela, que não se traduzem necessariamente em saliências pronunciadas. Em comparação direta com a amostra de 20%, a matriz com 30% indica maior “contaminação” por inclusões condutoras dispersas, o que implica aumento da probabilidade de microcontatos entre flocos e encurtamento de trajetórias exclusivamente poliméricas.

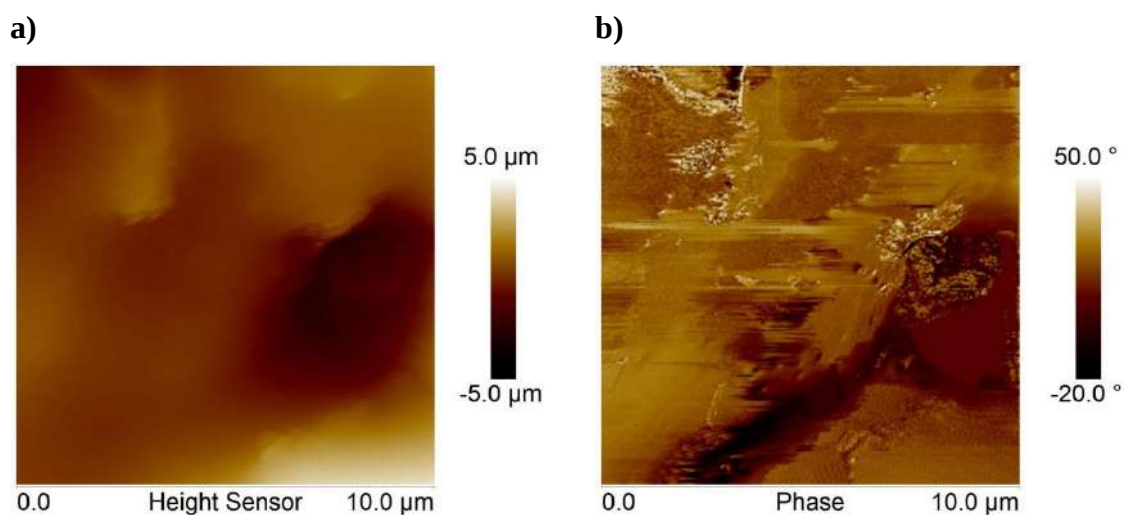
Nas regiões ricas em grafeno, a imagem de altura revela feições volumosas e interfaces abruptas, com desníveis micrométricos superiores aos vistos nas áreas escuras de 20%, denotando empilhamentos mais espessos e topografia mais acidentada. O mapa de fase correlato exibe halos e contornos de alto contraste delineando as bordas dos aglomerados, além de zonas brilhantes extensas; essas feições são típicas de transições bruscas de propriedades mecânicas na vizinhança de flocos empilhados e suas interfaces com a matriz. A

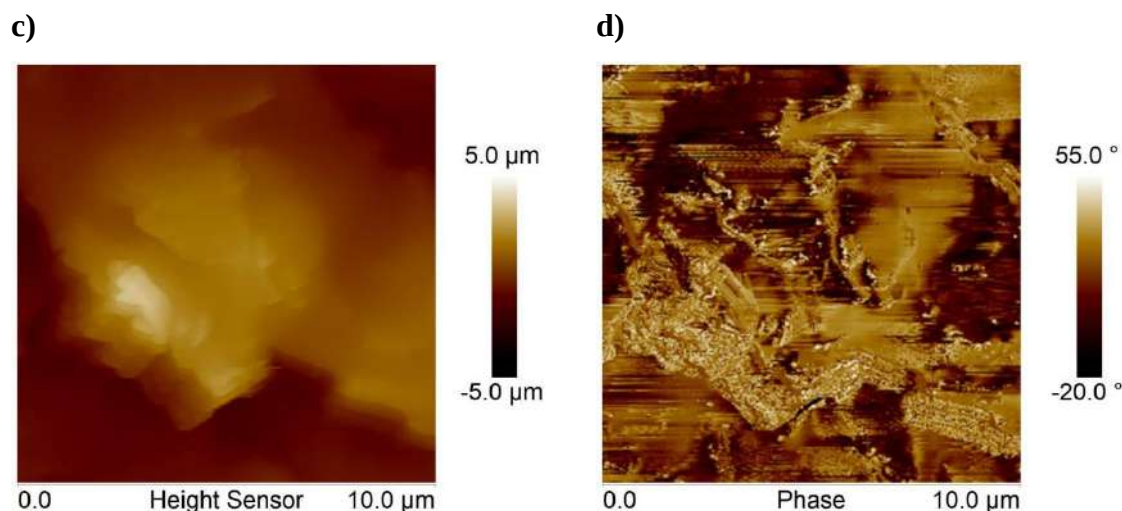
coincidência entre altos desníveis topográficos e forte contraste de fase reforça a leitura de uma aglomeração mais intensa.

A comparação entre as imagens de fase e altura em 30% confirma papéis complementares dos canais: no ABS, muitos sítios com contraste de fase não têm expressão topográfica equivalente, sinalizando inclusões pequenas ou sub-superficiais; já no grafeno, o contraste de fase acompanha os grandes relevos e destaca interfaces e descontinuidades. A comparação entre a matriz polimérica com o grafeno dentro da mesma concentração reforça um quadro de distribuição bimodal: uma fração finamente dispersa coexistindo com aglomerados espessos.

Com base nisso, observa-se uma evolução microestrutural entre as concentrações analisadas, coerente com a aproximação do limiar de percolação. A Figura 22, referente às regiões escuras das amostras de 40% e 50%, também reforça essa interpretação, uma vez que já não é possível distinguir entre regiões claras e escuras.

Figura 22 – Imagens de AFM obtidas para os filmes com 40% e 50% de concentração de grafeno, sendo: a) e b) Imagens de altura e fase do filme com 40%; c) e d) Imagens de altura e fase do filme com 50%.





Fonte: Dados de pesquisa.

Nas regiões escuras com 40% de concentração, a imagem de altura exibe relevos organizados em platôs e depressões amplas, separados por degraus íngremes; essa morfologia sugere empilhamentos espessos de flocos com coalescência parcial. A imagem de fase realça de modo nítido as bordas e interfaces desses volumes, pois há uma malha de contornos e manchas granulares que acompanha as transições topográficas.

Em 50%, a imagem de altura apresenta um perfil com feições mais extensas e seccionadas em patamares, sugerindo volumes coalescidos maiores e comprimentos de correlação laterais mais longos. A imagem de fase correspondente destaca filamentos e domínios brilhantes praticamente contínuos que atravessam o quadro, com interfaces mais espessas e conectadas do que em 40%; Assim, enquanto em 40% o par de imagens revela aglomerados espessos ainda relativamente compartimentados por áreas intermediárias, em 50% observa-se a conversão desses aglomerados em estruturas mais conectadas, com bordas largas e caminhos de alto contraste que se estendem por alguns micrômetros, o que é um indício de maior densidade de contatos floco-floco.

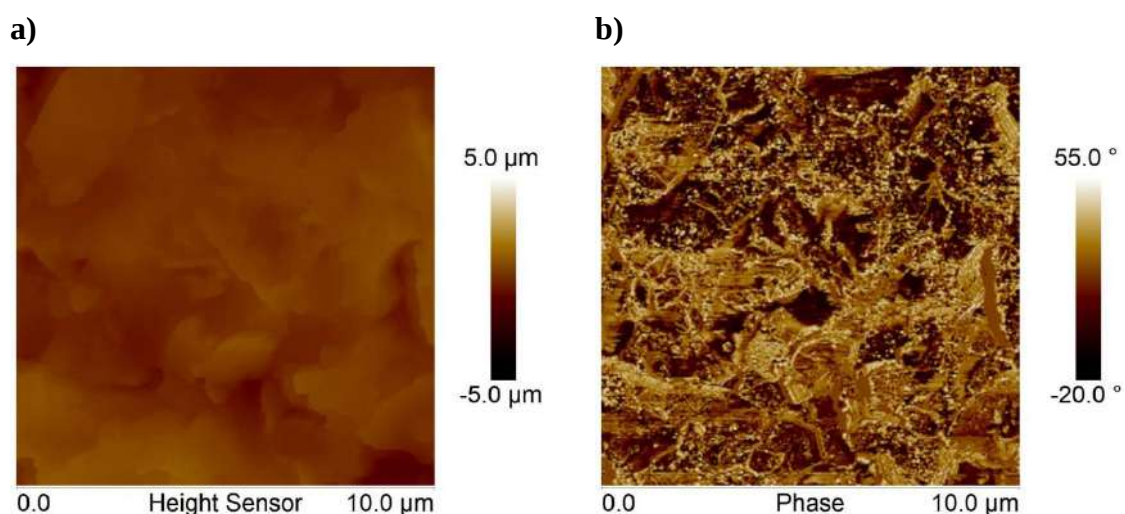
A comparação direta entre 40% e 50% indica, portanto, um avanço claro da conectividade entre os aglomerados de grafeno: ambos apresentam interfaces bem marcadas, mas em 50% os domínios escuros são mais contínuos, os degraus topográficos parecem menos isolados e as linhas de alto contraste em fase se conectam formando “trilhas” largas ao longo do campo. Em 40% permanecem áreas onde o contraste de fase se “quebra” entre

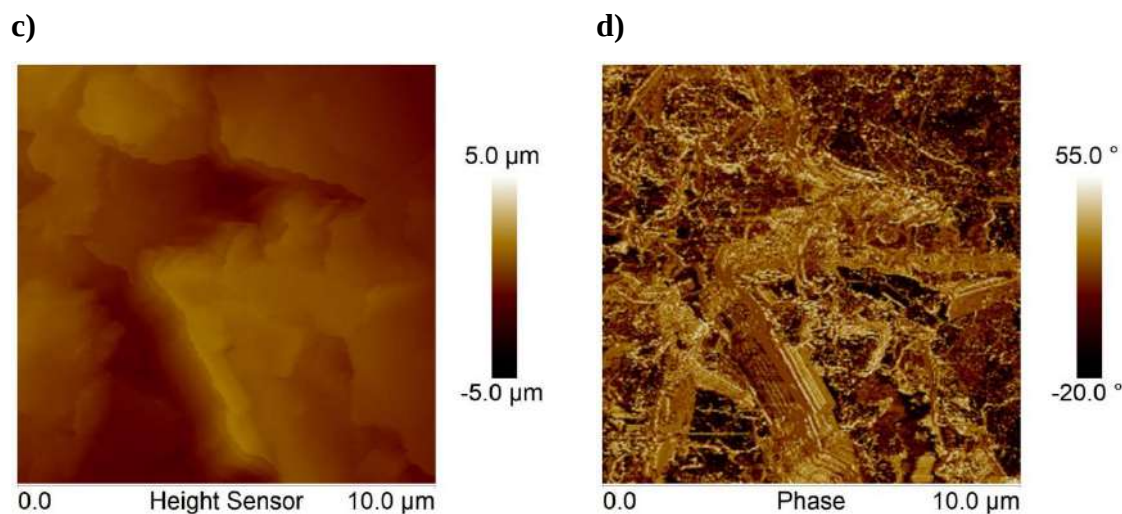
grupos de partículas, enquanto em 50% as mesmas regiões assumem aspecto de lâminas e penínsulas interligadas. Em termos qualitativos, esta evolução é compatível com o adensamento do empacotamento de flocos e o aumento do número de contatos efetivos, reduzindo a descontinuidade entre ilhas particuladas e favorecendo caminhos mais longos dentro das regiões ricas em grafeno.

Tomando as regiões escuras de 30% como referência, nota-se uma progressão morfológica consistente: em 30% os aglomerados já eram micrométricos, com relevos característicos de baixa a moderada amplitude, com a imagem de fase enfatizando halos e contornos em torno de ilhas discretas; em 40% o relevo dobra de amplitude e as interfaces tornam-se mais numerosas, com conectividade incipiente entre grupos; em 50% a rede interfacial se torna praticamente contínua e o relevo mantém amplitude elevada, agora distribuída em patamares extensos. Em síntese, a série 30%, 40% e 50% sugere um processo de engrossamento e coalescência dos domínios escuros acompanhado do aumento do comprimento de correlação lateral e da conectividade de interfaces evidenciada pelas imagens de fase.

Por fim, as imagens das regiões escuras das amostras com 60% e 70% de concentração, apresentadas na Figura 23, permitem elaborar comparações adicionais.

Figura 23 – Imagens de AFM obtidas para os filmes com 60% e 70% de concentração de grafeno, sendo: a) e b) Imagens de altura e fase do filme com 60%; c) e d) Imagens de altura e fase do filme com 70%.





Fonte: Dados de pesquisa.

Nas regiões escuras com 60% de grafeno, o mapa de altura exibe um relevo organizado em patamares amplos separados por degraus suaves, com feições arredondadas que sugerem empilhamentos espessos de flocos já coalescidos. O mapa de fase correspondente apresenta uma rede muito densa de contornos e pontos brilhantes distribuídos por todo o campo, com filamentos que percorrem longas distâncias e numerosas microestruturas granulares nos interiores. Essa combinação indica interfaces ativas e uma fração extensa de contatos floco–floco, como é esperado para aglomerados multicamadas compactados.

Em 70% de grafeno, a imagem de altura apresenta amplitude semelhante, porém os patamares tornam-se visualmente mais extensos e conectados, com superfícies largas separadas por frentes inclinadas que se estendem por dezenas de micrômetros. A imagem de fase correspondente evidencia faixas e lâminas brilhantes mais grossas e praticamente contínuas, com interfaces que se alargam e se interligam, reduzindo a ocorrência de “ilhas” isoladas. Em outras palavras, a conectividade interfacial deixa de ser apenas uma malha de contornos finos para se tornar corredores coesos de alto contraste, o que qualitativamente indica maior densidade e continuidade de contatos internos aos aglomerados.

A comparação entre as amostras de 70% com a de 60% sugere uma evolução morfológica caracterizada não por um aumento adicional da amplitude vertical, mas sim por uma reorganização lateral: em 60% há muitos contornos distribuídos em uma rede densa, com textura granular e interrupções locais; em 70% esses elementos coalescem em lâminas e penínsulas mais largas, formando percursos contínuos de alto contraste em fase. Em termos qualitativos, isso significa um aumento do comprimento de correlação lateral e do grau de coalescência interna, com interfaces mais espessas atravessando o campo de visão.

Com base nisso, observa-se que, a partir de 50%, a topografia “satura” em amplitude micrométrica, enquanto a arquitetura lateral dos aglomerados evolui de trilhas e platôs conectados para faixas coesas e abrangentes. Essa evolução tende a reduzir as descontinuidades interpartículas nas regiões ricas em grafeno e a favorecer caminhos condutores internos mais longos.

No conjunto, a análise dessas micrografias confirma que o aumento da concentração de grafeno promove a eliminação progressiva de domínios poliméricos visíveis, a fusão de aglomerados condutores e, sobretudo, uma reorganização morfológica que favorece a condução elétrica em escala micrométrica. A microestrutura resultante para as maiores concentrações é homogênea, porém com complexidade morfológica elevada, refletida em relevo superficial rico e em mapas de fase de alto contraste. Esses resultados são compatíveis com a literatura para compósitos grafeno/polímero, reforçando que, acima de determinado teor de carga, as micrografias deixam de capturar fases isolantes distintas e passam a evidenciar redes condutivas contínuas, fundamentais para o surgimento de propriedades elétricas nesse tipo de material. Ademais, esclarecem por que não é possível obter filmes com mais de 70% de grafeno, pois acima desse limite, não há polímero suficiente para formar uma pasta ou tinta com viscosidade compatível com o processo de deposição por serigrafia.

Outro parâmetro que também pode ser utilizado para avaliar a morfologia é a rugosidade superficial, que fornece uma medida quantitativa da variação vertical da topografia, isto é, da amplitude dos desvios de altura em relação ao plano médio da superfície analisada. As medidas de rugosidade obtidas pelo software NanoScope Analysis fornecem dois parâmetros para descrever essa grandeza, denominados R_a e R_q . Nesse contexto, R_a corresponde à média aritmética dos desvios absolutos de altura, enquanto R_q representa a rugosidade quadrática média, sendo mais sensível à presença de picos e vales mais

pronunciados. Dessa forma, a análise conjunta de Ra e Rq permite avaliar não apenas a intensidade média das irregularidades topográficas, mas também o peso relativo de variações extremas na superfície. A Tabela 3 apresenta os valores de Ra e Rq obtidos a partir das imagens de altura dos filmes, permitindo comparar, sob as mesmas condições experimentais e de processamento, o comportamento morfológico das diferentes regiões e concentrações estudadas.

Tabela 3 – Valores dos parâmetros de rugosidade superficial Rq e Ra das regiões claras e escuras dos filmes com diferentes concentrações de grafeno.

Identificação	Rq (nm)	Ra (nm)
20% - Parte Clara	27,4	22,1
20% - Parte Escura	413	345
30% - Parte Clara	117	96,4
30% - Parte Escura	703	578
40% - Parte Escura	1038	734
50% - Parte Escura	1035	885
60% - Parte Escura	337	263
70% - Parte Escura	648	528

Fonte: Dados de pesquisa.

No caso das regiões claras das amostras com 20% e 30% de grafeno, observa-se um aumento acentuado de ambos os parâmetros de rugosidade. O valor de Rq passa de 27,4 nm para 117,0 nm, enquanto Ra aumenta de 22,1 nm para 96,4 nm, evidenciando que a parte clara do filme com 30% apresenta uma topografia significativamente mais irregular que a observada para 20%. Como essa elevação ocorre de forma concomitante em Ra e Rq, o resultado indica que a superfície não apenas se torna mais rugosa em termos médios, mas também passa a exibir desvios de altura mais intensos. Em termos morfológicos, isso é compatível com uma ampliação da heterogeneidade topográfica nessas regiões, sugerindo que, mesmo nas áreas opticamente claras, o aumento da concentração de grafeno já promove perturbações marcantes na organização superficial do filme.

Considerando as regiões escuras, os valores de rugosidade são substancialmente maiores do que os das regiões claras, indicando que essas áreas correspondem às porções topograficamente mais acidentadas dos filmes. Para Rq, os valores passam de 413 nm em 20% para 703 nm em 30%, atingem 1038 nm em 40% e permanecem praticamente no mesmo

patamar em 50%, seguido de uma redução para 337 nm em 60% e de um novo aumento para 648 nm em 70%. Para R_a , a tendência geral entre 20% e 50% também é de crescimento, com valores de 345, 578, 734 e 885 nm, respectivamente, havendo depois uma queda para 263 nm em 60% e uma recuperação para 528 nm em 70%. Esse comportamento mostra que a rugosidade das regiões escuras não evolui de forma monotônica com a concentração de grafeno. Até 50%, os dados indicam um aumento global da heterogeneidade topográfica, coerente com a intensificação de desníveis superficiais, saliências e depressões associadas à presença crescente da fase condutora. Já a redução observada em 60% sugere uma reorganização morfológica da superfície, com diminuição da amplitude média das irregularidades, enquanto o aumento em 70% indica que a topografia volta a se tornar mais acidentada, embora sem atingir os máximos observados entre 40% e 50%.

Além disso, a comparação entre 40% e 50% mostra que, embora R_q permaneça praticamente constante, R_a é maior em 50%, o que pode indicar uma redistribuição da rugosidade ao longo da superfície, com irregularidades elevadas mais espalhadas no filme de 50%, enquanto em 40% a contribuição relativa de desvios extremos pode ser mais relevante. Em conjunto, os resultados indicam que as regiões escuras concentram as maiores variações topográficas do sistema e que a evolução da rugosidade com a concentração reflete mudanças morfológicas sucessivas, provavelmente relacionadas à forma como a fase rica em grafeno se organiza superficialmente.

Em síntese, os resultados morfológicos obtidos são coerentes com o comportamento geralmente observado em compósitos poliméricos a base de grafeno, nos quais o aumento da fração de carga condutora reduz a distância média entre os flocos, favorece contatos interpartícula e conduz à formação progressiva de uma rede percolada. Essa tendência é evidenciada pela microscopia óptica, na qual a fração de área escura aumenta de 69,27% para 99,58% entre 20% e 70% de grafeno, acompanhada pela quase supressão dos domínios opticamente claros. Essa evolução é compatível com a discussão de Kim, Abdala e Macosko [139], que destacam que as propriedades finais de compósitos poliméricos a base de grafeno dependem fortemente das estratégias de dispersão, das dimensões das partículas, das características superficiais do grafeno e da sua distribuição na matriz polimérica, bem como com o trabalho de Stankovich et al. [41], no qual a dispersão de folhas de grafeno em matriz polimérica foi associada à formação de caminhos condutores com baixas frações volumétricas.

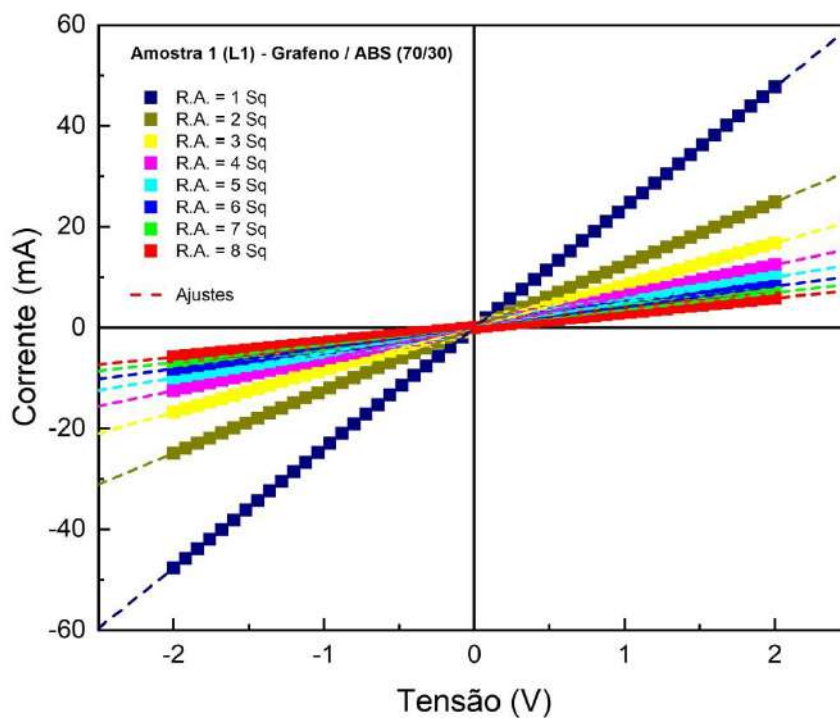
As imagens de AFM reforçam essa interpretação ao mostrar a passagem de domínios discretos e heterogêneos, nas amostras com 20% e 30% de grafeno, para estruturas progressivamente coalescidas, com platôs, interfaces e trilhas de fase contínuas nas concentrações superiores. Esse comportamento está em acordo com Govindaraj et al. [140], que ressaltam que a distribuição do grafeno na matriz, sua dispersão e sua tendência ao reaglomeramento são fatores centrais para definir a arquitetura e as propriedades finais de nanocompósitos poliméricos. Também se aproxima do observado por Gao et al. [141] em compósitos ABS/rGO, nos quais as folhas de grafeno reduzido se distribuem seletivamente entre domínios de ABS, preenchendo regiões interpartículas e formando uma estrutura condutora segregada. Assim, a redução da fração de domínios isolantes visíveis e a reorganização não monotônica da rugosidade indicam que o aumento do teor de grafeno não apenas amplia a quantidade de fase condutora, mas também altera a conectividade lateral, o empacotamento e a coalescência dos aglomerados no filme.

4.3 Caracterizações elétricas em corrente contínua (DC)

4.3.1 Medidas em temperatura ambiente

A caracterização elétrica em regime estacionário (DC) foi realizada à temperatura ambiente para todos os conjuntos de amostras produzidos, com o objetivo de avaliar a condutividade elétrica dos filmes obtidos a partir dos compósitos em função da concentração de grafeno em massa. A Figura 24 mostra as curvas de corrente elétrica DC em função da tensão para diferentes razões de aspecto, obtidas a partir de um filme contendo 70% de grafeno. Esse resultado foi selecionado como representativo do conjunto de dados, pois os demais apresentam comportamentos semelhantes, sendo estes disponibilizados no Apêndice B.

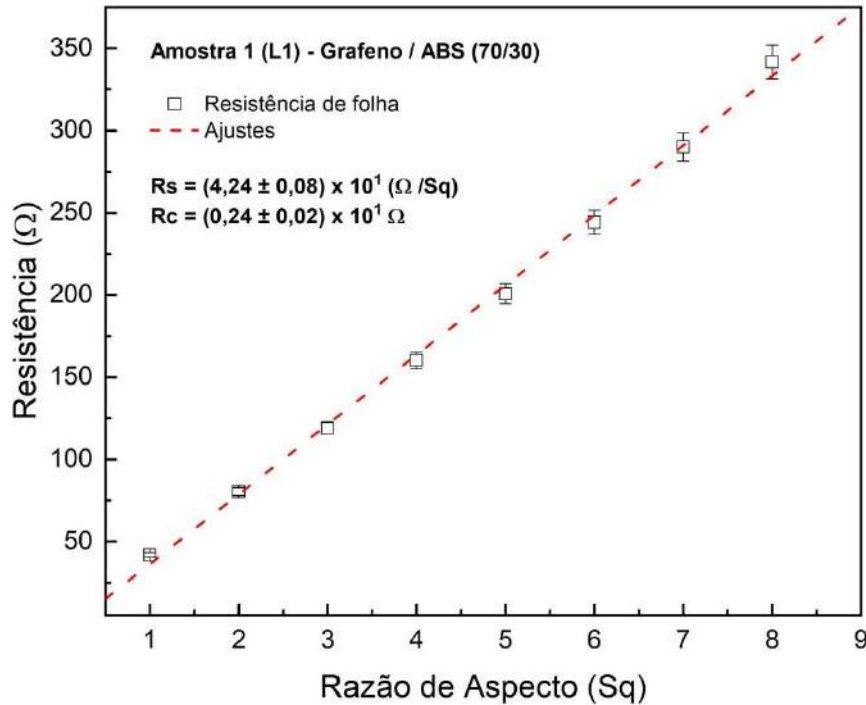
Figura 24 - Gráfico de I vs. V obtido do filme com 70% de concentração de grafeno, com diferentes razões de aspecto e em temperatura ambiente.



Fonte: Dados de pesquisa.

Na Figura 24, observa-se um comportamento ôhmico, evidenciado pela relação linear entre corrente e tensão, com as curvas interceptando a origem do gráfico, o que indica ausência de corrente residual para tensão nula. A partir do ajuste linear desses dados, foi possível determinar a resistência elétrica do filme em função das razões de aspecto, cujos resultados são apresentados na Figura 25.

Figura 25 – Gráfico de resistência elétrica vs. razão de aspecto obtido para a amostra com 70% de concentração de grafeno.



Fonte: Dados de pesquisa.

Na Figura 25, o comportamento ôhmico é novamente evidenciado pela dependência linear entre a resistência elétrica do filme e as razões de aspecto, e o ajuste linear desse resultado permitiu determinar tanto a resistência de folha (R_s), quanto à resistência de contato (R_c) que corresponde ao coeficiente linear fornecido pelo software. Convém destacar que:

$$R_{Total} = R_c + R_{filme} \quad (99)$$

Em que R_{filme} é a resistência distribuída do filme entre os eletrodos. Essa resistência está relacionada à resistência de folha por meio da expressão: $R_{filme} = R_s(L/U)$, onde L é a distância entre contatos e U é a largura da trilha. Considerando as dimensões das amostras, tem-se que $L/U = 1$, de modo que $R_{filme} \cong R_s$. Nessas condições temos que a parcela da resistência total atribuída aos contatos pode ser quantificada por:

$$\eta_c = \frac{R_c}{R_c + R_s} \cdot 100 \quad (100)$$

Esse parâmetro permite estabelecer um critério prático para definir quando a resistência de contato pode ser considerada desprezível: quando $\eta_c \leq 10\%$ conclui-se que a contribuição dos contatos é muito menor que a contribuição do filme, condição esta que será utilizada na análise dos resultados.

A partir dos valores de resistência de folha, em conjunto com as medições de espessura de cada filme, foi calculada a condutividade elétrica dos filmes produzidos, conforme descrito na Seção 3.2.5, com a equação 92. Os resultados desse procedimento estão apresentados nas Tabelas 4 a 9, que reúnem os valores de espessura, resistência de folha, resistência de contato, porcentagem da resistência total atribuída aos contatos e a condutividade elétrica de todas as amostras dos dois conjuntos produzidos.

Tabela 4 – Parâmetros obtidos para o primeiro conjunto de amostras do primeiro lote.

C_{Grafeno}	w (μm)	R_s (Ω/Sq)	R_c (Ω)	η_c (%)	σ (S/cm)
20 % m/m	$(13,0 \pm 0,3)$	$(9,0 \pm 2,1) \times 10^{10}$	$(4,6 \pm 1,2) \times 10^9$	$(4,6 \pm 0,8)$	$(8,3 \pm 0,8) \times 10^{-9}$
30 % m/m	$(22,0 \pm 0,4)$	$(3,0 \pm 0,1) \times 10^4$	$(1,6 \pm 0,8) \times 10^3$	$(5,2 \pm 0,6)$	$(1,4 \pm 0,2) \times 10^{-2}$
40 % m/m	$(27,0 \pm 0,2)$	$(2,4 \pm 0,3) \times 10^3$	$(1,3 \pm 0,4) \times 10^2$	$(5,1 \pm 0,3)$	$(1,5 \pm 0,2) \times 10^{-1}$
50 % m/m	$(12,0 \pm 0,3)$	$(7,1 \pm 0,1) \times 10^2$	$(3,4 \pm 0,2) \times 10^1$	$(4,5 \pm 0,2)$	$(1,2 \pm 0,2) \times 10^0$
60 % m/m	$(26,0 \pm 0,3)$	$(1,9 \pm 0,1) \times 10^2$	$(9,8 \pm 0,3) \times 10^0$	$(4,9 \pm 0,2)$	$(1,9 \pm 0,3) \times 10^0$
70 % m/m	$(39,0 \pm 0,2)$	$(4,4 \pm 0,1) \times 10^1$	$(2,4 \pm 0,2) \times 10^0$	$(5,2 \pm 0,1)$	$(6,0 \pm 0,2) \times 10^0$

Fonte: Dados de pesquisa.

Tabela 5 – Parâmetros obtidos para o segundo conjunto de amostras do primeiro lote.

C_{Grafeno}	w (μm)	R_s (Ω/Sq)	R_c (Ω)	η_c (%)	σ (S/cm)
20 % m/m	$(13,5 \pm 0,2)$	$(5,3 \pm 1,8) \times 10^{10}$	$(2,8 \pm 0,9) \times 10^9$	$(5,0 \pm 0,7)$	$(1,4 \pm 0,6) \times 10^{-9}$
30 % m/m	$(20,8 \pm 0,3)$	$(7,1 \pm 0,2) \times 10^4$	$(4,1 \pm 0,7) \times 10^3$	$(5,4 \pm 0,5)$	$(7,0 \pm 1,0) \times 10^{-3}$
40 % m/m	$(26,3 \pm 0,3)$	$(1,9 \pm 0,1) \times 10^3$	$(9,6 \pm 0,6) \times 10^1$	$(4,8 \pm 0,3)$	$(1,9 \pm 0,1) \times 10^{-1}$
50 % m/m	$(16,3 \pm 0,4)$	$(5,3 \pm 0,2) \times 10^2$	$(2,5 \pm 0,4) \times 10^1$	$(4,5 \pm 0,3)$	$(1,2 \pm 0,2) \times 10^0$
60 % m/m	$(26,5 \pm 0,2)$	$(2,4 \pm 0,1) \times 10^2$	$(1,1 \pm 0,2) \times 10^1$	$(4,4 \pm 0,2)$	$(1,5 \pm 0,3) \times 10^0$
70 % m/m	$(35,5 \pm 0,3)$	$(5,2 \pm 0,2) \times 10^1$	$(2,6 \pm 0,2) \times 10^0$	$(4,7 \pm 0,1)$	$(5,4 \pm 0,3) \times 10^0$

Fonte: Dados de pesquisa.

Tabela 6 – Parâmetros obtidos para o terceiro conjunto de amostras do primeiro lote.

C_{Grafeno}	w (μm)	R_S (Ω/Sq)	R_C (Ω)	η_C (%)	σ (S/cm)
20 % m/m	(19,5 ± 0,2)	(3,4 ± 0,5) x 10 ¹¹	(1,9 ± 0,8) x 10 ¹⁰	(5,3 ± 0,9)	(1,5 ± 0,9) x 10 ⁻⁹
30 % m/m	(21,5 ± 0,2)	(4,4 ± 0,1) x 10 ⁴	(2,3 ± 0,7) x 10 ³	(4,9 ± 0,7)	(1,1 ± 0,3) x 10 ⁻²
40 % m/m	(30,2 ± 0,3)	(1,5 ± 0,1) x 10 ³	(7,3 ± 0,5) x 10 ¹	(4,6 ± 0,4)	(2,1 ± 0,3) x 10 ⁻¹
50 % m/m	(17,0 ± 0,2)	(4,4 ± 0,1) x 10 ²	(2,2 ± 0,4) x 10 ¹	(4,8 ± 0,2)	(1,4 ± 0,2) x 10 ⁰
60 % m/m	(28,2 ± 0,3)	(2,1 ± 0,1) x 10 ²	(1,0 ± 0,1) x 10 ¹	(4,5 ± 0,3)	(1,7 ± 0,3) x 10 ⁰
70 % m/m	(35,7 ± 0,3)	(7,6 ± 0,1) x 10 ¹	(3,2 ± 0,2) x 10 ⁰	(4,0 ± 0,2)	(3,7 ± 0,3) x 10 ⁰

Fonte: Dados de pesquisa.

Tabela 7 – Parâmetros obtidos para o primeiro conjunto de amostras do segundo lote.

C_{Grafeno}	w (μm)	R_S (Ω/Sq)	R_C (Ω)	η_C (%)	σ (S/cm)
20 % m/m	(17,2 ± 0,3)	(3,3 ± 0,8) x 10 ⁹	(1,8 ± 1,2) x 10 ⁸	(5,2 ± 0,8)	(1,7 ± 0,5) x 10 ⁻⁷
30 % m/m	(19,6 ± 0,2)	(1,4 ± 0,2) x 10 ⁴	(7,3 ± 0,6) x 10 ²	(5,0 ± 0,7)	(3,6 ± 0,3) x 10 ⁻²
40 % m/m	(24,8 ± 0,2)	(8,4 ± 0,1) x 10 ²	(4,2 ± 0,4) x 10 ¹	(4,8 ± 0,5)	(4,8 ± 0,1) x 10 ⁻¹
50 % m/m	(29,6 ± 0,3)	(1,4 ± 0,1) x 10 ²	(6,9 ± 0,2) x 10 ⁰	(4,7 ± 0,2)	(2,4 ± 0,1) x 10 ⁰
60 % m/m	(28,2 ± 0,3)	(8,5 ± 0,2) x 10 ¹	(4,2 ± 0,3) x 10 ⁰	(4,7 ± 0,3)	(4,2 ± 0,1) x 10 ⁰
70 % m/m	(15,1 ± 0,2)	(1,4 ± 0,2) x 10 ²	(5,6 ± 0,3) x 10 ⁰	(3,8 ± 0,2)	(4,7 ± 0,4) x 10 ⁰

Fonte: Dados de pesquisa.

Tabela 8 – Parâmetros obtidos para o segundo conjunto de amostras do segundo lote.

C_{Grafeno}	w (μm)	R_S (Ω/Sq)	R_C (Ω)	η_C (%)	σ (S/cm)
20 % m/m	(16,8 ± 0,2)	(8,3 ± 0,4) x 10 ⁹	(4,6 ± 1,4) x 10 ⁸	(5,3 ± 0,9)	(7,2 ± 0,4) x 10 ⁻⁸
30 % m/m	(19,4 ± 0,3)	(1,3 ± 0,1) x 10 ⁴	(7,0 ± 0,8) x 10 ²	(5,1 ± 0,6)	(4,1 ± 0,2) x 10 ⁻²
40 % m/m	(25,4 ± 0,3)	(7,4 ± 0,2) x 10 ²	(3,5 ± 0,6) x 10 ¹	(4,5 ± 0,4)	(5,3 ± 0,2) x 10 ⁻¹
50 % m/m	(26,4 ± 0,2)	(1,7 ± 0,1) x 10 ²	(7,6 ± 0,3) x 10 ⁰	(4,2 ± 0,3)	(2,2 ± 0,2) x 10 ⁰
60 % m/m	(25,8 ± 0,2)	(1,0 ± 0,1) x 10 ²	(4,8 ± 0,3) x 10 ⁰	(4,6 ± 0,3)	(3,8 ± 0,1) x 10 ⁰
70 % m/m	(19,6 ± 0,2)	(8,6 ± 0,2) x 10 ¹	(4,1 ± 0,1) x 10 ⁰	(4,5 ± 0,1)	(5,9 ± 0,2) x 10 ⁰

Fonte: Dados de pesquisa.

Tabela 9 – Parâmetros obtidos para o terceiro conjunto de amostras do segundo lote.

C_{Grafeno}	w (μm)	R_s (Ω/Sq)	R_c (Ω)	η_c (%)	σ (S/cm)
20 % m/m	(22,2 ± 0,2)	(3,2 ± 0,2) x 10 ⁷	(1,8 ± 0,9) x 10 ⁶	(5,3 ± 0,8)	(1,4 ± 0,2) x 10 ⁻⁵
30 % m/m	(22,3 ± 0,3)	(7,8 ± 0,3) x 10 ³	(4,1 ± 0,5) x 10 ²	(4,9 ± 0,6)	(5,8 ± 0,2) x 10 ⁻²
40 % m/m	(22,4 ± 0,3)	(7,9 ± 0,4) x 10 ²	(3,8 ± 0,6) x 10 ¹	(4,6 ± 0,5)	(5,7 ± 0,3) x 10 ⁻¹
50 % m/m	(20,0 ± 0,2)	(2,0 ± 0,2) x 10 ²	(9,2 ± 0,2) x 10 ⁰	(4,4 ± 0,2)	(2,5 ± 0,3) x 10 ⁰
60 % m/m	(24,6 ± 0,3)	(1,3 ± 0,1) x 10 ²	(6,3 ± 0,3) x 10 ⁰	(4,6 ± 0,2)	(3,2 ± 0,2) x 10 ⁰
70 % m/m	(18,2 ± 0,2)	(1,0 ± 0,1) x 10 ²	(5,6 ± 0,1) x 10 ⁰	(5,3 ± 0,2)	(5,5 ± 0,2) x 10 ⁰

Fonte: Dados de pesquisa.

A partir dos dados reunidos nas Tabelas 4 a 9, observa-se que os filmes produzidos apresentaram espessura média global de aproximadamente (23,1 ± 5,2) μm, o que indica um controle razoável do processo de deposição, com variação moderada em torno desse valor. Observa-se, entretanto, que as espessuras individuais dos filmes situam-se em um intervalo relativamente amplo, tipicamente entre cerca de 12 μm e 40 μm, refletindo pequenas flutuações associadas ao processo de serigrafia e às características reológicas de cada formulação. No primeiro lote, as espessuras tendem a ser ligeiramente mais dispersas, com valores muito baixos para algumas amostras, coexistindo com filmes mais espessos na faixa de 35 a 39 μm para concentrações mais elevadas. Já no segundo lote, as espessuras se distribuem de forma um pouco mais homogênea em torno do valor médio global, sem extremos tão pronunciados. Essa diferença sugere uma melhoria na reprodutibilidade do processo entre os lotes, mas, a variação de espessura não explica, por si só, as diferenças observadas na condutividade elétrica.

Quanto aos valores de resistência de contato extraídos do ajuste, observa-se que estes seguem a mesma tendência geral da resistência de folha, diminuindo com o aumento da concentração de grafeno, o que indica que a melhoria da conectividade da rede condutora beneficia tanto o interior do filme quanto a região de interface com os eletrodos. Com base nos valores de η_c obtidos, verifica-se que, em todos os casos, a resistência de contato pode ser considerada desprezível, uma vez que sua contribuição se mantém na faixa de 3,8% a 5,3% da resistência total, o que permite concluir que o transporte de carga é essencialmente dominado pela resistência distribuída do filme.

Ao se analisar os valores de condutividade em função da concentração de grafeno para o primeiro lote, observa-se o comportamento típico de um composto percolativo. Para 20%

em massa de grafeno, os filmes permanecem essencialmente isolantes, com condutividades da ordem de 10^{-9} S/cm, ainda que com alguma dispersão entre os três conjuntos de amostras. Esse regime é compatível com uma fração condutora abaixo do limiar de percolação, na qual os caminhos contínuos de grafeno ao longo do filme são escassos e o transporte de carga é fortemente suprimido. Ao se aumentar a concentração para 30%, a condutividade cresce abruptamente para a faixa de 10^{-2} S/cm, representando um ganho de aproximadamente sete ordens de grandeza em relação à concentração de 20%. Para 40%, a condutividade já se estabiliza na faixa de 10^{-1} S/cm, indicando que a rede de caminhos condutores está mais bem estabelecida, embora ainda em regime de crescimento. A partir de 50% de grafeno, as amostras passam a exibir condutividades da ordem de 1 S/cm, aumentando para cerca de 1,5 a 2 S/cm em 60% e atingindo valores próximos a 5 e 6 S/cm em 70%. Nessa faixa mais alta de concentração, a variação entre os três conjuntos de amostras do primeiro lote torna-se relativamente pequena, o que indica boa reprodutibilidade do processo de formação da rede condutora quando a fração de grafeno é suficientemente elevada.

No segundo lote, o mesmo padrão de evolução da condutividade com a concentração de grafeno é observado, mas com valores sistematicamente mais elevados para praticamente todas as concentrações. Para 20%, por exemplo, a condutividade deixa de estar na faixa de 10^{-9} S/cm e passa a situar-se entre aproximadamente 10^{-7} e 10^{-5} S/cm, ou seja, dois a quatro ordens de magnitude acima do observado no primeiro lote. Embora as amostras de 20% ainda estejam em um regime de baixa condutividade, esse aumento sugere que, nesse lote, a microestrutura do compósito favoreceu uma conectividade ligeiramente maior entre as partículas de grafeno, aproximando o sistema do limiar percolativo. Para 30%, a condutividade salta para a faixa de 10^{-2} a quase 6×10^{-2} S/cm, superando em torno de três a quatro vezes os valores típicos do primeiro lote. Em 40%, os filmes do segundo lote apresentam condutividades médias em torno de 0,5 S/cm, aproximadamente três vezes maiores do que aquelas do primeiro lote, consolidando a ideia de uma rede condutora mais bem conectada. Nas concentrações de 50% e 60%, o segundo lote mantém condutividades mais elevadas, na faixa de 2 a 2,5 S/cm para 50% e entre 3 e 4 S/cm para 60%, com boa repetibilidade entre as três tabelas. Em 70%, as condutividades de ambos os lotes convergem para valores muito próximos, em torno de 5 a 6 S/cm, sugerindo que, nessa faixa de alta carga de grafeno, o sistema se aproxima de um regime quase saturado, no qual a conectividade da fase condutora é tão elevada que diferenças sutis de microestrutura entre os lotes têm impacto relativamente menor sobre a condutividade global.

A comparação direta entre o primeiro e o segundo lote revela, portanto, dois aspectos importantes. Em primeiro lugar, a dependência qualitativa da condutividade com a concentração de grafeno é consistente entre os lotes, pois há um regime essencialmente isolante para 20%, uma transição abrupta de condutividade na faixa de 20 a 40% e um regime altamente condutor acima de 50%, com incrementos mais suaves entre 50% e 70%. Em segundo lugar, os valores absolutos de condutividade são sistematicamente maiores no segundo lote para concentrações intermediárias (30%, 40%, 50% e 60%), mesmo quando as espessuras médias dos filmes não diferem de forma significativa. Isso indica que a diferença principal entre os lotes não está associada a efeitos puramente geométricos, mas provavelmente a variações no processo de preparo e deposição que afetam a morfologia da rede de grafeno, tais como a eficiência de dispersão, a distribuição espacial dos aglomerados condutores e o grau de coalescência das partículas durante a secagem do filme. Assim, a análise conjunta das espessuras e das condutividades em corrente contínua reforça a interpretação de que o mecanismo de transporte de carga é fortemente governado pela formação de uma rede percolativa de grafeno, sensível tanto à concentração em massa quanto às condições de processamento, e que o segundo lote representa uma otimização desse cenário, especialmente nas concentrações próximas e logo acima do limiar de percolação.

Os resultados obtidos também são coerentes com as caracterizações morfológicas, que evidenciam a presença de poucos aglomerados de grafeno para a concentração de 20%, seguidos de um aumento gradual de ilhas condutoras à medida que a concentração de grafeno é elevada até a formação de uma rede praticamente contínua em concentrações mais altas. As imagens de microscopia óptica de campo claro, após o procedimento de binarização, mostram que a fração de áreas escuras, que são associadas a regiões enriquecidas em grafeno, cresce de forma acentuada a partir de 30–40% em massa, evoluindo de domínios isolados para estruturas coalescentes que se estendem ao longo do filme.. Em conjunto, essas evidências morfológicas apoiam a interpretação de que o sistema passa em torno da faixa de 30–40% em massa de grafeno, de um regime dominado por ilhas condutoras isoladas para uma rede percolante bem estabelecida, em concordância com o comportamento de condutividade observado.

Por fim, para uma análise global dos resultados, foi feito o cálculo da condutividade média considerando-se todas as amostras produzidas, tal como é mostrado na Tabela 10.

Tabela 10 – Condutividade elétrica média em regime estacionário (DC).

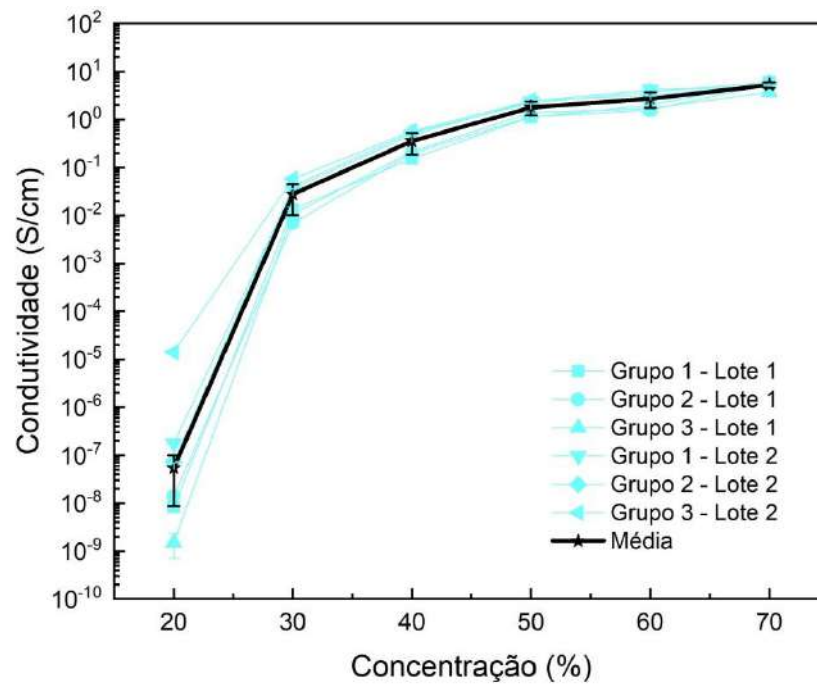
Concentração (%)	Condutividade Média (S/cm)	Desvio Padrão Médio
20	$5,4 \times 10^{-8}$	$4,2 \times 10^{-8}$
30	$3,0 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-2}$
40	$3,5 \times 10^{-1}$	$1,7 \times 10^{-1}$
50	$1,8 \times 10^0$	$5,6 \times 10^{-1}$
60	$2,7 \times 10^0$	$9,8 \times 10^{-1}$
70	$5,2 \times 10^0$	$6,7 \times 10^{-1}$

Fonte: Dados de pesquisa.

Os resultados consolidados na Tabela 10 evidenciam o mesmo comportamento percolativo do compósito em regime estacionário: a condutividade média permanece extremamente baixa em 20% em massa, indicando um regime predominantemente isolante, e sofre um aumento abrupto de várias ordens de grandeza ao passar para 30%, o que é compatível com a formação inicial de caminhos condutores contínuos ao longo do filme. A partir de 40% em massa, observa-se um crescimento quase monotônico da condutividade, de 0,35 S/cm até 5,2 S/cm em 70%, com desvios padrão que, embora não desprezíveis, permanecem moderados frente aos valores médios, sugerindo boa reprodutibilidade entre as amostras de cada concentração e consolidando a interpretação de que o sistema evolui de um regime de ilhas condutoras isoladas para uma rede percolada bem estabelecida.

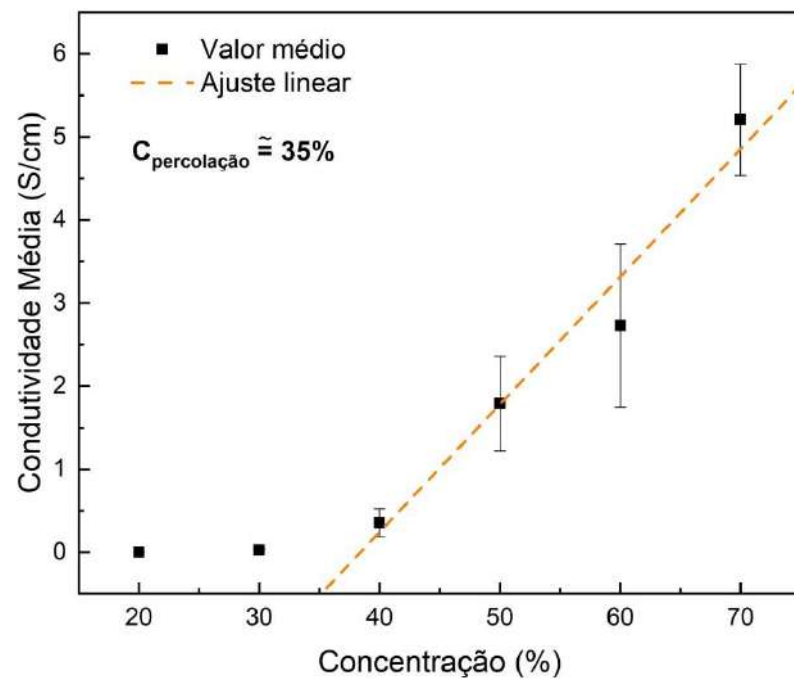
Para facilitar a visualização dos resultados discutidos, a Figura 26 apresenta a sobreposição dos dados obtidos nas Tabelas 4 a 9 em comparação com aqueles da Tabela 10, todos representados em escala logarítmica. Já a Figura 27, por sua vez, mostra os resultados da Tabela 10 em escala linear.

Figura 26 – Curvas de condutividade em função da concentração em escala logarítmica.



Fonte: Dados de pesquisa.

Figura 27 - Gráfico de condutividade vs. concentração em escala linear a partir do qual foi feito o ajuste para determinar a concentração de percolação.



Fonte: Dados de pesquisa.

Na Figura 26 é possível observar uma tendência comum em todas as curvas, que é o crescimento exponencial da condutividade elétrica à medida que a concentração de grafeno aumenta até cerca de 40%, enquanto a Figura 27 revela, a partir dessa faixa, uma dependência aproximadamente linear da condutividade elétrica com o aumento da concentração de grafeno. Esse comportamento é compatível com o fenômeno de percolação da fase condutora do compósito [142], sendo que o ajuste linear apresentado na Figura 27 sugere uma concentração de percolação em torno de 35%. De acordo com a teoria da percolação, ao se atingir esse limiar, o número de caminhos condutores conectados aumenta com a fração de material condutor, de modo que é esperado que, acima da concentração de percolação, a curva de condutividade em função da concentração apresente um crescimento aproximadamente linear, conforme observado na Figura 27. Em contrapartida, para concentrações inferiores a esse limite, presume-se a formação de ilhas isoladas de material condutor; nesse regime, o transporte de cargas ocorre por meio de saltos entre tais ilhas, e as distâncias que as separam diminuem à medida que a concentração de material condutor aumenta, o que leva a uma dependência de caráter exponencial entre a condutividade elétrica e a concentração de fase condutora, em concordância com o que é mostrado na Figura 26.

Para tornar a análise quantitativa mais robusta, pode-se determinar a concentração de percolação utilizando o formalismo clássico da teoria de percolação aplicada a compósitos condutores. Nessa abordagem, considera-se que, acima de um valor crítico de concentração de carga condutora (φ_c), a condutividade elétrica segue, em primeira aproximação, uma lei de potência do tipo:

$$\sigma(\varphi) = \sigma_0(\varphi - \varphi_c)^t \quad (101)$$

Na qual φ é a concentração de grafeno, σ_0 é um fator pré-exponencial e t é o expoente crítico associado à conectividade da rede condutora [143,144]. Para linearizar essa relação, foi tomada a forma logarítmica:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 + t \cdot \ln(\varphi - \varphi_c) \quad (102)$$

Deste modo, para um valor adequado de φ_c , a representação de $\ln \sigma$ em função de $\ln(\varphi - \varphi_c)$ deve resultar em uma dependência aproximadamente linear. Na prática, o procedimento consistiu em restringir a análise ao domínio nitidamente condutor do sistema, isto é, às concentrações em que a condutividade já havia aumentado diversas ordens de grandeza em relação à matriz isolante (40–70% em massa de grafeno), evitando-se pontos

muito próximos ou abaixo do limiar de percolação, nos quais efeitos de tamanho finito, heterogeneidade microestrutural e contribuições de tunelamento podem introduzir desvios significativos em relação ao regime assintótico descrito pela lei de potência [143,145]. A partir desse subconjunto de dados, foram testados valores candidatos de φ_c em torno da faixa previamente inferida, recalculando-se $\ln(\varphi - \varphi_c)$ e efetuando-se, para cada candidato, o ajuste linear de $\ln \sigma$ em função dessa variável. O valor de φ_c foi então escolhido como aquele que maximiza a linearidade do ajuste, com o coeficiente de determinação R^2 mais próximo de 1, e que conduz a um expoente t fisicamente plausível, procedimento amplamente empregado em compósitos poliméricos contendo cargas como nanotubos de carbono, negro de fumo e grafeno [143-145,148]. Os valores calculados são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Parâmetros obtidos com o ajuste linear da Equação 102.

φ_c (% em massa)	Fator pré-exponencial	Expoente crítico	R^2
31	$(7,6 \pm 0,6) \times 10^{-3}$	$1,8 \pm 0,2$	0,98357
32	$(1,2 \pm 0,5) \times 10^{-2}$	$1,7 \pm 0,2$	0,98542
33	$(1,7 \pm 0,5) \times 10^{-2}$	$1,6 \pm 0,1$	0,98723
34	$(2,7 \pm 0,5) \times 10^{-2}$	$1,4 \pm 0,1$	0,98890
35	$(4,2 \pm 0,6) \times 10^{-2}$	$1,3 \pm 0,1$	0,99029
36	$(6,7 \pm 0,3) \times 10^{-2}$	$1,2 \pm 0,1$	0,99113
37	$(1,1 \pm 0,3) \times 10^{-1}$	$1,1 \pm 0,1$	0,99087
38	$(1,8 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	$0,9 \pm 0,1$	0,98834
39	$(3,4 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	$0,7 \pm 0,1$	0,98007

Fonte: Dados de pesquisa.

A partir da tabela, temos que a concentração de percolação está em torno de $\varphi_c \approx (36 \pm 2)$ % em massa de grafeno, acompanhada de um expoente crítico $t \approx 1,2 \pm 0,1$ e de um ajuste linear em escala log-log com $R^2 \approx 0,991$. Esse resultado indica que, acima de aproximadamente 36% em massa, o material passa a apresentar uma rede condutora bem estabelecida, na qual a condutividade cresce de forma sistemática com a concentração de grafeno, em concordância com o comportamento típico de sistemas percolativos tridimensionais [144,145,148]. Do ponto de vista da teoria de percolação ideal em redes infinitas, valores “universais” de t são frequentemente citados em torno de 1,3 para sistemas estritamente bidimensionais e de aproximadamente 2,0 para sistemas tridimensionais [144]. No entanto, em compósitos reais, o expoente crítico não é estritamente universal, pois depende de diversos fatores, como a morfologia da rede condutora, o grau de aglomeração e

segregação das partículas, a presença de tunelamento entre domínios condutores e a anisotropia induzida pelo processamento [144-147].

Estudos experimentais de compósitos 3D baseados em nanotubos de carbono dispersos em matrizes poliméricas mostram que t pode variar amplamente entre 1,0 e 3,0, mesmo em sistemas cuja geometria global e espessura do filme são claramente tridimensionais [144]. Em compósitos látex/carbon black em filmes espessos, por exemplo, são reportados expoentes em torno de 1,6 a 2,0 para redes condutoras formadas em volume, ainda que a amostra tenha forma de filme [145]. No caso específico de sistemas contendo grafeno em matriz polimérica, também se observam expoentes na faixa 1,5 a 2,0 para redes condutoras desenvolvidas em compósitos volumétricos, reforçando o caráter não universal de t em materiais não ideais [144,148].

Com base nisto, tem-se que o valor $t \approx 1,21$ obtido para o compósito ABS/grafeno pode ser interpretado como indicativo de uma rede condutora que é influenciada por aspectos como a orientação parcial das folhas de grafeno ao longo do plano do filme, a conectividade preferencial em determinadas regiões da matriz e a presença de mecanismos de tunelamento [144–147]. Embora esse valor seja ligeiramente inferior ao expoente “típico” de percolação 3D ideal, ele permanece dentro da faixa usualmente observada em compósitos poliméricos condutores, nos quais a morfologia complexa e a heterogeneidade intrínseca levam a desvios em relação aos valores universais previstos para redes regulares [144–147]. Além disso, a concordância entre a estimativa de $\varphi_c \approx (36 \pm 2) \%$ com o valor obtido pelo ajuste linear reforça a consistência física do modelo adotado.

Convém destacar que quando comparado a sistemas reportados na literatura, o limiar de percolação obtido situa-se em um patamar relativamente elevado. Em uma revisão abrangente sobre compósitos grafeno-polímero, Marsden et al. [149] destacam que o limiar de percolação depende fortemente da razão de aspecto da carga condutora. Nesse sentido, materiais com elevada razão de aspecto, como grafeno de poucas camadas ou óxido de grafeno reduzido com espessura próxima à de uma monocamada, tendem a atingir a percolação com frações de carga muito baixas, frequentemente inferiores a 1% em volume. De modo semelhante, He e Tjong [150] reportaram um limiar de percolação de apenas 0,31% em volume para compósitos de grafeno reduzido em matriz de PVDF, atribuindo esse valor diretamente à elevada razão de aspecto das folhas e à sua dispersão homogênea na matriz polimérica.

Em contraste, sistemas baseados em grafeno multicamadas ou em nanoplaquetas de grafite apresentam limiares de percolação substancialmente mais elevados. Ye et al. [151], ao investigarem nanocompósitos de poli(éter cetona) contendo grafeno multicamadas com espessura entre 2 e 10 nm, obtiveram um limiar de percolação de 15,87% em volume para uma das rotas de processamento estudadas. Essa diferença em relação aos sistemas constituídos por cargas de alta razão de aspecto é atribuída, precisamente, à maior espessura das partículas, a qual reduz a razão entre a área lateral disponível para contato elétrico e o volume ocupado por cada partícula. Como consequência, torna-se necessária uma fração de carga mais elevada para que se estabeleça uma rede percolada equivalente.

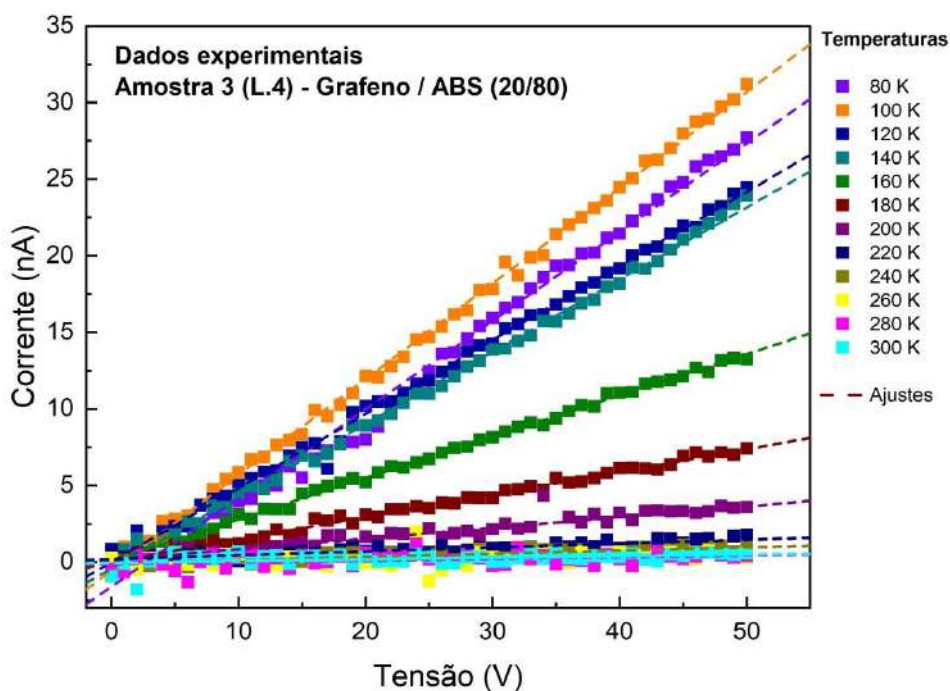
Além da razão de aspecto, a presença de defeitos estruturais no grafeno constitui um segundo fator relevante para a elevação do limiar de percolação. Marsden et al. [149] observam que materiais obtidos por rotas de processamento capazes de introduzir defeitos e grupos funcionais residuais, como o grafeno produzido pela redução de óxido de grafeno, podem apresentar condutividade intrínseca até dez vezes inferior à de nanotubos de carbono comparáveis. Essa redução é atribuída diretamente à presença de oxigênio residual e de defeitos estruturais nas folhas. Embora esse efeito seja descrito, primariamente, em termos da condutividade máxima atingida pelo compósito, a mesma revisão associa explicitamente a qualidade estrutural da carga condutora à eficiência de formação da rede percolada. Dessa forma, folhas com maior densidade de defeitos tendem a exigir uma fração de carga mais elevada para alcançar a mesma conectividade elétrica que seria obtida com materiais de maior pureza cristalina.

Tomados em conjunto, esses resultados sustentam a interpretação de que o elevado limiar de percolação obtido é compatível com as características estruturais do grafeno utilizado. Por se tratar de um material multicamadas, com razão de aspecto inferior àquela observada em folhas monocamada ou de poucas camadas, e por apresentar grau moderado de desordem estrutural, conforme evidenciado pela análise da banda D no espectro Raman, é esperado que a fração de carga necessária para estabelecer a percolação seja substancialmente maior do que aquela observada em sistemas de referência baseados em grafeno de alta qualidade cristalina e elevada razão de aspecto.

4.3.2 Medidas em função da temperatura

Para investigar o comportamento da condutividade elétrica em função da temperatura e identificar os possíveis mecanismos de transporte de carga nos compósitos desenvolvidos, foram realizadas medidas de condutividade em regime de excitação estacionária (DC) em diferentes condições de temperatura. Para isso, utilizaram-se filmes representativos de cada concentração em massa de grafeno. No caso específico da amostra com 20% de grafeno, o intervalo de tensão aplicado foi ajustado de modo a preservar a integridade do filme e a obter leituras com um menor nível de ruído. Para as demais concentrações, empregou-se o intervalo de tensão de -2 a 2 V, de forma a se obter 50 pontos por curva. Representando o conjunto de dados, a Figura 28 apresenta as curvas de corrente em função da tensão para um filme do lote extra (L.4) com 20% de grafeno, enquanto a Figura 29 reúne os resultados correspondentes às amostras com 70% de grafeno; os demais conjuntos estão descritos no Apêndice C. Como a variação da resistência do compósito com 70% de grafeno em função da temperatura foi muito pequena, a Figura 29 exhibe apenas parte dos resultados obtidos, referentes às temperaturas de 80 K e 300 K.

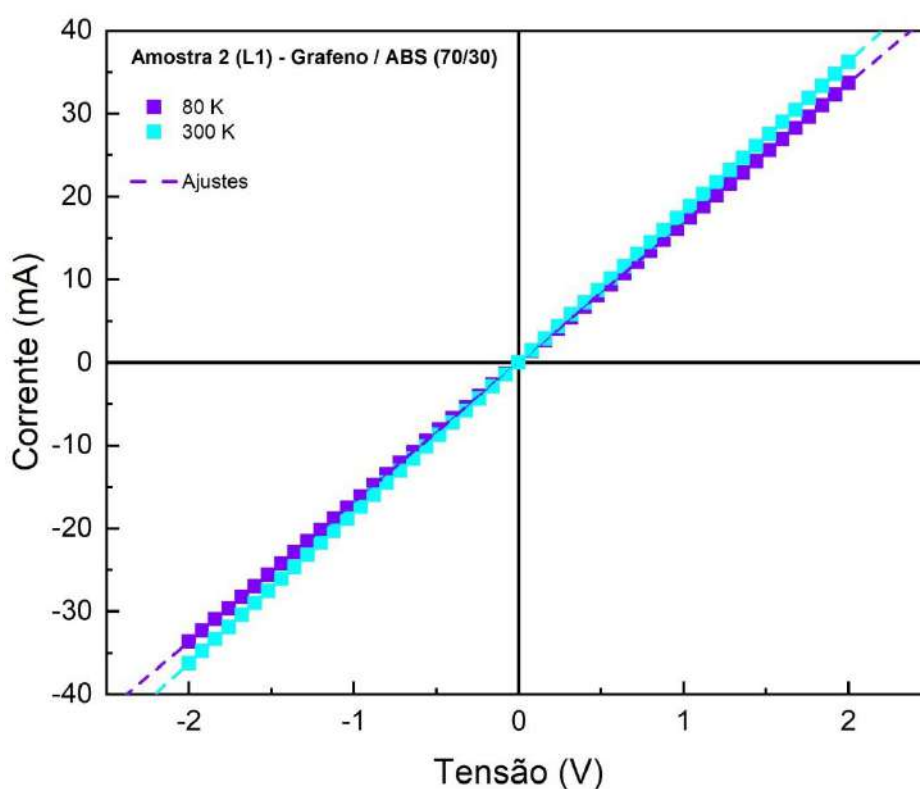
Figura 28 – Gráfico de I vs. V em diferentes temperaturas para um filme composto por ABS / Grafeno (20/80).



Fonte: Dados de pesquisa.

Na Figura 28, observa-se que, embora o comportamento seja aproximadamente ôhmico, as curvas apresentam inclinações significativamente distintas à medida que a temperatura varia, indicando que, quando a fase isolante é predominante, a condutividade elétrica apresenta forte dependência com a temperatura.

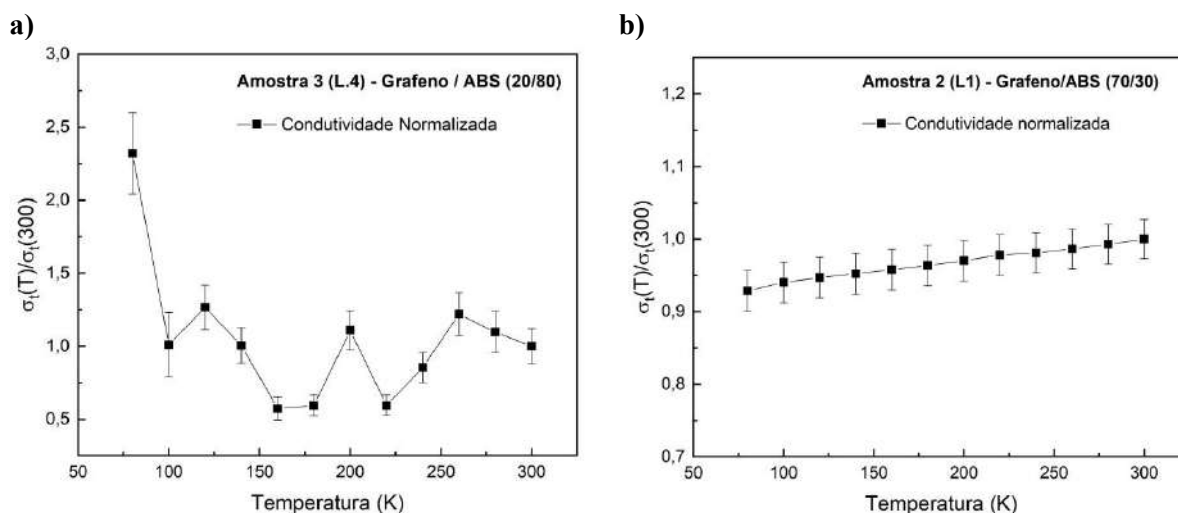
Figura 29 – Gráfico de I vs. V em diferentes temperaturas para um filme composto por ABS / Grafeno (70/30).



Fonte: Dados de pesquisa.

Na Figura 29, verifica-se um comportamento ôhmico em todo o intervalo de temperatura considerado, caracterizado por uma fraca dependência da condutividade em relação à temperatura; esse padrão é comum a todas as concentrações iguais ou superiores a 30% de grafeno, sendo a amostra com 20% a única exceção. Essa tendência é reforçada pelas curvas de condutividade elétrica em função da temperatura apresentadas na Figura 30, que compara os compósitos com 20% e 70% de grafeno e apresenta a condutividade normalizada ao valor em 300 K. Essa normalização em 300 K é adotada para remover diferenças de magnitude absoluta entre as amostras e evidenciar apenas a variação relativa da condutividade com a temperatura, permitindo uma comparação mais direta da intensidade da dependência térmica entre as diferentes concentrações de grafeno.

Figura 30 – Gráficos de condutividade elétrica normalizada pela condutividade a 300 K vs. temperatura obtidos a partir dos filmes compostos por 20% de grafeno em massa e 70% de grafeno em massa.



Fonte: Dados de pesquisa.

Para a amostra contendo 20% de grafeno, os resultados indicam a ausência de uma tendência sistemática da condutividade em resposta à variação térmica. O comportamento observado é caracterizado por oscilações dos valores de condutividade dentro de faixas relativamente delimitadas, o que sugere que a fase condutora não estabeleceu uma rede percolativa tridimensional robusta e contínua através da matriz de ABS. O transporte de carga ocorre de forma restrita, predominantemente através de aglomerados isolados de grafeno ou por caminhos condutores extremamente tênues. Consequentemente, a mobilidade dos portadores de carga é governada por eventos de condução localizados e altamente sensíveis a barreiras interfaciais dispersas, fazendo com que o fornecimento de energia térmica não se traduza em um ganho direto e contínuo na mobilidade global dos portadores, resultando nas flutuações e não linearidades observadas.

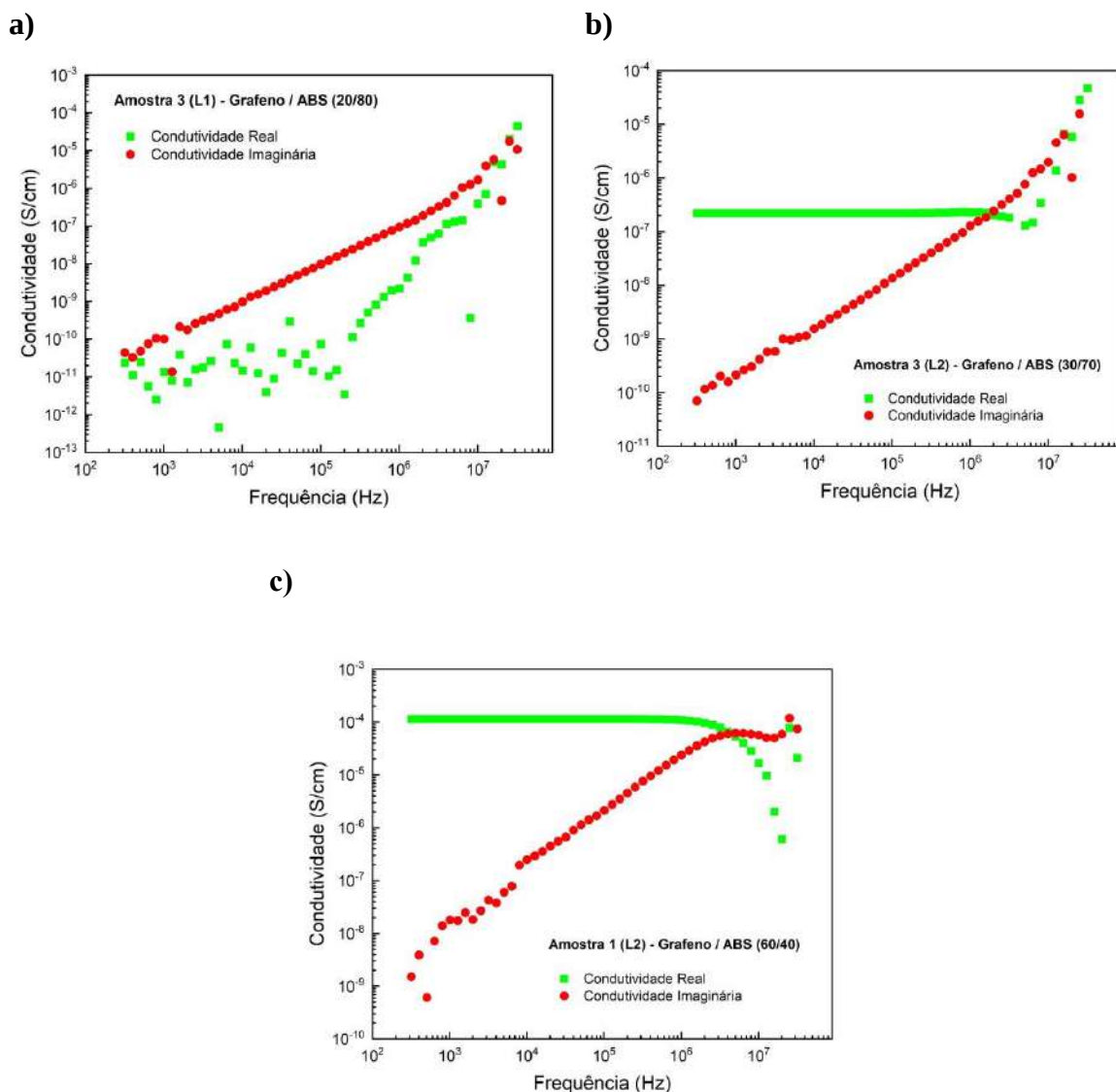
Em contrapartida, a formulação com 70% de grafeno apresenta um comportamento sistemático, também observado para os compósitos com 30% de grafeno ou mais, no qual a condutividade aumenta à medida que a temperatura se eleva. Em razão da alta carga de material particulado, forma-se uma rede densa e intrincada de caminhos condutores, mas, ainda assim, as partículas de grafeno frequentemente permanecem separadas por camadas de polímero remanescente, que atuam como barreiras de potencial. Com o aumento da

temperatura, a energia térmica disponível permite que os elétrons superem ou tunelem através dessas barreiras energéticas de modo mais eficiente, refletindo-se no ganho progressivo da condutividade elétrica.

4.4 Caracterizações elétricas em corrente alternada (AC)

Todas as amostras produzidas foram caracterizadas por espectroscopia de impedância em temperatura ambiente, e os resultados foram analisados a partir das componentes real e imaginária da condutividade complexa em função da frequência do sinal de excitação. A Figura 31 ilustra três respostas típicas observadas para filmes com 20%, 30% e 60% de grafeno em massa, tomadas como representativas do conjunto. No caso, as amostras de 20% apresentaram padrões mutuamente semelhantes; o mesmo ocorreu para as formulações de 30% e 40% que reproduziram o comportamento exemplificado pela amostra de 30%. De forma análoga, as amostras com 50%, 60% e 70% exibiram respostas similares às da amostra de 60%. Os demais resultados são apresentados no Apêndice D.

Figura 31 - Componente real e imaginária da condutividade vs. frequência para filmes com diferentes concentrações de grafeno em massa, sendo: (a) 20%; (b) 30%; (c) 60%.



Fonte: Dados de pesquisa.

Do ponto de vista físico, a resposta em corrente alternada pode ser descrita por uma condutividade complexa, $\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega)$, na qual $\sigma'(\omega)$ é o termo em fase com o campo elétrico, associado à dissipação ôhmica, enquanto $\sigma''(\omega)$ representa o termo em quadratura, ligado ao armazenamento de energia por meio de processos de polarização ou de uma capacitância efetiva. Em termos eletromagnéticos, o peso de cada termo pode ser interpretado pela comparação entre corrente de condução ($\propto \sigma E$) e corrente de deslocamento ($\propto \epsilon \partial E / \partial t$): quando a corrente de condução domina, a resposta tende a ser majoritariamente

resistiva, com predomínio de $\sigma'(\omega)$; quando a polarização domina, o caráter reativo cresce, refletindo no crescimento de $\sigma''(\omega)$.

Na amostra com 20% de grafeno, observa-se que a componente imaginária da condutividade é predominante sobre a componente real em praticamente toda a faixa de frequências investigada. Esse comportamento é consistente com um material não percolado, no qual não existe um caminho contínuo de condução; nesse cenário, a resposta AC tende a ser governada por acúmulo de cargas e polarização interfacial, além de acoplamentos capacitivos entre domínios condutores isolados, o que intensifica a contribuição fora de fase e, portanto $\sigma''(\omega)$.

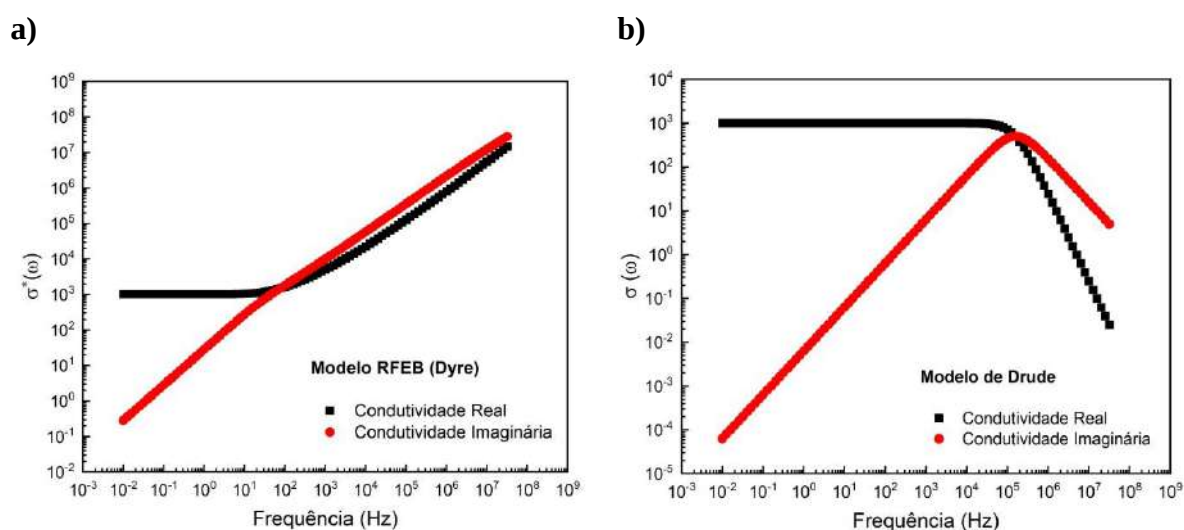
Para concentrações superiores, a componente real passa a ser maior e claramente predominante. A interpretação central é que, a partir dessa faixa de concentração, forma-se uma rede percolada, ou suficientemente conectada, de caminhos condutores, de modo que a corrente passa a fluir majoritariamente em fase com o campo aplicado. Em termos práticos, o material se comporta mais como um resistor efetivo do que como um elemento capacitivo, uma vez que a condução através da rede impõe perdas por efeito Joule e eleva $\sigma'(\omega)$, enquanto $\sigma''(\omega)$ torna-se relativamente menos relevante porque a fração da resposta associada ao armazenamento de energia diminui quando há conectividade elétrica macroscópica.

Além disso, as curvas experimentais evidenciam dois regimes bem definidos. Em baixas frequências, observa-se um patamar quase constante de $\sigma'(\omega)$, associado ao regime de condução de longo alcance, no qual a corrente percorre preferencialmente os caminhos condutores mais conectados. À medida que a frequência aumenta, surge um segundo regime, no qual $\sigma'(\omega)$ passa a apresentar dispersão. Esse tipo de transição é compatível com descrições para sólidos desordenados baseadas em condução por saltos ou atravessamento de barreiras, como o modelo de barreiras aleatórias discutido por Dyre, por exemplo, nas quais a condutividade complexa é determinada por parâmetros relacionados à condutividade DC e à intensidade de perdas dielétricas, reproduzindo o surgimento de um patamar em baixa frequência e dispersão em altas frequências.

Com base nessas considerações, e após uma ampla revisão da literatura aliada à simulação do comportamento teórico das curvas de condutividade descritas pelas equações 35 e 46, realizadas para fins de comparação, verificou-se que as amostras com concentrações de

grafeno inferiores à concentração de percolação e ligeiramente acima desse limiar apresentam um perfil condutivo bem descrito pelo modelo de Dyre, enquanto as amostras com 50%, 60% e 70% de grafeno em massa exibem um comportamento compatível com o modelo de Drude. A Figura 32 mostra as curvas teóricas geradas a partir desses modelos, utilizando parâmetros com as seguintes ordens de grandeza: $\sigma_{DC} = 10^3$ e $\tau = 10^{-6}$ para o modelo de Drude e $\sigma_0 = 10^3$; $\gamma_{máx} = 10^{10}$ e $\gamma_{min} = 10^2$ para o modelo de Dyre.

Figura 32 – Curvas teóricas obtidas para o modelo de Dyre, em (a), e para o modelo de Drude, em (b).



Fonte: Dados de pesquisa.

Por fim, as amostras também foram caracterizadas em função da temperatura, mantendo-se o mesmo procedimento de aquisição e o mesmo formalismo de análise empregado em temperatura ambiente, a fim de permitir uma comparação direta e consistente entre as diferentes concentrações de grafeno. Essa abordagem possibilita avaliar como a evolução térmica altera a conectividade efetiva da rede condutora e os processos dinâmicos associados à resposta em corrente alternada, bem como discutir, de forma sistemática, a influência da temperatura sobre a condutividade complexa e, consequentemente, sobre o mecanismo de transporte de carga do compósito ao longo do intervalo térmico investigado.

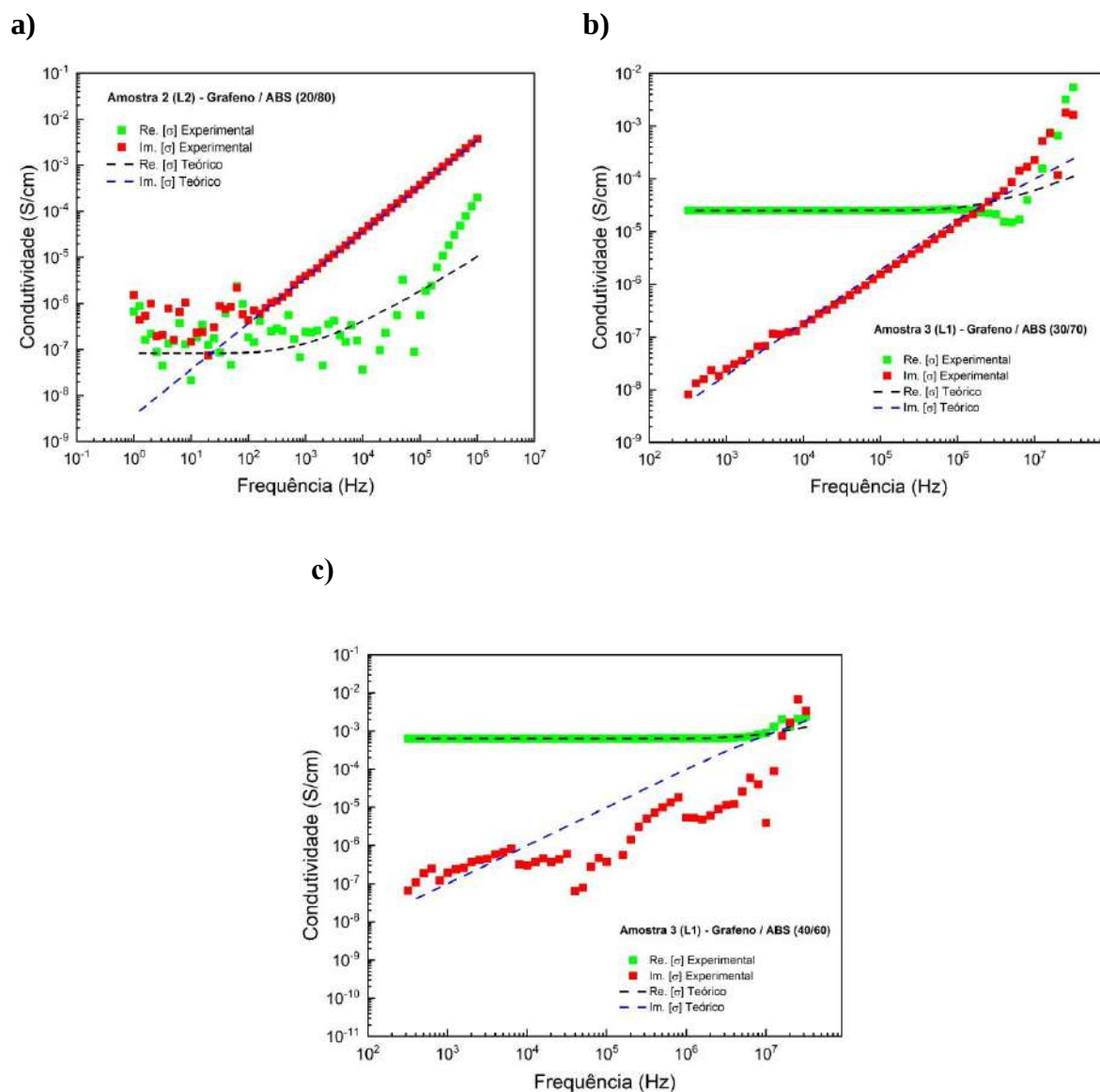
4.4.1 Modelo de Dyre

No modelo de Dyre a condução elétrica é interpretada considerando-se o transporte por saltos sob uma distribuição de barreiras de energia. Nesse sentido, a dispersão da condutividade com a frequência não é atribuída a um único tempo de relaxação, mas a um espectro de dinâmicas de transição que coexistem no material.

Na forma empregada neste trabalho, o ajuste é parametrizado por σ_0 , $\gamma_{min.}$ e $\gamma_{máx.}$. Os parâmetros $\gamma_{min.}$ e $\gamma_{máx.}$ são introduzidos como limites inferior e superior de um conjunto efetivo de taxas de salto. O fato de ambos terem unidade de frequência (Hz) decorre diretamente do seu significado físico, uma vez que γ representa um número médio de eventos por unidade de tempo. Essa escolha é particularmente natural em espectroscopia no domínio da frequência porque a resposta do material, excitada por um campo senoidal de frequência angular ω , depende da competição entre a rapidez do estímulo e a rapidez dos processos microscópicos, isto é, de razões adimensionais do tipo (γ / ω) . Nessa interpretação, $\gamma_{min.}$ está associado aos processos lentos do transporte, que correspondem a eventos de salto que exigem a superação de barreiras efetivas mais altas ou a travessia de regiões mais resistivas entre domínios condutivos, os quais tendem a controlar a contribuição de longo alcance ao transporte dentro de um ciclo do campo. Em contraste, $\gamma_{máx.}$ está ligado aos processos rápidos, que consistem em transições de barreiras baixas e em escalas espaciais curtas, frequentemente locais, que conseguem acompanhar a alternância do campo mesmo em frequências elevadas e, por isso, sustentam a componente dispersiva do espectro em alta frequência.

A Figura 33 mostra a sobreposição das curvas teóricas com os dados experimentais de amostras representativas, indicando que o formalismo empregado captura adequadamente o comportamento da condutividade das amostras analisadas.

Figura 33 - Componente real e imaginária da condutividade sobrepostas às curvas teóricas do modelo RFEB, sendo: (a) filme com 20 % de concentração de grafeno em massa; (b) filme com 30 % de concentração de grafeno em massa e (c) filme com 40 % de concentração de grafeno em massa.



Fonte: Dados de pesquisa.

As Tabelas 12, 13 e 14 apresentam, respectivamente, os parâmetros obtidos em temperatura ambiente para as amostras com 20%, 30% e 40% de grafeno em massa, ajustadas pelo modelo na forma da equação 35. Em cada tabela, também são apresentados os valores médios acompanhados de seus respectivos desvios padrão, os quais são adotados como incertezas associadas.

Tabela 12 – Parâmetros utilizados para ajustar os dados obtidos para os filmes com 20% de concentração de grafeno em massa, utilizando-se a equação 35.

Identificação	σ_0 (S/cm)	$\gamma_{min.}$ (Hz)	$\gamma_{máx.}$ (Hz)
Amostra 1 - Lote 1	$2,51 \times 10^{-10}$	$1,75 \times 10^2$	$2,10 \times 10^8$
Amostra 2 - Lote 1	$1,86 \times 10^{-10}$	$1,74 \times 10^2$	$2,80 \times 10^8$
Amostra 3 - Lote 1	$1,82 \times 10^{-10}$	$1,52 \times 10^2$	$2,50 \times 10^8$
Amostra 1 - Lote 2	$1,52 \times 10^{-10}$	$1,60 \times 10^2$	$3,20 \times 10^8$
Amostra 2 - Lote 2	$3,64 \times 10^{-10}$	$1,64 \times 10^2$	$3,60 \times 10^8$
Amostra 3 - Lote 2	$2,92 \times 10^{-10}$	$1,01 \times 10^2$	$3,61 \times 10^8$
Valor médio	$(2,4 \pm 0,7) \times 10^{-10}$	$(1,6 \pm 0,2) \times 10^2$	$(2,9 \pm 0,5) \times 10^8$

Fonte: Dados de pesquisa.

Tabela 13 – Parâmetros utilizados para ajustar os dados obtidos para os filmes com 30% de concentração de grafeno em massa, utilizando-se a equação 35.

Identificação	σ_0 (S/cm)	$\gamma_{min.}$ (Hz)	$\gamma_{máx.}$ (Hz)
Amostra 1 - Lote 1	$2,17 \times 10^{-5}$	$1,78 \times 10^6$	$8,10 \times 10^{12}$
Amostra 2 - Lote 1	$1,70 \times 10^{-5}$	$2,10 \times 10^6$	$6,25 \times 10^{12}$
Amostra 3 - Lote 1	$1,77 \times 10^{-5}$	$1,95 \times 10^6$	$6,10 \times 10^{12}$
Amostra 1 - Lote 2	$9,94 \times 10^{-5}$	$9,15 \times 10^6$	$6,15 \times 10^{12}$
Amostra 2 - Lote 2	$9,30 \times 10^{-5}$	$8,21 \times 10^6$	$8,57 \times 10^{12}$
Amostra 3 - Lote 2	$1,34 \times 10^{-4}$	$1,22 \times 10^7$	$7,80 \times 10^{12}$
Valor médio	$(6,4 \pm 4,5) \times 10^{-5}$	$(5,9 \pm 4,1) \times 10^6$	$(7,2 \pm 0,9) \times 10^{12}$

Fonte: Dados de pesquisa.

Tabela 14 – Parâmetros utilizados para ajustar os dados obtidos para os filmes com 40% de concentração de grafeno em massa, utilizando-se a equação 35.

Identificação	σ_0 (S/cm)	$\gamma_{min.}$ (Hz)	$\gamma_{máx.}$ (Hz)
Amostra 1 - Lote 1	$3,83 \times 10^{-4}$	$3,95 \times 10^7$	$8,30 \times 10^{12}$
Amostra 2 - Lote 1	$5,72 \times 10^{-4}$	$7,50 \times 10^7$	$9,95 \times 10^{12}$
Amostra 3 - Lote 1	$6,49 \times 10^{-4}$	$9,55 \times 10^7$	$4,10 \times 10^{12}$
Amostra 1 - Lote 2	$1,27 \times 10^{-3}$	$5,21 \times 10^7$	$9,97 \times 10^{12}$
Amostra 2 - Lote 2	$1,66 \times 10^{-3}$	$9,30 \times 10^7$	$9,50 \times 10^{12}$
Amostra 3 - Lote 2	$1,69 \times 10^{-3}$	$9,44 \times 10^7$	$9,80 \times 10^{12}$
Valor médio	$(1,1 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	$(7,5 \pm 2,2) \times 10^7$	$(8,6 \pm 1,6) \times 10^{12}$

Fonte: Dados de pesquisa.

A análise conjunta dos resultados evidencia tendências fisicamente consistentes com o aumento da fração condutora, sendo possível observar um crescimento pronunciado de σ_0 ao passar de 20% para 30% e, novamente, para 40%, o que indica um aumento da contribuição condutiva associada ao grafeno na resposta global do compósito.

Em paralelo, $\gamma_{min.}$ também cresce de forma acentuada com o aumento da concentração, passando da ordem de 10^2 Hz em 20% para 10^6 – 10^7 Hz em 30% e alcançando 10^7 – 10^8 Hz na concentração de 40%. Em termos do modelo RFEB, isso indica que o conjunto de processos mais lentos tornam-se progressivamente mais rápidos, o que pode ser interpretado como uma redução da severidade dos passos limitantes do transporte, por exemplo, menores separações efetivas entre domínios condutores ou maior facilidade em transpor barreiras interfaciais, à medida que as redes condutivas se tornam mais robustas.

Já $\gamma_{máx.}$ assume valores da ordem de 10^{12} Hz para 30% e 40%, que são extremamente elevados quando comparados a janelas experimentais usuais de espectroscopia de impedância. Nessa situação, $\gamma_{máx.}$ funciona essencialmente como um corte superior fora da faixa medida, e o formato do espectro fica dominado principalmente por σ_0 e por $\gamma_{min.}$, que define a frequência característica de transição entre os regimes do espectro. Em 20%, $\gamma_{máx.}$ aparece na ordem de 10^8 Hz, que ainda é elevado, porém bem menor do que nos casos de maior concentração, sugerindo que o ajuste é mais sensível a esse parâmetro quando a rede condutiva se encontra menos estabelecida e com menor grau de conectividade.

A análise estatística dos parâmetros ajustados pelo modelo de Dyre, considerando os valores médios e os desvios padrão, evidencia que os valores médios de σ_0 , $\gamma_{min.}$ e $\gamma_{máx.}$ seguem tendências semelhantes às previamente discutidas revelando, ao mesmo tempo, que a dispersão amostra-a-amostra pode ser significativa para determinados parâmetros e composições.

A comparação das incertezas relativas mostra que $\gamma_{min.}$ e, principalmente, σ_0 podem apresentar dispersões elevadas em determinadas concentrações, chegando a valores comparáveis a uma fração substancial da própria média. Esse comportamento é coerente com a natureza do transporte descrito pelo RFEB, uma vez que, σ_0 e $\gamma_{min.}$ são parâmetros particularmente sensíveis às características que governam as etapas mais limitantes do transporte, como variações na conectividade elétrica efetiva, diferenças locais de espessura e alterações nas separações entre as regiões condutivas, por exemplo. Como essas variáveis

podem flutuar entre amostras de um mesmo lote, é esperado que pequenas diferenças microestruturais se traduzam em variações relativamente grandes nesses parâmetros.

É particularmente relevante observar que, para a concentração de 30%, a dispersão relativa de σ_0 e $\gamma_{min.}$ se mostrou mais acentuada do que nas demais composições, mostrando que essa faixa de concentração corresponde a um regime em que a resposta elétrica ainda é fortemente governada pela forma como a rede condutora se organiza, de modo que pequenas variações no arranjo local do grafeno acabam amplificando a variabilidade dos parâmetros extraídos. Em contrapartida, para teores mais elevados, a tendência é que o transporte se torne menos sensível a flutuações locais específicas, reduzindo parte dessa variabilidade, sobretudo em $\gamma_{min.}$. Já $\gamma_{máx.}$ preserva, em geral, dispersões relativas menores, tornando-o um parâmetro mais “robusto” no ajuste e, ao mesmo tempo, menos informativo para distinguir variações amostra-a-amostra quando comparado a σ_0 e $\gamma_{min.}$.

Em síntese, o conjunto de médias confirma que o modelo captura adequadamente a evolução global da resposta com a concentração de grafeno, enquanto as incertezas associadas, estimadas pelo desvio padrão, indicam que a metodologia é particularmente confiável para discutir tendências e ordens de grandeza. Ao mesmo tempo, o fato de parâmetros-chave como σ_0 e $\gamma_{min.}$ apresentarem dispersões elevadas indica que diferenças individuais entre as amostras, atribuíveis à variabilidade microestrutural nos filmes obtidos por rota líquida, podem limitar a sensibilidade dos ajustes para distinguir pequenas variações de amostras com a mesma concentração.

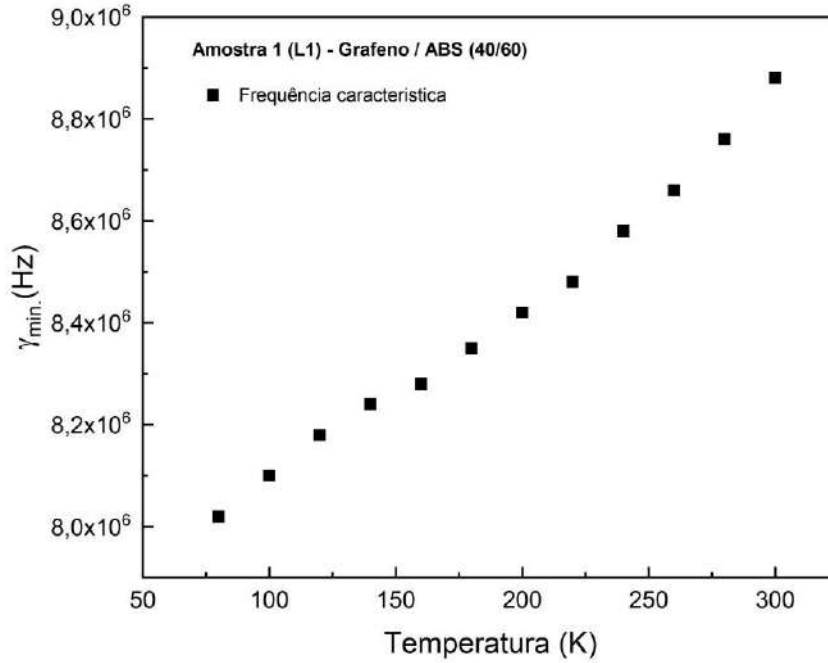
Quando o modelo é aplicado para investigar a dependência térmica da condutividade com a temperatura, observa-se que σ_0 varia muito pouco ao longo de todo o intervalo analisado, mantendo-se na mesma ordem de grandeza e apresentando um aumento de aproximadamente 10% a 15% entre 80 K e 300 K.

Os valores de $\gamma_{máx.}$ também apresentam um aumento sistemático tanto com a temperatura quanto com a concentração de grafeno. Para 20%, os valores variam de aproximadamente $1,5 \times 10^{12}$ a $4,0 \times 10^{12}$ Hz; para 30%, de $5,4 \times 10^{12}$ a $6,8 \times 10^{12}$ Hz; e, para 40%, de $8,3 \times 10^{12}$ a $9,8 \times 10^{12}$ Hz. Esse comportamento é coerente com o aumento progressivo da conectividade elétrica promovido pela incorporação de grafeno, uma vez que maiores concentrações da fase condutora tendem a reduzir as barreiras efetivas entre regiões condutoras e deslocar os processos de resposta elétrica para frequências mais elevadas. A

ordem de grandeza obtida também é compatível com a literatura, pois Kadlec et al., ao aplicar uma formulação baseada no modelo de Dyre para descrever a contribuição de hopping em filmes de GeTe, definiram que $\tau_{min} = 1/\gamma_{max.}$ e obtiveram $\tau_{min} = 190 \pm 30$ fs, o que corresponde a $\gamma_{max.} \cong 5,3 \times 10^{12}$ Hz [152]. Deste modo, tem-se que os valores ajustados, podem ser considerados fisicamente plausíveis para um limite superior efetivo de processos rápidos de condução em sistemas desordenados. Todos esses resultados são apresentados no Apêndice E.

Outro aspecto observado foi o aumento de $\gamma_{min.}$ com a elevação da temperatura em todos os casos, conforme ilustrado na Figura 34, a qual pode ser tomada como representativa do conjunto analisado pelo modelo. Esse crescimento de $\gamma_{min.}$ com a temperatura é uma consequência esperada para um transporte governado pela superação de barreiras, pois o aquecimento aumenta a fração de portadores com energia suficiente para transpor as barreiras mais altas que controlam os eventos mais lentos, acelerando justamente as transições que antes eram raras. Isso significa que processos antes limitados por barreiras elevadas passam a ocorrer com maior probabilidade por unidade de tempo, deslocando $\gamma_{min.}$ para valores maiores. Já os processos rápidos, associados a barreiras menores, tendem a permanecer muito rápidos em toda a faixa de temperatura medida e, em muitos casos, ficam efetivamente acima da janela experimental de frequências; por isso $\gamma_{max.}$ aparece como um corte superior alto e com impacto reduzido no ajuste quando $\gamma_{max.} \gg \omega$ no intervalo analisado. Dessa forma, é consistente que as variações mais marcantes com a temperatura sejam observadas em $\gamma_{min.}$, pois é esse parâmetro que “marca” a passagem do domínio em que a dinâmica lenta ainda contribui para o domínio em que predominam movimentos rápidos e locais em altas frequências.

Figura 34 – Gráfico de $\gamma_{min.}$ vs. T para uma amostra com 40% de concentração de grafeno em massa.



Fonte: Dados de pesquisa.

Outro fator que pode ser analisado pelo modelo é a densidade de portadores, que pode ser calculada a partir da equação 34, a qual define que: $\sigma_0 = C \gamma_{min} \ln \lambda$. De acordo com a literatura, a constante C pode ser expressa como:

$$C = \frac{ne^2a^2}{6K_B T} \quad (103)$$

Sendo n a densidade efetiva de portadores, e a carga elementar, a a distância média de salto, K_B a constante de Boltzmann e T a temperatura [89]. Substituindo na equação 34 e isolando-se n , obtém-se que:

$$n = \frac{6K_B T \sigma_0}{e^2 a^2 \gamma_{min} \ln \lambda} \quad (104)$$

Dessa forma, os parâmetros ajustados permitem determinar diretamente o produto na^2 , mas a separação entre n e a exige uma estimativa independente da distância média de salto e para tal adotou-se uma faixa nanométrica compatível com a literatura. Em compósitos a base de polianilina e grafeno, Mott, Pal, Goyal e Rawal reportaram distâncias médias de

salto entre 1,07 e 0,96 nm com o aumento da concentração de grafeno de 2% para 8% em massa, indicando que sistemas poliméricos a base de grafeno com boa conectividade podem apresentar saltos da ordem de 1 nm [28]. Por outro lado, Li e Kim mostraram que, em compósitos formados por partículas de materiais a base de carbono dispersas em matrizes poliméricas isolantes, distâncias interpartículas de até cerca de 10 nm podem ser consideradas relevantes para a condução elétrica. Esse valor foi adotado como critério para a ocorrência de tunelamento em compósitos contendo nanoplaquetas de grafite [153]. Assim, considerando que o grafeno em pó disperso no ABS tende a formar domínios ou agregados condutores separados por regiões poliméricas isolantes, foram estimados valores de a entre 1 e 10 nm, os quais são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – Valores estimados para a distância média de salto.

Identificação	a (nm)
20% - Amostra 1 (Lote 1)	9,85
20% - Amostra 1 (Lote 2)	9,14
30% - Amostra 2 (Lote 1)	3,87
30% - Amostra 3 (Lote 2)	3,59
40% - Amostra 1 (Lote 1)	2,98
40% - Amostra 3 (Lote 2)	2,92

Fonte: Dados de pesquisa.

Observa-se, portanto, uma redução sistemática da distância média de salto com o aumento da concentração de grafeno, com valores médios de aproximadamente 9,50 nm para 20%, 3,73 nm para 30% e 2,95 nm para 40%. Esse comportamento é coerente com a formação progressiva de uma rede condutora mais conectada, na qual o aumento da fração de grafeno reduz a separação das regiões condutoras.

Em posse desses resultados, a densidade de portadores foi calculada por meio da Equação 104, tanto para as amostras medidas em temperatura ambiente, com $T \cong 300$ K, quanto para os dados obtidos em função da temperatura. A Tabela 16 apresenta os valores médios determinados para cada concentração.

Tabela 16 - Média da densidade de portadores.

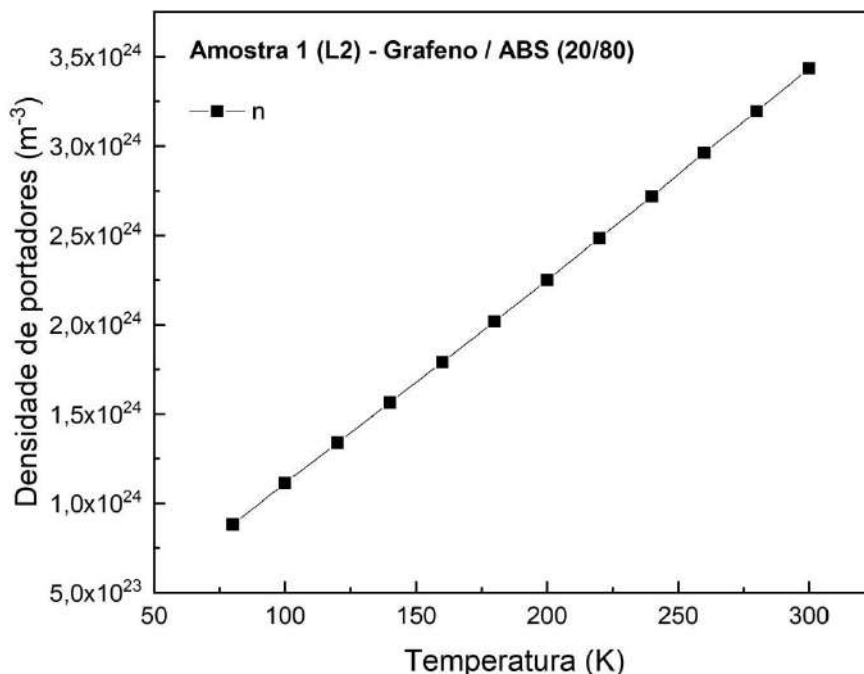
Concentração (%)	$n_{\text{médio}} (\text{m}^{-3})$	Desvio Padrão Médio
20	$1,23 \times 10^{23}$	$5,12 \times 10^{22}$
30	$5,17 \times 10^{24}$	$9,72 \times 10^{23}$
40	$1,35 \times 10^{25}$	$5,90 \times 10^{24}$

Fonte: Dados de pesquisa.

A partir dos dados apresentados, observa-se um crescimento acentuado da densidade de portadores com o aumento da concentração de grafeno. Esse comportamento é consistente com a maior disponibilidade de caminhos condutores e de regiões eletricamente ativas à medida que a fase condutora se torna mais interconectada. Os valores de desvio padrão indicam que a dispersão dos resultados é mais elevada nas amostras com 20% e 40% de grafeno, possivelmente em razão da maior sensibilidade do transporte à heterogeneidade morfológica, à distribuição local do grafeno e à proximidade da região de transição percolativa.

A ordem de grandeza obtida para as três concentrações analisadas variou entre 10^{23} a 10^{25} m^{-3} , que é uma faixa compatível com os valores reportados na literatura. Em compósitos revestidos com nanoplaquetas de grafeno, Nistal et al. reportaram densidades de portadores da ordem de 10^{19} cm^{-3} que é equivalente a 10^{25} m^{-3} , valores estes que estão dentro do mesmo patamar de grandeza observado [154]. De modo semelhante, em materiais contendo óxido de grafeno reduzido modificado por tratamento hidrotérmico, Mombeshora et al. apresentaram medidas por efeito Hall com densidades na faixa de 10^{17} - 10^{18} cm^{-3} , ou seja, na faixa de aproximadamente 10^{23} - 10^{24} m^{-3} [155]. Dessa forma, tem-se que os resultados obtidos apresentam magnitude compatível com os valores reportados na literatura, assim como aqueles determinados em função da temperatura. A Figura 35, que pode ser considerada representativa do conjunto analisado, ilustra o comportamento observado.

Figura 35 – Gráfico da densidade de portadores em função da temperatura para uma amostra representativa com 20% de concentração de grafeno.



Fonte: Dados de pesquisa.

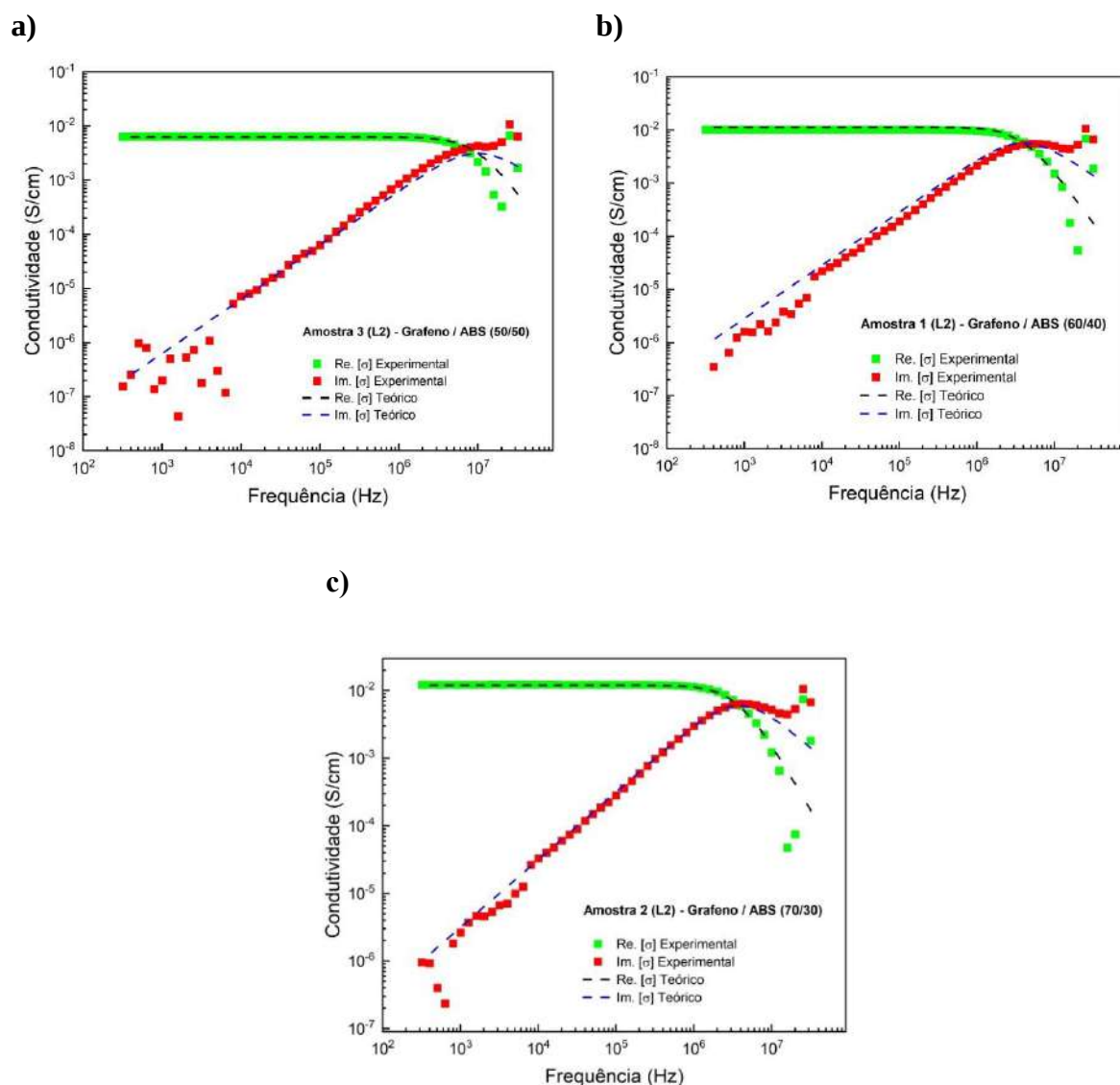
O crescimento aproximadamente linear da densidade de portadores com a temperatura sugere que o aumento térmico favorece a ativação de estados ou caminhos adicionais de condução, elevando a população efetiva de portadores envolvidos nos processos de salto. Assim, a evolução conjunta de n com a concentração e com a temperatura reforça a interpretação de que, entre 20% e 40% de grafeno, o transporte elétrico é governado pela ampliação progressiva da conectividade entre domínios condutores e pela ativação térmica de processos de hopping em uma matriz estruturalmente desordenada.

4.4.2 Modelo de Drude

No modelo de Drude, a resposta em corrente alternada é descrita por uma condutividade complexa do tipo $\sigma = \sigma_0 / (1 - i\omega\tau)$, em que $\sigma_0 = ne^2\tau/m$ reúne, a contribuição combinada da densidade de portadores n e da dinâmica de relaxação, enquanto τ é a constante de tempo associada ao amortecimento do movimento coletivo dos portadores, adaptação essa que foi adotada para facilitar o ajuste por meio da equação 46. Em materiais ideais, τ pode ser interpretado como o tempo médio entre eventos de espalhamento. Em compósitos poliméricos condutores, entretanto, a microestrutura é heterogênea e a condução

se estabelece por uma rede de caminhos formados pela fase condutora; assim, ao ajustar espectros com o formalismo de Drude, σ_0 e τ devem ser interpretados como parâmetros efetivos que sintetizam, em escala macroscópica, efeitos de conectividade, resistência de junções entre domínios condutores e dispersão estrutural. A Figura 36 apresenta a sobreposição das curvas teóricas com os dados experimentais de amostras representativas, indicando que o formalismo empregado descreve adequadamente o comportamento da condutividade das amostras analisadas.

Figura 36 - Componente real e imaginária da condutividade sobrepostas às curvas teóricas do modelo de Drude para filmes com 50%, 60% e 70% de grafeno em massa, correspondentes a (a), (b) e (c), respectivamente.



Fonte: Dados de pesquisa.

As Tabelas 17, 18 e 19 reúnem, respectivamente, os parâmetros obtidos em temperatura ambiente para as amostras com 50%, 60% e 70% de grafeno em massa, ajustadas pelo modelo com a forma adaptada da equação 46, incluindo em cada caso os valores médios e seus respectivos desvios padrão, adotados como as incertezas associadas.

Tabela 17 – Parâmetros utilizados para ajustar os dados obtidos para os filmes com 50% de concentração de grafeno em massa, utilizando-se a equação 46.

Identificação	σ_0 (S/cm)	τ (s)
Amostra 1 - Lote 1	$2,23 \times 10^{-3}$	$4,92 \times 10^{-9}$
Amostra 2 - Lote 1	$2,24 \times 10^{-3}$	$4,79 \times 10^{-9}$
Amostra 3 - Lote 1	$2,21 \times 10^{-3}$	$4,59 \times 10^{-9}$
Amostra 1 - Lote 2	$8,04 \times 10^{-3}$	$2,79 \times 10^{-8}$
Amostra 2 - Lote 2	$5,55 \times 10^{-3}$	$1,99 \times 10^{-8}$
Amostra 3 - Lote 2	$5,46 \times 10^{-3}$	$1,59 \times 10^{-8}$
Valor médio	$(4,3 \pm 2,1) \times 10^{-3}$	$(1,3 \pm 0,8) \times 10^{-8}$

Fonte: Dados de pesquisa.

Tabela 18 – Parâmetros utilizados para ajustar os dados obtidos para os filmes com 60% de concentração de grafeno em massa, utilizando-se a equação 46.

Identificação	σ_0 (S/cm)	τ (s)
Amostra 1 - Lote 1	$5,01 \times 10^{-3}$	$9,97 \times 10^{-9}$
Amostra 2 - Lote 1	$3,77 \times 10^{-3}$	$9,27 \times 10^{-9}$
Amostra 3 - Lote 1	$3,83 \times 10^{-3}$	$9,66 \times 10^{-9}$
Amostra 1 - Lote 2	$1,13 \times 10^{-2}$	$3,97 \times 10^{-8}$
Amostra 2 - Lote 2	$1,03 \times 10^{-2}$	$2,97 \times 10^{-8}$
Amostra 3 - Lote 2	$9,02 \times 10^{-3}$	$2,92 \times 10^{-8}$
Valor médio	$(7,2 \pm 3,2) \times 10^{-3}$	$(2,1 \pm 1,2) \times 10^{-8}$

Fonte: Dados de pesquisa.

Tabela 19 – Parâmetros utilizados para ajustar os dados obtidos para os filmes com 70% de concentração de grafeno em massa, utilizando-se a equação 46.

Identificação	σ_0 (S/cm)	τ (s)
Amostra 1 - Lote 1	$2,26 \times 10^{-2}$	$8,45 \times 10^{-8}$
Amostra 2 - Lote 1	$2,16 \times 10^{-2}$	$7,45 \times 10^{-8}$
Amostra 3 - Lote 1	$1,45 \times 10^{-2}$	$4,48 \times 10^{-8}$
Amostra 1 - Lote 2	$7,40 \times 10^{-3}$	$2,45 \times 10^{-8}$
Amostra 2 - Lote 2	$1,06 \times 10^{-2}$	$4,18 \times 10^{-8}$
Amostra 3 - Lote 2	$1,16 \times 10^{-2}$	$4,23 \times 10^{-8}$
Valor médio	$(1,5 \pm 0,4) \times 10^{-2}$	$(5,2 \pm 2,3) \times 10^{-8}$

Fonte: Dados de pesquisa.

Ao comparar os valores médios obtidos para 50%, 60% e 70% de grafeno, observa-se um aumento tanto de σ_0 quanto de τ . Esse comportamento é esperado para compósitos acima do limiar de percolação, pois o acréscimo de grafeno tende a ampliar a continuidade dos caminhos elétricos e a reduzir a influência relativa de regiões isolantes no transporte, elevando a condutividade efetiva. Além disso, como $\sigma_0 \propto n\tau$, o crescimento de σ_0 também pode refletir uma maior disponibilidade de portadores de carga na rede condutora. Valores mais elevados de τ indicam uma constante de tempo efetiva de relaxação maior na resposta em corrente alternada, o que é compatível com uma rede condutora mais contínua e com menor dissipação efetiva associada a contatos e descontinuidades. Nesse contexto, τ está relacionado ao tempo característico com que a corrente consegue se ajustar, ou acompanhar, variações do campo elétrico e, simultaneamente, se amortecer por mecanismos dissipativos.

Ao examinar os resultados para a concentração de 50%, observa-se que a diferença entre lotes é marcante, pois o Lote 1 apresenta grande consistência entre as amostras, enquanto o Lote 2 exibe parâmetros sistematicamente mais altos e com variações mais pronunciadas. Esse contraste sugere que, nessa composição, o comportamento elétrico extraído pelo modelo de Drude é particularmente sensível a variações de processamento e as diferenças de formação dos filmes entre os lotes.

Em 60%, o mesmo padrão se repete, pois o Lote 1 permanece em um patamar mais baixo, ao passo que o Lote 2 concentra os maiores valores de σ_0 e τ . Isso reforça a interpretação de que, mesmo acima do limiar de percolação, o comportamento elétrico não é determinado apenas pela concentração de material condutor, mas também por como a rede se

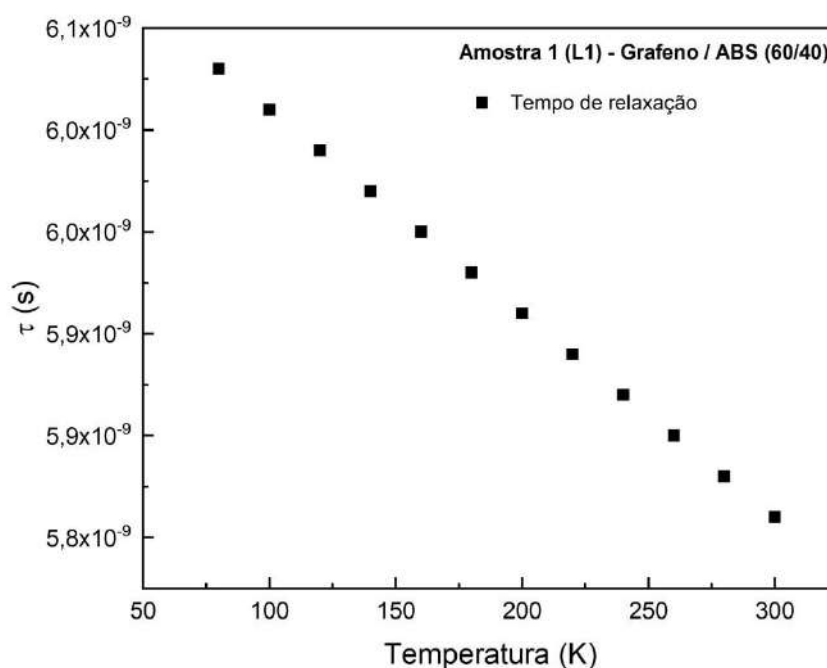
organiza no filme, incluindo a distribuição espacial do grafeno, a continuidade dos caminhos e a natureza dos contatos entre os domínios condutores. Já para 70% de grafeno, ocorre uma inversão do comportamento entre lotes em relação às composições anteriores, pelos mesmos motivos já destacados.

O padrão das incertezas, representadas pelos desvios padrão, sustenta essa interpretação. Em 50% e 60%, as incertezas associadas às médias são relativamente grandes, em consonância com uma maior sensibilidade a variações entre amostras e entre lotes; já em 70%, embora ainda exista variação, o conjunto indica uma resposta mais consolidada em termos de amplitude média de condução quando comparado às concentrações menores, o que é compatível com a ideia de que o aumento da fração condutora torna a condução menos dependente de flutuações locais, ainda que o lote possa favorecer ou prejudicar a eficiência final da rede.

Ao aplicar o formalismo de Drude para analisar a dependência com a temperatura, podemos avaliar como σ_0 e τ se comportam, sendo possível avaliar também a velocidade térmica dos portadores de carga, cujos valores estão apresentados integralmente no Apêndice F. Assim, a análise térmica desses parâmetros fornece uma leitura integrada de como a rede condutora responde ao aquecimento.

Em todas as concentrações e em ambos os lotes, observa-se uma tendência consistente de redução de τ com o aumento da temperatura, em concordância com os fundamentos do modelo de Drude. No formalismo clássico, τ representa a escala de tempo associada à relaxação do momento e é inversamente proporcional à taxa efetiva de espalhamento dos portadores. À medida que a temperatura se eleva, intensificam-se as excitações térmicas do meio e em um condutor ideal, isso se manifesta principalmente pelo aumento das vibrações da rede cristalina, isto é, pelo espalhamento por fônons. Em um compósito polimérico, flutuações térmicas da matriz e das interfaces podem aumentar a probabilidade de processos dissipativos ao longo dos caminhos de condução e como consequência, a corrente se amortece em escalas de tempo menores, de modo que τ diminui com o aquecimento. A Figura 37 ilustra esse comportamento e pode ser tomada como representativa de todo o conjunto.

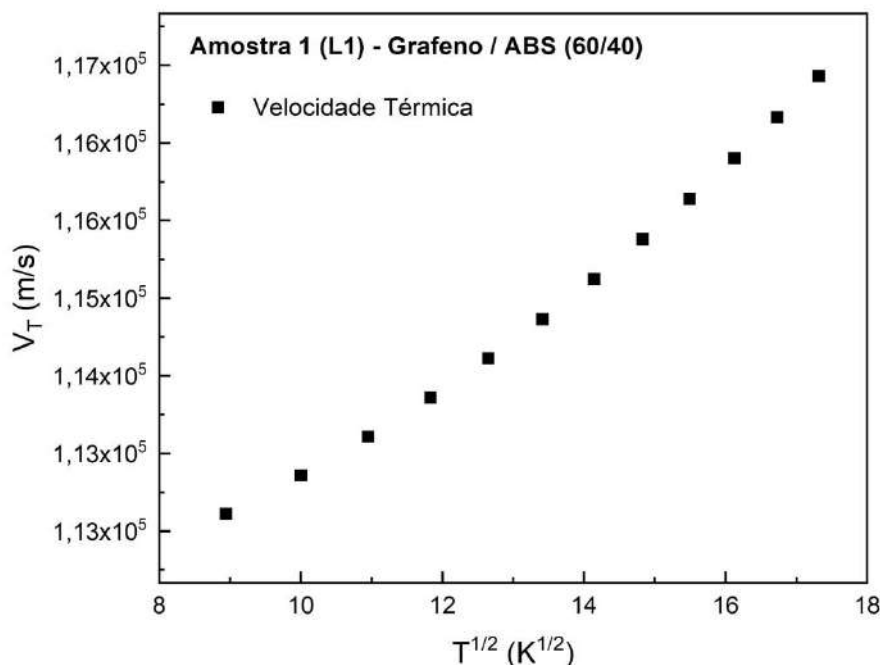
Figura 37 – Gráfico de τ vs. T para uma amostra com 60% de concentração de grafeno em massa.



Fonte: Dados de pesquisa.

No que se refere à velocidade térmica, observa-se em todos os casos que ela aumenta com a temperatura e se mantém na ordem de 10^5 m/s ao longo de todo o intervalo analisado. Essa tendência é coerente com a definição clássica de velocidade térmica no modelo de Drude, segundo a qual a energia cinética média cresce com o aumento da temperatura e, como resultado, a velocidade característica apresenta dependência do tipo $v_{th} \propto \sqrt{T}$, conforme previsto pela equação 48. A Figura 38 ilustra esse comportamento e também pode ser tida como representativa do conjunto.

Figura 38 – Gráfico de v_{th} vs. $\sqrt{T}$ para uma amostra com 60% de concentração de grafeno em massa.

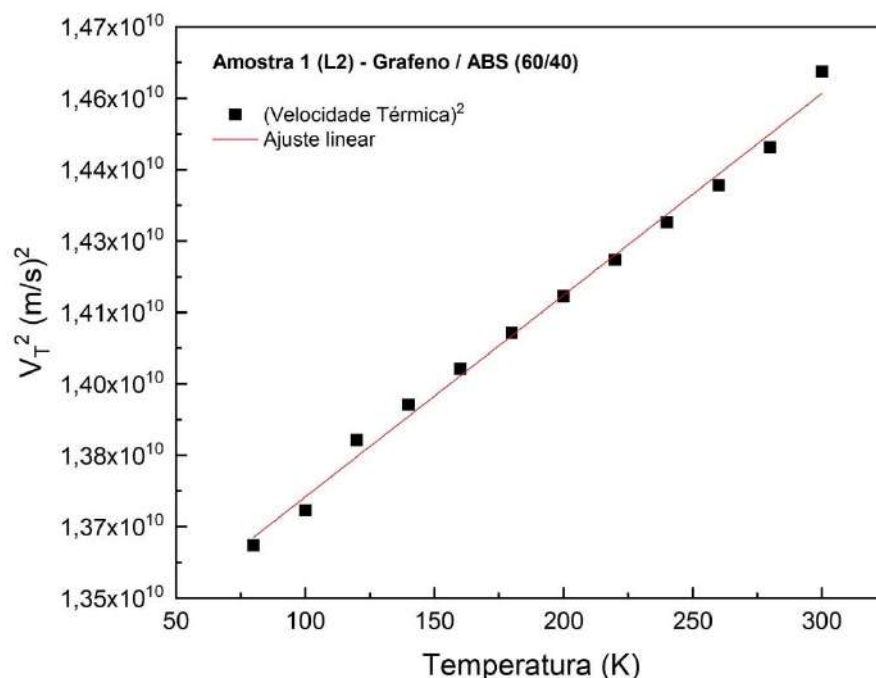


Fonte: Dados de pesquisa.

Quanto à ordem de grandeza, valores em torno de 10^5 m/s são compatíveis com aqueles reportados na literatura para a velocidade térmica de portadores em materiais semicondutores [156]. No entanto, é importante não confundir essa grandeza com a velocidade característica intrínseca de portadores no grafeno, isto é, a velocidade de Fermi, usualmente reportada na ordem de 10^6 m/s. Portanto, o valor obtido deve ser interpretado como uma velocidade térmica efetiva associada à cinética do modelo, e não como uma propriedade eletrônica fundamental do grafeno [157].

A partir da velocidade térmica também é possível estimar a massa efetiva. Conforme estabelecido pela equação 53, há uma linearidade entre v_{th}^2 e a temperatura, de modo que, ao se plotar o gráfico de v_{th}^2 em função de T , o coeficiente angular corresponde a $3K_B/m_{ef}$. Portanto para se calcular a massa efetiva, realizou-se o ajuste linear dos dados correspondentes, tal como é mostrado na Figura 39, que ilustra o comportamento observado para todos os casos.

Figura 39 - Gráfico de v_{th}^2 vs. T para uma amostra com 60% de concentração de grafeno em massa.



Fonte: Dados de pesquisa

A Tabela 20 reúne os resultados para as concentrações de 50%, 60% e 70% de grafeno, apresentando a massa efetiva tanto em múltiplos da massa do elétron (m_e) quanto em kg, enquanto a Tabela 21 apresenta os valores médios e os respectivos desvios padrão, adotados como incertezas.

Tabela 20 – Valores de massa efetiva obtidos para amostras representativas de cada lote.

Identificação	Massa (Kg)	Massa efetiva
50% - Amostra 2 (Lote 1)	$9,38 \times 10^{-30}$	10,29
50% - Amostra 3 (Lote 2)	$1,00 \times 10^{-29}$	11,03
60% - Amostra 1 (Lote 1)	$7,28 \times 10^{-30}$	8,00
60% - Amostra 1 (Lote 2)	$9,77 \times 10^{-30}$	10,73
70% - Amostra 2 (Lote 1)	$3,19 \times 10^{-30}$	3,510
70% - Amostra 3 (Lote 2)	$4,16 \times 10^{-30}$	4,570

Fonte: Dados de pesquisa.

Tabela 21 – Valores médios de massa efetiva obtidos para as amostras com 50%, 60% e 70% de concentração de grafeno.

Concentração (%)	Massa (Kg)	Massa efetiva
50	$(9,7 \pm 0,3) \times 10^{-30}$	$(10,7 \pm 0,4)$
60	$(8,5 \pm 1,1) \times 10^{-30}$	$(9,0 \pm 2,1)$
70	$(3,7 \pm 0,5) \times 10^{-30}$	$(4,0 \pm 0,5)$

Fonte: Dados de pesquisa.

Os valores indicam que, para 50% e 60% de grafeno, a massa efetiva situa-se na faixa de aproximadamente 9 a 11 m_e , enquanto em 70% ocorre uma redução expressiva para cerca de 4 m_e . Em termos comparativos, a concentração de 50% mostra boa concordância entre lotes, com diferença pequena e baixa dispersão, ao passo que 60% apresenta maior diferença entre lotes e maior incerteza associada. Para 70%, além do menor valor de massa efetiva, a dispersão volta a ser moderada.

Vale destacar, que valores de massa efetiva maiores que m_e são aceitáveis, pois a massa efetiva descreve a resposta dinâmica do portador em um meio material, e não a massa de repouso do elétron no vácuo. Em sólidos, o movimento eletrônico ocorre sob a influência do potencial do material e de interações com a rede e outros portadores, de modo que a resposta a um campo externo pode ser renormalizada e resultar em uma massa efetiva diferente da massa do elétron.

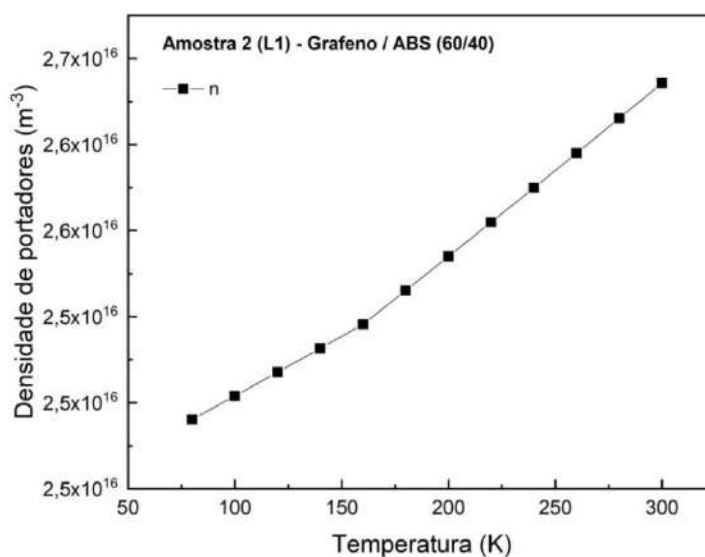
A redução gradual da massa efetiva com o aumento da concentração de grafeno pode ser compreendida como um reflexo da evolução do filme para uma rede condutora mais contínua e eficiente. Como m_{ef} foi estimada a partir da inclinação de v_{th}^2 em função da temperatura, valores menores de m_{ef} indicam que a velocidade térmica característica cresce mais rapidamente com a temperatura, o que é compatível com um transporte que passa a ocorrer, de forma predominante, por caminhos bem conectados. Em concentrações menores, onde a rede condutora é menos consolidada, o transporte tende a ser mais influenciado por heterogeneidades do filme e por regiões interfaciais associadas à matriz polimérica, o que pode tornar a resposta elétrica mais “pesada” do ponto de vista do ajuste e levar a m_{ef} aparente mais elevado. À medida que a fração de grafeno aumenta, a contribuição da matriz e das descontinuidades para a condução efetiva diminui, e o ajuste passa a representar um

comportamento mais próximo do canal condutor dominante, resultando em m_{ef} progressivamente menor.

Além disso, os resultados indicam que σ_0 tende a aumentar com a temperatura em todos os casos avaliados, o que contrasta com a previsão do modelo de Drude clássico para metais, na qual n é aproximadamente constante e a condutividade diminui porque τ se reduz com o aquecimento. No caso, o crescimento de σ_0 mesmo com a diminuição de τ implica, pela própria relação $\sigma_0 \propto n\tau$, que n deve aumentar com a temperatura de forma suficiente para compensar ou superar a redução de τ . Em compósitos condutores, essa possibilidade é fisicamente plausível, pois o aquecimento pode ampliar a participação de portadores ou estados efetivos no transporte, por exemplo, por liberação térmica de estados rasos ou por maior contribuição de processos termicamente assistidos em regiões isolantes e interfaciais, sem que isso caracterize necessariamente um comportamento metálico ideal.

Em posse dos valores de τ e σ_0 foi possível calcular a densidade de portadores para cada faixa de temperatura por $n = \sigma_0 m_e / \tau e^2$, fazendo as devidas adaptações para o caso em que τ não é constante. Os resultados obtidos confirmaram a tendência prevista, tal como mostra a Figura 40, que pode ser tida como representativa do conjunto. Os demais resultados, referentes a todas as concentrações, estão reunidos no Apêndice G.

Figura 40 – Gráfico da densidade de portadores em função da temperatura para uma amostra representativa com 60% de concentração de grafeno.



Fonte: Dados de pesquisa.

A partir da imagem é possível observar que a densidade de portadores cresce de forma aproximadamente linear conforme o aumento da temperatura, sugerindo que o parâmetro é termicamente ativado.

Em síntese, os resultados sustentam que o modelo de Drude é útil para parametrizar a cinética efetiva da resposta em corrente alternada, por meio de τ e da dispersão associada, porém a evolução de σ_0 com a temperatura não pode ser discutida nos mesmos termos de um metal clássico com n constante. O comportamento observado é compatível com um cenário em que τ diminui com o aquecimento enquanto n cresce de forma termicamente assistida. Isso fornece uma justificativa fisicamente coerente para a tendência de σ_0 .

No entanto, é importante fazer uma ressalva quanto à ordem de grandeza da densidade de portadores calculada. Conforme discutido na seção anterior, valores usualmente reportados para sistemas condutores ou semicondutores à base de carbono encontram-se, em muitos casos, na faixa de 10^{23} a 10^{25} m^{-3} . No entanto, como evidenciado na Figura 40, a densidade média de portadores obtida em função temperatura para as amostras analisadas apresenta valores significativamente inferiores, situando-se entre 10^{15} e 10^{16} m^{-3} . Mais especificamente, em temperatura ambiente, foram obtidos valores médios de densidade de portadores iguais a $n = 1,46 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$, $n = 1,24 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$, $n = 4,12 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$, para as concentrações de 50%, 60% e 70% de grafeno, respectivamente.

Convém destacar que esses valores não devem ser interpretados diretamente como a densidade total de portadores disponível no compósito. Eles correspondem, dentro da abordagem adotada, à densidade de portadores termicamente ativados que efetivamente participam do transporte de carga. Dessa forma, para estimar a densidade total de portadores, pode-se realizar uma normalização a partir da probabilidade de tunelamento estimada para uma barreira de potencial retangular. Essa normalização parte da hipótese de que apenas uma fração dos portadores disponíveis contribui efetivamente para a condução, sendo essa fração associada à probabilidade de transmissão através das barreiras formadas entre regiões condutoras vizinhas.

Com base nos valores de densidade de portadores obtidos, estimou-se que as probabilidades de tunelamento associadas às concentrações de 50%, 60% e 70% são, respectivamente, $P = 5 \times 10^{-10}$, $P = 4 \times 10^{-10}$ e $P = 1 \times 10^{-10}$. A partir desses valores, torna-se possível estimar a largura efetiva da barreira de potencial, representada por a , utilizando a

equação 79, que é a expressão obtida pela aproximação WKB para o fator dominante de tunelamento, ou seja: $P = \exp(-2a\sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar)$.

Aplicando o logaritmo natural em ambos os lados, obtém-se:

$$\ln(P) = -\frac{2a\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \quad (105)$$

Assim, a largura da barreira pode ser escrita como:

$$a = -\frac{\hbar \ln(P)}{2\sqrt{2m(V_0 - E)}} \quad (106)$$

Para realizar a estimativa, assumiu-se que a altura efetiva da barreira pode ser aproximada pela função trabalho do grafeno, tomada como 4,6 eV. Esse valor é compatível com referências da literatura que reportam função trabalho próxima de 4,6 eV para grafeno, embora essa grandeza possa variar em função do substrato, do estado de dopagem, da presença de defeitos e das condições interfaciais. [158]

Com esses parâmetros, foram obtidas larguras efetivas de barreira muito próximas entre si. Para a concentração de 50%, obteve-se $a = 0,975$ nm; para 60%, $a = 0,985$ nm; e, para 70%, $a = 1,048$ nm. Esses valores situam-se na escala nanométrica e são fisicamente coerentes com a interpretação de que o transporte eletrônico ocorre por tunelamento entre domínios ou aglomerados de grafeno separados por regiões isolantes da matriz polimérica. Além disso, a proximidade entre os valores sugere que, nas formulações com maior teor de carga condutora, a barreira efetiva associada à separação entre regiões condutoras permanece da ordem de 1 nm, valor compatível com distâncias interpartículas suficientemente pequenas para permitir uma contribuição significativa dos processos de tunelamento.

Ainda com base nesses parâmetros, também é possível estimar o comprimento característico de localização, ξ . No contexto da barreira de potencial considerada, esse comprimento está associado ao decaimento evanescente da função de onda no interior da região classicamente proibida. Como a função de onda decai aproximadamente com $\exp(-\kappa x)$, o comprimento característico de decaimento da amplitude é dado por [159]:

$$\xi = \frac{1}{k} \quad (107)$$

Como $\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$, tem-se que:

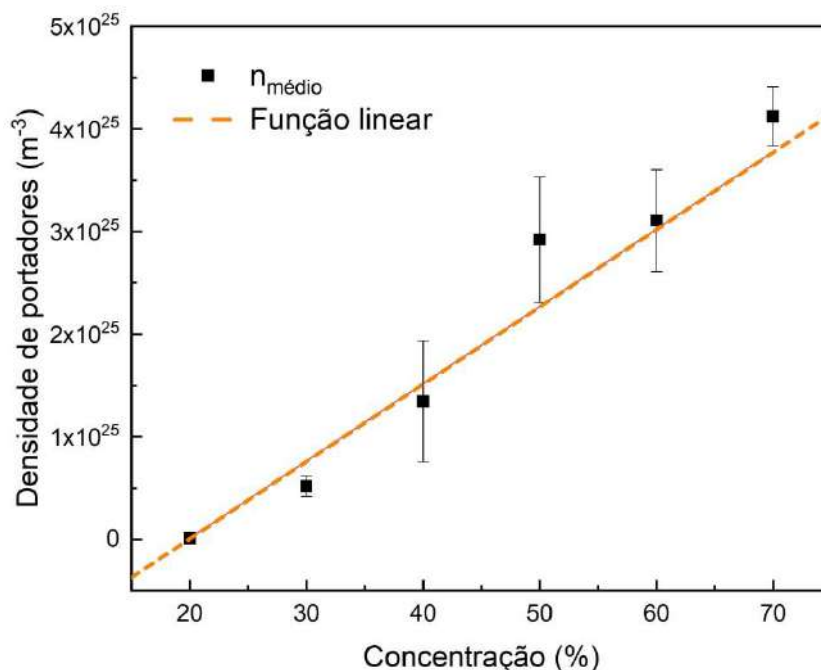
$$\xi = \frac{\hbar}{\sqrt{2m_e(V_0 - E)}} \quad (108)$$

Substituindo a mesma barreira efetiva de 4,6 eV, obtém-se $\xi = 0,091$ nm. Esse valor é bastante pequeno e indica forte localização da função de onda no interior da barreira. Fisicamente, isso significa que a amplitude da função de onda decai de forma muito intensa ao longo da região isolante, de modo que pequenas variações na distância entre os domínios condutores podem produzir mudanças expressivas na probabilidade de transmissão.

Convém destacar, entretanto, que esse comprimento de localização deve ser interpretado como um comprimento característico de decaimento associado ao modelo de barreira retangular adotado, e não necessariamente como uma medida direta do tamanho físico do estado eletrônico localizado no compósito. Em sistemas desordenados, como os compósitos poliméricos a base de grafeno, o comprimento de localização pode depender de fatores adicionais, como desordem estrutural, distribuição de tamanhos dos aglomerados, qualidade das interfaces, presença de defeitos, estados localizados na matriz e conectividade da rede condutora.

Por fim, ao normalizar a densidade de portadores termicamente ativados pelas probabilidades de tunelamento estimadas, obtém-se, para as concentrações de 50%, 60% e 70%, respectivamente que, $n = 2,92 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$, $n = 3,11 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ e $n = 4,12 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$. Esses valores passam a se situar na mesma ordem de grandeza esperada para sistemas com elevada densidade eletrônica efetiva e tornam a tendência geral mais compatível com o aumento da concentração de grafeno. A Figura 41 reúne os resultados apresentados anteriormente com aqueles da Tabela 16, permitindo visualizar o comportamento global da densidade de portadores em função da concentração de grafeno.

Figura 41 – Densidade de portadores em função da concentração de grafeno, considerando os valores obtidos em temperatura ambiente.



Fonte: Dados de pesquisa.

A partir da imagem, observa-se uma relação aproximadamente linear entre a densidade de portadores e a fração de carga condutora, comportamento compatível com o aumento da conectividade elétrica da rede de grafeno no interior da matriz de ABS.

4.5 Interpretação pelo modelo VRH

Para interpretar os resultados de forma mais detalhada e aprofundada, realizou-se uma análise fundamentada no modelo de transporte de cargas em materiais desordenados conhecido como Variable Range Hopping (VRH), aplicado diretamente à densidade de portadores, de modo que:

$$n(T) = n_0 \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{D+1}} \quad (109)$$

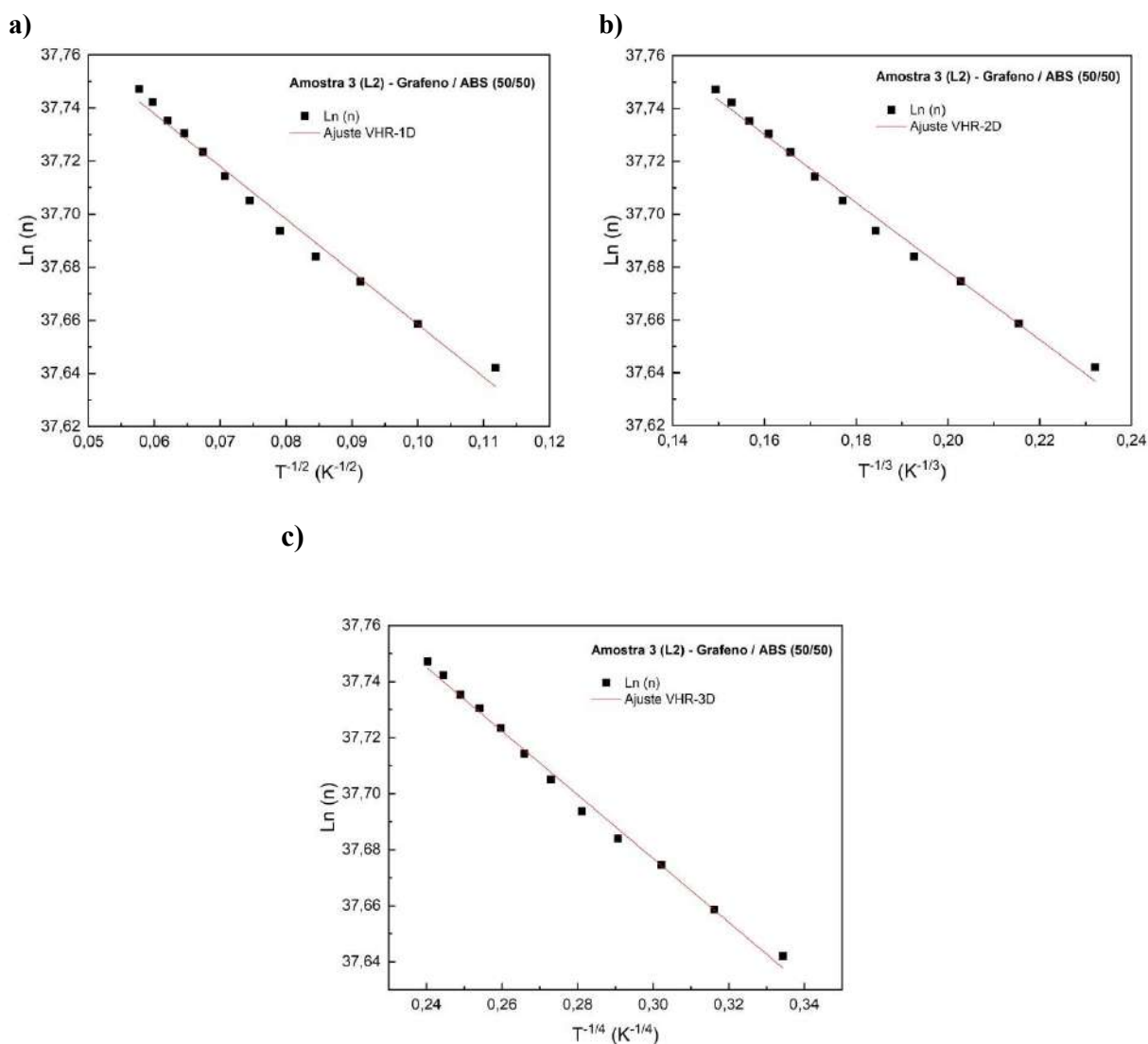
Em filmes nanométricos, dependendo do arranjo molecular, o transporte por hopping pode ser descrito por um modelo unidimensional (VRH-1D), bidimensional (VRH-2D) ou tridimensional (VRH-3D). A dimensionalidade do modelo teórico que melhor descreve os resultados obtidos foi determinada a partir do ajuste dos dados experimentais da densidade de

portadores em função da temperatura, para os três casos, utilizando-se a forma linearizada da equação 109, que se dá por:

$$\ln n = \ln n_0 - \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{D+1}} \quad (110)$$

A Figura 42 apresenta os ajustes correspondentes aos casos unidimensional, bidimensional e tridimensional, mostrados, respectivamente, nas Figuras 42 (a), 42 (b) e 42 (c), para o filme composto por grafeno/ABS na proporção 50/50.

Figura 42 - Gráfico de $\ln(n)$ vs. $T^{1/(1+D)}$ do filme composto por grafeno/ABS na proporção 50/50. (a) Caso 1D. (b) Caso 2D. (c) Caso 3D.



Fonte: Dados de pesquisa.

O procedimento de ajuste utilizando a equação 110 foi aplicado a todas as amostras medidas em diferentes temperaturas, o que permitiu determinar o coeficiente de determinação associado aos modelos com distintas dimensionalidades, cujos resultados estão apresentados nas Tabelas 22 e 23.

Tabela 22 – Coeficientes de determinação obtidos para as amostras representativas do primeiro lote.

C_{Grafeno}	R² (VHR-1D)	R² (VHR-2D)	R² (VHR-3D)
20 % m/m	0,79632	0,81986	0,82977
30 % m/m	0,97698	0,97925	0,98381
40 % m/m	0,94863	0,96063	0,96618
50 % m/m	0,97522	0,97994	0,98572
60 % m/m	0,75695	0,77992	0,79133
70 % m/m	0,95485	0,96577	0,98052

Fonte: Dados de pesquisa.

Tabela 23 – Coeficientes de determinação obtidos para as amostras representativas do segundo lote.

C_{Grafeno}	R² (VHR-1D)	R² (VHR-2D)	R² (VHR-3D)
20 % m/m	0,93463	0,94477	0,94912
30 % m/m	0,97794	0,98368	0,98598
40 % m/m	0,98329	0,98745	0,98993
50 % m/m	0,98025	0,98732	0,99441
60 % m/m	0,99017	0,99479	0,99592
70 % m/m	0,92665	0,93176	0,93474

Fonte: Dados de pesquisa.

As Tabelas 22 e 23 mostram que, embora as diferenças entre os ajustes 1D, 2D e 3D não sejam muito grandes, o modelo VRH-3D fornece, de maneira sistemática, os maiores coeficientes de determinação para ambos os lotes. No primeiro lote, isso é mais evidente em 30%, 40%, 50% e 70%, enquanto, no segundo lote, o comportamento é ainda mais consistente, sobretudo entre 30% e 60%, onde os valores de R^2 são muito elevados. Assim, a adoção do modelo VRH-3D para as etapas subsequentes é justificada não porque os outros modelos sejam totalmente inadequados, mas porque o tridimensional apresenta a melhor concordância global com os dados.

A partir dos mesmos ajustes com a equação 110, foram obtidos os coeficientes angulares, que correspondem aos valores da temperatura de hopping elevada à potência um quarto. Com base nesses coeficientes, determinaram-se as temperaturas de hopping para todos os compósitos produzidos com diferentes concentrações de grafeno, e os respectivos resultados estão apresentados na Tabela 24. Convém ressaltar que o significado físico do parâmetro T_0 torna-se mais específico, pois, em vez de representar a dificuldade global do transporte, ele passa a expressar a dificuldade com que a população efetiva de portadores ativos se mantém disponível para a condução à medida que a temperatura diminui. Ainda assim, por preservar a mesma estrutura formal do modelo VRH, esse T_0 continua relacionado ao grau de desordem do sistema.

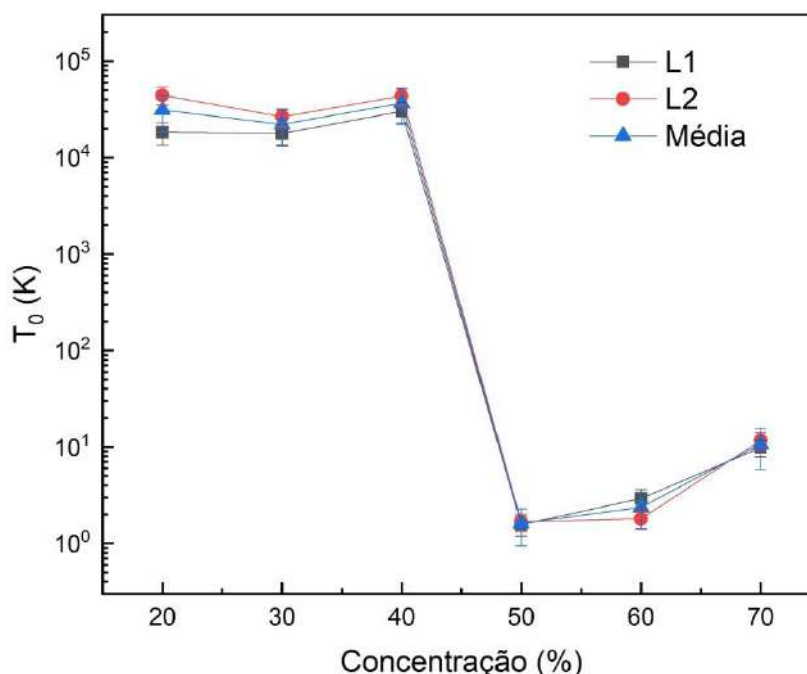
Tabela 24 – Temperaturas de Hopping obtidas a partir da densidade de portadores.

C_{Grafeno}	T_0 (K): 1º Lote de Amostras	T_0 (K): 2º Lote de Amostras	T_0 (K) médio
20% m/m	$(1,82 \pm 0,48) \times 10^4$	$(4,42 \pm 0,93) \times 10^4$	$(3,12 \pm 1,28) \times 10^4$
30% m/m	$(1,77 \pm 0,41) \times 10^4$	$(2,64 \pm 0,56) \times 10^4$	$(2,21 \pm 0,89) \times 10^4$
40% m/m	$(3,11 \pm 0,71) \times 10^4$	$(4,34 \pm 0,88) \times 10^4$	$(3,67 \pm 1,47) \times 10^4$
50% m/m	$(1,56 \pm 0,37) \times 10^0$	$(1,67 \pm 0,34) \times 10^0$	$(1,61 \pm 0,66) \times 10^0$
60% m/m	$(2,93 \pm 0,68) \times 10^0$	$(1,81 \pm 0,39) \times 10^0$	$(2,36 \pm 0,94) \times 10^0$
70% m/m	$(9,81 \pm 1,92) \times 10^0$	$(1,16 \pm 0,24) \times 10^1$	$(1,07 \pm 0,48) \times 10^1$

Fonte: Dados de pesquisa.

A partir dos valores apresentados na Tabela 24, observa-se uma separação bastante evidente entre as amostras com 20%, 30% e 40% de grafeno e aquelas com 50%, 60% e 70%. Essa distinção torna-se ainda mais clara no gráfico da Figura 43, no qual se verifica a formação de dois conjuntos com comportamentos distintos.

Figura 43 – Temperatura de hopping em função da concentração de grafeno, com o eixo y representado em escala logarítmica.



Fonte: Dados de pesquisa.

A partir desses resultados observa-se para o primeiro grupo, que os valores médios de T_0 são da ordem de 10^4 K. Esses valores indicam um regime no qual os portadores permanecem fortemente localizados, compatível com uma rede condutora ainda incompleta, formada por regiões ricas em grafeno separadas por barreiras isolantes de ABS. Embora a amostra com 30% apresente o menor valor médio entre as três, as incertezas são suficientemente elevadas para que não se possa afirmar uma tendência monotônica robusta nesse intervalo de concentração. Em termos estatísticos, os intervalos de incerteza dos valores médios se sobrepõem parcialmente, indicando que as diferenças entre 20%, 30% e 40% devem ser interpretadas com cautela.

A comparação entre os dois lotes reforça essa interpretação. Para 20% de grafeno, o primeiro lote apresenta $T_0 = (1,82 \pm 0,48) \times 10^4$ K, enquanto o segundo lote apresenta $T_0 = (4,42 \pm 0,93) \times 10^4$ K. A diferença entre esses valores é superior à incerteza combinada, o que sugere uma variação real entre lotes, associada a diferenças de dispersão, distribuição de aglomerados ou conectividade entre partículas de grafeno. Para 30% e 40%, o segundo lote também apresenta valores maiores que o primeiro, mas a diferença é menos conclusiva

quando comparada às incertezas combinadas. Dessa forma, no intervalo de 20% a 40%, os dados sugerem maior sensibilidade à preparação das amostras, o que é esperado em sistemas próximos ou abaixo do limiar de percolação, nos quais pequenas diferenças morfológicas podem alterar significativamente a distância média entre sítios condutores.

Para o grupo com 50%, 60% e 70% de grafeno, a mudança é muito mais intensa. No caso, os valores médios caem para a ordem de 10^0 a 10^1 K. Mesmo considerando as incertezas relativas, tem-se que a diferença entre os dois grupos é de várias ordens de grandeza. Essa queda abrupta de T_0 entre 40% e 50% é fisicamente relevante e indica uma mudança expressiva no transporte de carga, compatível com o aumento da conectividade da fase condutora. Em termos do modelo VRH, essa redução de T_0 pode ser associada ao aumento da densidade de estados acessíveis, que é favorecido pela aproximação, contato e coalescência das partículas de grafeno na matriz polimérica.

Entre os lotes, as amostras de maior concentração apresentam reprodutibilidade relativamente melhor. Para 50%, os dois lotes são praticamente indistinguíveis dentro da incerteza, com $T_0 = 1,56 \pm 0,37$ K e $1,67 \pm 0,34$ K. Para 70%, também há compatibilidade entre os lotes, com $9,81 \pm 1,92$ K e $11,6 \pm 2,4$ K. A amostra de 60% apresenta comportamento intermediário, com $T_0 = 2,93 \pm 0,68$ K no primeiro lote e $1,81 \pm 0,39$ K no segundo lote, diferença que sugere uma possível variação entre amostras, mas ainda sem afastamento estatístico suficientemente forte para sustentar uma conclusão definitiva. O aumento observado em 70% em relação a 50% e 60% não invalida a interpretação geral, pois todos os valores permanecem muito inferiores aos encontrados no grupo de 20% a 40%. Esse aumento em 70% pode refletir efeitos morfológicos secundários, como maior aglomeração ou alteração na distribuição de caminhos condutores, e não necessariamente uma redução global da conectividade elétrica.

Ao se comparar os resultados com a literatura tem-se que os valores obtidos para as amostras de 20%, 30% e 40% estão em uma faixa fisicamente plausível. Em folhas de óxido de grafeno reduzido, Joung e Khondaker observaram transporte por Efros-Shklovskii VRH, com T_0 diminuindo de 30976 K para 4225 K conforme se aumentava a fração sp^2 , acompanhada pelo aumento do comprimento de localização de 0,46 nm para 3,21 nm [160]. Embora esse trabalho use ES-VRH, e não Mott 3D-VRH, a ordem de grandeza é relevante para comparação, já que os valores médios são próximos ao limite superior reportado para

rGO desordenado, reforçando a interpretação de que essas formulações ainda apresentam forte localização eletrônica.

Em filmes de óxido de grafeno, Sánchez-Trujillo, Osorio-Maldonado e Prías-Barragán atribuíram o transporte ao modelo Mott 3D-VRH e obtiveram $T_0 \approx 6,0 \times 10^5$ K, além de mencionarem que valores reportados para rGO podem variar de 2×10^3 K a 8×10^5 K [161]. Nessa comparação, os valores de 20%, 30% e 40% do compósito ABS/grafeno ficam dentro da faixa usual de materiais grafênicos desordenados, enquanto os valores de 50%, 60% e 70% são muito inferiores aos valores típicos de GO/rGO fortemente localizado. Essa diferença sugere que, nas amostras mais concentradas, o parâmetro T_0 extraído de $n(T)$ reflete um regime de transporte muito menos ativado, possivelmente associado a caminhos condutores mais contínuos.

Portanto, os resultados indicam que as amostras com 20%, 30% e 40% de grafeno estão associadas a um regime de maior localização eletrônica, com forte dependência da microestrutura e maior variabilidade entre lotes. Já as amostras com 50%, 60% e 70% apresentam T_0 muito menor, o que é compatível com o estabelecimento de uma rede condutora mais eficiente no interior da matriz de ABS. A diferença de aproximadamente três a quatro ordens de grandeza entre os dois grupos é mais significativa do que as variações internas de cada grupo e constitui a principal evidência física extraída da Tabela 24.

Vale ressaltar ainda que, a boa correspondência das amostras com 20%, 30% e 40% de grafeno ao modelo de Dyre é fisicamente compatível com o resultado obtido por VRH, pois o modelo de barreiras de energia livres aleatórias de Dyre descreve a condução em corrente alternada como um processo de hopping em sólidos desordenados, no qual os portadores atravessam barreiras energéticas espacialmente distribuídas. A temperatura de hopping obtida por VRH para esse grupo, da ordem de 10^4 K, reforça essa interpretação, pois valores elevados de T_0 indicam maior localização eletrônica e maior dificuldade para o salto entre sítios.

Para as amostras com 50%, 60% e 70% de grafeno, a melhor adequação ao modelo de Drude também é coerente com os resultados de VRH, pois os valores de T_0 caem para a ordem de 10^0 a 10^1 K, indicando uma redução acentuada da localização eletrônica e maior facilidade de transporte entre regiões condutoras. Essa queda de várias ordens de grandeza sugere que a rede de grafeno passa a apresentar maior conectividade, o que permite que a

resposta em corrente alternada seja descrita de modo mais próximo pelo modelo de Drude. Entretanto, a observação de que a condutividade aumenta com a temperatura mostra que o sistema não se comporta como um metal clássico, no qual o aumento da temperatura tende a intensificar o espalhamento e reduzir a mobilidade. Nesse caso, o comportamento Drude deve ser entendido como um Drude efetivo ou semiconductor, em que o aumento térmico da densidade de portadores $n(T)$ compensa ou supera a redução de τ , resultando em aumento global da condutividade.

Dessa forma, os três conjuntos de resultados não são contraditórios, mas complementares. O modelo de Dyre descreve adequadamente a resposta dispersiva em corrente alternada das formulações menos conectadas, o VRH evidencia a forte localização eletrônica por meio de T_0 elevado, e o modelo de Drude passa a ser mais adequado nas formulações mais concentradas, nas quais a conectividade da fase condutora permite uma resposta mais próxima a de portadores quase livres.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A presente dissertação investigou, de forma integrada, a relação entre formulação, morfologia e resposta elétrica de compósitos condutores baseados em grafeno disperso em matriz de ABS, preparados para aplicação em eletrônica impressa. A estratégia experimental adotada mostrou-se adequada para esse propósito, pois a combinação de isoforona e THF forneceu uma rota de processamento compatível com a dissolução do polímero e com a dispersão da fase condutora, enquanto a deposição por serigrafia possibilitou a obtenção de filmes com geometria definida e apropriados às diferentes etapas de caracterização. A análise conjunta dos resultados confirmou que a resposta elétrica do sistema não depende apenas da concentração nominal de grafeno, mas da conectividade efetiva da rede condutora, da organização microestrutural do filme e da permanência de regiões poliméricas capazes de atuar como barreiras locais ao transporte de carga.

Do ponto de vista estrutural, a espectroscopia Raman indicou que o grafeno empregado apresenta características compatíveis com um material de multicamadas, contendo defeitos em intensidade moderada, mas preservando domínios grafíticos nanométricos relevantes. As bandas D, G e 2D foram observadas nas posições esperadas, e as razões de intensidade, larguras de banda e parâmetros extraídos a partir dos ajustes mostraram que tanto a pastilha de grafeno quanto o filme com 70% de grafeno mantêm uma estrutura predominantemente grafítica, ainda que distinta daquela de um grafeno comercial de alta qualidade. Esse resultado demonstra que, mesmo na presença de defeitos e empilhamento em múltiplas camadas, o grafeno utilizado preserva atributos estruturais suficientes para atuar como fase condutora em compósitos processados por rota líquida.

As análises morfológicas reforçaram essa interpretação e mostraram, de forma clara, a evolução do sistema com o aumento da concentração de grafeno. As imagens de microscopia óptica em campo claro evidenciaram que, em 20% de grafeno, o filme é constituído por ilhas condutoras dispersas em uma matriz polimérica ainda contínua, com espaçamentos suficientemente grandes para impedir a formação de uma rede elétrica conectada. Em 30% e 40%, as reduções da distância entre os aglomerados e o aumento da fração de regiões escuras indicaram a formação progressiva de caminhos condutores. Já entre 50% e 70%, a microestrutura passou a ser dominada por uma fase rica em grafeno fortemente conectada, com forte supressão das regiões claras e preenchimento quase integral do campo visual pela fase condutora. A quantificação das imagens confirmou essa transição, mostrando

crescimento monotônico da fração de áreas escuras, de aproximadamente 69% em 20% para cerca de 99,6% em 70%. As imagens de AFM complementaram esse quadro ao revelar diferenças entre regiões claras e escuras nas amostras menos concentradas e ao indicar mudanças topográficas coerentes com a consolidação gradual da rede condutora. Em conjunto, esses resultados mostram que a evolução morfológica do compósito acompanha de forma consistente a evolução do comportamento elétrico observado.

Em corrente contínua e à temperatura ambiente, os filmes apresentaram comportamento ôhmico, tanto nas curvas de corrente em função da tensão quanto na dependência linear entre a resistência elétrica e a razão de aspecto. A análise da resistência de contato mostrou que a contribuição dos contatos foi pequena frente à resistência distribuída do filme, de modo que os valores extraídos refletem predominantemente as propriedades intrínsecas dos compósitos obtidos. A principal tendência observada foi o caráter percolativo da condutividade elétrica. Em 20% de grafeno a condutividade permaneceu extremamente baixa, em 30% ocorreu aumento abrupto de várias ordens de grandeza, e entre 40% e 70% verificou-se crescimento quase monotônico da condutividade média, de 0,35 S/cm até 5,2 S/cm. A análise em escala logarítmica e linear mostrou que o crescimento da condutividade é aproximadamente exponencial até cerca de 40% e aproximadamente linear acima dessa faixa, permitindo estimar um limiar de percolação em torno de 35%. Esse resultado constitui um dos pontos centrais do trabalho, pois fornece uma chave interpretativa capaz de unificar a leitura dos dados morfológicos e elétricos.

As medidas em função da temperatura mostraram que a influência térmica depende fortemente do regime de conectividade do compósito. A amostra com 20% de grafeno apresentou maior sensibilidade à variação térmica e ausência de tendência simples, o que é coerente com um regime abaixo da percolação, no qual pequenas alterações locais nas barreiras e distâncias entre domínios condutores exercem forte impacto sobre o transporte. Em contraste, as amostras com 30% de grafeno ou mais exibiram comportamento mais sistemático, com manutenção da característica ôhmica e aumento discreto da condutividade com a elevação da temperatura. Esse resultado indica que, mesmo acima do limiar de percolação, o sistema não se comporta como um condutor metálico ideal, pois a condução ainda sofre influência de interfaces, separações nanométricas e barreiras remanescentes associadas à matriz polimérica. Assim, o aquecimento favorece o transporte ao ampliar a

probabilidade de transições entre domínios eletricamente acessíveis, sem eliminar completamente o papel da desordem estrutural.

Os resultados de espectroscopia de impedância confirmaram e aprofundaram essa interpretação. Em 20% de grafeno, a predominância da componente imaginária da condutividade complexa sobre a componente real mostrou que a resposta é majoritariamente reativa, o que é compatível com um sistema não percolado. Para concentrações superiores, a componente real tornou-se predominante, caracterizando um regime em que a rede condutora já oferece caminhos mais contínuos para o fluxo de corrente. Além disso, a presença de um patamar em baixas frequências e de uma região dispersiva em frequências mais elevadas indicou a coexistência de um regime de condução de longo alcance com processos localizados dependentes da escala temporal de excitação. Nesse contexto, o modelo de Dyre mostrou-se particularmente apropriado para as amostras de 20%, 30% e 40%, isto é, para a faixa abaixo e nas proximidades da percolação. Os parâmetros extraídos indicaram que a resposta em corrente alternada, nessa região, é bem descrita por um transporte por hopping sob uma distribuição de barreiras de energia. A evolução de $\gamma_{\min}$ mostrou que as escalas dinâmicas do processo de salto aumentam com a temperatura, reforçando a ideia de um transporte controlado por desordem, tunelamento assistido e barreiras locais.

Para as amostras com 50%, 60% e 70% de grafeno, o modelo de Drude forneceu uma parametrização adequada da resposta em corrente alternada. O aumento de σ_0 e de τ com a concentração, em temperatura ambiente, foi coerente com a consolidação progressiva da rede condutora acima da percolação. Já a análise térmica mostrou redução sistemática de τ com o aumento da temperatura, em concordância com a interpretação de que o espalhamento efetivo se intensifica com o aquecimento. A velocidade térmica calculada permaneceu na ordem de 10^5 m/s e cresceu com a temperatura, enquanto a massa efetiva estimada diminuiu com o aumento da concentração de grafeno, sugerindo que as formulações mais concentradas oferecem caminhos mais contínuos e menos penalizados por heterogeneidades estruturais. Um aspecto particularmente relevante foi a constatação de que σ_0 tende a aumentar com a temperatura, apesar da diminuição de τ . Isso levou à conclusão de que a densidade de portadores não permanece constante nesse sistema, mas cresce de forma aproximadamente linear com o aquecimento, atingindo ordem de grandeza entre 10^{15} e 10^{16} m⁻³. Esses resultados mostram que o uso do formalismo de Drude, neste trabalho, não implica em um

comportamento metálico clássico, mas uma descrição efetiva da cinética da resposta elétrica em compósitos percolados ainda marcados por heterogeneidades.

Convém observar que a densidade de portadores obtida pelo modelo de Drude apresentou valores aparentemente baixos, pois corresponde apenas à fração de portadores efetivamente ativa no transporte, e não à densidade total disponível no compósito. Para considerar esse efeito, os valores foram normalizados pela probabilidade de tunelamento estimada pela aproximação WKB, assumindo a presença de barreiras nanométricas entre os domínios condutores de grafeno. Após a correção, as densidades passaram para a ordem de 10^{25} m^{-3} e apresentaram tendência crescente com a concentração de grafeno, tornando-se mais coerentes com sistemas gráfiticos condutores e com a formação de uma rede percolada mais conectada. As larguras de barreira estimadas, próximas de 1 nm, e o pequeno comprimento característico de localização, $\xi = 0,091 \text{ nm}$, reforçam que pequenas variações na separação entre partículas podem afetar significativamente a probabilidade de transmissão e, conseqüentemente, a condutividade elétrica.

Por fim, a interpretação pelo modelo VRH aplicado a densidade de portadores, permitiu articular os diferentes resultados dentro de um mesmo quadro físico. Embora os ajustes unidimensional, bidimensional e tridimensional tenham apresentado coeficientes de determinação próximos, o modelo VRH-3D mostrou maior concordância com os dados para todas as amostras. Os resultados obtidos reforçaram a distinção entre os regimes de transporte observados. As amostras com 20%, 30% e 40% de grafeno apresentaram temperaturas de hopping da ordem de 10^4 K , indicando maior localização eletrônica e maior dificuldade para o salto entre estados disponíveis. Esse comportamento é compatível com o predomínio de uma rede descontínua, na qual os portadores dependem de processos de salto entre ilhas condutoras separadas por regiões isolantes. Por outro lado, as amostras com 50%, 60% e 70% apresentaram temperaturas de hopping muito menores, da ordem de 10^0 a 10^1 K , indicando redução acentuada da localização eletrônica e maior facilidade de transporte.

Com base nisto, tem-se que os modelos de Dyre, Drude e VRH são complementares. O modelo de Dyre descreve de forma adequada a resposta dispersiva das composições menos conectadas, nas quais o transporte ocorre por hopping em um meio desordenado. O modelo VRH confirma a presença de estados localizados e quantifica a redução da localização eletrônica com o aumento da concentração de grafeno. O modelo de Drude descreve a resposta das amostras mais concentradas, nas quais a rede condutora já se encontra

suficientemente conectada para permitir uma dinâmica de portadores próxima a de um regime metálico. Por fim, a aproximação WKB fornece uma interpretação para a limitação imposta pelas barreiras interfaciais e permite corrigir a densidade de portadores, distinguindo a fração efetivamente transmitida da densidade total estimada para o sistema.

Dessa forma, a condução elétrica nos compósitos desenvolvidos pode ser descrita como uma transição gradual entre dois regimes principais. No primeiro, dominante nas baixas concentrações, a fase condutora encontra-se fragmentada em ilhas ou domínios parcialmente isolados, e o transporte depende de saltos termicamente assistidos e de tunelamento entre regiões separadas pela matriz polimérica. No segundo, predominante nas concentrações mais elevadas, a rede de grafeno torna-se mais contínua, reduzindo a localização eletrônica e permitindo maior participação de portadores na condução. Ainda assim, mesmo nesse regime mais condutor, a presença de barreiras interfaciais e a dependência positiva da condutividade com a temperatura mostram que o material não deve ser tratado como um metal clássico, mas como um compósito condutor desordenado com resposta efetiva governada pela conectividade da fase condutora.

Em síntese, a dissertação demonstra que os compósitos de grafeno/ABS preparados por rota líquida e depositados por serigrafia apresentam desempenho promissor para aplicações em eletrônica impressa e, ao mesmo tempo, constituem um sistema-modelo relevante para o estudo de transporte de carga em meios desordenados. Os resultados obtidos mostram que o teor de grafeno controla não apenas a magnitude da condutividade, mas também o regime físico dominante do transporte. Dessa forma, o trabalho alcança seu objetivo principal ao identificar os mecanismos de transporte que atuam nesses compósitos e ao demonstrar que a compreensão adequada do sistema exige combinar análise morfológica, medidas DC e AC e diferentes modelos teóricos.

REFERÊNCIAS

- [1] K, Venkata Abhinav; R, Venkata Krishna Rao; KARTHIK, P. S.; SINGH, Surya Prakash. Copper conductive inks: synthesis and utilization in flexible electronics. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 5, n. 79, p. 63985-64030, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC).
- [2] TENG, K.; VEST, R.. Liquid Ink Jet Printing with MOD Inks for Hybrid Microcircuits. **Ieee Transactions On Components, Hybrids, And Manufacturing Technology**, [S.L.], v. 10, n. 4, p. 545-549, dez. 1987. Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE).
- [3] ZAVANELLI, Nathan; YEO, Woon-Hong. Advances in Screen Printing of Conductive Nanomaterials for Stretchable Electronics. **Acs Omega**, [S.L.], v. 6, n. 14, p. 9344-9351, 31 mar. 2021. American Chemical Society (ACS).
- [4] FAROOQUI, Muhammad Fahad; SHAMIM, Atif. Low Cost Inkjet Printed Smart Bandage for Wireless Monitoring of Chronic Wounds. **Scientific Reports**, [S.L.], v. 6, n. 1, p. 1-13, 29 jun. 2016. Springer Science and Business Media LLC.
- [5] ARIAS, A. C. et al, Materials and Applications for Large Area Electronics: Solution-Based Approaches, *Chem. Rev.* 2010, v. 110, p. 3-10.
- [6] LEE D. H., CHOI J.S., CHAE H., CHUNG, C.-H., CHO S. M., Highly efficient phosphorescent polymer OLEDs fabricated by screen printing, **Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, ELSEVIER**, 436-439, 2008.
- [7] J. Katrlík, J. Svorc, M. Rosenberg, S. Miertus; Whole cell amperometric biosensor based on *Aspergillus Niger* for determination of glucose with enhanced upper linearity limit, **Analytica Chimica Acta**, p. 225-232, 1996.
- [8] SANTOS M. C., et al., Caracterização elétrica de filmes ultrafinos de PANI/PVS: Material potencial para detecção de amônia em galpões de criação avícola, **Departamento de Física, Centro de Ciências Exatas e Tecnológica, Universidade Federal de Viçosa**, Polímeros, v. 20, p. 107-111, 2010.
- [9] ALONSO-LOMILLO, M. A.; DOMÍNGUEZ-RENEDO, O.; ARCOS-MARTÍNEZ, M. J., Screen-printed biosensors in microbiology: a review, **Departamento of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Burgos**, Talanta, p. 1629-1636, 2010.
- [10] KIM, Y. KIM H. YOO, H. J., Electrical Characterization of Screen-Printed Circuits on the Fabric, **IEEE Transactions on Advanced Packaging**, v. 33, n. 1, February 2010.
- [11] KALYANI, N. Thejo; DHOBLE, S.J.. Organic light emitting diodes: energy saving lighting technology: a review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S.L.], v. 16, n. 5, p. 2696-2723, jun. 2012. Elsevier BV.
- [12] ZHANG, Junhui; AHMADI, Maziar; FARGAS, Gemma; PERINKA, Nikola; REGUERA, Javier; LANCEROS-MÉNDEZ, Senentxu; LLANES, Luis; JIMÉNEZ-PIQUÉ, Emilio. Silver Nanoparticles for Conductive Inks: from synthesis and ink formulation to their use in printing technologies. **Metals**, [S.L.], v. 12, n. 2, p. 234, 26 jan. 2022. MDPI AG.
- [13] ZHANG, Ying; ZHU, Yuanyuan; ZHENG, Shuanghao; ZHANG, Liangzhu; SHI, Xiaoyu; HE, Jian; CHOU, Xiujian; WU, Zhong-Shuai. Ink formulation, scalable applications and challenging perspectives of screen printing for emerging printed microelectronics. **Journal Of Energy Chemistry**, [S.L.], v. 63, p. 498-513, dez. 2021. Elsevier BV.

- [14] SAIDINA, D. S.; EAWWIBOONTHANAKIT, N.; MARIATTI, M.; FONTANA, S.; HÉROLD, C.. Recent Development of Graphene-Based Ink and Other Conductive Material-Based Inks for Flexible Electronics. **Journal Of Electronic Materials**, [S.L.], v. 48, n. 6, p. 3428-3450, 8 abr. 2019. Springer Science and Business Media LLC.
- [15] Lim S, Park H, Yamamoto G, Lee C, Suk JW. Measurements of the Electrical Conductivity of Monolayer Graphene Flakes Using Conductive Atomic Force Microscopy. *Nanomaterials* (Basel). 2021 Sep 30;11(10):2575.
- [16] LI, Xin; YU, Jiaguo; WAGEH, S.; AL-GHAMDI, Ahmed A.; XIE, Jun. Graphene in Photocatalysis: a review. **Small**, [S.L.], v. 12, n. 48, p. 6640-6696, 2 nov. 2016. Wiley.
- [17] BOLOTIN, K.I.; SIKES, K.J.; JIANG, Z.; KLIMA, M.; FUDENBERG, G.; HONE, J.; KIM, P.; STORMER, H.L.. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. **Solid State Communications**, [S.L.], v. 146, n. 9-10, p. 351-355, jun. 2008. Elsevier BV.
- [18] YUSAF, Talal; MAHAMUDE, Abu Shadate Faisal; FARHANA, Kaniz; HARUN, Wan Sharuzi Wan; KADIRGAMA, Kumaran; RAMASAMY, Devarajan; KAMARULZAMAN, Mohd Kamal; SUBRAMONIAN, Sivarao; HALL, Steve; DHAHAD, Hayder Abed. A Comprehensive Review on Graphene Nanoparticles: preparation, properties, and applications. **Sustainability**, [S.L.], v. 14, n. 19, p. 12336, 28 set. 2022. MDPI AG.
- [19] SARMA, S. das; ADAM, Shaffique; HWANG, E. H.; ROSSI, Enrico. Electronic transport in two-dimensional graphene. **Reviews Of Modern Physics**, [S.L.], v. 83, n. 2, p. 407-470, 16 maio 2011. American Physical Society (APS).
- [20] COLUCCI, Renan. Desenvolvimento de um compósito contendo polímero condutor (PEDOT:PSS) e material ORMOSIL (GPTMS) com aplicação na fabricação de dispositivos eletroluminescentes. 2016. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Física Aplicada, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Rio Claro, 2016.
- [21] Bidsorkhi, H.C., D'Aloia, A.G., Bellis, G.: Nucleation effect of unmodified graphene nanoplatelets on PVDF/GNP film composites. *Mater. Today Commun* **11**, 163–173 (2017).
- [22] HOFMANN, Daniel; KEINATH, Michaela; THOMANN, Ralf; MÜLHAUPT, Rolf. Thermoplastic Carbon/Polyamide 12 Composites Containing Functionalized Graphene, Expanded Graphite, and Carbon Nanofillers. **Macromolecular Materials And Engineering**, [S.L.], v. 299, n. 11, p. 1329-1342, jul. 2014. Wiley.
- [23] HORNBOSTEL, Björn; PÖTSCHKE, Petra; KOTZ, Jochen; ROTH, Siegmur. Single-walled carbon nanotubes/polycarbonate composites: basic electrical and mechanical properties. **Physica Status Solidi (B)**, [S.L.], v. 243, n. 13, p. 3445-3451, 23 out. 2006. Wiley.
- [24] YOUSEFI, Nariman; LIN, Xiuyi; ZHENG, Qingbin; SHEN, XI; POTHNIS, Jayaram R.; JIA, Jingjing; ZUSSMAN, Eyal; KIM, Jang-Kyo. Simultaneous in situ reduction, self-alignment and covalent bonding in graphene oxide/epoxy composites. **Carbon**, [S.L.], v. 59, p. 406-417, ago. 2013. Elsevier BV.
- [25] HOFMANN, Daniel; WARTIG, Karen-Alessa; THOMANN, Ralf; DITTRICH, Bettina; SCHARTEL, Bernhard; MÜLHAUPT, Rolf. Functionalized Graphene and Carbon Materials as Additives for Melt-Extruded Flame Retardant Polypropylene. **Macromolecular Materials And Engineering**, [S.L.], v. 298, n. 12, p. 1322-1334, 17 abr. 2013. Wiley.
- [26] Tarhini, A., Tehrani-Bagha, A.R., Kazan, M.: Graphene-based polymer composites with ultra-high inplane thermal conductivity: A comparison study between optothermal Raman spectroscopy and laser flash method. *J. Appl. Polym. Sci* **137**, 48927 (2020).

- [27] TARHINI, Ali; TEHRANI-BAGHA, A. R.. Advances in Preparation Methods and Conductivity Properties of Graphene-based Polymer Composites. **Applied Composite Materials**, [S.L.], v. 30, n. 6, p. 1737-1762, 5 jul. 2023. Springer Science and Business Media LLC.
- [28] PAL, Rishi; GOYAL, Sneha; RAWAL, Ishpal. Transition of charge transport phenomena from 3D to 1D hopping at low temperatures in polyaniline/graphene composites. **Journal Of Applied Physics**, [S.L.], v. 128, n. 17, p. 1-11, 6 nov. 2020. AIP Publishing.
- [29] MORAES, Ana C. M. de; OBRZUT, Jan; SANGWAN, Vinod K.; DOWNING, Julia R.; CHANEY, Lindsay E.; PATEL, Dinesh K.; ELMQUIST, Randolph E.; HERSAM, Mark C.. Elucidating charge transport mechanisms in cellulose-stabilized graphene inks. **Journal Of Materials Chemistry C**, [S.L.], v. 8, n. 43, p. 15086-15091, 2020. Royal Society of Chemistry (RSC).
- [30] CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 8ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, v. Único, 2012. 817 p.
- [31] BASAVEGOWDA, Nagaraj; BAEK, Kwang-Hyun. Advances in Functional Biopolymer-Based Nanocomposites for Active Food Packaging Applications. **Polymers**, [S.L.], v. 13, n. 23, p. 4198, 30 nov. 2021. MDPI AG.
- [32] CASTRO, S. C. de; SOARES, N. B.; ROCHA, M. dos S.; FIGUEIREDO, P. H. B.; FREITAS, R. de C. R. Q. de; MEDEIROS, T. K. S. de; LEAL, I. A. C. BIOPOLÍMEROS DE ORIGEM ANIMAL: CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS E APLICAÇÕES. **Revista Contemporânea**, [S. l.], v. 4, n. 9, p. e5922, 2024.
- [33] Sebastião V., Canevarolo Jr., **Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**, **Artliber 2ª Edição**, 2006.
- [34] Wan E, Galembeck E., Galembeck F., **Polímeros Sintéticos**, **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, Maio 2001.
- [35] HAGE JUNIOR, Elias. Aspectos históricos sobre o desenvolvimento da ciência e da tecnologia de polímeros. **Polímeros**, [S.L.], v. 8, n. 2, p. 6-9, jun. 1998. FapUNIFESP (SciELO).
- [36] KIDA, Takumitsu; KIMURA, Takeyoshi; ENO, Ayaka; JANCHAI, Khunanya; YAMAGUCHI, Masayuki; OTSUKI, Yasuhiko; KIMURA, Tokutaro; MIZUKAWA, Tomoaki; MURAKAMI, Tomoya; HATO, Kazuki. Effect of Ultra-High-Molecular-Weight Molecular Chains on the Morphology, Crystallization, and Mechanical Properties of Polypropylene. **Polymers**, [S.L.], v. 13, n. 23, p. 4222, 1 dez. 2021. MDPI AG.
- [37] GOZZI, G. Estudo das propriedades elétricas de células eletroquímicas emissoras de luz de derivados de polifluoreno. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo. São Carlos, p. 137. 2011.
- [38] KIM, Ki Hoon; JANG, Ji-Un; YOO, Gyun Young; KIM, Seong Hun; OH, Myung Jun; KIM, Seong Yun. Enhanced Electrical and Thermal Conductivities of Polymer Composites with a Segregated Network of Graphene Nanoplatelets. **Materials**, [S.L.], v. 16, n. 15, p. 5329, 29 jul. 2023. MDPI AG.
- [39] STOLLER, Meryl D.; PARK, Sungjin; ZHU, Yanwu; AN, Jinho; RUOFF, Rodney S.. Graphene-Based Ultracapacitors. **Nano Letters**, [S.L.], v. 8, n. 10, p. 3498-3502, 13 set. 2008. American Chemical Society (ACS).

- [40] CAO, Qiang; GENG, Xiao; WANG, Huaipeng; WANG, Pengjie; LIU, Aaron; LAN, Yucheng; PENG, Qing. A Review of Current Development of Graphene Mechanics. **Crystals**, [S.L.], v. 8, n. 9, p. 357, 6 set. 2018. MDPI AG.
- [41] STANKOVICH, Sasha; DIKIN, Dmitriy A.; DOMMETT, Geoffrey H. B.; KOHLHAAS, Kevin M.; ZIMNEY, Eric J.; STACH, Eric A.; PINER, Richard D.; NGUYEN, Sonbinh T.; RUOFF, Rodney S.. Graphene-based composite materials. **Nature**, [S.L.], v. 442, n. 7100, p. 282-286, jul. 2006. Springer Science and Business Media LLC.
- [42] KALAITZIDOU, K.; FUKUSHIMA, H.; DRZAL, L. T. Multifunctional polypropylene composites produced by incorporation of exfoliated graphite nanoplatelets. **Carbon**, v. 45, n. 7, p. 1446-1452, 2007.
- [43] GUO, Y.; BAO, C.; SONG, L.; YUAN, B.; HU, Y. In situ polymerization of graphene, graphite oxide, and functionalized graphite oxide into epoxy resin and comparison study of on-the-flame behavior. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 13, p. 7772-7783, 2011.
- [44] HERNANDEZ, Y.; NICOLOSI, V.; LOTYA, M. et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. **Nature Nanotechnology**, v. 3, n. 9, p. 563-568, 2008.
- [45] LI, X.; CAI, W.; AN, J. et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. **Science**, v. 324, n. 5932, p. 1312-1314, 2009.
- [46] BERRY, Vikas. Impermeability of graphene and its applications. **Carbon**, [S.L.], v. 62, p. 1-10, out. 2013. Elsevier BV.
- [47] PAVLOU, Christos; CARBONE, Maria Giovanna Pastore; MANIKAS, Anastasios C.; TRAKAKIS, George; KORAL, Can; PAPARI, Gianpaolo; ANDREONE, Antonello; GALIOTIS, Costas. Effective EMI shielding behaviour of thin graphene/PMMA nanolaminates in the THz range. **Nature Communications**, [S.L.], v. 12, n. 1, 2 ago. 2021. Springer Science and Business Media LLC.
- [48] IRANI, Farid Sayar; SHAFAGHI, Ali Hosseinpour; TASDELEN, Melih Can; DELIPINAR, Tugce; KAYA, Ceyda Elcin; YAPICI, Guney Guven; YAPICI, Murat Kaya. Graphene as a Piezoresistive Material in Strain Sensing Applications. **Micromachines**, [S.L.], v. 13, n. 1, p. 119, 12 jan. 2022. MDPI AG
- [49] RODRIGUES, Marciele Gomes; VIEIRA, Thalita Brenda dos Santos; OLIVEIRA, Matheus Ladislau Gomes de; FERREIRA, Leticia de Andrade; OLIVEIRA, Rayane Erika Galeno; SOUSA, Raiane de Brito; SOUSA, Paulo Sérgio de Araujo. Classificação, composição e superfícies dos coloides no cotidiano. *Scientia Naturalis*, Rio Branco, v. 2, n. 1, p. 443-454, 2020.
- [50] SEGARCEANU, Ovidiu; LECA, Minodora. Improved method to calculate Hansen solubility parameters of a polymer. **Progress In Organic Coatings**, [S.L.], v. 31, n. 4, p. 307-310, ago. 1997. Elsevier BV.
- [51] ABBOTT, S.; HANSEN, C. M.; YAMAMOTO, H. *Hansen Solubility Parameters in Practice*. **5. ed.** London: Hansen-Solubility.com, **2015**. ISBN 978-0-9551220-2-6.
- [52] Hansen, C.M. (2007). *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, Second Edition (2nd ed.). CRC Press.
- [53] BURKE, John. Solubility parameters: theory and application. *The Book and Paper Group Annual*, v. 3, p. 13-58, 1984.

- [54] COSTA, Gabriel P.; CHOI, Phillip; STOYANOV, Stanislav R.; LIU, Qi. The temperature dependence of the Hildebrand solubility parameters of selected hydrocarbon polymers and hydrocarbon solvents: a molecular dynamics investigation. **Journal Of Molecular Modeling**, [S.L.], v. 30, n. 7, p. 1-11, 5 jun. 2024. Springer Science and Business Media LLC.
- [55] BARTON, A. F. M. **Solubility parameters**. *Chemical Reviews*, v. 75, n. 6, p. 731–753, 1975.
- [56] HANSEN, Charles M.. 50 Years with solubility parameters—past and future. **Progress In Organic Coatings**, [S.L.], v. 51, n. 1, p. 77-84, out. 2004. Elsevier BV.
- [57] BARTON, A. F. M. *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*. **2. ed.** New York: Routledge, 2017.
- [58] KREBS, Frederik C.. Fabrication and processing of polymer solar cells: a review of printing and coating techniques. **Solar Energy Materials And Solar Cells**, [S.L.], v. 93, n. 4, p. 394-412, abr. 2009.
- [59] SØNDERGAARD, Roar; HÖSEL, Markus; ANGMO, Dechan; LARSEN-OLSEN, Thue T.; KREBS, Frederik C.. Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells. **Materials Today**, [S.L.], v. 15, n. 1-2, p. 36-49, jan. 2012. Elsevier BV.
- [60] SØNDERGAARD, Roar R.; HÖSEL, Markus; KREBS, Frederik C.. Roll-to-Roll fabrication of large area functional organic materials. **Journal Of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, [S.L.], v. 51, n. 1, p. 16-34, 19 out. 2012. Wiley.
- [61] FADDOUL, Rita; REVERDY-BRUAS, Nadège; BLAYO, Anne. Formulation and screen printing of water based conductive flake silver pastes onto green ceramic tapes for electronic applications. **Materials Science And Engineering: B**, [S.L.], v. 177, n. 13, p. 1053-1066, ago. 2012. Elsevier BV.
- [62] DEPARTAMENTO DE FÍSICA INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS - CÂMPUS DE RIO CLARO. **Espectrômetro de Raman**. Disponível em: <https://igce.rc.unesp.br/#!/departamentos/fisica/laboratorios/parque-de-equipamentos/>. Acesso em: 09 set. 2025
- [63] SMEKAL, A. Zur Quantentheorie der Dispersion. **Naturwissenschaften**, v. 11, p. 873–875, 1923.
- [64] RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. A new type of secondary radiation. **Nature**, v. 121, n. 3048, p. 501–502, 1928.
- [65] JONES, Robin R.; HOOPER, David C.; ZHANG, Liwu; WOLVERSON, Daniel; VALEV, Ventsislav K.. Raman Techniques: fundamentals and frontiers. **Nanoscale Research Letters**, [S.L.], v. 14, n. 1, p. 1-34, 12 jul. 2019. Springer Science and Business Media LLC.
- [66] BACHMAIR, Felix. **Raman Spectroscopy & Microscopy**. *BayernCollab: ZfP*, 2019. Disponível em: <https://collab.dvb.bayern/spaces/TUMzfp/pages/70096837/Raman+Spec+troscopy+Microscopy>. Acesso em: 10 jun. 2026.
- [67] KERESZTURY, Gábor. Raman spectroscopy: theory. In: CHALMERS, John M.; GRIFFITHS, Peter R. (ed.). **Handbook of Vibrational Spectroscopy**. Chichester: John Wiley & Sons, 2006. v. 1, p. 72-87.
- [68] JORIO, A.; DRESSSELHAUS, M. S.; SAITO, R.; DRESSSELHAUS, G. **Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems**. Weinheim: Wiley-VCH, 2011. ISBN: 978-3-527-40811-5.

- [69] TARCEA, N.; FROSC, T.; RÖSCH, P.; HILCHENBACH, M.; STUFFLER, T.; HOFER, S.; THIELE, H.; HOCHLEITNER, R.; POPP, J.. Raman Spectroscopy—A Powerful Tool for in situ Planetary Science. **Space Science Reviews**, [S.L.], v. 135, n. 1-4, p. 281-292, 27 out. 2007. Springer Science and Business Media LLC.
- [70] WATANABE, J.; YOSHIDA, R.; IWANE, S.; KINOSHITA, S.. Stokes to anti-Stokes intensity ratio in Raman spectra of the soft mode in KH₂PO₄ near the phase transition temperature. **Journal Of Non-Crystalline Solids**, [S.L.], v. 354, n. 2-9, p. 112-116, jan. 2008. Elsevier BV.
- [71] LOUDON, R. The Raman effect in crystals. *Advances in Physics*, v. 13, n. 52, p. 423–482, 1964.
- [72] THOMSEN, C.; REICH, S. Double resonant Raman scattering in graphite. *Physical Review Letters*, v. 85, p. 5214–5217, 2000.
- [73] MALARD, L. M.; PIMENTA, M. A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, v. 473, n. 5–6, p. 51–87, 2009.
- [74] FERRARI, Andrea C.; BASKO, Denis M.. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. **Nature Nanotechnology**, [S.L.], v. 8, n. 4, p. 235-246, abr. 2013. Springer Science and Business Media LLC.
- [75] SPARAVIGNA, Amelia Carolina. *Graphene and Graphene Oxide (Raman Spectroscopy)*. ChemRxiv, Cambridge Open Engage, v. 2, 10 maio 2024.
- [76] FERRARI, A. C.; MEYER, J. C.; SCARDACI, V.; CASIRAGHI, C.; LAZZERI, M.; MAURI, F.; PISCANEC, S.; JIANG, D.; NOVOSELOV, K. S.; ROTH, S.. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. **Physical Review Letters**, [S.L.], v. 97, n. 18, p. 1-5, 30 out. 2006. American Physical Society (APS).
- [77] HERZIGER, Felix; TYBORSKI, Christoph; OCHEDOWSKI, Oliver; SCHLEBERGER, Marika; MAULTZSCH, Janina. Double-resonant LA phonon scattering in defective graphene and carbon nanotubes. **Physical Review B**, [S.L.], v. 90, n. 24, p. 1-7, 24 dez. 2014. American Physical Society (APS).
- [78] SINGH, J. *Physics of Semiconductors and Their Heterostructures*. 1. ed. New York: McGraw-Hill, 1993.
- [79] ROCKETT, A. *The Materials Science of Semiconductors*. 1. ed. New York: Springer, 2008.
- [80] KAMIMURA, Hanay. *Nanofios de Ge: síntese e dispositivos*. 2012. 67 f. Dissertação (Mestrado em Física) — Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.
- [81] SATO, Toshimaro; OHASHI, Kazutoshi; SUGAI, Hiroyuki; SUMI, Takashi; HARUNA, Katsuji; MAETA, Hiroshi; MATSUMOTO, Norimasa; OTSUKA, Hideo. Transport of heavily boron-doped synthetic semiconductor diamond in the hopping regime. **Physical Review B**, [S.L.], v. 61, n. 19, p. 12970-12976, 15 maio 2000. American Physical Society (APS).
- [82] MOTT, N. F.; DAVIS, E. A. *Electronic processes in non-crystalline materials*. 2. ed. Oxford: Clarendon Press, 1979.
- [83] BROADBENT, S. R.; HAMMERSLEY, J. M.. Percolation processes. **Mathematical Proceedings Of The Cambridge Philosophical Society**, [S.L.], v. 53, n. 3, p. 629-641, jul. 1957. Cambridge University Press (CUP).

- [84] VIGOLO, B.; COULON, C.; MAUGEY, M.; ZAKRI, C.; POULIN, P. An Experimental Approach to the Percolation of Sticky Nanotubes. **Science**, [S.L.], v. 309, n. 5736, p. 920-923, 5 ago. 2005. American Association for the Advancement of Science (AAAS).
- [85] KIRKPATRICK, Scott. Percolation and Conduction. **Reviews Of Modern Physics**, [S.L.], v. 45, n. 4, p. 574-588, 1 out. 1973. American Physical Society (APS).
- [86] ESSAM, J W. Percolation theory. **Reports On Progress In Physics**, [S.L.], v. 43, n. 7, p. 833-912, 1 jul. 1980. IOP Publishing.
- [87] COELHO, Paulo Henrique da Silva Leite; MORALES, Ana Rita. Modelos de percolação elétrica aplicados para compósitos poliméricos condutores. **Polímeros**, [S.L.], v. 27, n. , p. 1-13, 13 mar. 2017. FapUNIFESP (SciELO).
- [88] BIANCHI, R. F.; FERREIRA, G. F. Leal; LEPIENSKI, C. M.; FARIA, R. M.. Alternating electrical conductivity of polyaniline. **The Journal Of Chemical Physics**, [S.L.], v. 110, n. 9, p. 4602-4607, 1 mar. 1999. AIP Publishing.
- [89] DYRE, Jeppe C.. The random free-energy barrier model for ac conduction in disordered solids. **Journal Of Applied Physics**, [S.L.], v. 64, n. 5, p. 2456-2468, 1 set. 1988. AIP Publishing.
- [90] ODAGAKI, T.; LAX, M.. Coherent-medium approximation in the stochastic transport theory of random media. **Physical Review B**, [S.L.], v. 24, n. 9, p. 5284-5294, 1 nov. 1981. American Physical Society (APS).
- [91] GOZZI, G; CHINAGLIA, D L; SCHMIDT, T F; WALMSLEY, L; CONSTANTINO, C J L; JOB, A e; SANTOS, L F; OLIVEIRA, O N. Electric characterization of a hybrid composite based on POMA/P(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄: mn using impedance spectroscopy. **Journal Of Physics D: Applied Physics**, [S.L.], v. 39, n. 17, p. 3888-3894, 17 ago. 2006. IOP Publishing.
- [92] DRUDE, P.. Zur Elektronentheorie der Metalle; II. Teil. Galvanomagnetische und thermomagnetische Effecte. **Annalen Der Physik**, [S.L.], v. 308, n. 11, p. 369-402, jan. 1900. Wiley.
- [93] KIWI, Miguel; RÖSSLER, Jaime. The Drude Model. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, [S.L.], v. 46, p. 1-5, 2024. FapUNIFESP (SciELO).
- [94] SMITH, N.. Classical generalization of the Drude formula for the optical conductivity. **Physical Review B**, [S.L.], v. 64, n. 15, p. 1-6, set. 2001. American Physical Society (APS).
- [95] DELFT UNIVERSITY OF TECHNOLOGY. Drude model. *Open Solid State Notes*, s.d. Disponível em: https://solidstate.quantumtinkerer.tudelft.nl/3_drude_model/. Acesso em: 11 set. 2025. Solid State
- [96] SINGH, Navinder. Drude's lesser known error of a factor of two and Lorentz's correction. **European Journal Of Physics**, [S.L.], v. 45, n. 6, p. 065501, 6 set. 2024. IOP Publishing.
- [97] MINI PHYSICS. Temperature dependence of resistivity. s.d. Disponível em: <https://www.miniphysics.com/temperature-dependence-of-resistivity.html>. Acesso em: 11 set. 2025.
- [98] DOUBTNUT. Relation between drift velocity of electron, thermal velocity is given by:. s.d. Disponível em: <https://www.doubtnut.com/qna/648164468>. Acesso em: 11 set. 2025. Doubtnut.

- [99] WENTZEL, G. Eine Verallgemeinerung der Quantenbedingungen für die Zwecke der Wellenmechanik. **Zeitschrift für Physik**, v. 38, n. 6-7, p. 518-529, 1926.
- [100] KRAMERS, H. A. Wellenmechanik und halbzahlige Quantisierung. **Zeitschrift für Physik**, v. 39, n. 10-11, p. 828-840, 1926.
- [101] GAMOW, G. Zur Quantentheorie des Atomkernes. **Zeitschrift für Physik**, v. 51, n. 3-4, p. 204-212, 1928.
- [102] GRIFFITHS, D. J.; SCHROETER, D. F. **Introduction to Quantum Mechanics**. 3. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2018. ISBN 978-1-107-18963-8.
- [103] BENDER, C. M.; ORSZAG, S. A. **Advanced Mathematical Methods for Scientists and Engineers I: Asymptotic Methods and Perturbation Theory**. New York: Springer, 1999.
- [104] MIWA, Vinícius Hiroshi Souza. Análise numérica e experimental da vida em fadiga do polímero Acrilonitrila Butadieno Estireno impresso em 3D. 2022. 73 f., il. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Aeroespacial) — Universidade de Brasília, Brasília, 2022.
- [105] WAGNER, John R.; MOUNT, Eldridge M.; GILES, Harold F.. Processing Recommendations for Various Resin Systems. **Extrusion**, [S.L.], p. 255-275, 2014. Elsevier.
- [106] NETZSCH Analyzing & Testing. **ABS (Acrylonitrile Butadiene Styrene) Copolymer**. Disponível em: polymers-netzsch.com/commodity-thermoplastics/abs-acrylonitrile-butadiene-styrene-copolymer. Acesso em: 11 set. 2025. NETZSCH Análise e Teste.
- [107] ADIPLAST. ABS – Acrilonitrila Butadieno Estireno. Disponível em: adiplast.ind.br/news_abs.php. Acesso em: 11 set. 2025.
- [108] ARKEMA. Isophorone (IPHO) – Unsaturated cyclic ketone. Arkema Inc., USA. Dados técnicos do produto (3,5,5-trimetil-2-cicloexen-1-ona), 2021. Disponível em: <https://www.arkema.com/usa/en/product/thiochemicals/solvents/isophorone/> Acesso em 11 set. 2025.
- [109] RUTHER, Timm; MÜLLER, Marc-André; BONRATH, Werner; EISENACHER, Matthias. The Production of Isophorone. **Encyclopedia**, [S.L.], v. 3, n. 1, p. 224-244, 22 fev. 2023. MDPI AG.
- [110] COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). Isoforona: ficha completa (Emergências Químicas – Produtos). São Paulo: CETESB, s.d. Disponível em: https://licenciamento.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=ISOFORONA. Acesso em: 11 set. 2025.
- [111] WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Isophorone. (Environmental Health Criteria; 174). Geneva: World Health Organization, 1995.
- [112] INSTITUTO ILO. ICSC 0169 – Isophorone. International Chemical Safety Cards, 2004. Ficha internacional de segurança química.
- [113] CARBON & CHEMICALS. Isoforona – Tintas & Resinas. Descrição de produto comercial, Carbon Chemicals, SP. Disponível em: <https://www.carbonchemicals.com.br/linha-de-produtos/tintas-e-resinas/isoforona/>. Acesso em: 18 jul. 2025.
- [114] MÜLLER, H. Tetrahydrofuran. In: ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY. Weinheim: Wiley-VCH, 2011.
- [115] LINSTROM, P. J.; MALLARD, W. G. (eds.). NIST Chemistry WebBook, SRD 69. Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology, 2025

- [116] SOLVENTIS. Tetrahydrofuran (THF) | C_4H_8O / $(CH_2)_4O$. [S.l.], [s.d.]. Disponível em: <https://solventis.net/products/others/tetrahydrofuran/>. Acesso em: 12 set. 2025.
- [117] SMITH, M. D.; MOSTOFIAN, B.; CHENG, X.; PETRIDIS, L.; SMITH, J. C. Molecular driving forces behind the tetrahydrofuran–water miscibility gap. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 120, n. 4, p. 740–747, 2016.
- [118] EASTMAN CHEMICAL COMPANY. *Solvent selector chart*. [S.l.]: Eastman, [s.d.]. Disponível em: <https://www.eastman.com/content/dam/eastman/corporate/en/literature/c/coat17506.pdf>. Acesso em: 12 set. 2025.
- [119] FFCLRP-USP (CIPA). Ficha de Informação de Produto Químico – Tetrahidrofurano (THF). Ribeirão Preto: FFCLRP/USP, [s.d.]. Disponível em: <https://sistemas.ffclrp.usp.br/cipa/fispq/THF.pdf>. Acesso em: 12 set. 2025.
- [120] OLIVEIRA, Gabriel Francisco Teixeira de. CORRELAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO LIMITE DE NANOTUBOS DE CARBONO COM AS PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS DE SOLVENTES POR MEIO DA TÉCNICA DE CENTRIFUGAÇÃO E ANÁLISE ESPECTROFOTOMÉTRICA. 2023. 121 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Física Aplicada, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Rio Claro, 2023.
- [121] EASTMAN CHEMICAL COMPANY. *Dimethylformamide (DMF): Technical Data Sheet*. [S.l.]: Eastman Chemical Company, 2005.
- [122] EASTMAN CHEMICAL COMPANY. *N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP): Technical Data Sheet*. [S.l.]: Eastman Chemical Company, 2019.
- [123] PENG, Ping; SHI, Baoli; JIA, Lina; LI, Bin. Relationship between Hansen Solubility Parameters of ABS and its Homopolymer Components of PAN, PB, and PS. **Journal Of Macromolecular Science, Part B**, [S.L.], v. 49, n. 5, p. 864-869, 2 ago. 2010. Informa UK Limited.
- [124] HERNANDEZ, Yenny; LOTYA, Mustafa; RICKARD, David; BERGIN, Shane D.; COLEMAN, Jonathan N.. Measurement of Multicomponent Solubility Parameters for Graphene Facilitates Solvent Discovery. **Langmuir**, [S.L.], v. 26, n. 5, p. 3208-3213, 2 nov. 2009. American Chemical Society (ACS).
- [125] SLOBODIAN, Rostislav; OLEJNIK, Robert; DMONTE, David John; SEVCIK, Jakub; MATYAS, Jiri; JURCA, Marek; PRICILLA, R. Blessy; HANULIKOVA, Barbora; SLOBODIAN, Petr; KURITKA, Ivo. Giant Response and Selectivity of Hansen Solubility Parameters-Based Graphene-SBS Co-Polymer Matrix Composite Room Temperature Sensor to Organic Vapours. **Polymers**, [S.L.], v. 16, n. 3, p. 309, 23 jan. 2024. MDPI AG.
- [126] HALLIDAY, D.; RESNICK, R. **Fundamentos de Física: Eletromagnetismo**. 8^a. ed. Rio de Janeiro: LTC, v. 3, 2009.
- [127] CHINAGLIA, D.L.; GOZZI, G.; ALFARO, R.A.M.; HESSEL, R.. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, [S.L.], v. 30, n. 4, p. 4504.1-4504.9, dez. 2008. FapUNIFESP (SciELO).
- [128] KOSAREVA, Ekaterina K.; PIVKINA, Alla N.; MURAVYEV, Nikita V.. Atomic force microscopy in energetic materials research: a review. **Energetic Materials Frontiers**, [S.L.], v. 3, n. 4, p. 290-302, dez. 2022. Elsevier BV.

- [129] XU, Rui; GUO, Jianfeng; MI, Shuo; WEN, Huanfei; PANG, Fei; JI, Wei; CHENG, Zhihai. Advanced atomic force microscopies and their applications in two-dimensional materials: a review. **Materials Futures**, [S.L.], v. 1, n. 3, p. 032302, 1 set. 2022. IOP Publishing.
- [130] SILVA, Luciano de. Atomic Force Microscopy and Proteins. **Protein & Peptide Letters**, [S.L.], v. 9, n. 2, p. 117-125, 1 abr. 2002. Bentham Science Publishers Ltd.
- [131] BUTT, Hans-Jürgen; CAPPELLA, Brunero; KAPPL, Michael. Force measurements with the atomic force microscope: technique, interpretation and applications. **Surface Science Reports**, [S.L.], v. 59, n. 1-6, p. 1-152, out. 2005. Elsevier BV.
- [132] CANÇADO, L. G.; TAKAI, K.; ENOKI, T.; ENDO, M.; KIM, Y. A.; MIZUSAKI, H.; JORIO, A.; COELHO, L. N.; MAGALHÃES-PANIAGO, R.; PIMENTA, M. A.. General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy. **Applied Physics Letters**, [S.L.], v. 88, n. 16, p. 1-3, 17 abr. 2006. AIP Publishing.
- [133] KOLOMIYTSEV, A.s.; JITYAEV, I.L.; SVETLICHNYI, A.M.; FEDOTOV, A.A.; AGEEV, O.A.. Nanoscale profiling of multilayer graphene films on silicon carbide by a focused ion beam. **Diamond And Related Materials**, [S.L.], v. 108, p. 107969, out. 2020. Elsevier BV.
- [134] CANÇADO, L. G.; JORIO, A.; FERREIRA, E. H. Martins; STAVALE, F.; ACHETE, C. A.; CAPAZ, R. B.; MOUTINHO, M. V. O.; LOMBARDO, A.; KULMALA, T. S.; FERRARI, A. C.. Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. **Nano Letters**, [S.L.], v. 11, n. 8, p. 3190-3196, 5 jul. 2011. American Chemical Society (ACS).
- [135] DAS, A.; PISANA, S.; CHAKRABORTY, B.; PISCANEC, S.; SAHA, S. K.; WAGHMARE, U. V.; NOVOSELOV, K. S.; KRISHNAMURTHY, H. R.; GEIM, A. K.; FERRARI, A. C.. Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor. *Nature Nanotechnology*, [S.L.], v. 3, n. 4, p. 210-215, 30 mar. 2008. Springer Science and Business Media LLC.
- [136] RIBEIRO-SOARES, J.; OLIVEROS, M. E.; GARIN, C. et al. Structural analysis of polycrystalline graphene systems by Raman spectroscopy. *Carbon*, v. 95, p. 646–652, 2015.
- [137] CABRERO-VILATELA, A.; WEATHERUP, R. S.; BRAEUNINGER-WEIMER, P.; CANEVA, S.; HOFMANN, S. Towards a general growth model for graphene CVD on transition metal catalysts. **Nanoscale**, Cambridge, v. 8, n. 4, p. 2149-2158, 2016.
- [138] KUMAR, Vineet; KUMAR, Anuj; LEE, Dong-Joo; PARK, Sang-Shin. Estimation of Number of Graphene Layers Using Different Methods: a focused review. **Materials**, [S.L.], v. 14, n. 16, p. 4590, 16 ago. 2021. MDPI AG.
- [139] KIM, H.; ABDALA, A. A.; MACOSKO, C. W. Graphene/polymer nanocomposites. *Macromolecules*, v. 43, n. 16, p. 6515–6530, 2010.
- [140] GOVINDARAJ, P.; SOKOLOVA, A.; SALIM, N.; JUODKAZIS, S.; FUSS, F. K.; FOX, B.; HAMEED, N. Distribution states of graphene in polymer nanocomposites: a review. *Composites Part B: Engineering*, v. 226, 109353, 2021.
- [141] GAO, A.; ZHAO, F.; WANG, F.; ZHANG, G.; ZHAO, S.; CUI, J.; YAN, Y. Highly conductive and light-weight acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer/reduced graphene nanocomposites with segregated conductive structure. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 122, p. 1–7, 2019.

- [142] Colucci, R., Faria, G.C., Santos, L.F. et al. On the charge transport mechanism of cross-linked PEDOT:PSS films. *J Mater Sci: Mater Electron* 30, 16864–16872 (2019).
- [143] RAHAMAN, Mostafizur; ALDALBAHI, Ali; GOVINDASAMI, Periyasami; KHANAM, Noorunnisa; BHANDARI, Subhendu; FENG, Peter; ALTALHI, Tariq. A New Insight in Determining the Percolation Threshold of Electrical Conductivity for Extrinsicly Conducting Polymer Composites through Different Sigmoidal Models. *Polymers*, [S.L.], v. 9, n. 10, p. 527, 19 out. 2017. MDPI AG.
- [144] BAUHOFFER, Wolfgang; KOVACS, Josef Z.. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Composites Science And Technology*, [S.L.], v. 69, n. 10, p. 1486-1498, ago. 2009. Elsevier BV.
- [145] MORIARTY, Gregory P.; WHITTEMORE, James H.; SUN, Katherine Ann; RAWLINS, James W.; GRUNLAN, Jaime C.. Influence of polymer particle size on the percolation threshold of electrically conductive latex-based composites. *Journal Of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, [S.L.], v. 49, n. 21, p. 1547-1554, 27 ago. 2011. Wiley.
- [146] MELO, Diego S.; REIS, Idalci C.; QUEIROZ, Júlio C.; CENA, Cicero R.; NAHIME, Bacus O.; MALMONGE, José A.; SILVA, Michael J.. Evaluation of Piezoresistive and Electrical Properties of Conductive Nanocomposite Based on Castor-Oil Polyurethane Filled with MWCNT and Carbon Black. *Materials*, [S.L.], v. 16, n. 8, p. 3223, 19 abr. 2023. MDPI AG.
- [147] REBEQUE, Paulo Vinícius; SILVA, Michael Jones; CENA, Cicero Rafael; NAGASHIMA, Haroldo Naoyuki; MALMONGE, José Antônio; KANDA, Darcy Hiroe Fujii. Analysis of the electrical conduction in percolative nanocomposites based on castor-oil polyurethane with carbon black and activated carbon nanopowder. *Polymer Composites*, [S.L.], v. 40, n. 1, p. 7-15, 15 set. 2017. Wiley.
- [148] GAO, Chong; ZHANG, Shimin; WANG, Feng; WEN, Bin; HAN, Chunchun; DING, Yanfen; YANG, Mingshu. Graphene Networks with Low Percolation Threshold in ABS Nanocomposites: selective localization and electrical and rheological properties. *Acs Applied Materials & Interfaces*, [S.L.], v. 6, n. 15, p. 12252-12260, 16 jul. 2014. American Chemical Society (ACS).
- [149] MARSDEN, A. J.; PAPAGEORGIOU, D. G.; VALLÉS, C.; LISCIO, A.; PALERMO, V.; BISSETT, M. A.; YOUNG, R. J.; KINLOCH, I. A. Electrical percolation in graphene–polymer composites. *2D Materials*, v. 5, n. 3, p. 032003, 2018.
- [150] HE, L.; TJONG, S. C. Low percolation threshold of graphene/polymer composites prepared by solvothermal reduction of graphene oxide in the polymer solution. *Nanoscale Research Letters*, v. 8, n. 1, p. 132, 2013.
- [151] YE, J. N. et al. Effect of manufacturing processes on percolation threshold and electrical conductivity of polymer/multi-layers graphene nanocomposites. *Diamond and Related Materials*, v. 84, p. 124–133, 2018.
- [152] KADLEC, F. et al. Study of the ferroelectric phase transition in germanium telluride by dielectric, calorimetric, infrared, and x-ray diffraction measurements. *Physical Review B*, v. 84, n. 20, p. 205209, 2011.
- [153] LI, J.; KIM, J.-K. Percolation threshold of conducting polymer composites containing 3D randomly distributed graphite nanoplatelets. *Composites Science and Technology*, v. 67, n. 10, p. 2114-2120, 2007.

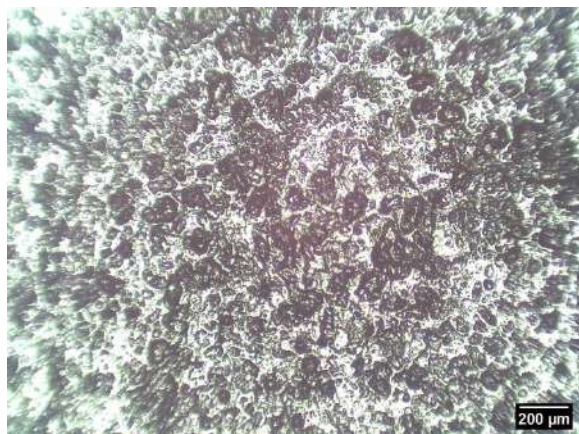
- [154] NISTAL, A.; GARCIA, E.; -COLL, D. Pérez; PRIETO, C.; BELMONTE, M.; OSENDI, M.I.; MIRANZO, P. Low percolation threshold in highly conducting graphene nanoplatelets/glass composite coatings. **Carbon**, [S.L.], v. 139, p. 556-563, nov. 2018. Elsevier BV.
- [155] MOMBESHORA, Edwin T.; MUCHUWENI, Edigar; DAVIES, Matthew L.; MARTINCIGH, Bice S.; NYAMORI, Vincent O.. Nitrogen-doped reduced graphene oxide-polyaniline composite materials: hydrothermal treatment, characterisation and supercapacitive properties. **New Journal Of Chemistry**, [S.L.], v. 47, n. 7, p. 3502-3515, 2023. Royal Society of Chemistry (RSC).
- [156] RYAN, J. T.; MATSUDA, A.; CAMPBELL, J. P.; CHEUNG, K. P. Interface-state capture cross section—Why does it vary so much? **Applied Physics Letters**, [S.L.], v. 106, n. 16, p. 1-4, 20 abr. 2015. AIP Publishing.
- [157] CASTRO NETO, A. H.; GUINEA, F.; PERES, N. M. R.; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. The electronic properties of graphene. **Reviews Of Modern Physics**, [S.L.], v. 81, n. 1, p. 109-162, 14 jan. 2009. American Physical Society (APS).
- [158] BARONE, V. *et al.* Screened exchange hybrid density-functional study of the work function of pristine and doped single-walled carbon nanotubes. **The Journal of Chemical Physics**, v. 124, n. 2, p. 024709, 2006.
- [159] ZABET-KHOSOUSHI, A.; DHIRANI, A.-A. Charge transport in nanoparticle assemblies. *Chemical Reviews*, v. 108, n. 10, p. 4072-4124, 2008.
- [160] JOUNG, D.; KHONDAKER, S. I. Efros-Shklovskii variable-range hopping in reduced graphene oxide sheets of varying carbon sp^2 fraction. *Physical Review B*, v. 86, p. 235423, 2012.
- [161] SÁNCHEZ-TRUJILLO, D. J.; OSORIO-MALDONADO, L. V.; PRÍAS-BARRAGÁN, J. J. Temperature dependence of electrical conductivity and variable hopping range mechanism on graphene oxide films. *Scientific Reports*, v. 13, artigo 4810, 2023.

APÊNDICE A: IMAGENS DE MICROSCOPIA ÓPTICA DE CAMPO CLARO

Neste apêndice, são apresentadas as imagens de microscopia óptica de campo claro obtidas com ampliação de 5x, referentes aos conjuntos de amostras que não foram incluídos no corpo principal do texto. A incorporação dessas imagens tem como objetivo complementar a análise morfológica realizada ao longo do trabalho, permitindo uma visualização mais abrangente do aspecto superficial dos filmes produzidos e das diferenças associadas às distintas composições e lotes analisados. Dessa forma, este material suplementar contribui para a documentação completa dos resultados experimentais e para a comparação qualitativa entre as amostras.

Figura A.1 – Imagens dos filmes de grafeno/ABS referentes às amostras do Grupo 1 do Lote 1, nas proporções de a) 20/80, b) 30/70, c) 40/60, d) 50/50, e) 60/40 e f) 70/30.

a)



b)

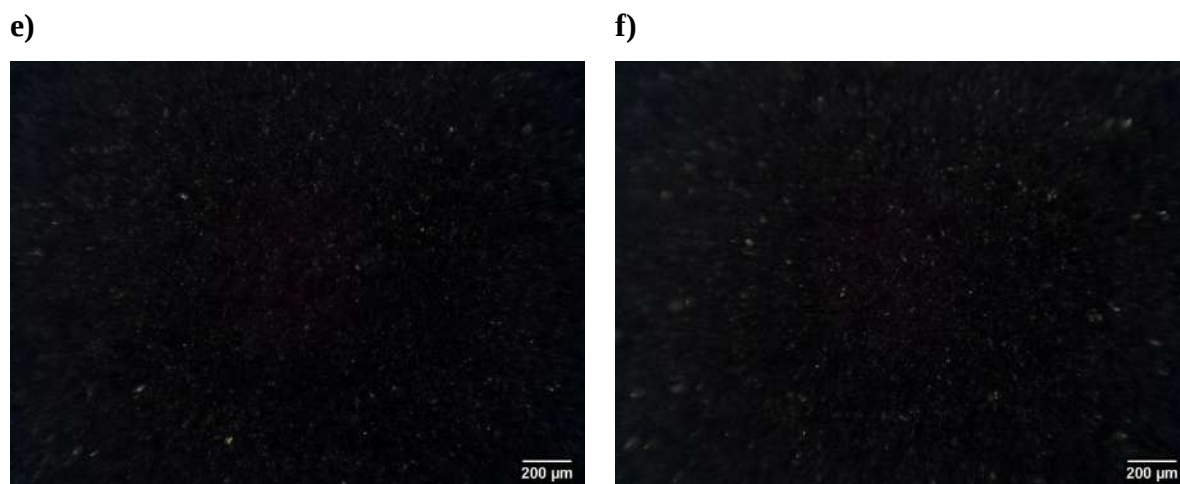


c)



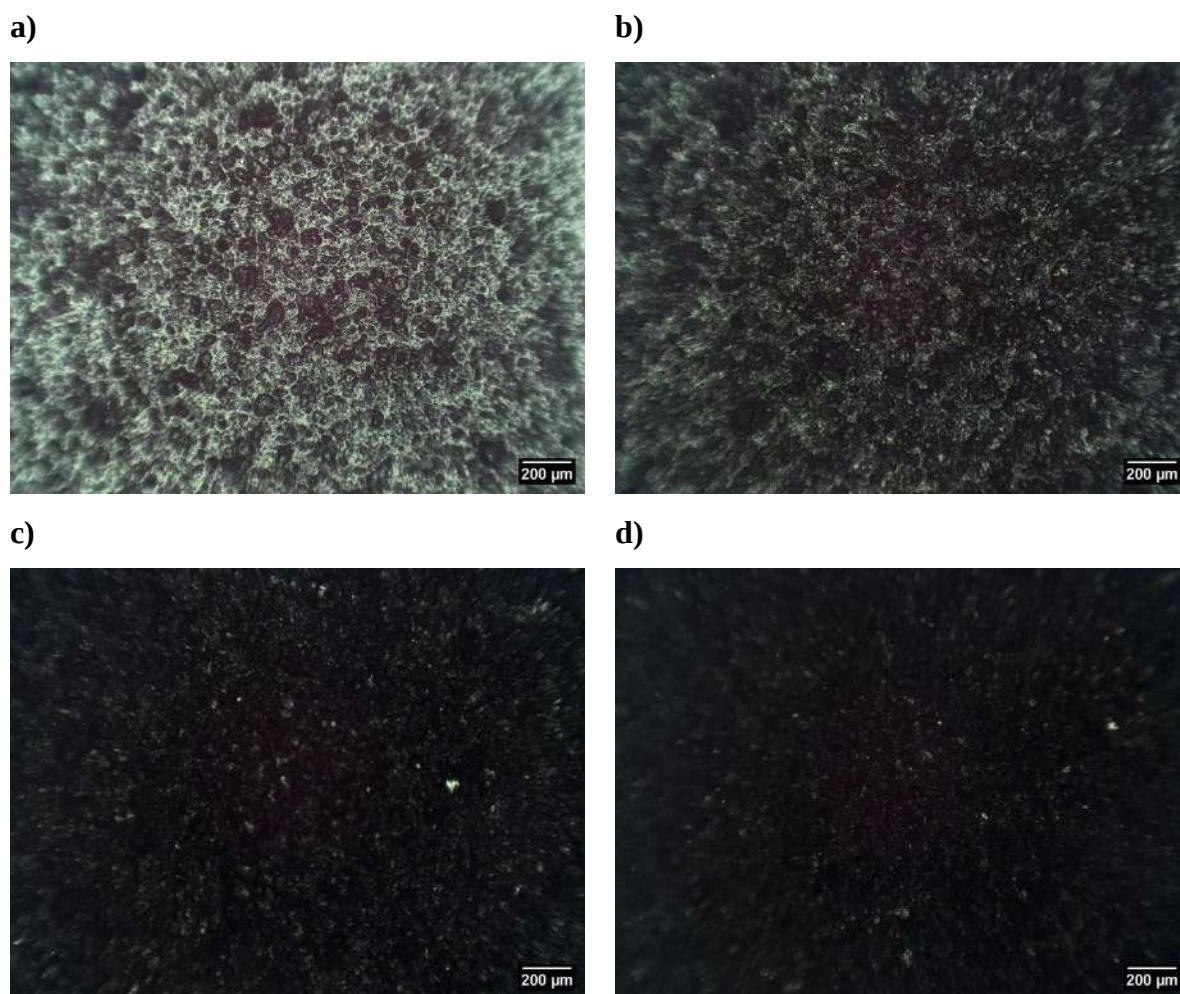
d)

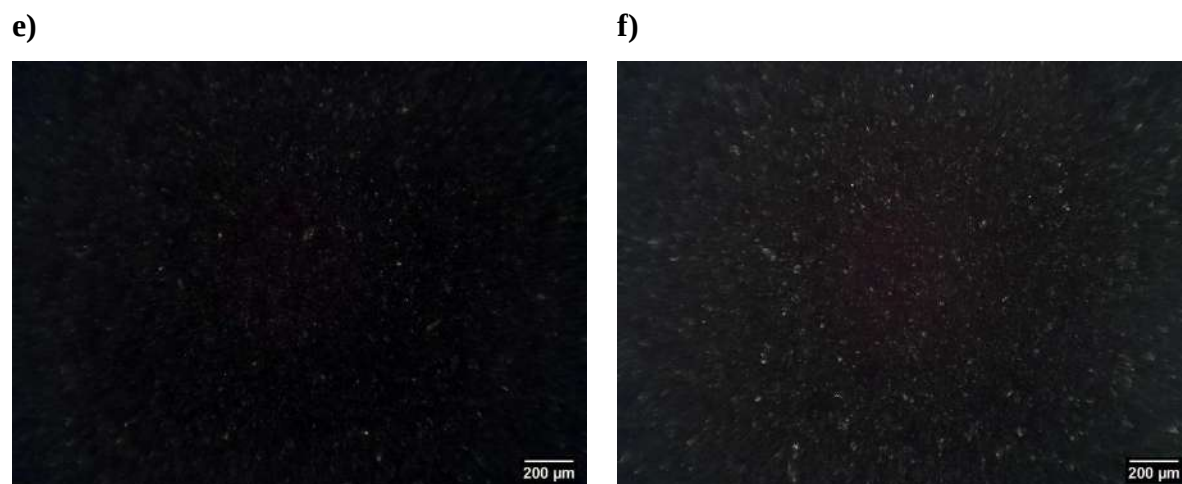




Fonte: Dados de pesquisa.

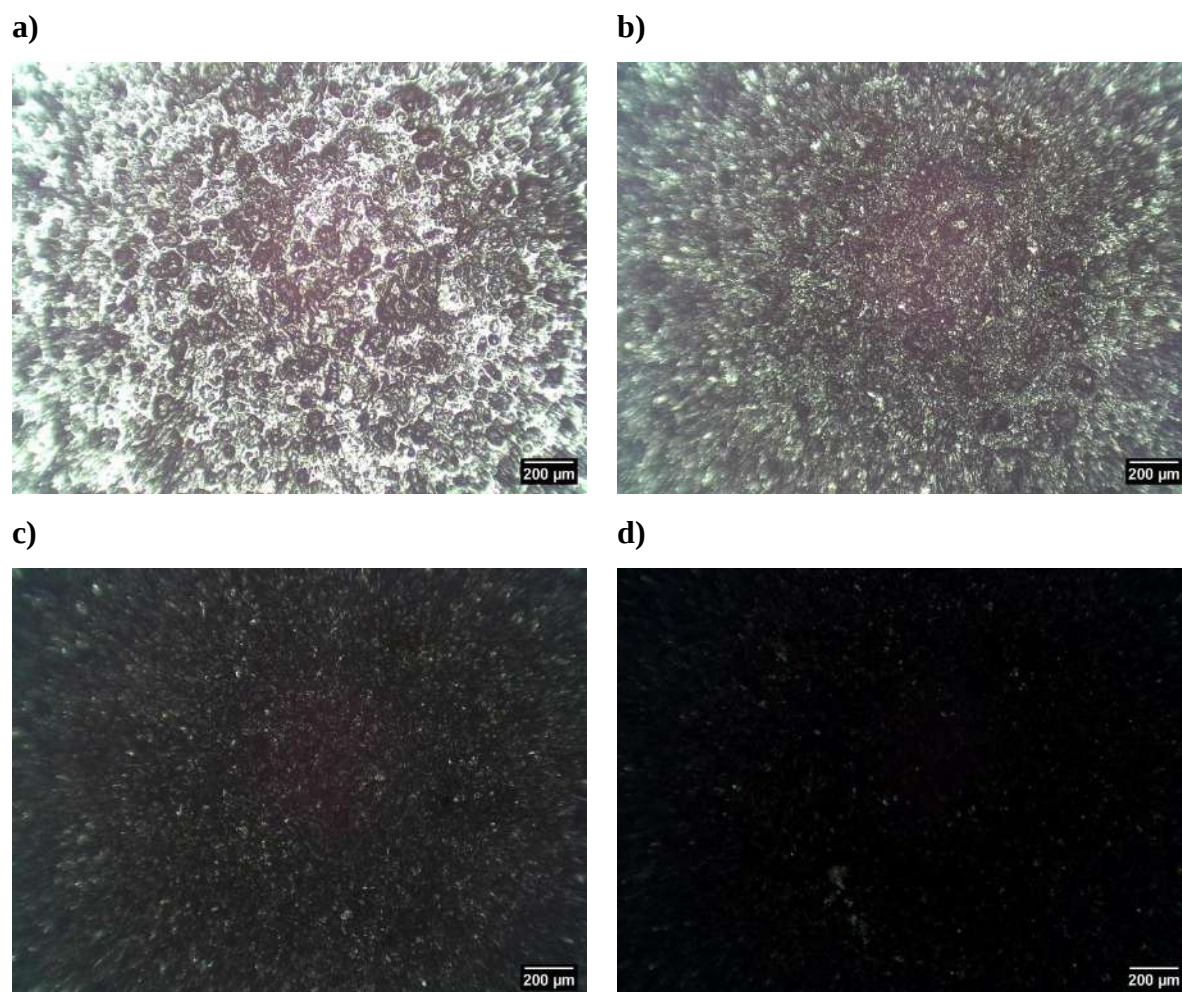
Figura A.2 – Imagens dos filmes de grafeno/ABS referentes às amostras do Grupo 3 do Lote 1, nas proporções de a) 20/80, b) 30/70, c) 40/60, d) 50/50, e) 60/40 e f) 70/30.

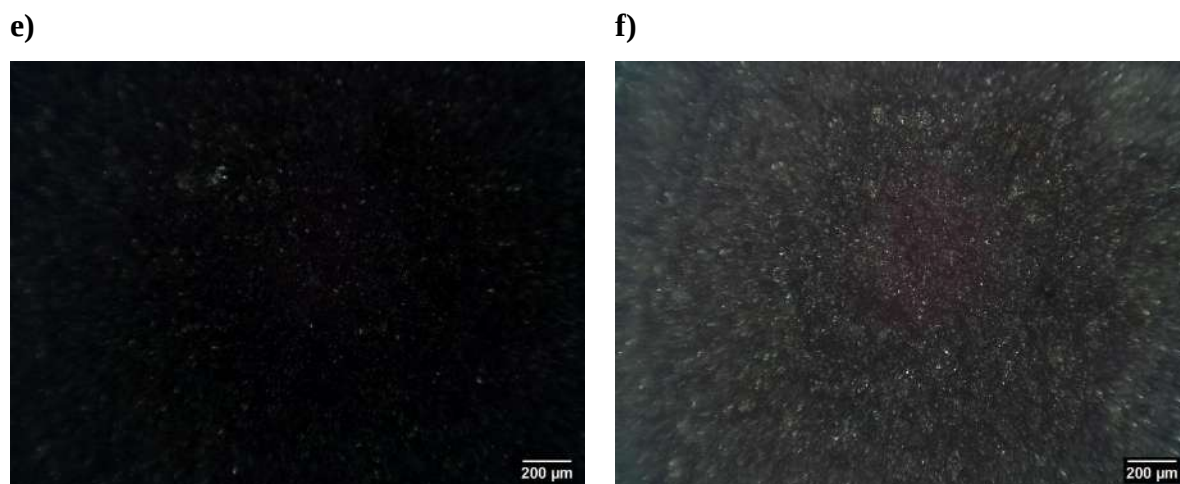




Fonte: Dados de pesquisa.

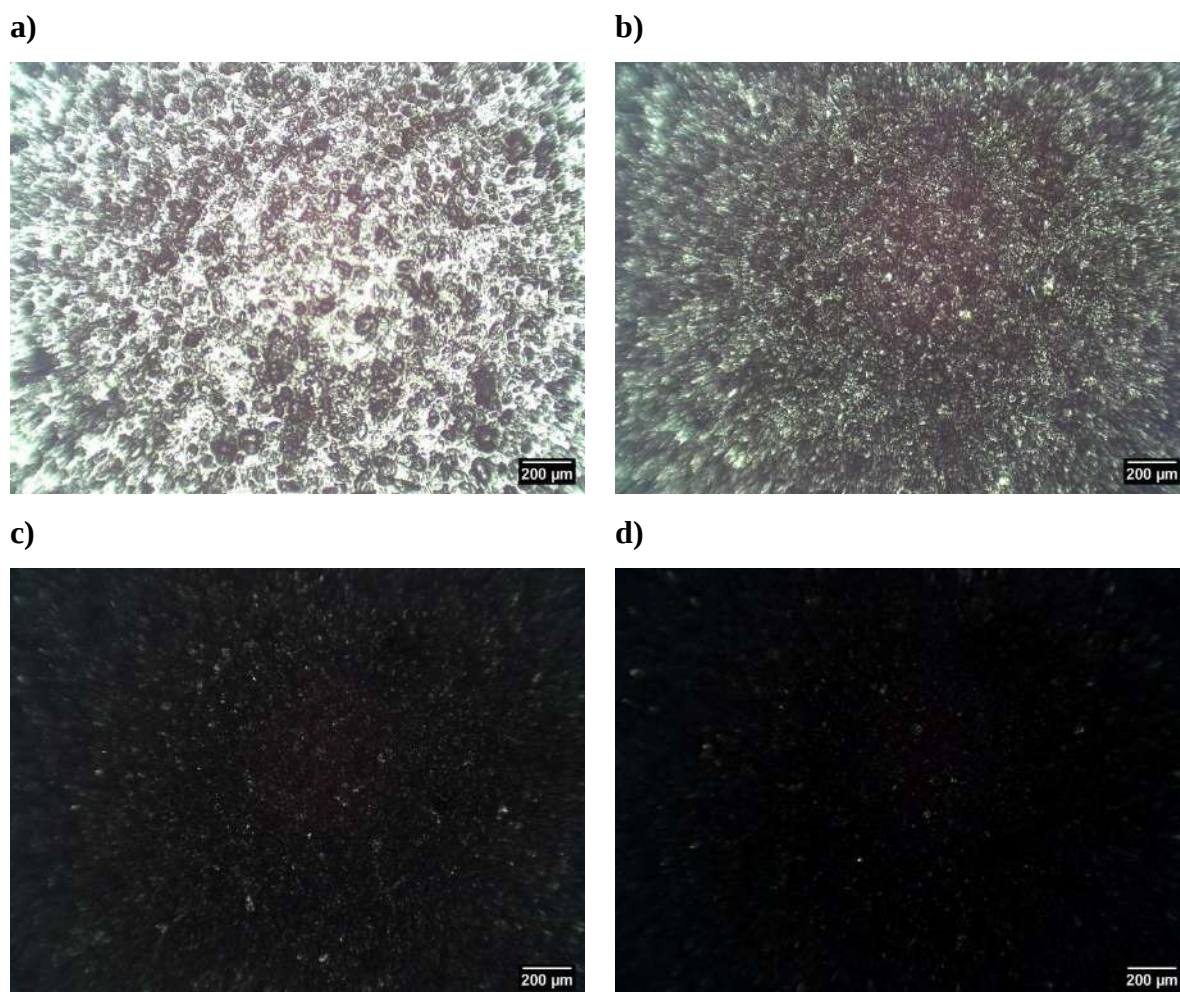
Figura A.3 – Imagens dos filmes de grafeno/ABS referentes às amostras do Grupo 1 do Lote 2, nas proporções de a) 20/80, b) 30/70, c) 40/60, d) 50/50, e) 60/40 e f) 70/30.

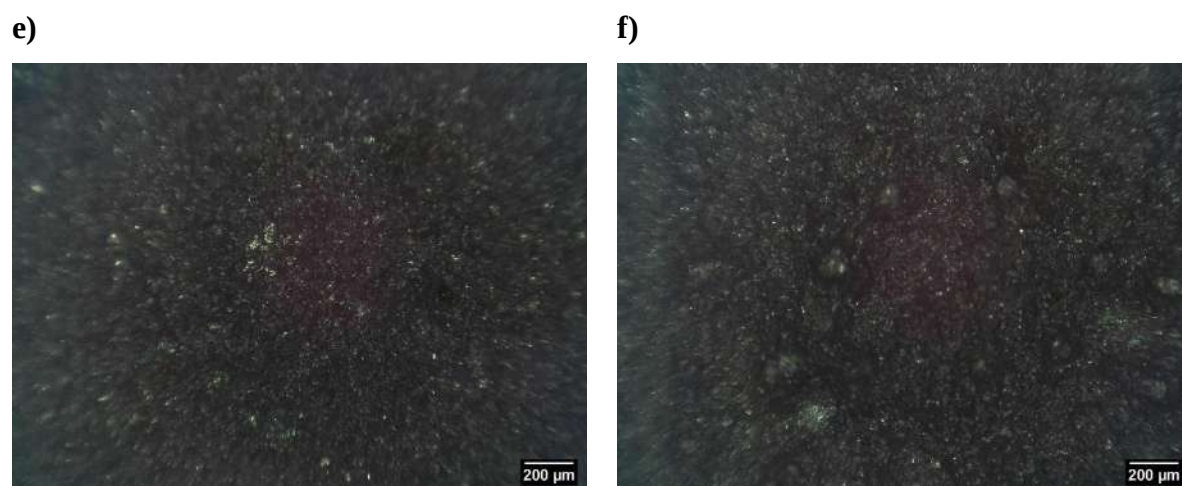




Fonte: Dados de pesquisa.

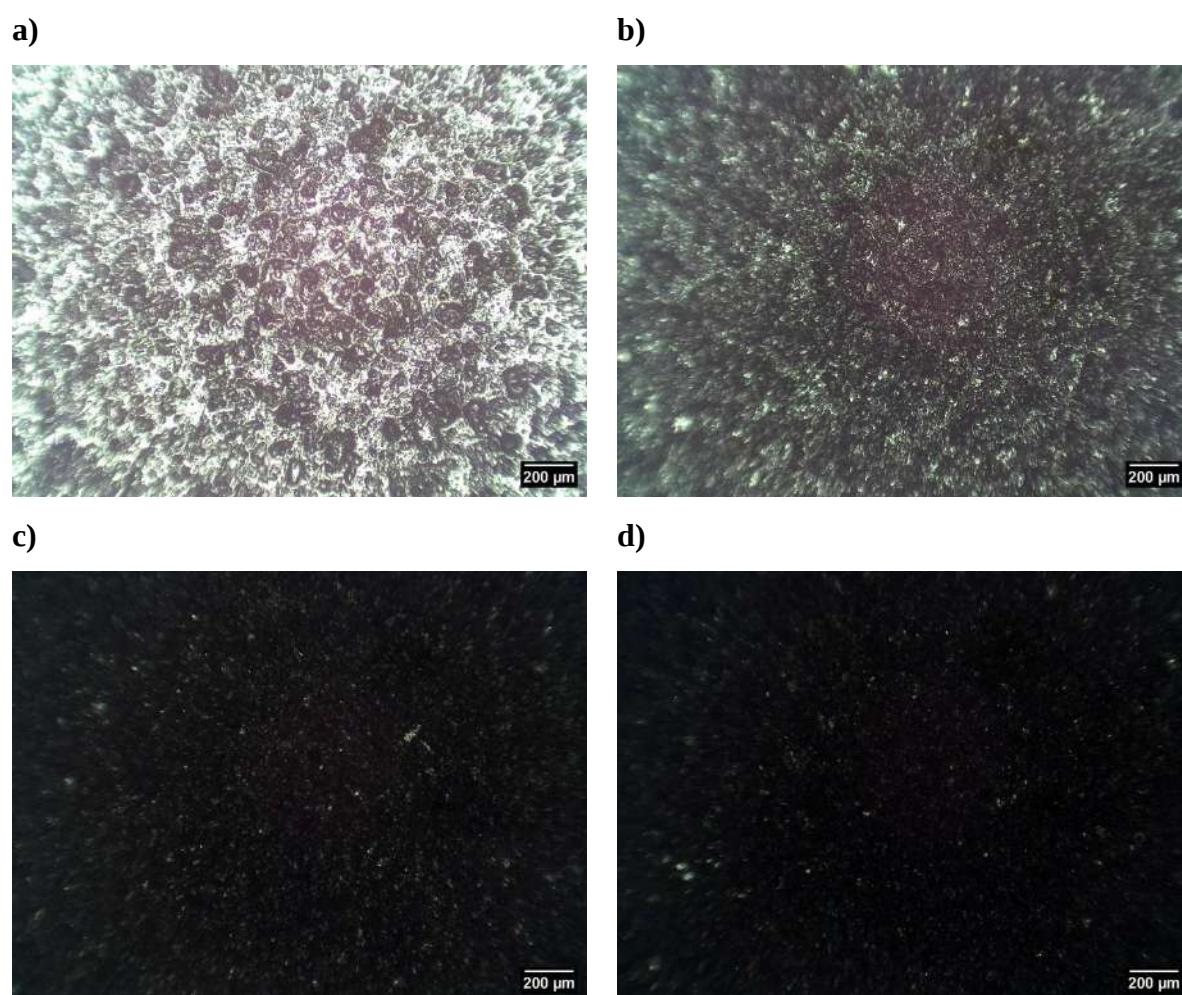
Figura A.4 – Imagens dos filmes de grafeno/ABS referentes às amostras do Grupo 2 do Lote 2, nas proporções de a) 20/80, b) 30/70, c) 40/60, d) 50/50, e) 60/40 e f) 70/30.





Fonte: Dados de pesquisa.

Figura A.5 – Imagens dos filmes de grafeno/ABS referentes às amostras do Grupo 3 do Lote 2, nas proporções de a) 20/80, b) 30/70, c) 40/60, d) 50/50, e) 60/40 e f) 70/30.



e)



f)



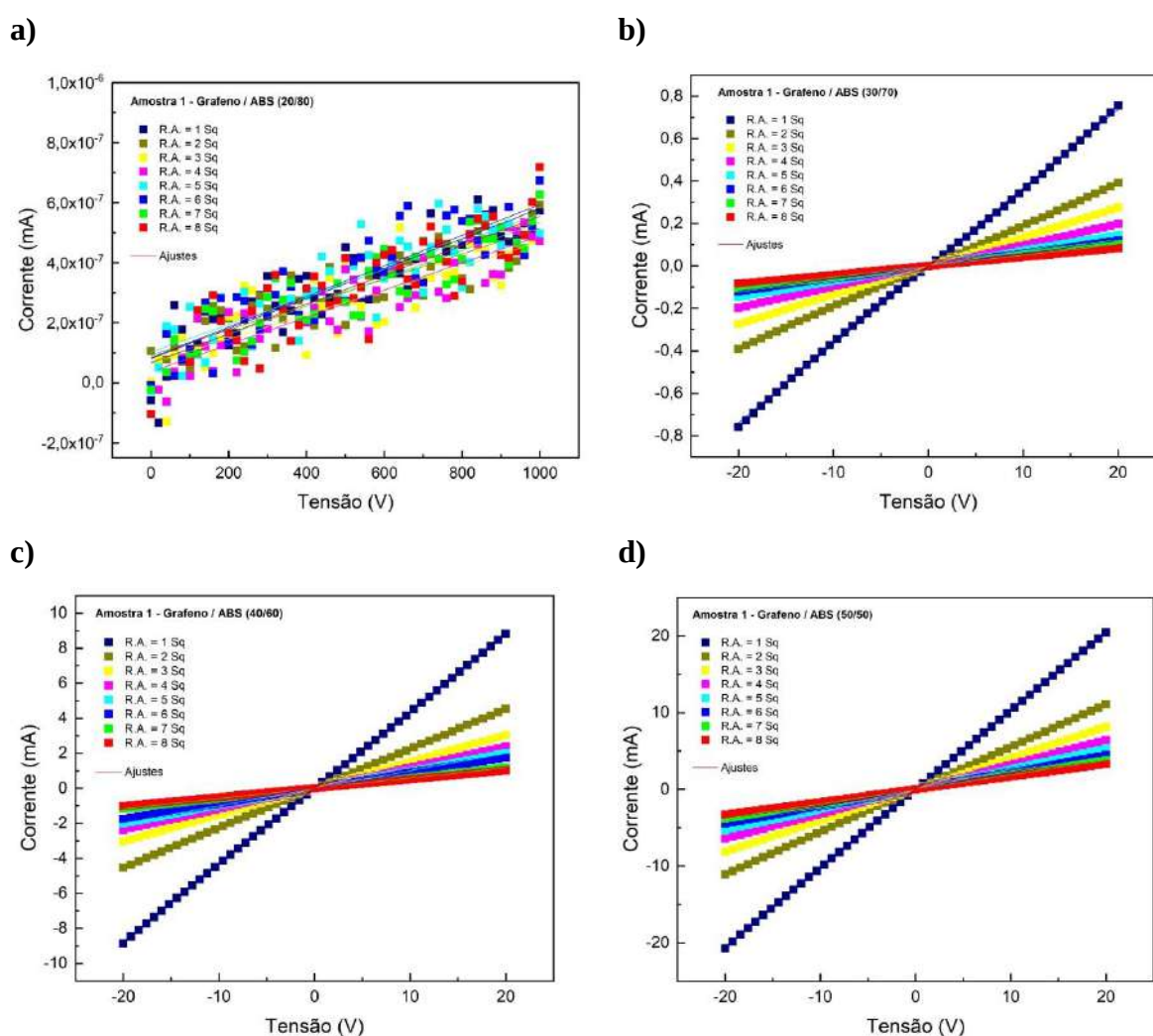
Fonte: Dados de pesquisa.

Convém destacar que as imagens obtidas em outras ampliações, bem como aquelas referentes às bordas e à interface entre o filme e o eletrodo, não foram incluídas em razão de sua grande quantidade. Ainda assim, todas foram devidamente analisadas e consideradas na elaboração da discussão principal.

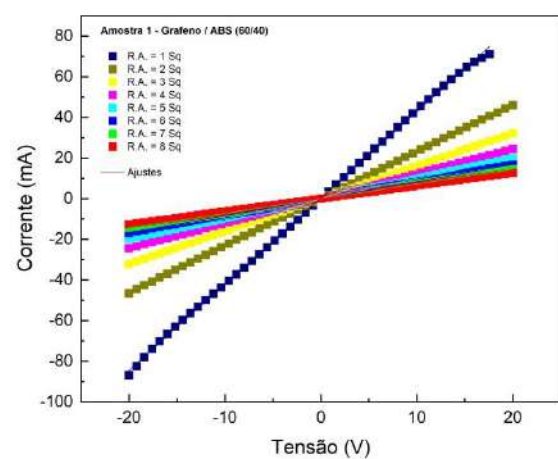
APÊNDICE B: RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA EM CORRENTE CONTÍNUA A TEMPERATURA AMBIENTE

Neste apêndice, são apresentados os gráficos de corrente em função da tensão, bem como os gráficos de resistência em função da razão de aspecto, obtidos a partir da caracterização elétrica realizada em temperatura ambiente. A inclusão desse conjunto de resultados tem como objetivo complementar a discussão desenvolvida no texto principal, reunindo os dados experimentais que fundamentam a determinação do comportamento elétrico dos filmes produzidos. Além disso, esses gráficos permitem visualizar com maior detalhe a linearidade das curvas, a consistência dos ajustes realizados e a relação entre a resistência medida e a geometria das amostras, contribuindo para a documentação completa dos resultados obtidos.

Figura B.1 - Gráficos de I vs. V do primeiro grupo de amostras do Lote 1 compostas por Grafeno/ABS: a) (20/80); b) (30/70); c) (40/60); d) (50/50); e) (60/40).

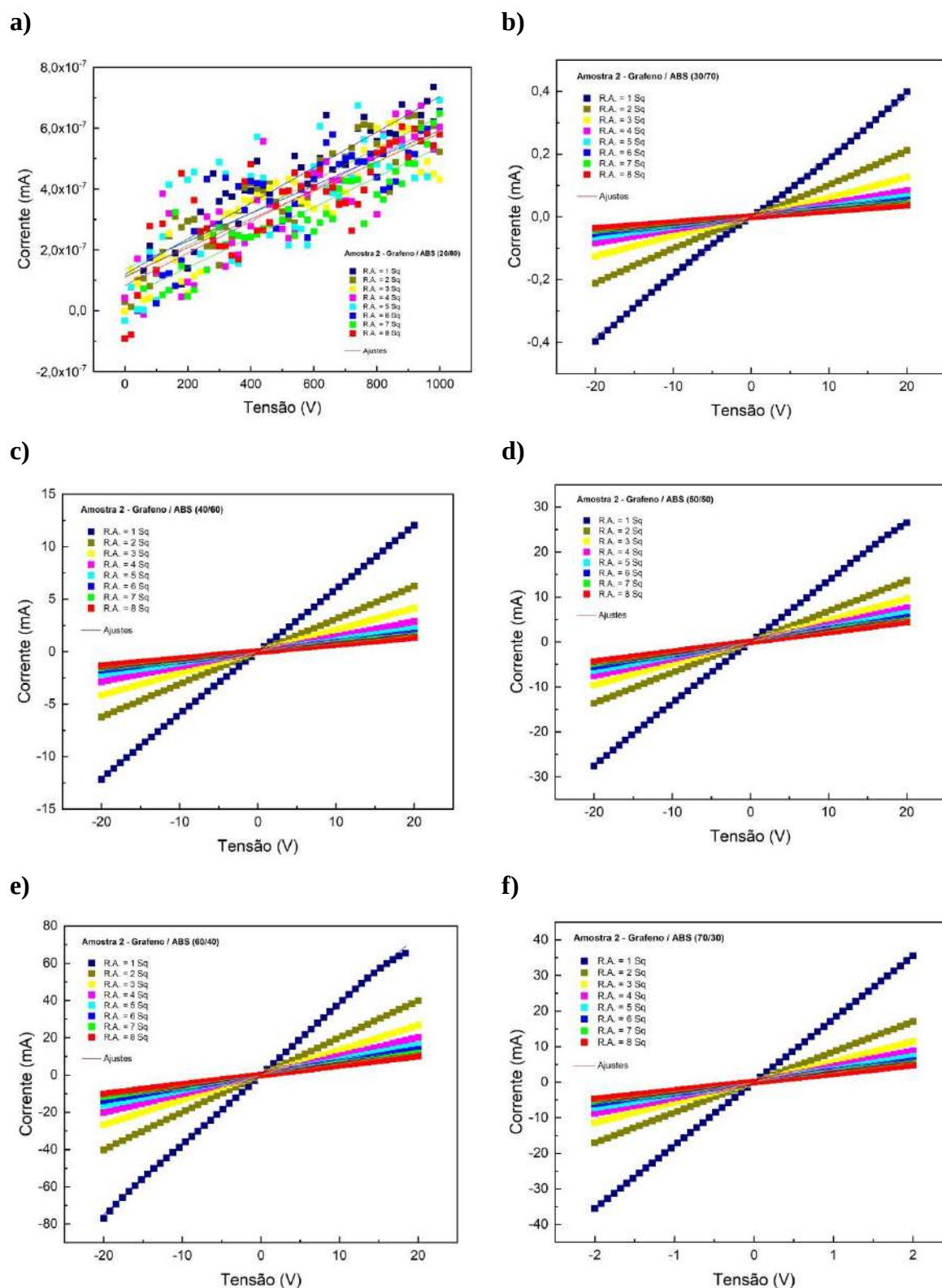


e)



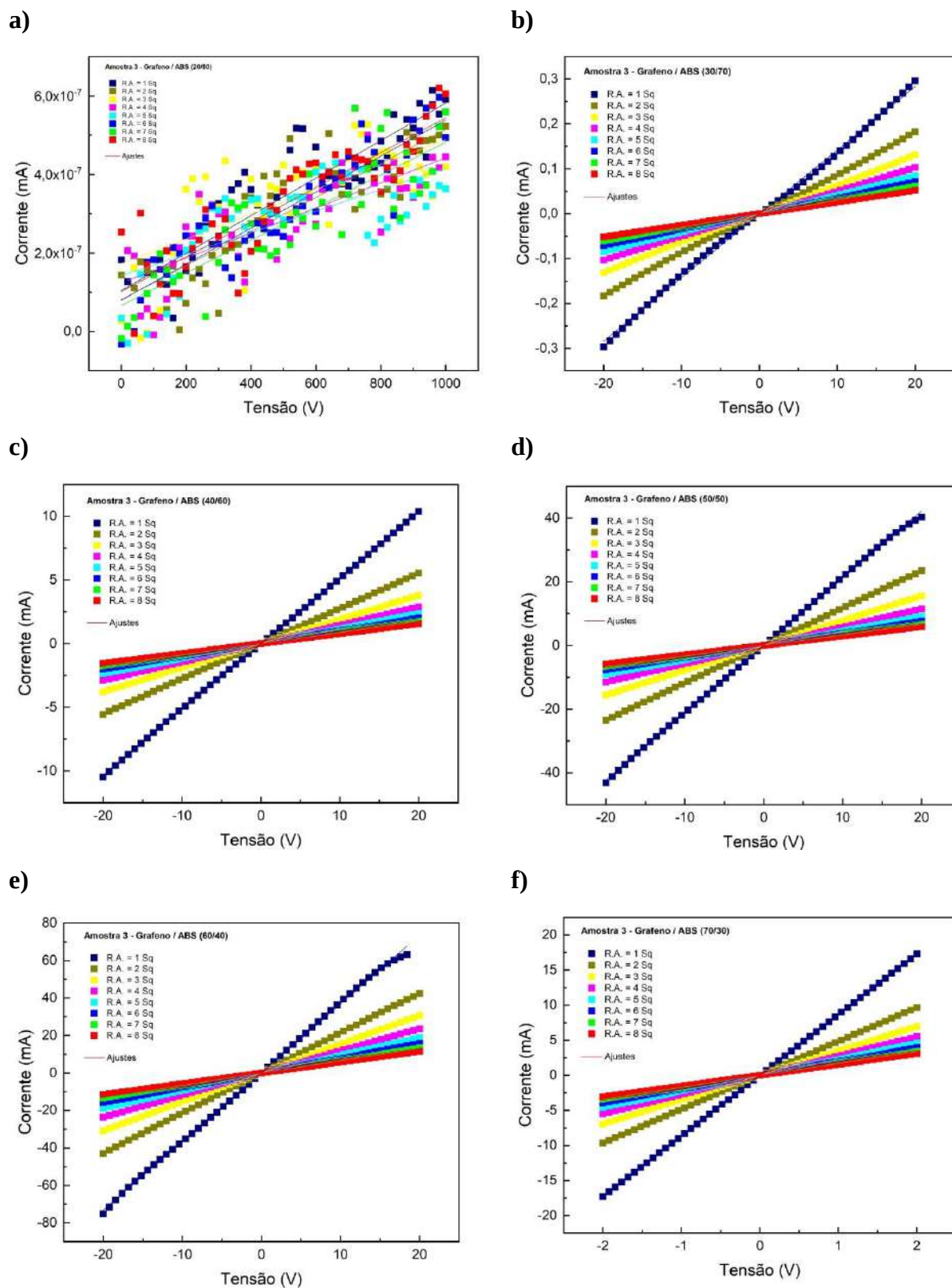
Fonte: Dados de pesquisa.

Figura B.2 - Gráficos de I vs. V do segundo grupo de amostras do Lote 1 compostas por Grafeno/ABS: a) (20/80); b) (30/70); c) (40/60); d) (50/50); e) (60/40); f) (70/30).



Fonte: Dados de pesquisa.

Figura B.3 - Gráficos de I vs. V do terceiro grupo de amostras do Lote 1 compostas por Grafeno/ABS: a) (20/80); b) (30/70); c) (40/60); d) (50/50); e) (60/40); f) (70/30).



Fonte: Dados de pesquisa.

Figura B.4 - Gráficos de I vs. V do primeiro grupo de amostras do Lote 2 compostas por Grafeno/ABS: a) (20/80); b) (30/70); c) (40/60); d) (50/50); e) (60/40); f) (70/30).

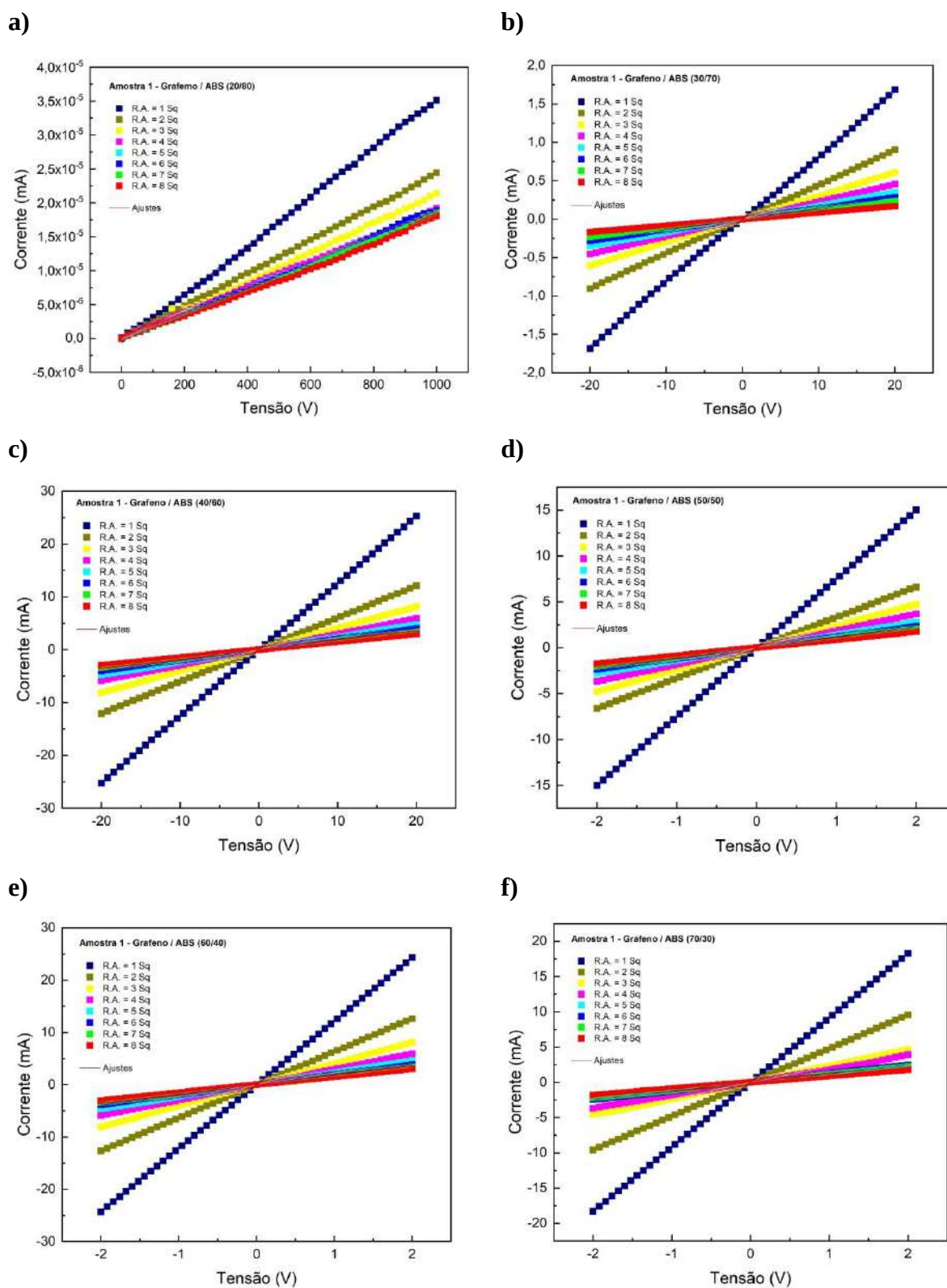
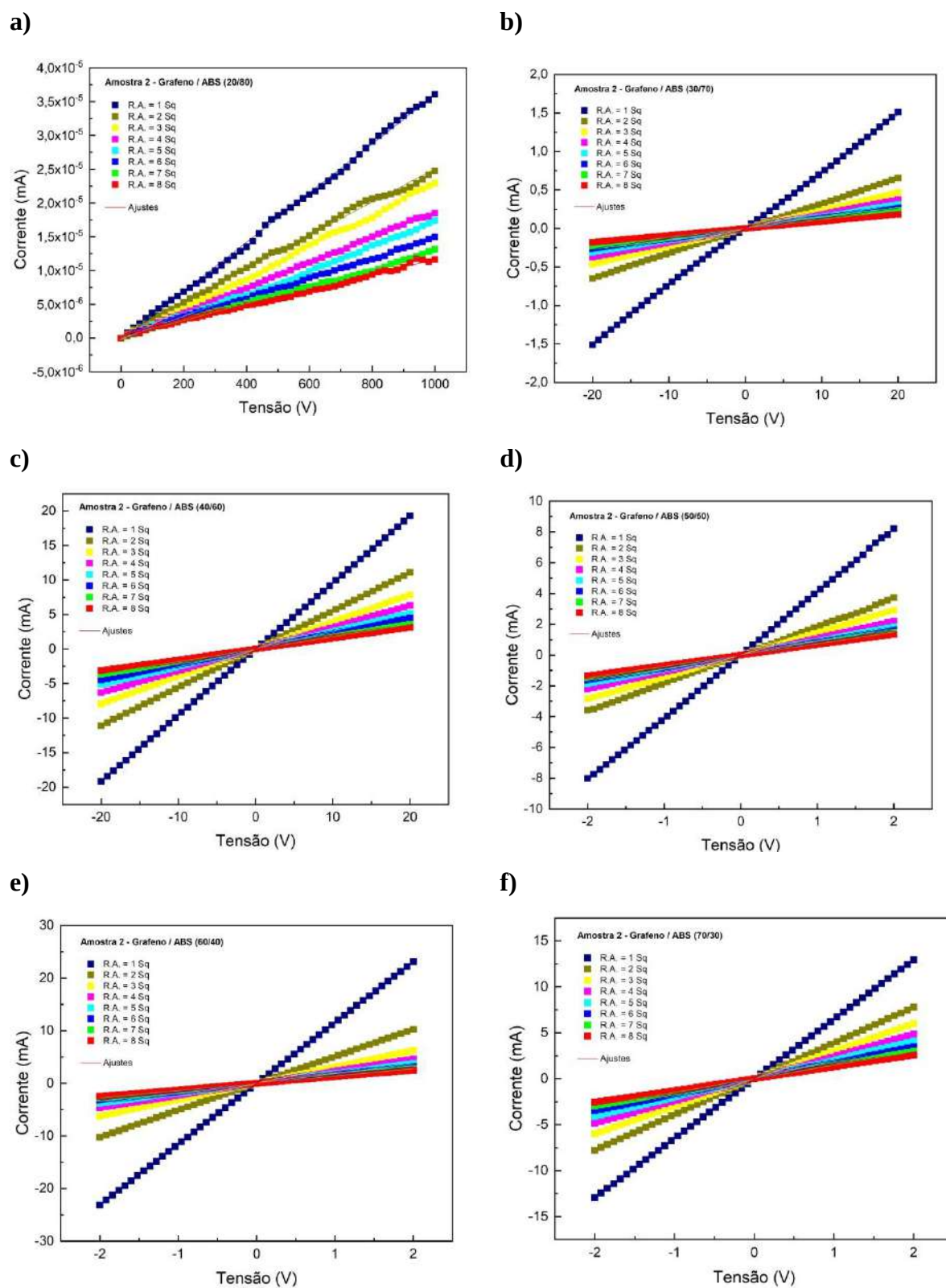
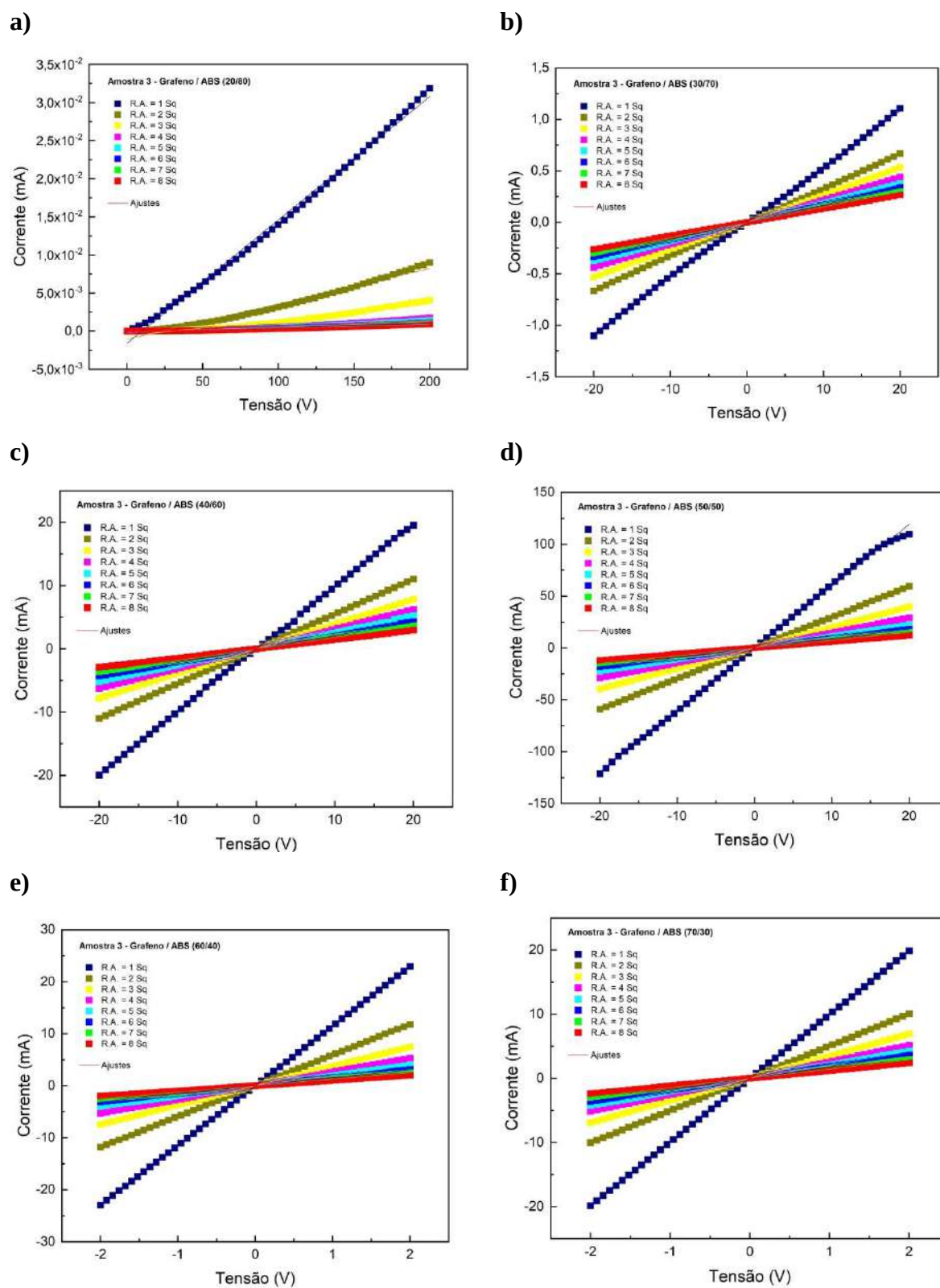


Figura B.5 - Gráficos de I vs. V do segundo grupo de amostras do Lote 2 compostas por Grafeno/ABS: a) (20/80); b) (30/70); c) (40/60); d) (50/50); e) (60/40); f) (70/30).



Fonte: Dados de pesquisa.

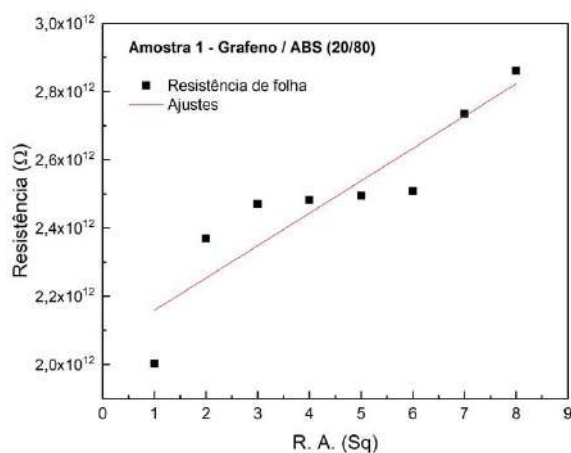
Figura B.6 - Gráficos de I vs. V do terceiro grupo de amostras do Lote 2 compostas por Grafeno/ABS: a) (20/80); b) (30/70); c) (40/60); d) (50/50); e) (60/40); f) (70/30).



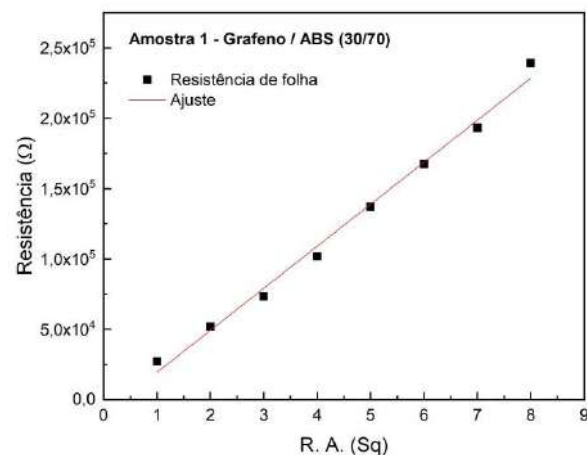
Fonte: Dados de pesquisa.

Figura B.7 - Gráficos de resistência vs. razão de aspecto do 1º grupo de amostras do Lote 1 compostas por Grafeno/ABS: a) (20/80); b) (30/70); c) (40/60); d) (50/50); e) (60/40).

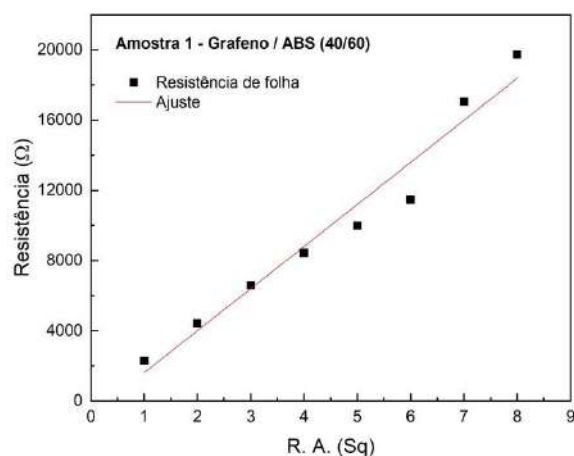
a)



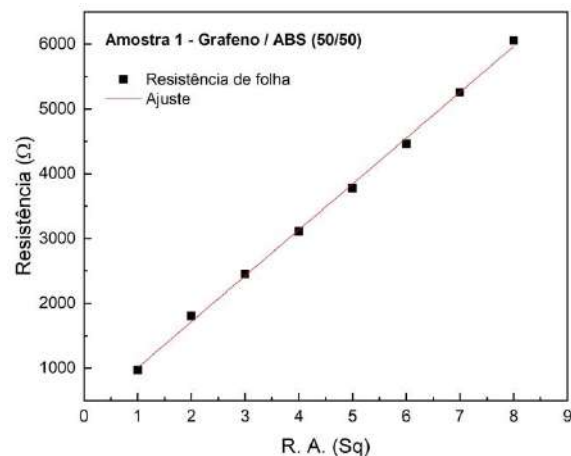
b)



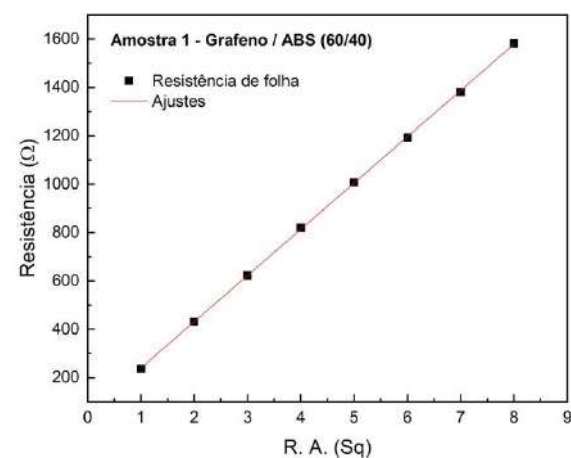
c)



d)



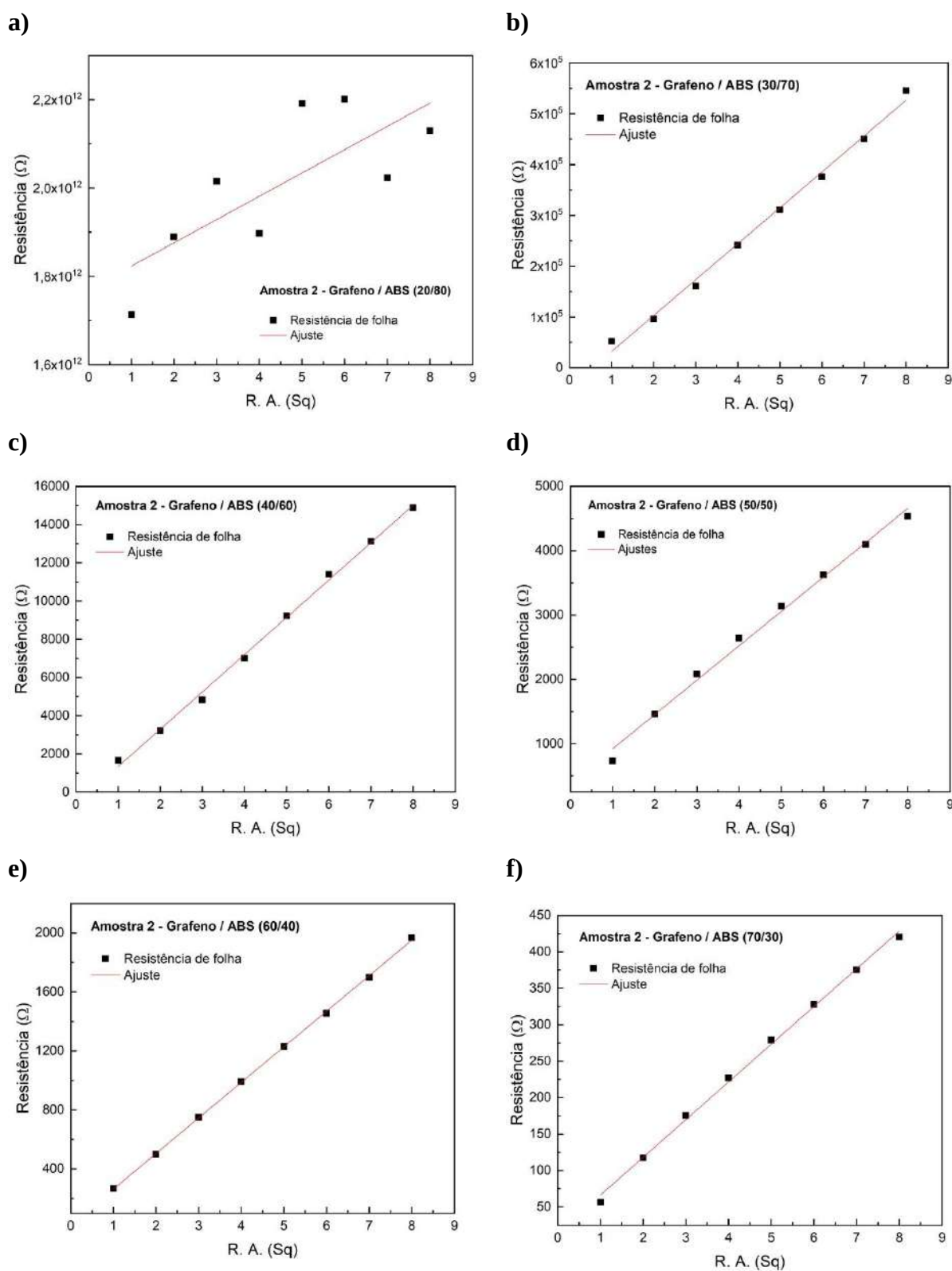
e)



f)

Fonte: Dados de pesquisa.

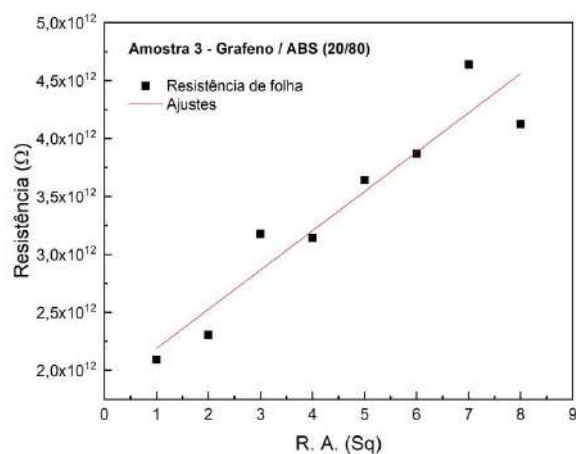
Figura B.8 - Gráficos de resistência vs. razão de aspecto do 2º grupo de amostras do Lote 1 compostas por Grafeno/ABS: a) (20/80); b) (30/70); c) (40/60); d) (50/50); e) (60/40); f) (70/30).



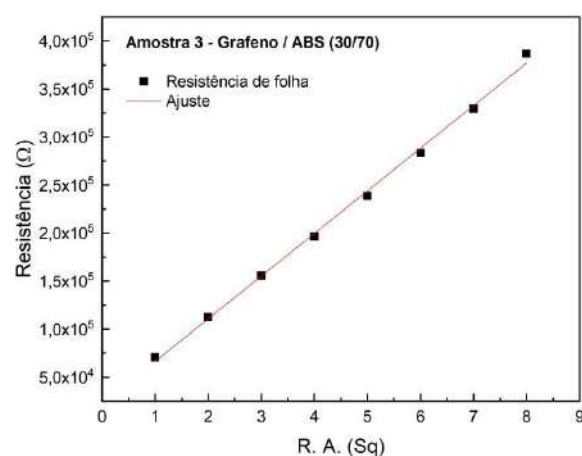
Fonte: Dados de pesquisa.

Figura B.9 - Gráficos de resistência vs. razão de aspecto do 3º grupo de amostras do Lote 1 compostas por Grafeno/ABS: a) (20/80); b) (30/70); c) (40/60); d) (50/50); e) (60/40); f) (70/30).

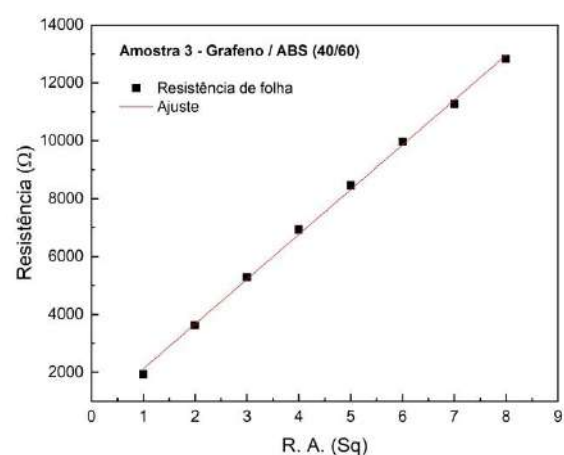
a)



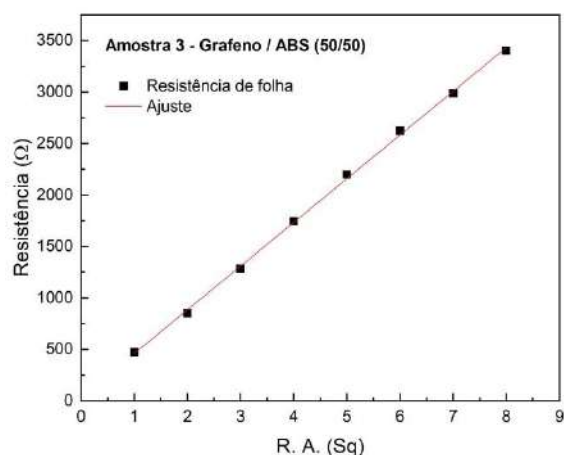
b)



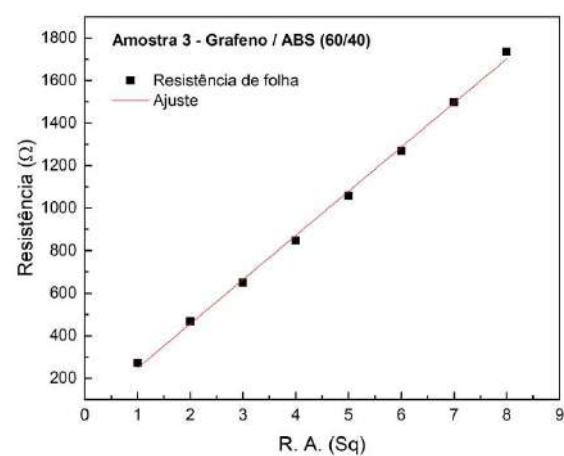
c)



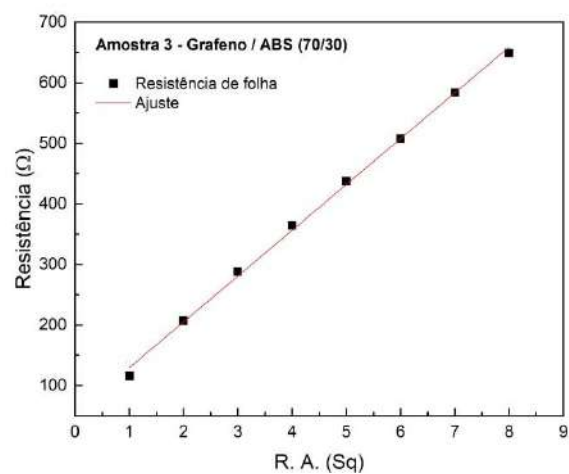
d)



e)

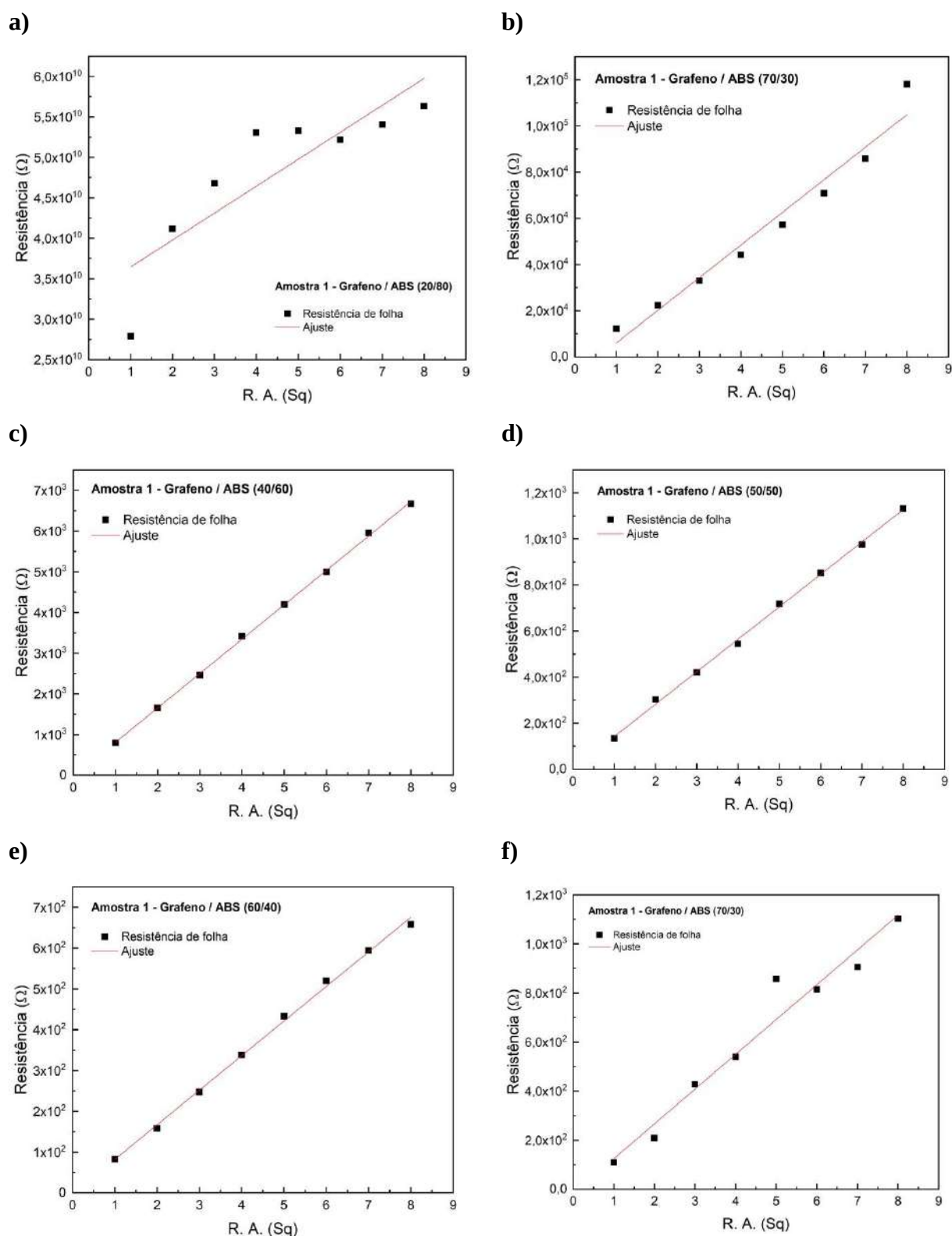


f)



Fonte: Dados de pesquisa.

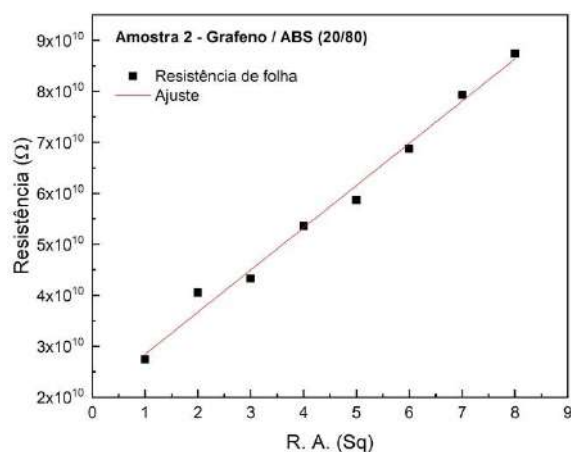
Figura B.10 - Gráficos de resistência vs. razão de aspecto do 1º grupo de amostras do Lote 2 compostas por Grafeno/ABS: a) (20/80); b) (30/70); c) (40/60); d) (50/50); e) (60/40); f) (70/30).



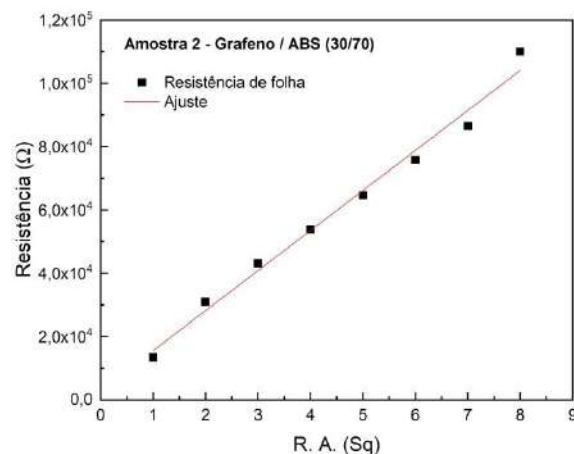
Fonte: Dados de pesquisa.

Figura B.11 - Gráficos de resistência vs. razão de aspecto do 2º grupo de amostras do Lote 2 compostas por Grafeno/ABS: a) (20/80); b) (30/70); c) (40/60); d) (50/50); e) (60/40); f) (70/30).

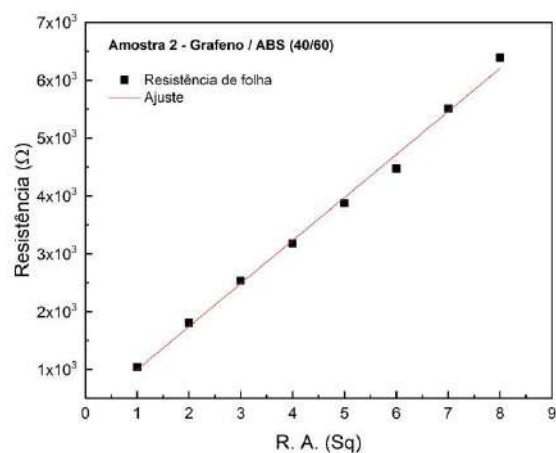
a)



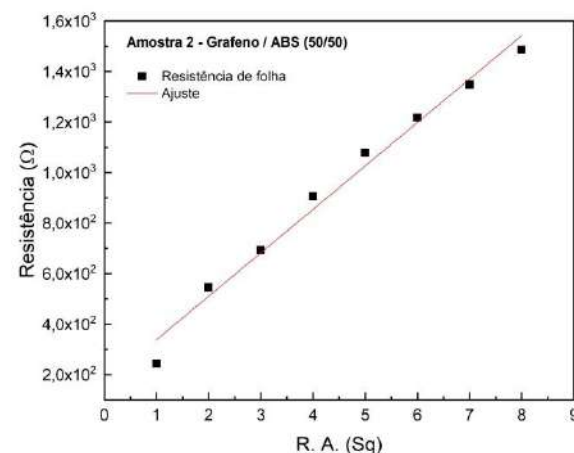
b)



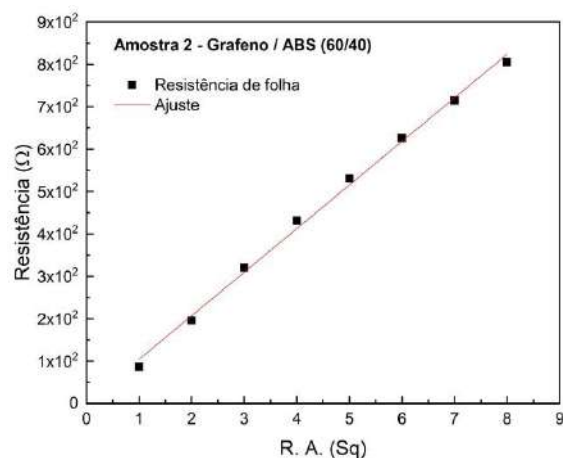
c)



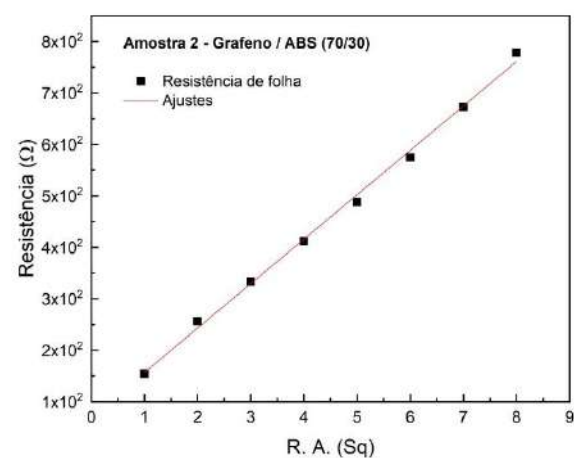
d)



e)



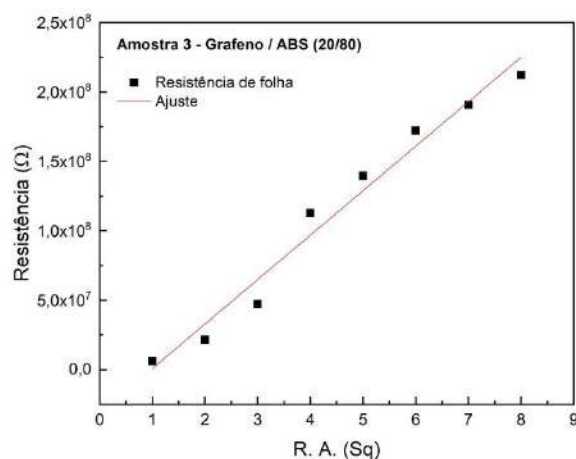
f)



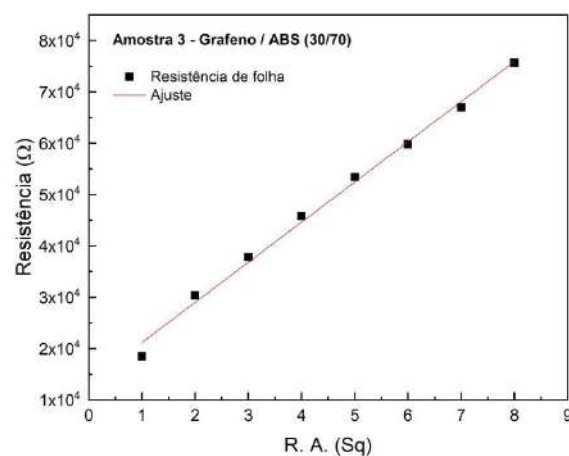
Fonte: Dados de pesquisa.

Figura B.12 - Gráficos de resistência vs. razão de aspecto do 3º grupo de amostras do Lote 2 compostas por Grafeno/ABS: a) (20/80); b) (30/70); c) (40/60); d) (50/50); e) (60/40); f) (70/30).

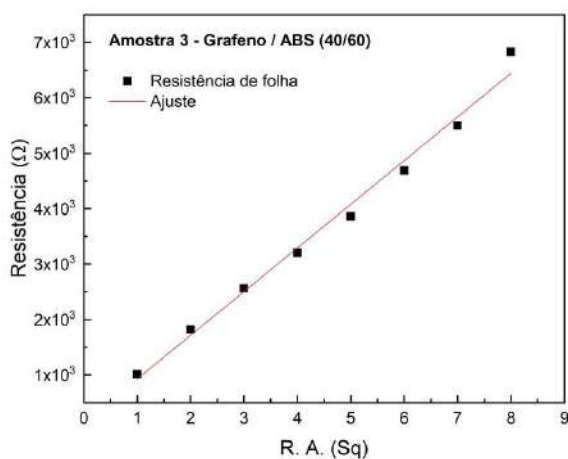
a)



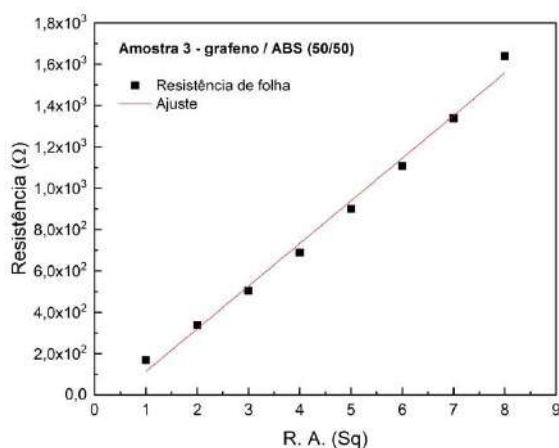
b)



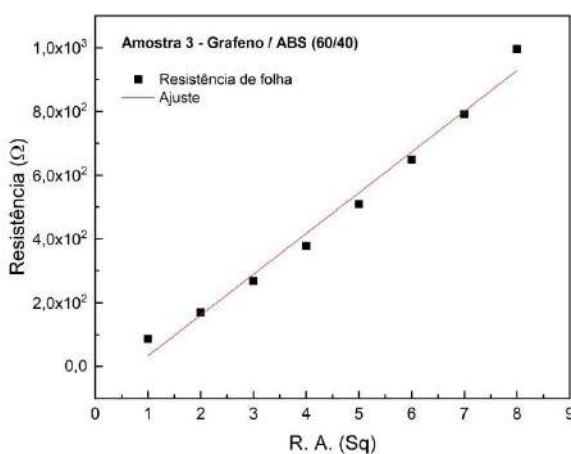
c)



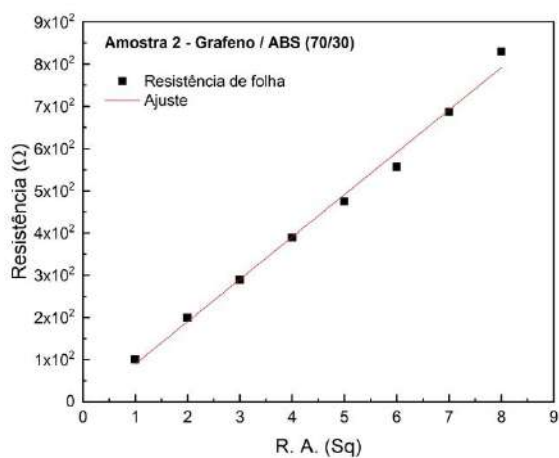
d)



e)



f)

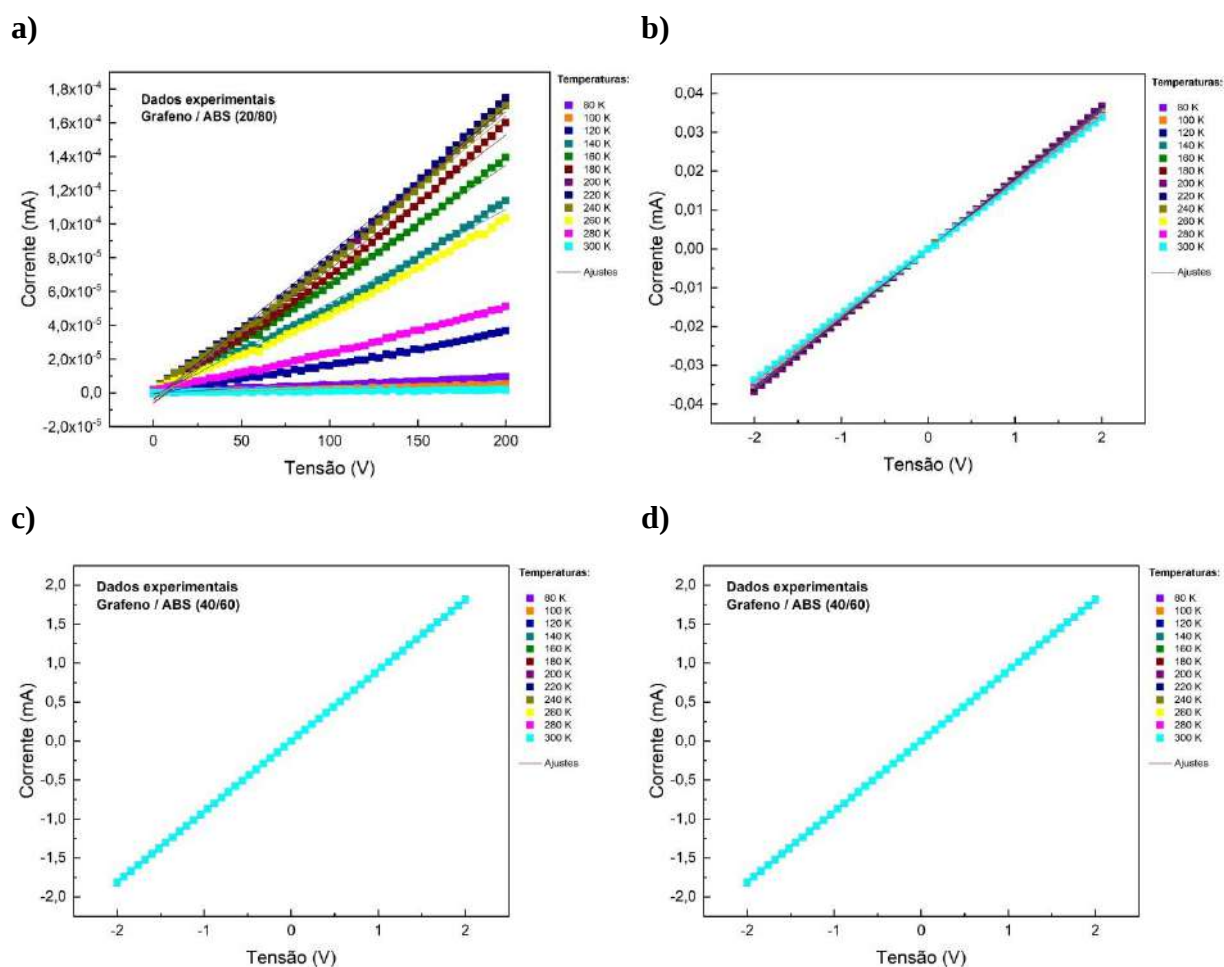


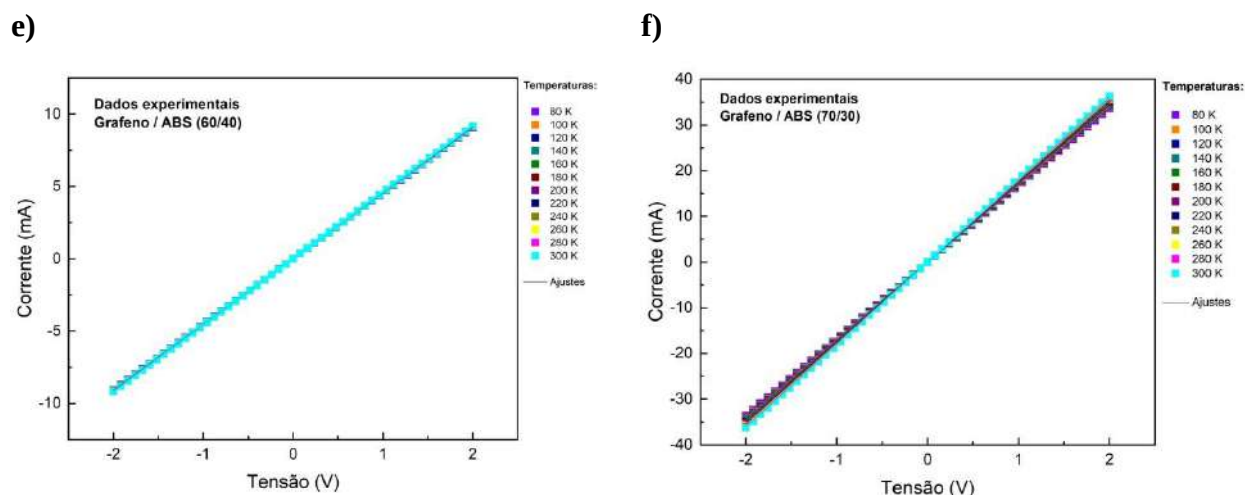
Fonte: Dados de pesquisa.

APÊNDICE C: CONDUTIVIDADE EM CORRENTE CONTÍNUA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Neste apêndice, são apresentados os gráficos de corrente em função da tensão, obtidos a partir da caracterização elétrica realizada sob diferentes condições de temperatura, bem como os gráficos da condutividade normalizada em função da temperatura. A inclusão desses resultados tem como objetivo complementar a discussão desenvolvida no texto principal, reunindo os dados experimentais que permitem acompanhar a resposta elétrica das amostras ao longo da variação térmica.

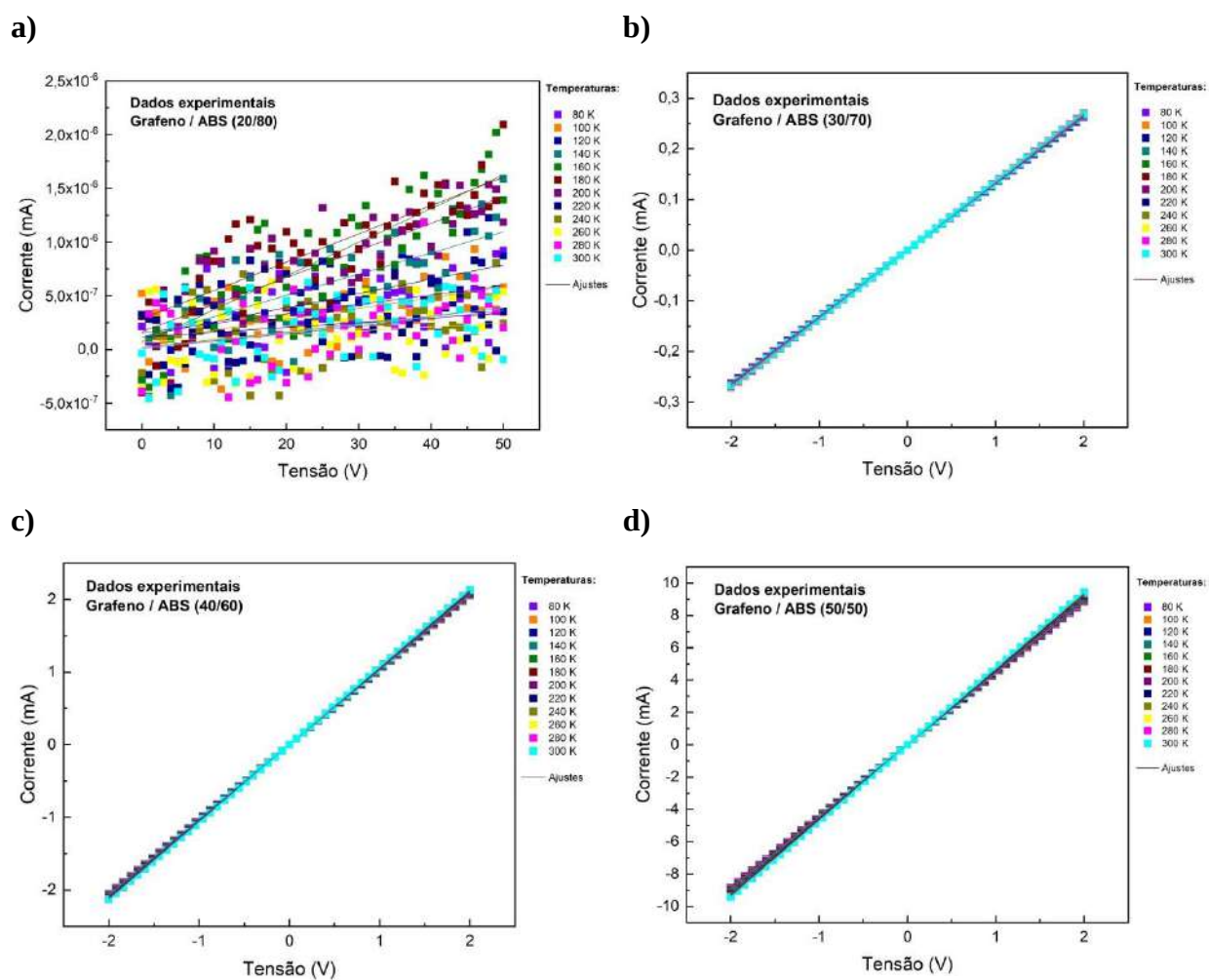
Figura C.1 – Curvas de I vs. V obtidas em diferentes condições de temperatura para amostras representativas do Lote 1, compostas por Grafeno/ABS: a) (20/80); b) (30/70); c) (40/60); d) (50/50); e) (60/40); f) (70/30).

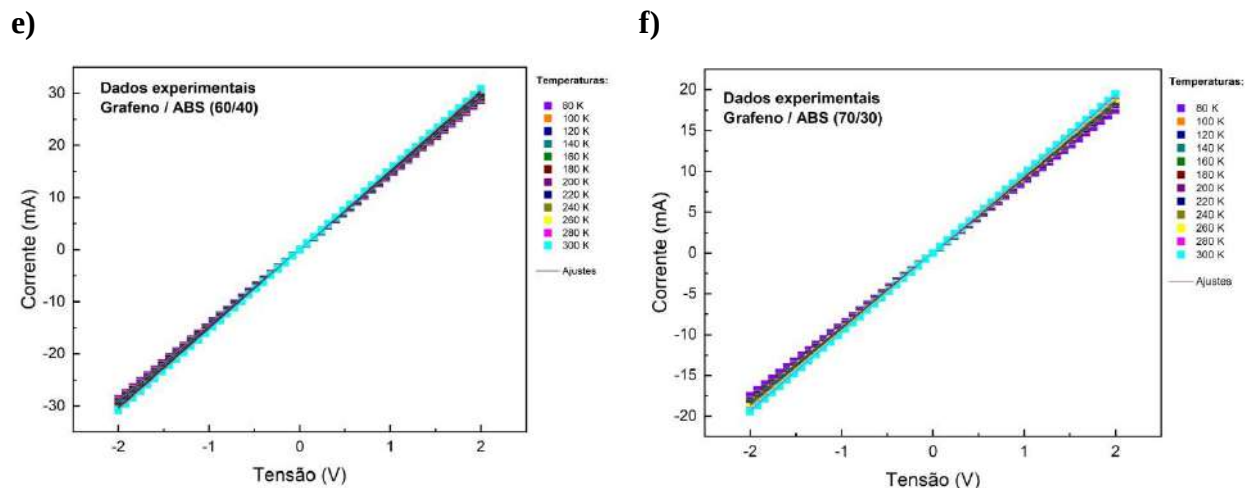




Fonte: Dados de pesquisa.

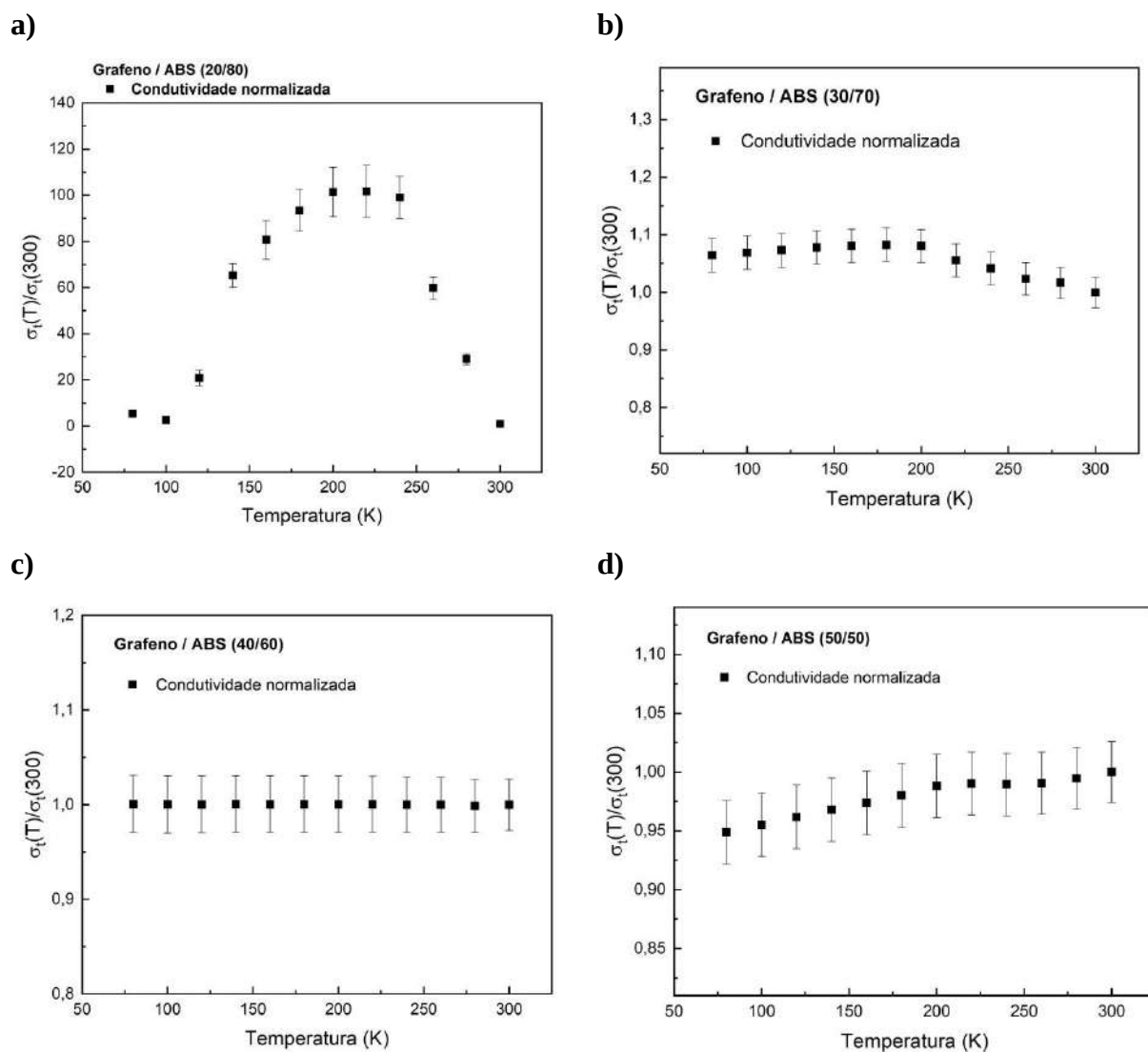
Figura C.2 – Curvas de I vs. V obtidas em diferentes condições de temperatura para amostras representativas do Lote 2, compostas por Grafeno/ABS: a) (20/80); b) (30/70); c) (40/60); d) (50/50); e) (60/40); f) (70/30).



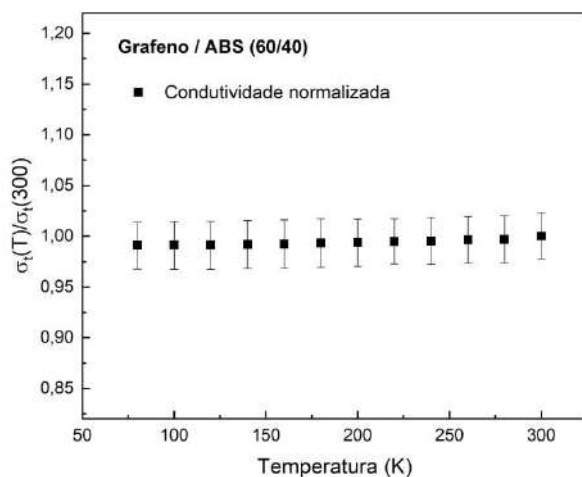


Fonte: Dados de pesquisa.

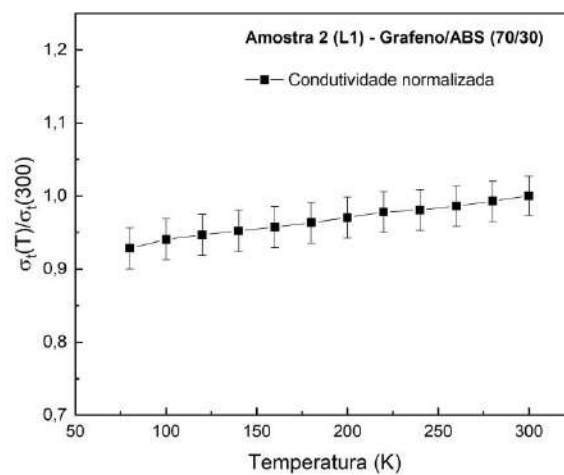
Figura C.3 – Curvas de condutividade normalizada para amostras representativas do Lote 1, compostas por Grafo/ABS: a) (20/80); b) (30/70); c) (40/60); d) (50/50); e) (60/40); f) (70/30).



e)



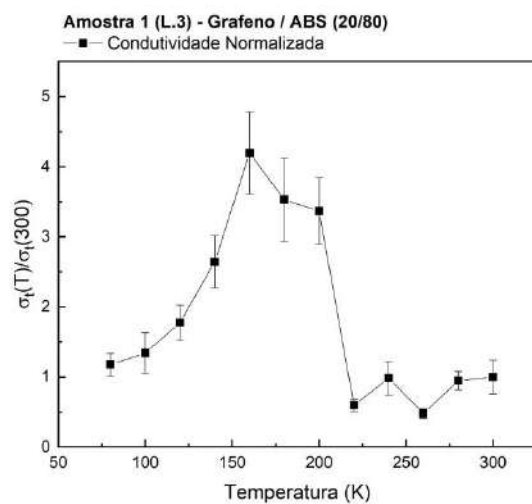
f)



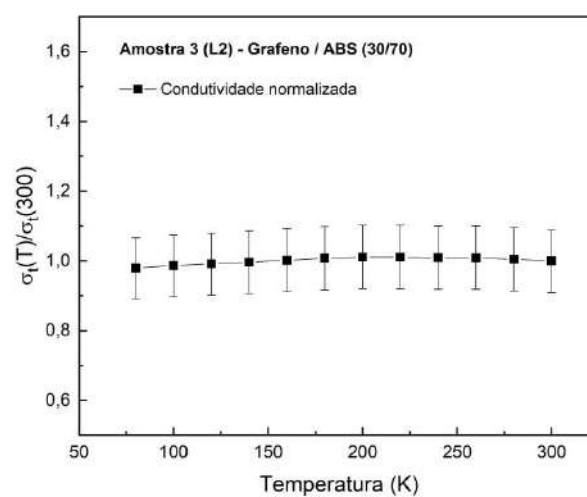
Fonte: Dados de pesquisa.

Figura C.4 – Curvas de condutividade normalizada para amostras representativas do Lote 2, compostas por Grafeno/ABS: a) (20/80); b) (30/70); c) (40/60); d) (50/50); e) (60/40); f) (70/30).

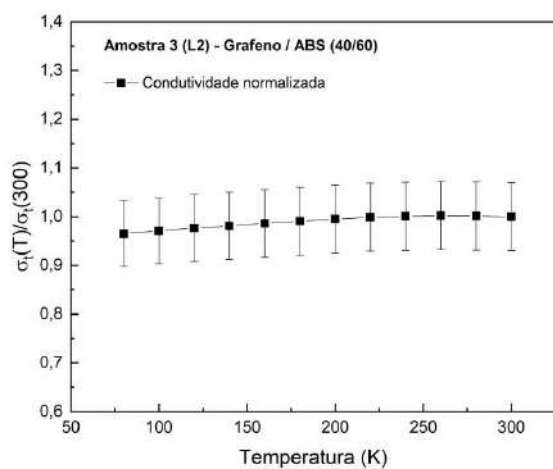
a)



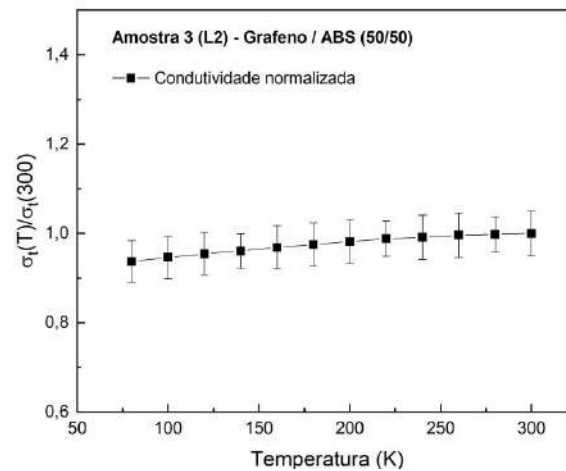
b)



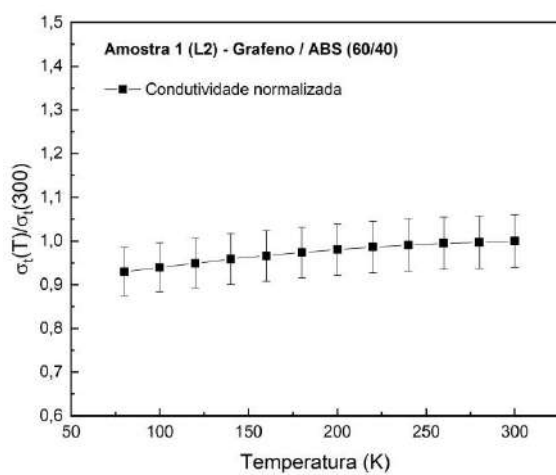
c)



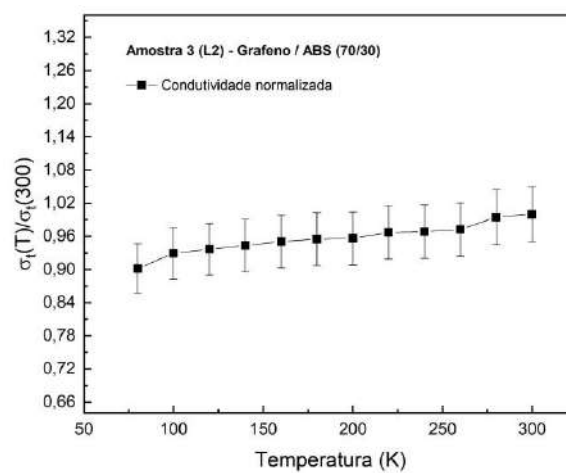
d)



e)



f)

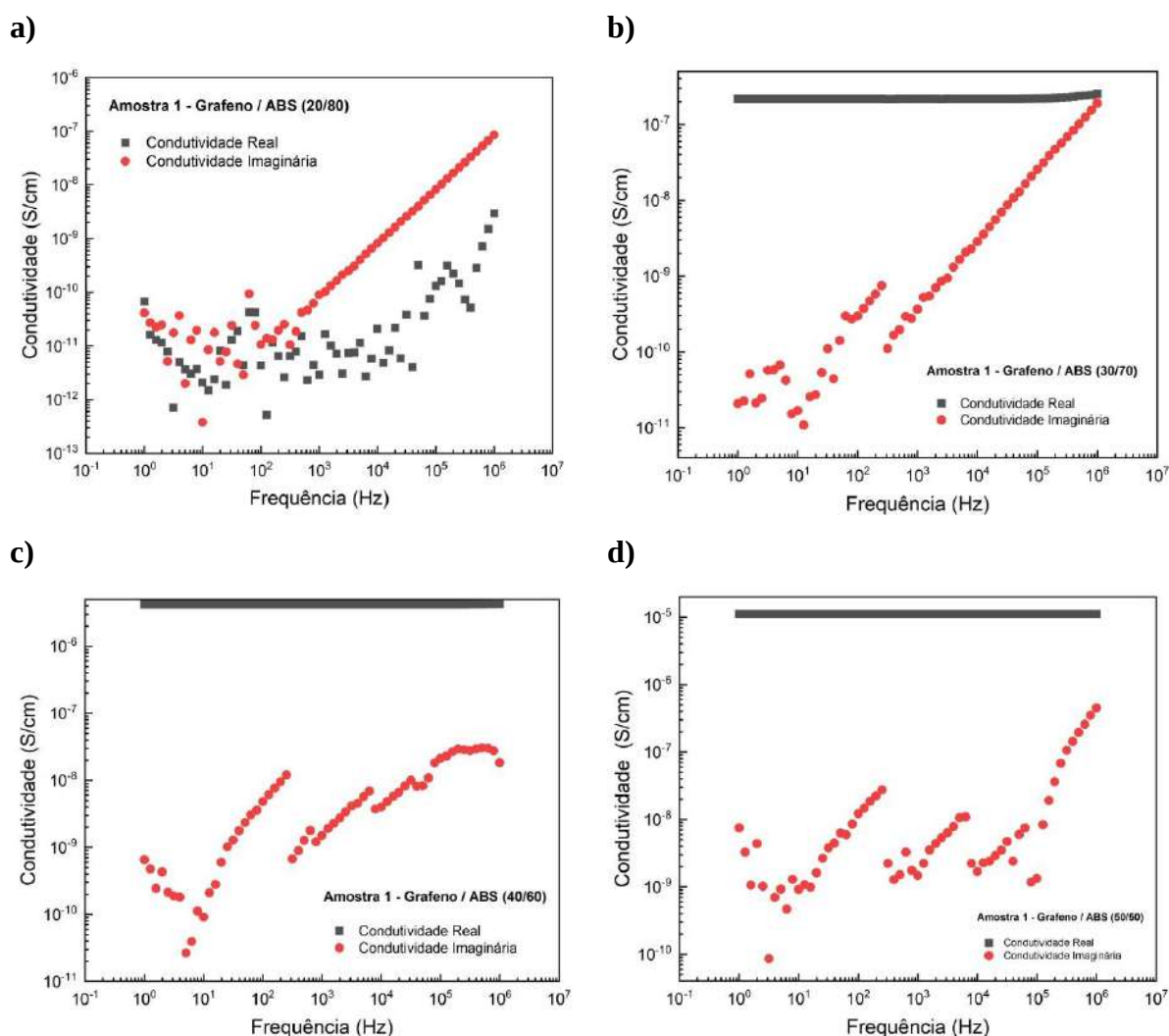


Fonte: Dados de pesquisa.

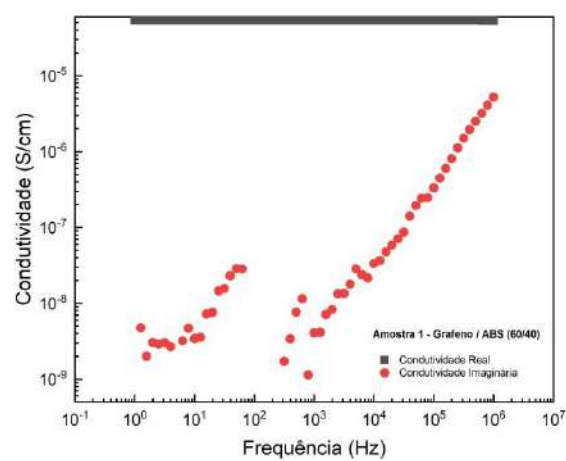
APÊNDICE D: RESULTADOS OBTIDOS POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA EM TEMPERATURA AMBIENTE

Neste apêndice, são apresentados os resultados obtidos por espectroscopia de impedância em temperatura ambiente, por meio das curvas de condutividade complexa em função da frequência. A inclusão desse material tem como objetivo complementar a discussão desenvolvida no texto principal, reunindo os dados experimentais que descrevem a resposta elétrica das amostras no regime alternado.

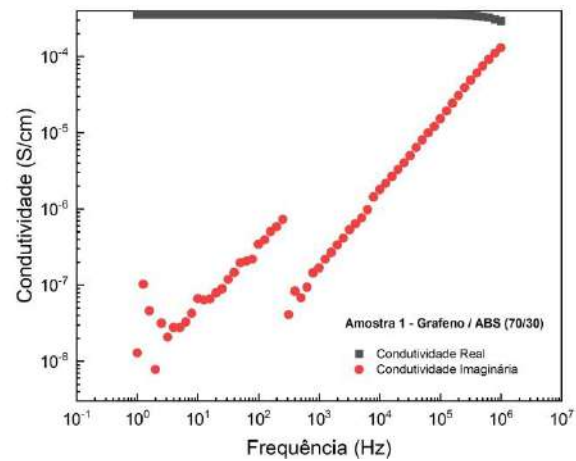
Figura D1 – Componente real e imaginária da Condutividade vs. Frequência do primeiro grupo de amostras do Lote 1 compostos por Grafeno/ABS: a) (20/80); b) (30/70); c) (40/60); d) (50/50); e) (60/40); f) (70/30).



e)

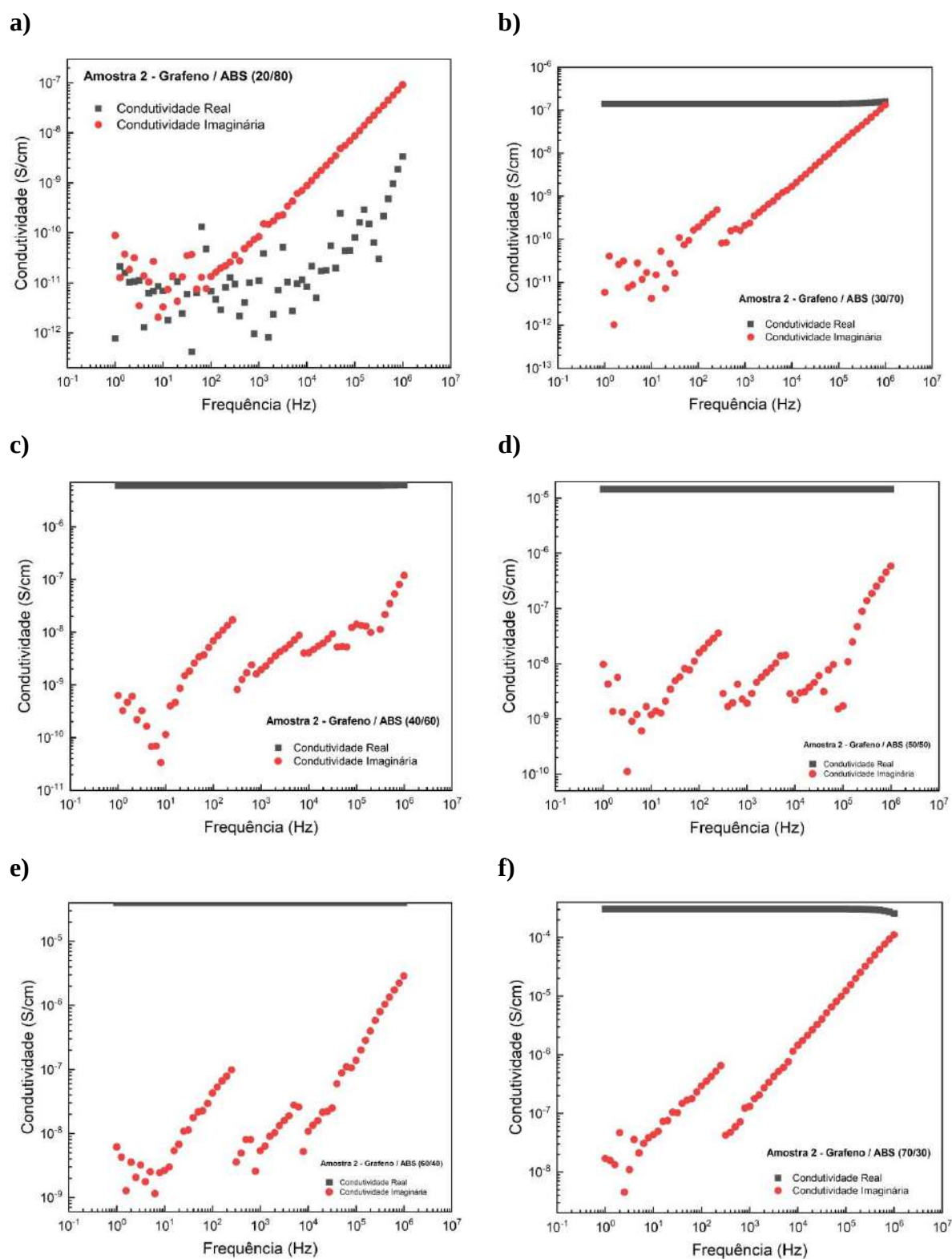


f)



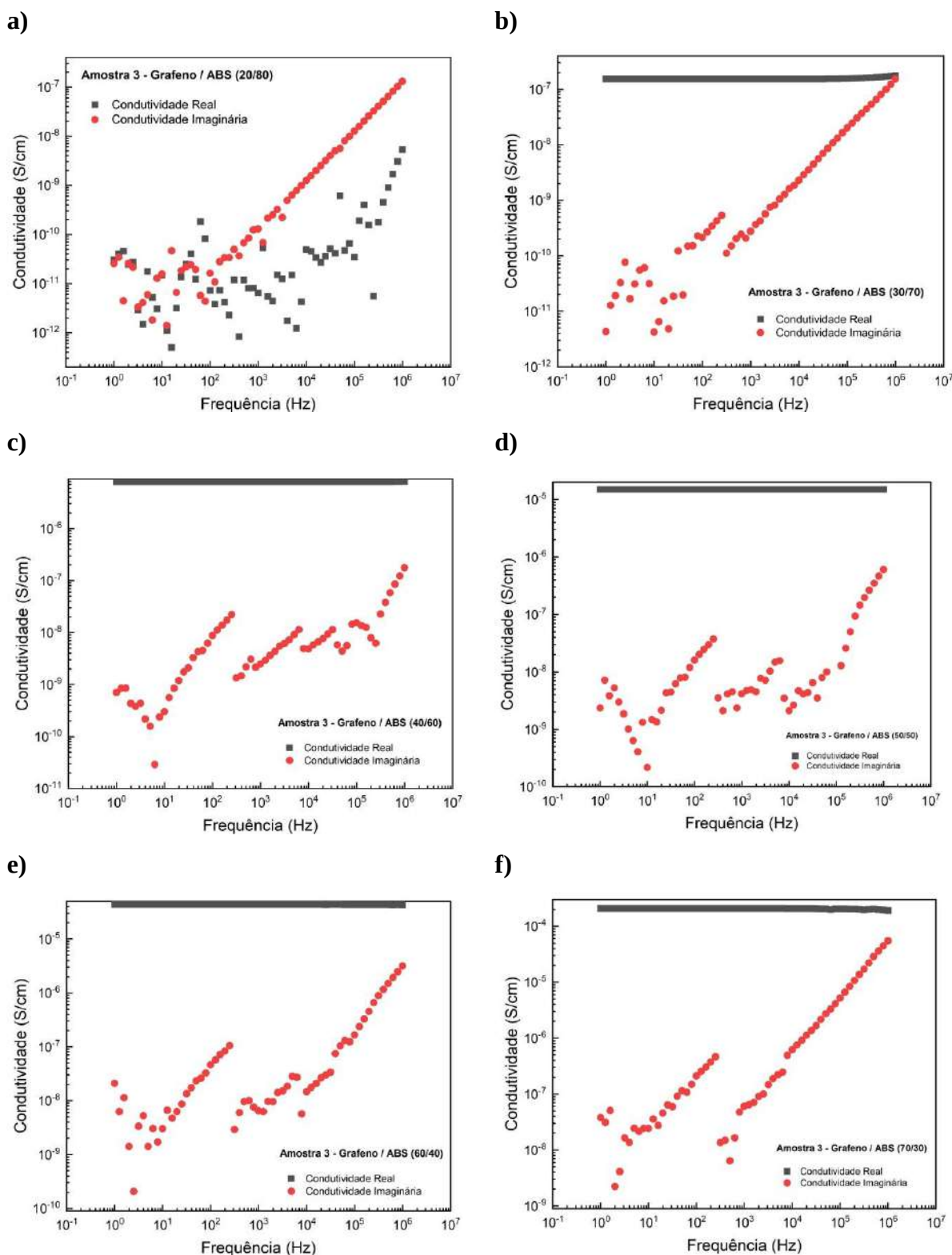
Fonte: Dados de pesquisa.

Figura D2 – Componente real e imaginária da Condutividade vs. Frequência do segundo grupo de amostras do Lote 1 compostos por Grafeno/ABS: a) (20/80); b) (30/70); c) (40/60); d) (50/50); e) (60/40); f) (70/30).



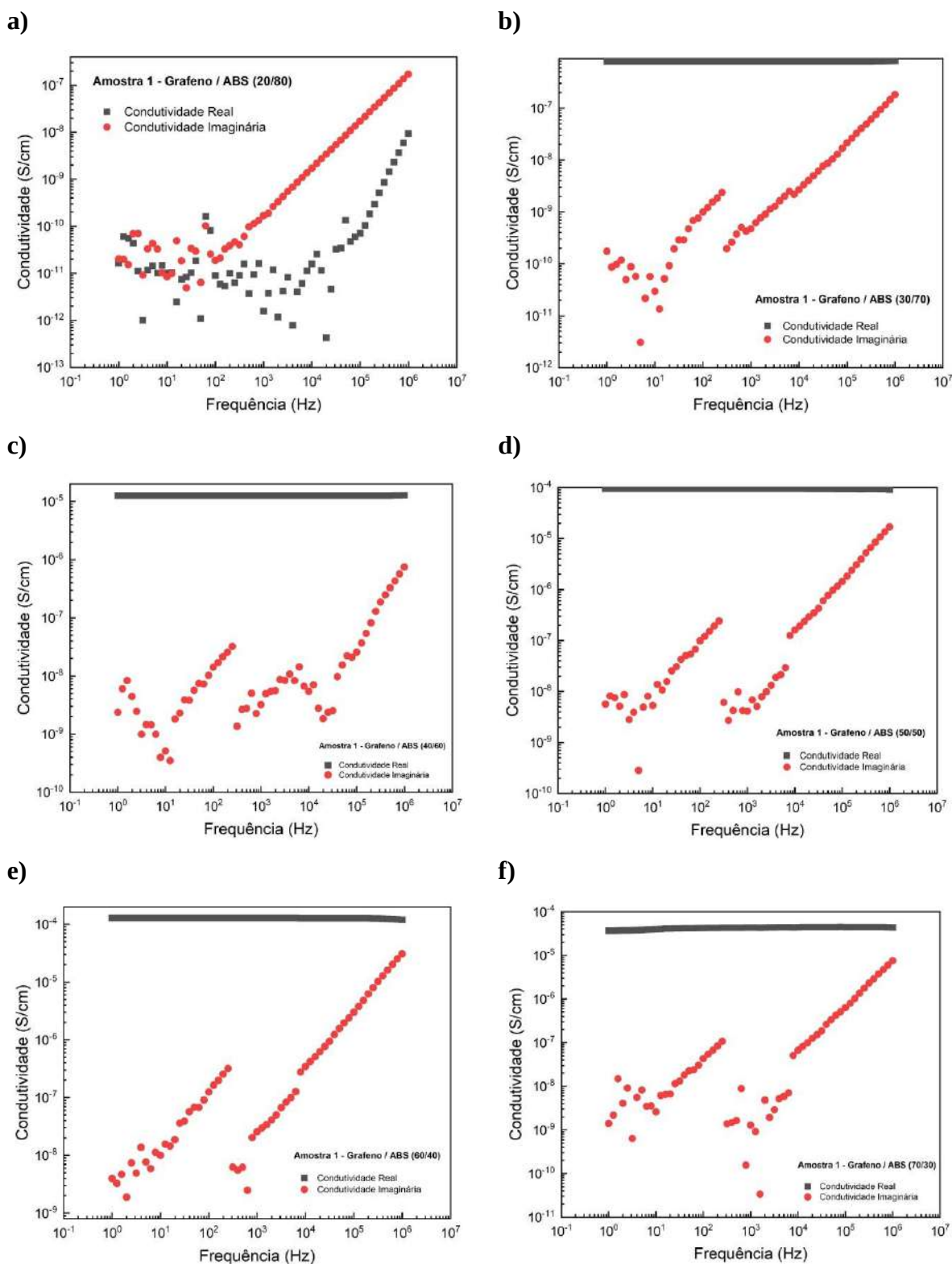
Fonte: Dados de pesquisa.

Figura D3 – Componente real e imaginária da Condutividade vs. Frequência do terceiro grupo de amostras do Lote 1 compostos por Grafeno/ABS: a) (20/80); b) (30/70); c) (40/60); d) (50/50); e) (60/40); f) (70/30).



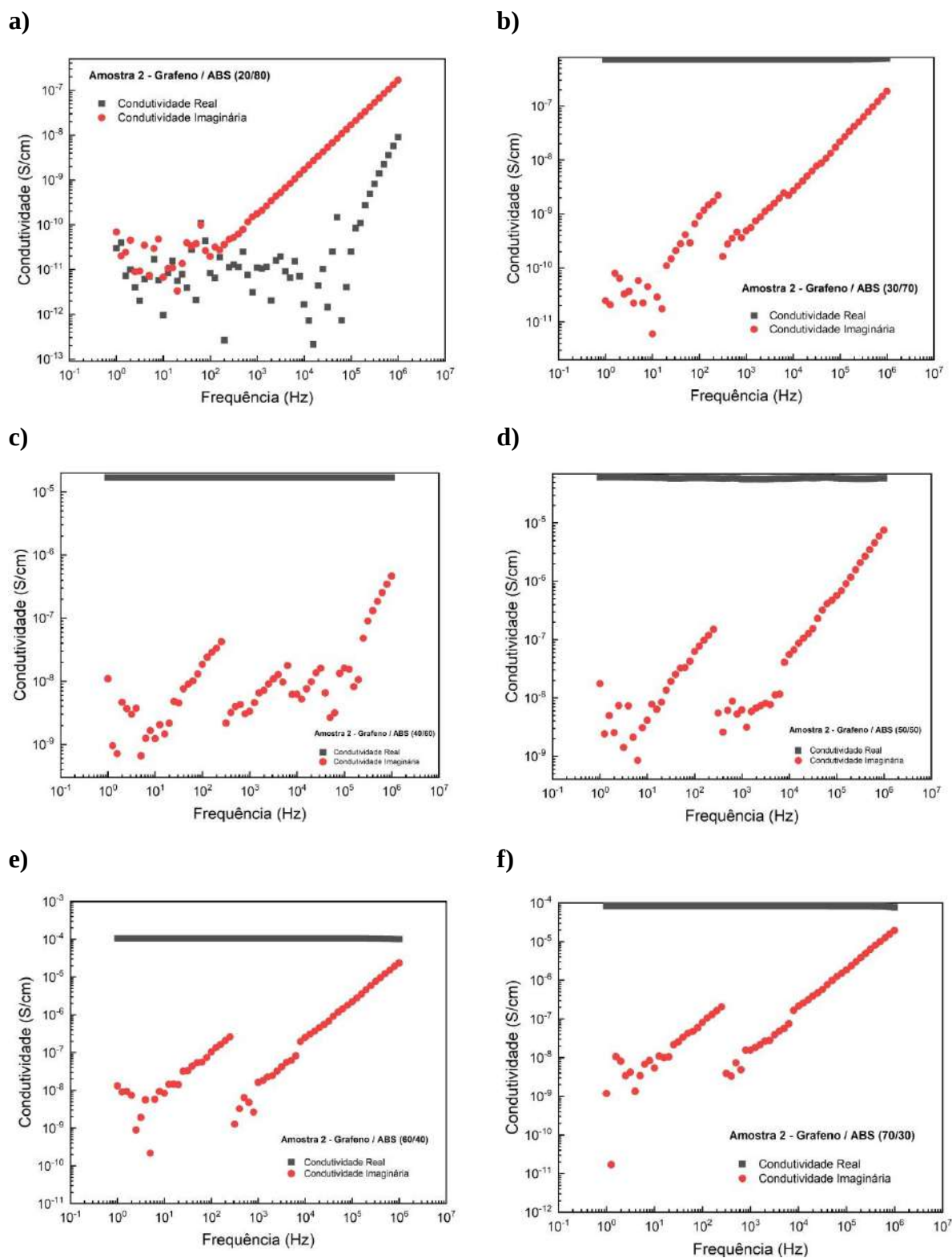
Fonte: Dados de pesquisa.

Figura D4 – Componente real e imaginária da Condutividade vs. Frequência do primeiro grupo de amostras do Lote 2 compostos por Grafeno/ABS: a) (20/80); b) (30/70); c) (40/60); d) (50/50); e) (60/40); f) (70/30).



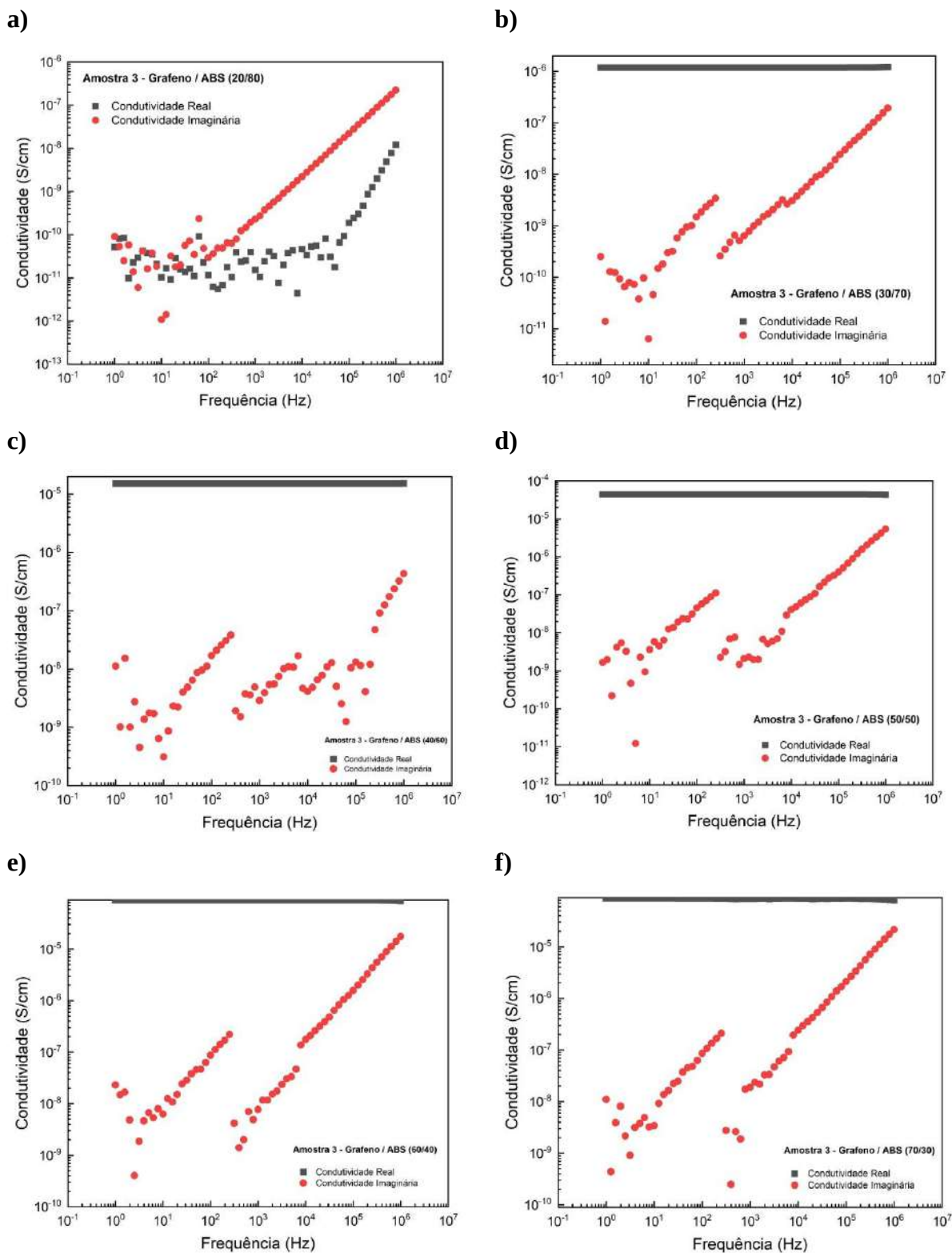
Fonte: Dados de pesquisa.

Figura D5 – Componente real e imaginária da Condutividade vs. Frequência do segundo grupo de amostras do Lote 2 compostos por Grafeno/ABS: a) (20/80); b) (30/70); c) (40/60); d) (50/50); e) (60/40); f) (70/30).



Fonte: Dados de pesquisa.

Figura D6 – Componente real e imaginária da Condutividade vs. Frequência do terceiro grupo de amostras do Lote 2 compostos por Grafeno/ABS: a) (20/80); b) (30/70); c) (40/60); d) (50/50); e) (60/40); f) (70/30).



Fonte: Dados de pesquisa.

APÊNDICE E: PARÂMETROS DE AJUSTE PELO MODELO DE DYRE PARA A CONDUTIVIDADE AC EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Neste apêndice, são apresentados os parâmetros de ajuste empregados na modelagem da condutividade em corrente alternada em função da temperatura, com base no modelo de Dyre. A inclusão dessas informações tem como objetivo complementar a discussão desenvolvida no texto principal, reunindo de forma sistemática os valores utilizados na descrição dos resultados experimentais.

LOTE 1:

- 20%:

Temperatura (K)	σ_0 (S/cm)	$\gamma_{min.}$ (Hz)	$\gamma_{máx.}$ (Hz)
80	$8,33 \times 10^{-10}$	12,80	$1,50 \times 10^{12}$
100	$8,41 \times 10^{-10}$	13,20	$1,58 \times 10^{12}$
120	$8,44 \times 10^{-10}$	13,50	$1,64 \times 10^{12}$
140	$8,49 \times 10^{-10}$	13,79	$1,68 \times 10^{12}$
160	$8,56 \times 10^{-10}$	14,20	$1,74 \times 10^{12}$
180	$8,59 \times 10^{-10}$	14,50	$1,78 \times 10^{12}$
200	$8,94 \times 10^{-10}$	15,80	$1,86 \times 10^{12}$
220	$8,96 \times 10^{-10}$	16,10	$1,92 \times 10^{12}$
240	$9,08 \times 10^{-10}$	16,50	$1,98 \times 10^{12}$
260	$9,38 \times 10^{-10}$	17,50	$2,06 \times 10^{12}$
280	$9,46 \times 10^{-10}$	17,90	$2,16 \times 10^{12}$
300	$9,58 \times 10^{-10}$	18,50	$2,22 \times 10^{12}$

Fonte: Dados de pesquisa.

- 30%:

Temperatura (K)	σ_0 (S/cm)	$\gamma_{min.}$ (Hz)	$\gamma_{m\acute{a}x.}$ (Hz)
80	0,0000176	$1,48 \times 10^6$	$5,40 \times 10^{12}$
100	0,0000178	$1,56 \times 10^6$	$5,52 \times 10^{12}$
120	0,0000179	$1,64 \times 10^6$	$5,58 \times 10^{12}$
140	0,0000180	$1,73 \times 10^6$	$5,64 \times 10^{12}$
160	0,0000181	$1,83 \times 10^6$	$5,68 \times 10^{12}$
180	0,0000181	$1,88 \times 10^6$	$5,72 \times 10^{12}$
200	0,0000181	$1,89 \times 10^6$	$5,76 \times 10^{12}$
220	0,0000177	$1,94 \times 10^6$	$5,80 \times 10^{12}$
240	0,0000175	$1,99 \times 10^6$	$5,84 \times 10^{12}$
260	0,0000174	$1,45 \times 10^5$	$5,88 \times 10^{12}$
280	0,0000174	$1,65 \times 10^5$	$5,92 \times 10^{12}$
300	0,0000167	$2,65 \times 10^6$	$5,96 \times 10^{12}$

Fonte: Dados de pesquisa.

- 40%:

Temperatura (K)	σ_0 (S/cm)	$\gamma_{min.}$ (Hz)	$\gamma_{m\acute{a}x.}$ (Hz)
80	0,0009080	$8,02 \times 10^6$	$8,28 \times 10^{12}$
100	0,0009082	$8,10 \times 10^6$	$8,32 \times 10^{12}$
120	0,0009084	$8,18 \times 10^6$	$8,36 \times 10^{12}$
140	0,0009086	$8,24 \times 10^6$	$8,40 \times 10^{12}$
160	0,0009088	$8,28 \times 10^6$	$8,44 \times 10^{12}$
180	0,0009092	$8,35 \times 10^6$	$8,48 \times 10^{12}$
200	0,0009094	$8,42 \times 10^6$	$8,52 \times 10^{12}$
220	0,0009095	$8,48 \times 10^6$	$8,56 \times 10^{12}$
240	0,0009096	$8,58 \times 10^6$	$8,62 \times 10^{12}$
260	0,0009098	$8,66 \times 10^6$	$8,66 \times 10^{12}$
280	0,0009097	$8,76 \times 10^6$	$8,70 \times 10^{12}$
300	0,0009099	$8,88 \times 10^6$	$8,74 \times 10^{12}$

Fonte: Dados de pesquisa.

LOTE 2:

- **20%:**

Temperatura (K)	σ_0 (S/cm)	$\gamma_{min.}$ (Hz)	$\gamma_{m\acute{a}x.}$ (Hz)
80	$1,33 \times 10^{-9}$	15,00	$3,40 \times 10^{12}$
100	$1,36 \times 10^{-9}$	18,20	$3,48 \times 10^{12}$
120	$1,37 \times 10^{-9}$	18,30	$3,52 \times 10^{12}$
140	$1,38 \times 10^{-9}$	18,40	$3,56 \times 10^{12}$
160	$1,39 \times 10^{-9}$	18,50	$3,62 \times 10^{12}$
180	$1,39 \times 10^{-9}$	18,52	$3,66 \times 10^{12}$
200	$1,40 \times 10^{-9}$	18,54	$3,72 \times 10^{12}$
220	$1,42 \times 10^{-9}$	18,70	$3,78 \times 10^{12}$
240	$1,44 \times 10^{-9}$	18,72	$3,84 \times 10^{12}$
260	$1,45 \times 10^{-9}$	18,90	$3,92 \times 10^{12}$
280	$1,46 \times 10^{-9}$	18,92	$3,96 \times 10^{12}$
300	$1,47 \times 10^{-9}$	18,94	$4,00 \times 10^{12}$

Fonte: Dados de pesquisa.

- **30%:**

Temperatura (K)	σ_0 (S/cm)	$\gamma_{min.}$ (Hz)	$\gamma_{m\acute{a}x.}$ (Hz)
80	0,0001300	$4,68 \times 10^6$	$6,20 \times 10^{12}$
100	0,0001317	$4,78 \times 10^6$	$6,24 \times 10^{12}$
120	0,0001317	$4,88 \times 10^6$	$6,28 \times 10^{12}$
140	0,0001337	$4,98 \times 10^6$	$6,32 \times 10^{12}$
160	0,0001342	$5,05 \times 10^6$	$6,36 \times 10^{12}$
180	0,0001346	$5,15 \times 10^6$	$6,42 \times 10^{12}$
200	0,0001352	$5,25 \times 10^6$	$6,48 \times 10^{12}$
220	0,0001353	$5,31 \times 10^6$	$6,52 \times 10^{12}$
240	0,0001354	$5,39 \times 10^6$	$6,56 \times 10^{12}$
260	0,0001356	$5,49 \times 10^6$	$6,60 \times 10^{12}$
280	0,0001345	$5,54 \times 10^6$	$6,64 \times 10^{12}$
300	0,0001342	$5,64 \times 10^6$	$6,68 \times 10^{12}$

Fonte: Dados de pesquisa

- 40%:

Temperatura (K)	σ_0 (S/cm)	$\gamma_{min.}$ (Hz)	$\gamma_{m\acute{a}x.}$ (Hz)
80	0,001029	$9,81 \times 10^6$	$9,40 \times 10^{12}$
100	0,001035	$9,82 \times 10^6$	$9,44 \times 10^{12}$
120	0,001041	$9,84 \times 10^6$	$9,48 \times 10^{12}$
140	0,001046	$9,86 \times 10^6$	$9,52 \times 10^{12}$
160	0,001052	$9,88 \times 10^6$	$9,56 \times 10^{12}$
180	0,001057	$9,89 \times 10^6$	$9,60 \times 10^{12}$
200	0,001061	$9,90 \times 10^6$	$9,64 \times 10^{12}$
220	0,001067	$9,92 \times 10^6$	$9,68 \times 10^{12}$
240	0,001068	$9,94 \times 10^6$	$9,72 \times 10^{12}$
260	0,001069	$9,96 \times 10^6$	$9,76 \times 10^{12}$
280	0,001071	$9,98 \times 10^6$	$9,80 \times 10^{12}$
300	0,001074	$9,99 \times 10^6$	$9,84 \times 10^{12}$

Fonte: Dados de pesquisa.

APÊNDICE F: PARÂMETROS DE AJUSTE PELO MODELO DE DRUDE PARA A CONDUTIVIDADE AC EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Neste apêndice, são apresentados os parâmetros de ajuste empregados na modelagem da condutividade em corrente alternada em função da temperatura, com base no modelo de Drude. A inclusão dessas informações tem como objetivo complementar a discussão desenvolvida no texto principal, reunindo de forma sistemática os valores utilizados na descrição dos resultados experimentais.

LOTE 1:

- 50%:

Temperatura (K)	σ_0 (S/cm)	τ (s)	V_{th} (m/s)
80	0,00182	$3,96 \times 10^{-8}$	103787,87879
100	0,00183	$3,92 \times 10^{-8}$	104846,93878
120	0,00184	$3,88 \times 10^{-8}$	105927,83505
140	0,00185	$3,84 \times 10^{-8}$	107031,25001
160	0,00186	$3,79 \times 10^{-8}$	108443,27177
180	0,00187	$3,76 \times 10^{-8}$	109308,51064
200	0,00190	$3,72 \times 10^{-8}$	110483,87097
220	0,00190	$3,68 \times 10^{-8}$	111684,78261
240	0,00189	$3,64 \times 10^{-8}$	112912,08791
260	0,00190	$3,60 \times 10^{-8}$	114166,66667
280	0,00191	$3,56 \times 10^{-8}$	115449,4382
300	0,00191	$3,52 \times 10^{-8}$	116761,36364

Fonte: Dados de pesquisa.

- 60%:

Temperatura (K)	σ_0 (S/cm)	τ (s)	V_{th} (m/s)
80	0,00456	$6,08 \times 10^{-9}$	112664,47368
100	0,00456	$6,06 \times 10^{-9}$	113036,30363
120	0,00456	$6,04 \times 10^{-9}$	113410,59603
140	0,00456	$6,02 \times 10^{-9}$	113787,37542
160	0,00457	$6,00 \times 10^{-9}$	114166,66667
180	0,00457	$5,98 \times 10^{-9}$	114548,49498
200	0,00457	$5,96 \times 10^{-9}$	114932,88591
220	0,00458	$5,94 \times 10^{-9}$	115319,86532
240	0,00458	$5,92 \times 10^{-9}$	115709,45946
260	0,00458	$5,90 \times 10^{-9}$	116101,69492
280	0,00459	$5,88 \times 10^{-9}$	116496,59864
300	0,00460	$5,86 \times 10^{-9}$	116894,19795

Fonte: Dados de pesquisa.

- 70%:

Temperatura (K)	σ_0 (S/cm)	τ (s)	V_{th} (m/s)
80	0,01685	$8,95 \times 10^{-8}$	110837,98883
100	0,01710	$8,88 \times 10^{-8}$	111711,71171
120	0,01718	$8,82 \times 10^{-8}$	112471,65533
140	0,01727	$8,78 \times 10^{-8}$	112984,05467
160	0,01738	$8,74 \times 10^{-8}$	113501,14416
180	0,01749	$8,70 \times 10^{-8}$	114022,98851
200	0,01764	$8,68 \times 10^{-8}$	114285,71429
220	0,01782	$8,64 \times 10^{-8}$	114814,81481
240	0,01782	$8,60 \times 10^{-8}$	115348,83721
260	0,01794	$8,58 \times 10^{-8}$	115617,71562
280	0,01807	$8,54 \times 10^{-8}$	116159,25059
300	0,01821	$8,50 \times 10^{-8}$	116705,88235

Fonte: Dados de pesquisa.

LOTE 2:

- **50%:**

Temperatura (K)	σ_0 (S/cm)	τ (s)	V_{th} (m/s)
80	0,00442	$7,52 \times 10^{-9}$	112898,93617
100	0,00447	$7,48 \times 10^{-9}$	113502,6738
120	0,00453	$7,46 \times 10^{-9}$	113806,97051
140	0,00456	$7,44 \times 10^{-9}$	114112,90323
160	0,00458	$7,40 \times 10^{-9}$	114729,72973
180	0,00462	$7,38 \times 10^{-9}$	115040,65041
200	0,00465	$7,36 \times 10^{-9}$	115353,26087
220	0,00468	$7,34 \times 10^{-9}$	115667,57493
240	0,00470	$7,32 \times 10^{-9}$	115983,60656
260	0,00471	$7,30 \times 10^{-9}$	116301,36986
280	0,00473	$7,28 \times 10^{-9}$	116620,87912
300	0,00474	$7,26 \times 10^{-9}$	116942,14876

Fonte: Dados de pesquisa.

- **60%:**

Temperatura (K)	σ_0 (S/cm)	τ (s)	V_{th} (m/s)
80	0,01437	$7,50 \times 10^{-8}$	116666,66667
100	0,01449	$7,48 \times 10^{-8}$	116978,60963
120	0,01468	$7,44 \times 10^{-8}$	117607,52688
140	0,01480	$7,42 \times 10^{-8}$	117924,5283
160	0,01492	$7,40 \times 10^{-8}$	118243,24324
180	0,01510	$7,38 \times 10^{-8}$	118563,68564
200	0,01520	$7,36 \times 10^{-8}$	118885,86957
220	0,01480	$7,34 \times 10^{-8}$	119209,80926
240	0,01537	$7,32 \times 10^{-8}$	119535,51913
260	0,01537	$7,30 \times 10^{-8}$	119863,0137
280	0,01544	$7,28 \times 10^{-8}$	120192,30769
300	0,01549	$7,24 \times 10^{-8}$	120856,35359

Fonte: Dados de pesquisa.

- 70%:

Temperatura (K)	σ_0 (S/cm)	τ (s)	V_{th} (m/s)
80	0,00897	$4,15 \times 10^{-8}$	106746,98795
100	0,00904	$4,12 \times 10^{-8}$	107524,27184
120	0,00913	$4,09 \times 10^{-8}$	108312,95844
140	0,00920	$4,05 \times 10^{-8}$	109382,71605
160	0,00926	$4,01 \times 10^{-8}$	110473,81546
180	0,00928	$3,98 \times 10^{-8}$	111306,53266
200	0,00941	$3,95 \times 10^{-8}$	112151,89873
220	0,00946	$3,92 \times 10^{-8}$	113010,20408
240	0,00944	$3,89 \times 10^{-8}$	113881,74807
260	0,00974	$3,86 \times 10^{-8}$	114766,83938
280	0,00968	$3,84 \times 10^{-8}$	115364,58333
300	0,00976	$3,80 \times 10^{-8}$	116578,94737

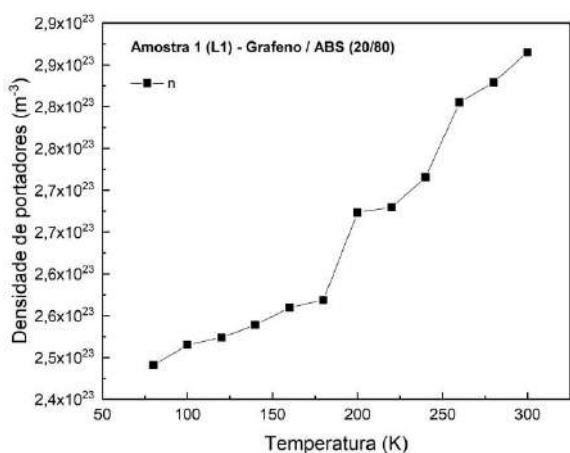
Fonte: Dados de pesquisa.

APÊNDICE G: DENSIDADE DE PORTADORES EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

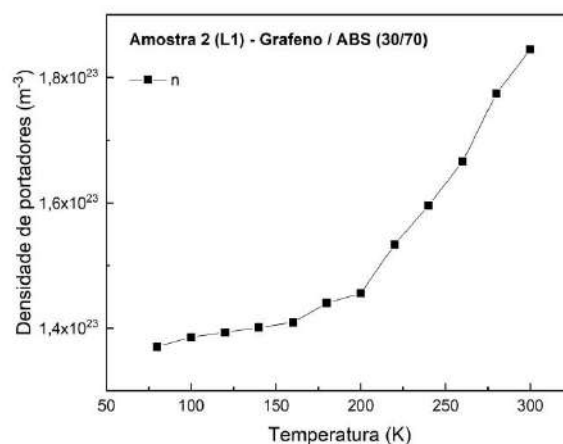
Neste apêndice, são apresentados os gráficos da densidade de portadores em função da temperatura para todas as concentrações analisadas, calculados a partir dos modelos de Dyre e de Drude. Em todos os casos, observa-se uma tendência de crescimento aproximadamente linear da densidade de portadores com o aumento da temperatura.

Figura G1 – Densidade de portadores vs. Temperatura para o primeiro lote de amostras compostas por Grafeno/ABS: a) (20/80); b) (30/70); c) (40/60); d) (50/50); e) (70/30).

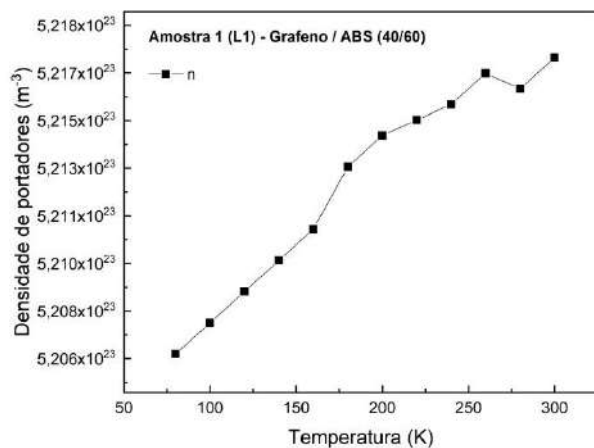
a)



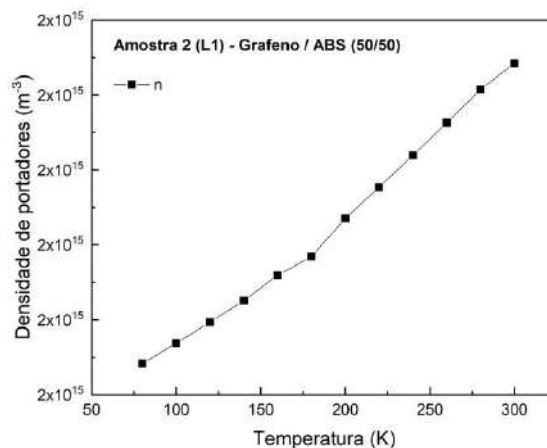
b)



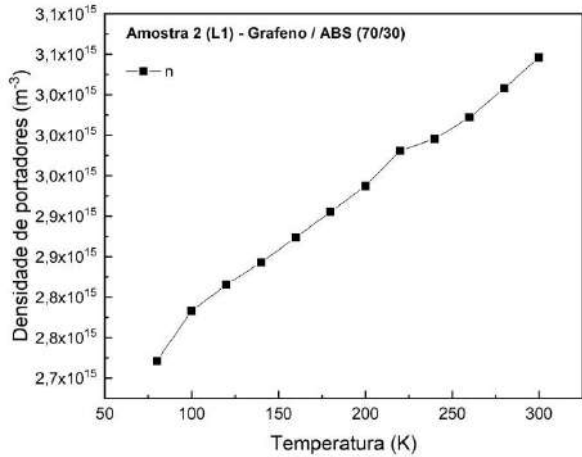
c)



d)



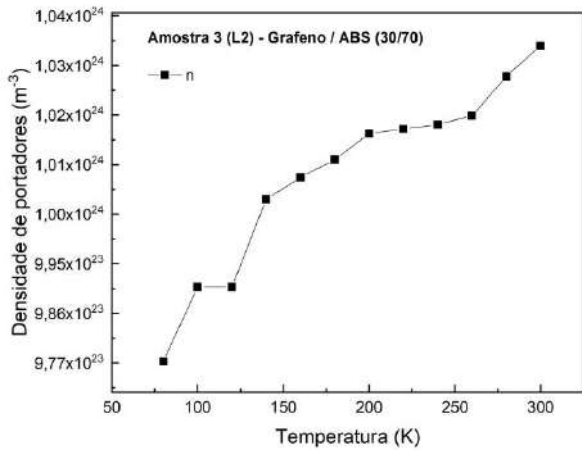
e)



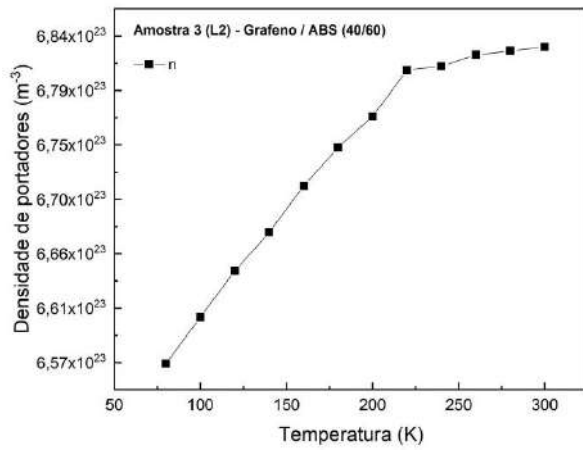
Fonte: Dados de pesquisa.

Figura G2 – Densidade de portadores vs. Temperatura para o segundo lote de amostras compostas por Grafeno/ABS: a) (30/70); b) (40/60); c) (50/50); d) (60/40); e) (70/30).

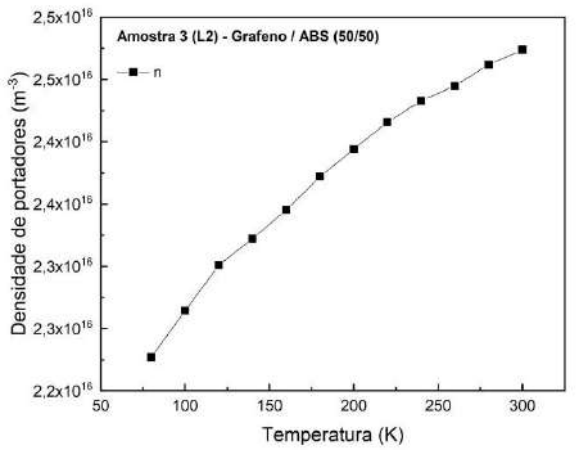
a)



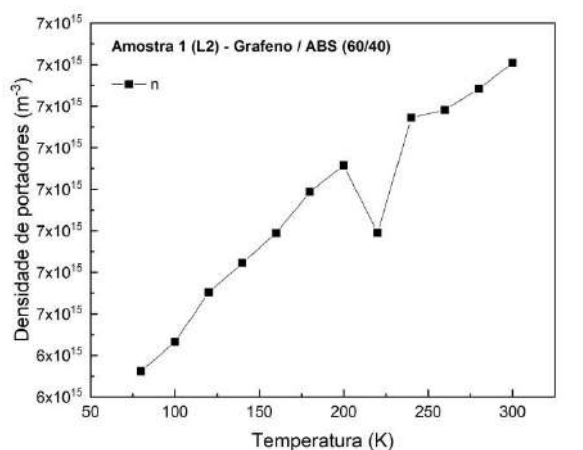
b)



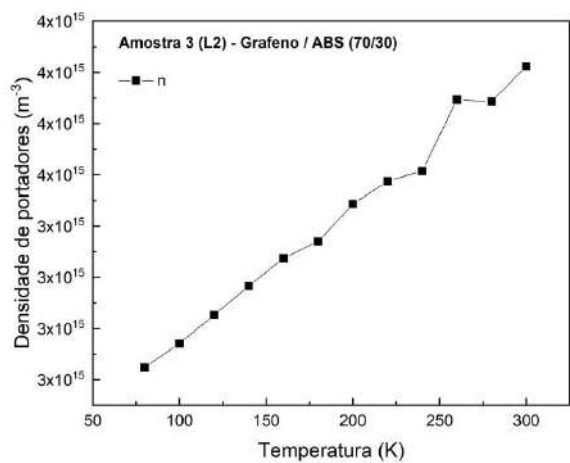
c)



d)



e)



Fonte: Dados de pesquisa.