



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

FERNANDO CÉLIO MONTE FREIRE FILHO

**Compósito piezoelétrico trifásico baseado em poliuretano de óleo
de mamona com partículas de PZT e nanotubos de carbono de
paredes múltiplas**

Ilha Solteira

2021

FERNANDO CÉLIO MONTE FREIRE FILHO

Compósito piezoelétrico trifásico baseado em poliuretano de óleo de mamona com partículas de PZT e nanotubos de carbono de paredes múltiplas

Dissertação apresentada Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais apresentada à Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – Unesp como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre.

Michael Jones da Silva
Orientador

FICHA CATALOGRÁFICA

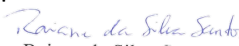
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

F866c Freire Filho, Fernando Célio.
Compósito piezoelétrico trifásico baseado em poliuretano de óleo de mamona com partículas de PZT e nanotubos de carbono de paredes múltiplas / Fernando Célio Freire Filho. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2021
98 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Ciência e Engenharia dos Materiais, 2021

Orientador: Michael Jones da Silva
Inclui bibliografia

1. Poliuretano. 2. Nanotubo de carbono. 3. PZT. 4. Compósito.


Raiane da Silva Santos

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

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

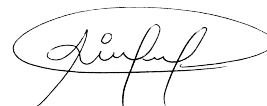
TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Compósito piezoeétrico trifásico baseado em poliuretano de óleo de mamona com nanotubos de carbono de paredes múltiplas e partículas de PZT

AUTOR: FERNANDO CELIO MONTE FREIRE FILHO

ORIENTADOR: MICHAEL JONES DA SILVA

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

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



Prof. Dr. JOSE ANTONIO MALMONGE (Participação Virtual)
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Prof. Dr. LEONARDO LATARO PAIM (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia de Energia / Campus Experimental de Rosana - UNESP

Ilha Solteira, 04 de agosto de 2021

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado a oportunidade da vida, além de ter me conduzido por este caminho, sempre me direcionando para as melhores escolhas. Aos meus pais, Maria e Fernando, que sempre me motivaram a lutar pelos meus sonhos, não medindo esforços para me ajudar a realizá-los.

Sou grato também às minhas irmãs Vanessa e Luciana que desde sempre estiveram ao meu lado apoiando minhas decisões. Aos meus sobrinhos João Vitor e Marianne que alegam minhas férias com suas energias de crianças.

À minha noiva Aruani Tomoto, que sempre foi um porto seguro para minha vida, me dando suporte nos momentos mais difíceis, sempre disposta a me ajudar e preocupada com meu bem-estar. Ela é uma das responsáveis por essa conquista, pois sempre me motivou e nunca me deixou desistir.

Ao meu orientador Prof. Dr. Michael Jones da Silva agradeço pela orientação, apoio no desenvolvimento do trabalho, exemplo de profissionalismo e dedicação e enorme contribuição com o meu aprendizado dentro da universidade.

Aos professores do programa de pós-graduação em ciência dos materiais, em especial ao Prof. Dr. José Antônio Malmonge, pelos ensinamentos transmitidos que edificaram a minha formação acadêmica e profissional.

Ao Grupo de polímeros, em especial às amigas construídas – Josi, Diego, Pedro, João, Vilches, Guilherme, Maykon, Alex, Thiago, etc., que sempre demonstraram disposição em colaborar em todas as etapas de realização da pesquisa.

Finalmente, aos técnicos de laboratórios e funcionários, pela confiança, ajuda e pela enorme paciência, meus sinceros agradecimentos.

“As respostas serão sempre importantes, porém não superam as perguntas em importância e poder. Pois as respostas costumam ser limitadas e temporais e as perguntas são ilimitadas e atemporais”.
Paulo Vieira

RESUMO

Materiais capazes de modificar ou alterar suas propriedades sobre a ação de um estímulo externo são classificados como inteligentes. Dentre esses materiais, confeccionados para atender exigências específicas para a finalidade que foi projetado, destacam-se os compósitos. O presente trabalho tem como objetivo realizar um estudo das propriedades dielétricas, elétricas e piezoelétricas do compósito piezoelétrico trifásico, formado por uma matriz polimérica de poliuretano à base do óleo mamona (PUR), com partículas da cerâmica ferroelétrica de titanato zirconato de chumbo (PZT) e nanotubo de carbono de múltiplas camadas (MWCNT). Para isso, as amostras foram preparadas por meio da mistura mecânica de PUR com os materiais dispersantes e obtidas pelo método de *casting*. Três diferentes grupos de amostras foram obtidas e analisadas a fim de avaliar a sinergia de cada componente. Compõem o primeiro grupo as amostras do nanocompósito bifásico de PUR/MWCNT, variando a proporção mássica de MWCNT de 0 a 9%. O segundo grupo corresponde a amostras do compósito piezoelétrico bifásico de PUR/PZT com variação de PZT de 10 a 50% e por último, formam o terceiro grupo as amostras sintetizadas do compósito trifásico PUR-MWCNT1/PZT (1% de MWCNT) e PUR-MWCNT3/PZT (3% de MWCNT) variando proporção volumétrica de PZT de 10% a 50%. As respostas elétricas e dielétricas de todas as amostras dos compósitos piezoelétricos mostraram dependência a três fatores principais: (i) variação da frequência; (ii) variação da temperatura; (iii) concentração dos materiais dispersantes. Quanto à avaliação da propriedade piezoelétrica por meio do coeficiente d_{33} , os resultados demonstraram que as amostras do compósito piezoelétrico trifásico PUR-MWCNT/PZT apresentaram maiores valores quando comparados com as amostras bifásicas PUR/PZT. Esse resultado é destacado, principalmente, quando se analisa a amostra com 30% de PZT, em que o compósito trifásico com 3% de MWCNT teve como resultado um d_{33} de 68% superior em relação ao compósito bifásico. Esses resultados demonstram que dispersão de nanopartículas de MWCNT exercem boa sinergia nos compósitos, atuando de forma a proporcionar maior efetividade da polarização das partículas cerâmica, melhorando o coeficiente d_{33} .

Palavras-chaves: Poliuretano. Nanotubo carbono. PZT. Compósito

ABSTRACT

Materials capable of modifying or changing their properties upon the action of an external stimulus are classified as intelligent. These materials are made to meet the requirements during their use and for what they were designed for, among these materials, composites stand out. The present work aims to perform a study of the dielectric, electrical and piezoelectric properties of the three-phase piezoelectric composite, formed by a polymeric matrix of castor oil-based polyurethane (PU), with particles of the ferroelectric ceramic of lead zirconate titanate (PZT) and multi-walled carbon nanotube (MWCNT). For this, the samples were prepared by mechanically mixing PU with dispersing materials; and the samples in film form were obtained by casting. Three groups of samples were obtained to assess the synergy of each component. In the first group, the samples of the PU/MWCNT biphasic nanocomposite were obtained, varying the MWCNT mass proportion from 0 to 9%. In addition, samples of the two-phase PU/PZT piezoelectric composite were obtained with PZT variation from 10 to 50%, and finally samples of the three-phase composite PU-MWCNT1/PZT (1% MWCNT) and PU-MWCNT3/PZT (3% MWCNT) varying the volumetric proportion of PZT from 10% to 50% were made. The electrical and dielectric responses of all samples of piezoelectric composites were shown to be dependent on three main factors: (i) frequency variation; (ii) temperature variation; (iii) concentration of the dispersant materials. As for the evaluation of the piezoelectric property through the d_{33} coefficient, the results showed that the samples of the three-phase piezoelectric composite PU-MWCNT/PZT presented higher values of d_{33} when compared with the two-phase PU/PZT samples. especially when analyzing the sample with 30% of PZT, in which the three-phase composite with 3% MWCNT resulted in a d_{33} of 68% higher than the two-phase composite. These results demonstrate that dispersion of MWCNT nanoparticles exerts good synergy in the composites acting in a higher polarization effectiveness of the ceramic particles, improving the d_{33} coefficient. These results demonstrate that dispersion of MWCNT nanoparticles exerts good synergy in the composites acting in a higher polarization effectiveness of the ceramic particles, improving the d_{33} coefficient.

Keywords: Polyurethane. Carbon nanotube. PZT. Composite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Formação do monômero uretano	12
Figura 2: Representação do NTC (a) camada única (SWCNT) e b) multicamadas (MWCNT)	14
Figura 3: Vetor quiral para $n=5$ e $m=2$	15
Figura 4: Modo de enrolamentos do plano de grafeno para obtenção de NTC	16
Figura 5: Estrutura geométrica do NTC tipo (a) Armchair, (b) Zig-Zag, e (c) Quiral ..	17
Figura 6: Mecanismo de polarização sem e com campo E aplicado	20
Figura 7: Faixa de polarização em função da frequência	21
Figura 8: Laço de histerese de um ferroelétrico.	22
Figura 9: Estrutura $BaTiO_3$ tetragonal e perovskita (a) abaixo da T_c e (b) acima de T_c	23
Figura 10: Estrutura perovskita para o PZT	25
Figura 11: Representação das formas de conectividades dos compósitos	25
Figura 12: Rede bidimensional (a) sem grão/ligação condutor, (b) percolação em sitio e (c) percolação por ligação	27
Figura 13: Processo de obtenção das amostras PUR/MWCNT	33
Figura 14: Processo de obtenção das amostras PUR/PZT	34
Figura 15: Diagrama esquemático para preparação das amostras PUR-MWCNT/PZT	36
Figura 16: Análise de MEV da superfície fratura (a) PUR e (b) PUR/MWCNT de proporção mássica de 91/9	41
Figura 17: Condutividade elétrica dc do nanocompósito PUR/MWCNT em função concentração mássica de MWCNT.	42
Figura 18: Expoente crítico do compósito PUR/MWCNT	43
Figura 19: Análise MEV da superfície fratura (a) PUR/PZT 10 vol.% (b) PUR/PTZ 50 vol.%	44
Figura 20: Condutividade elétrica dc para as amostras do compósito PUR/PZT em diferentes concentrações volumétrica de PZT	45
Figura 21: Permissividade real e perda dielétrica em função da frequência para o compósito PUR/PZT em temperatura ambiente	46
Figura 22: Constante dielétrica real em função da frequência em diferentes temperaturas para o compósito PUR/PZT nas proporções volumétrica de PZT: (a) 10% e (b) 50%	48
Figura 23: Constante dielétrica imaginária em função da frequência em diferentes temperaturas para o compósito PUR/PZT nas proporções volumétrica de PZT: (a) 10% e (b) 50%	49
Figura 24: Condutividade real em função da frequência em diferentes temperaturas para o compósito PUR/PZT nas proporções volumétrica de PZT: (a) 10% e (e) 50%	51
Figura 25: coeficiente piezoelétrico (d_{33}) variando a proporção volumétrica de PZT em 10, 20, 30, 40 e 50%	53
Figura 26: Análise de MEV da superfície fratura (a) PUR-MWCNT1/PZT 10 vol%, (b) PUR-MWCNT1/PTZ, 50 vol% (c) PUR-MWCNT3/PZT e 10 vol% (d) PUR-MWCNT3/PZT 50vol%	54
Figura 27: Condutividade no modo dc em função da concentração de PZT para os compósitos PUR-MWCNT1/PZT e PUR-MWCNT3/PZT	55

Figura 28: Permissividade real e fator de perda dielétrica em função da frequência para os compósitos (A) e (B) PUR-MWCNT1/PZT; (C) e (D)PUR-MWCNT3/PZT em temperatura ambiente	57
Figura 29: Permissividade dielétrica real função da frequência em diferentes temperaturas para o compósito PUR-MWCNT1/PZT em proporções volumétrica de PZT: (a) 10% e (e) 50%	58
Figura 30: Permissividade real dielétrica em função da frequência em diferentes temperaturas para o compósito PUR-MWCNT3/PZT nas proporções volumétrica de PZT: (a) 10% e (e) 50%	59
Figura 31: Permissividade dielétrica imaginária em função da frequência em diferentes temperaturas para o compósito PUR-MWCNT1/PZT com proporção volumétrica de PZT: (a) 10% e (e) 50%	61
Figura 32: Permissividade dielétrica imaginária em função da frequência em diferentes temperaturas para o compósito PUR-MWCNT3/PZT com proporção volumétrica de PZT: (a) 10% e (e) 50%	62
Figura 33: Condutividade elétrica real em função da frequência em diferentes temperaturas para o compósito PUR-MWCNT1/PZT em diferentes concentrações volumétrica de PZT: (a) 10% e (e) 50%	64
Figura 34: Condutividade elétrica real em função da frequência em diferentes temperaturas para o compósito PUR-MWCNT3/PZT em diferentes concentrações volumétrica de PZT: (a) 10% e (e) 50%	65
Figura 35: coeficiente piezoelétrico (d_{33}) dos compósitos PUR/PZT, PUR-MWCNT1/PZT e PUR-MWCNT3/PZT variando a proporção volumétrica de PZT em 10, 20,30, 40 e 50%	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Amostras PUR/MWCNT	32
Tabela 2: Amostras PUR/PZT	34
Tabela 3: Proporção PUR-MWCNT/PZT	35

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
2. REVISÃO DE LITERATURA	11
2.1. Polímeros	11
2.1.1 Poliuretano	12
2.1.2 Poliuretano a base de óleo de mamona	13
2.2. Nanotubo de carbono	14
2.3 Materiais Dielétricos	18
2.4 Materiais Ferroelétricos	21
2.4.1. Piezoeletricidade	23
2.4.2. PZT.....	24
2.5. Compósitos	25
2.5.1. Teoria da percolação.....	26
2.5.2. Compósitos piezoelétrico e suas aplicações	28
3. OBJETIVOS.....	30
3.1. Objetivo Geral	30
3.2. Objetivos Específicos	30
4.MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1. Materiais.....	31
4.2. Obtenção das amostras	31
4.2.1. Nanocompósito de PUR/MWCNT	31
4.2.2 Compósito piezoelétrico bifásico PUR/PZT	33
4.2.3 PUR/MWCNT/PZT	35
4.3. Caracterização	36
4.3.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	37
4.3.2. Condutividade elétrica dc	37
4.3.3. Espectroscopia de impedância.....	37
4.3.4. Coeficiente Piezoelétrico (d_{33}).....	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1 Nanocompósito PUR/MWCNT	40
5.1.1. Análise Morfológica	40
5.1.2. Análise elétrica dc	41
5.2 Compósito piezoelétrico bifásico PUR/PZT	44
5.2.1. Análise Morfológica	44

5.2.2. Análise elétrica <i>dc</i>	45
5.2.3. Análise de espectroscopia de impedância	46
5.2.3.1. Permissividade e perda dielétrica.....	46
5.2.3.2 Condutividade elétrica <i>ac</i>	50
5.2.4 Coeficiente Piezoelétrico longitudinal (<i>d</i> ₃₃)	53
5.3. Compósito piezoelétrico trifásico PUR-MWCNT/PZT	54
5.3.1 Análise Morfológica	54
5.3.2 Análise elétrica <i>dc</i>	55
5.3.3 Espectroscopia de impedância.....	56
5.3.3.1. Permissividade e fator de perda dielétrica.....	56
5.3.3.2 Condutividade elétrica <i>ac</i>	63
5.3.4. Coeficiente Piezoelétrico longitudinal (<i>d</i> ₃₃)	69
6. CONCLUSÃO	71
7. AGRADECIMENTOS.....	73
8. IMPACTOS SOCIAIS.....	73
9. REFERÊNCIAS.....	74
APÊNDICE A – Figuras da constante dielétrica real e imaginária, condutividade elétrica real e imaginária em função da frequência e em diferentes temperaturas para o compósito PUR/PZT.....	83
APÊNDICE B - Figuras da constante dielétrica real e imaginária, condutividade elétrica real e imaginária em função da frequência e em diferentes temperaturas para os compósitos PUR-MWCNT1/PZT e PUR-MWCNT3/PZT	87

1. INTRODUÇÃO

Por definição, compósitos são materiais multifásicos formados por, no mínimo, dois componentes com propriedades distintas e, sua obtenção tem como finalidade de herdar as propriedades inerentes de cada material individual [1-8]. Desse modo, os compósitos têm se destacado como alternativa viável para substituir materiais convencionais ou monofásicos, devido à maior gama de aplicações em que podem ser empregados, tais como: automobilística, aeronáutica, eletroeletrônicos, biomédicas etc. [6-8].

Nos estudos sobre compósitos destacam-se aqueles formados por uma matriz polimérica e por partículas orgânicas ou inorgânicas como segunda fase. Entre as partículas que podem ser citadas como segunda fase, estão: partículas e nanopartículas baseadas em carbono (negro de fumo - NF, nanotubo de carbono - NTC, grafeno etc.), e também baseadas em fibras naturais, partículas metálicas, e, partículas ferroelétricas, como o titanato zirconato de chumbo - PZT, o titanato de bário - BaTiO_3 , entre outros [9-13].

Compósitos poliméricos com nanopartículas ou partículas orgânicas e/ou inorgânicas tem atraído a atenção das indústrias eletro e eletrônico devido à capacidade que estes materiais apresentam na aquisição de características de armazenamento como capacitores, sensores, conversão e dispersão de energia como atuadores e transdutores [14-16]. Para tais finalidades, os compósitos piezoelétricos polímeros/cerâmicas ferroelétricas são amplamente estudados.

Contudo, um problema comum enfrentado na avaliação das propriedades piezoelétricas desses materiais é a polarização das partículas de cerâmicas ferroelétricas incorporadas na matriz polimérica [17-20]. Dessa forma, uma alternativa para solucionar esse problema e aumentar o campo elétrico sobre as partículas cerâmicas incorporadas no compósito, é a dispersão de uma terceira fase condutora, como partículas baseadas em carbono e polímeros condutores. O efeito que a dispersão de uma fase condutora provoca em um compósito piezoelétrico trifásico foi avaliado por Sudan e colaboradores [21]. Neste estudo, uma carga condutora de alumínio (Al) foi adicionada no compósito formado por matriz epóxi e PZT e a propriedade piezoelétrica foi analisada por meio do coeficiente d_{33} . Como resultado os autores constataram um crescente aumento do coeficiente em função

do aumento da quantidade volumétrica de PZT. A mesma tendência foi observada para o aumento da concentração de Al até o limiar de 0,13%, onde, acima dessa concentração houve uma maior dificuldade de polarização do compósito resultado na diminuição do d_{33} .

Li e colaboradores^[22] analisaram as propriedades dielétricas e piezoelétricas do compósito piezoelétrico trifásico de matriz polimérica de fluoreto de polivinilideno (PVDF) e PZT dopado com NF. Os autores constataram que a dispersão de NF possui pouca influência na característica dielétrica do compósito por possuir uma constante dielétrica inferior ao do PZT. As propriedades piezoelétricas foram avaliadas pelos valores do d_{33} verificando que houve um aumento do seu valor com o aumento da concentração de NF até 0,4%.

Resultado semelhante a este foi obtido por Sanches e colaboradores^[23], no qual investigou-se as propriedades piezoelétricas do compósito e avaliou-se sua potencialidade como sensor de saúde estrutural. Por meio dos resultados obtidos, o novo material demonstrou que o uso das nanopartículas de NF melhorou a dispersão das partículas de PZT na matriz realçando as características piezoelétricas do compósito. Nesse estudo, também foi determinado a contribuição nas características dielétricas e condutivas resultando em uma alta sensibilidade para o sensor por meio de detecção de emissão acústica através da estrutura.

Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização de compósitos piezoelétrico a base de poliuretano derivado do óleo de mamona com partículas de PZT e também incorporado nanotubo de carbono de paredes múltiplas (MWCNT - *Multi-Walled Carbon Nanotubes*). Avaliou-se a sinergia das fases dispersas nas propriedades elétricas, dielétricas e piezoelétricas finais dos compósitos trifásicos visando avaliar sua potencialidade como sensor piezoelétrico.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Polímeros

Polímeros são macromoléculas compostas por unidades de repetição denominadas meros, ligadas entre si por ligação do tipo covalente. Dependendo de sua estrutura química, número médio de meros e tipo de ligação intramolecular (covalente) ou intermolecular (van der Waals, pontes de hidrogênio e força de dispersão), podem ser classificados entre plásticos, elastômeros e fibras [6-8,24], ainda, tais características refletem o comportamento mecânico de cada material. O Quadro 1 sintetiza a classificação mecânica dos polímeros bem como suas principais características.

Quadro 1: Classificação mecânica e características dos polímeros

Classificação	Características
Plásticos	Podem ser subdivididos em: • Termoplástico – possui maior flexibilidade resultando em maior deformação; • Termorrígidos – São mais rígidos e frágeis.
Elastômeros	Resistência a tensão de ruptura; Resistência aos ácidos; Resistência a abrasão.
Fibras	Podem ser: naturais ou sintética; Alta flexibilidade; Alta relação comprimento x dimensão transversal.

Fonte: CANEVAROLO^[6]

A obtenção de materiais poliméricos pode ocorrer por meio de dois processos de polimerização: (i) polimerização por adição e (ii) polimerização por condensação. O primeiro processo, também denominado de reação em cadeia, ocorre em três etapas: iniciação, propagação e terminação [6-8,24]. Na iniciação, quebra-se uma ligação do monômero com auxílio de um iniciador (catalizador), de forma a originar um centro ativo que se multiplicará na etapa de propagação. Após o crescimento, que poderá acontecer de forma acelerada, acontece a finalização do processo e formação da molécula, que acontece pelo encontro dos centros

ativos [24-25]. O segundo processo de obtenção, a polimerização por condensação ou reação em etapas, acontece devido a condensação sucessiva do monômero de formação, de forma gradual e lenta, que culmina na maioria dos casos, na formação de um subproduto de baixo peso molecular [6-8,24-25].

Quanto ao comportamento mecânico dos polímeros, os mesmos estão divididos em: rígidos, plásticos e elásticos. O módulo de elasticidade pode ser obtido por meio da eq. (1) [24].

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (1)$$

Onde E é o módulo de elasticidade, σ a tensão aplicada ao polímero e ε a deformação sofrida.

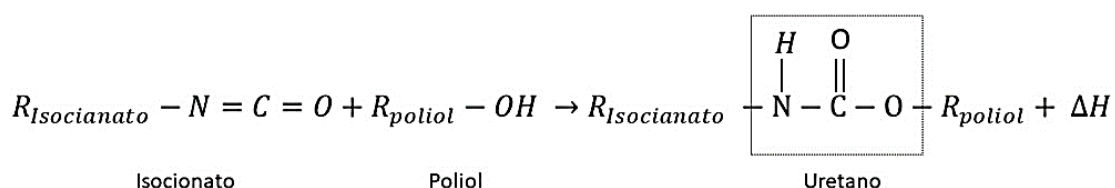
Por outro lado, quanto ao caráter elétrico, os polímeros são caracterizados como materiais isolantes devido as ligações covalentes o que ocasiona um pequeno número de elétrons livres que participam do processo de condução [6-8].

2.1.1 Poliuretano

O Poliuretano (PU) é um polímero obtido por meio da polimerização de dois ou mais isocianatos com o poliol [26]. Esse polímero foi desenvolvido na forma de elastômero pela equipe do professor Otto Bayer em 1937. No entanto, o PU também pode apresentar características de polímeros termoplástico e termorrígido, dependendo do poliol e isocianatos utilizados. O PU que mais tem se destacado e sido utilizado pelo setor industrial são os elastoméricos [26-27].

A obtenção do PU ocorre pela polimerização por adição, no qual o diisocianato, que tem como característica a terminação NCO, sendo reacional a átomos de hidrogênio ativo e um poliol que possui uma estrutura do grupo de hidroxilas (OH). Essa é uma reação exotérmica e pode ser representada pela Figura 1 [28-30].

Figura 1: Formação do monômero uretano



Fonte: FIORI, R. [31]

A reação dos monômeros começa a sofrer sucessivas condensações levando a formação do poliuretano.

2.1.2 Poliuretano a base de óleo de mamona

A escolha do poliol utilizado na produção do poliuretano é um fator que influencia diretamente em suas características [26,32]. Polióis que combinam baixa funcionalidade com alto peso molar resultam em espumas flexíveis, já polióis de cadeia curta e alta funcionalidade contribuem para a formação de espumas rígidas [26,32-33].

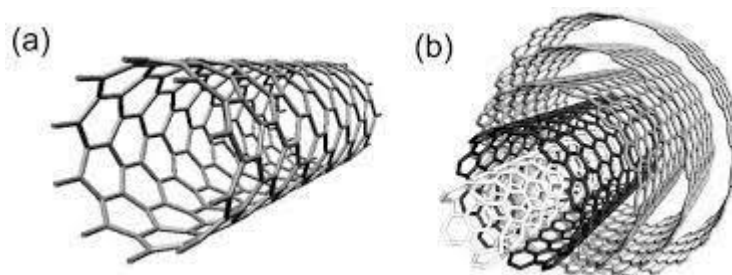
A busca por materiais poliméricos ou plásticos com viés sustentável e menos prejudiciais ao meio ambiente, tem emergido como novas tendências na sociedade atual. Nesse sentido destacam-se os poliuretanos baseado em óleos naturais (PUR), principalmente os obtidos utilizando o poliol extraído da semente da mamona (*Ricinus Communis*). A exemplo, têm-se o poliol que, na presença dos grupos de hidroxilas na composição do óleo de mamona, confere um caráter elastomérico ao PUR. Além disso, existem outros pontos positivos que incentivam a pesquisa do uso do poliol a base do óleo de mamona para obtenção de materiais poliméricos, passando desde o processo de polimerização até a obtenção e composição. No processo de polimerização, o poliol a base do óleo de mamona reage com isocianatos seguindo o mesmo processo ilustrado na Figura 1, o que o torna seu uso fácil e promissor. A sua obtenção se dá de forma simples e que não requer altas tecnologias, por meio de processos de prensagem simples da semente ou por meio da extração com solvente [33-34]. Outro ponto relevante quanto a utilização do óleo de mamona para obtenção do PUR é que esse material apresenta teores de triglicerídeo entre 40 e 50% na semente da mamona. Além disso, a mamona é uma planta muito abundante em países de climas tropicais e subtropicais, como por exemplo o Brasil [34].

2.2. Nanotubo de carbono

A nanociência é uma área de pesquisa responsável pelo estudo de nanomateriais e suas aplicabilidades. Dentre os diversos nanomateriais de interesse, destacam-se as nanopartículas baseadas em carbono, tendo como exemplo os NTC's. O interesse da dispersão e reforço de matrizes poliméricas utilizando NTC como aditivo, decorre das suas propriedades inerentes, que torna possível que sua aplicação ultrapasse as barreiras da engenharia e ciência dos materiais, indo além da física, química e biológica [35-39].

Os NTC's descobertos por Lijima e colaboradores [40-41], podem ser definidos como plano de grafite enrolado em forma cilíndrica com diâmetro definido em escala nanométrica. Os NTC's fazem parte da família dos fulerenos e podem ser classificados, como: nanotubo multicamadas (*multi-wall carbono nanotubes* – MWCNT'S) com diâmetro maior que 100 nm e camada simples (*single-wall carbono nanotubes* – SWNT'S) com diâmetros entre 0,5 a 1,5 nm. Essas diferentes classificações encontram-se representadas pela Figura 2 [40-41].

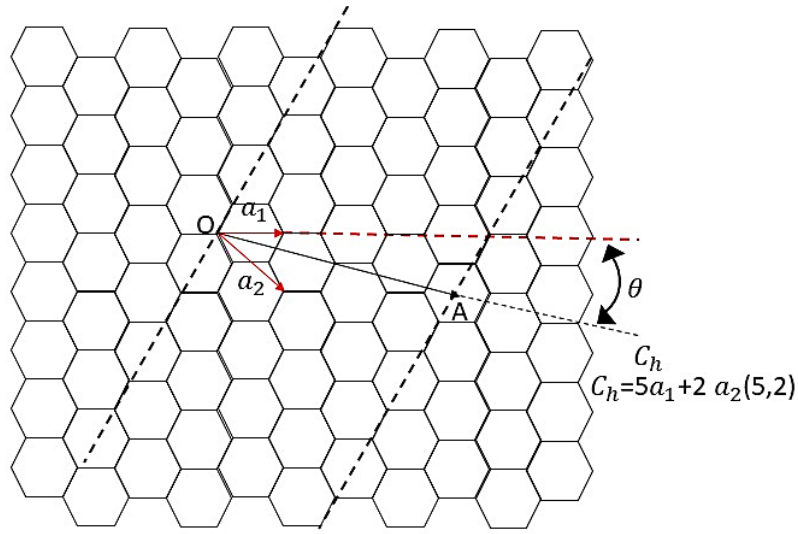
Figura 2: Representação do NTC (a) camada única (SWCNT) e b) multicamadas (MWCNT)



Fonte: Dresselhaus [42]

As propriedades dos NTC's estão relacionadas com as ligações dos átomos de carbono do tipo sp^2 , responsáveis pelo desempenho do material. Ainda, a forma como a folha de grafeno é enrolada determina sua estrutura e suas propriedades. Os NTC's possuem dois parâmetros estruturais relevantes: diâmetro (d_t) e o ângulo quiral (θ). A Figura 3 representa uma rede hexagonal de grafeno, na qual é possível identificar o vetor quiral pela análise dos vetores a_1 e a_2 do eixo do NTC [42-43].

Figura 3: Vetor quiral para $n=5$ e $m=2$



Fonte: tridade, adaptada pelo autor.

O vetor quiral (c_h) é a combinação dos dois vetores de base (a_1 e a_2) da rede do grafite, fazendo a conexão cristalográfica entre eles ^[43]. Sendo definido pela eq. (2).

$$C_h = na_1 + ma_2 \quad (2)$$

Onde n e m representam valores inteiros. Os módulos dos vetores a_1 e a_2 possuem o mesmo valor, sendo demonstrado pela eq. (3) ^[43].

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

Em que a_{c-c} é o comprimento da ligação carbono-carbono na folha de grafite. A partir do valor do módulo do C_h pode-se determinar o diâmetro do NTC pela circunferência do NTC eq. (4) ^[43].

$$|C_h| = d_t * \pi$$

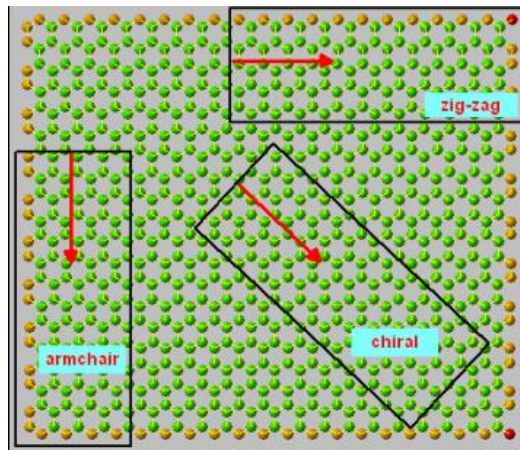
$$d_t = \frac{|C_h|}{\pi} = \frac{a_{c-c} * \sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} \quad (4)$$

O ângulo quiral também é obtido pela utilização dos índices n e m demonstrado pela eq. (5).

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{n + m/2}{\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \right) \quad (5)$$

A simetria do NTC é denominada de acordo com o vetor e ângulo quiral. O NTC com $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 30^\circ$ são denominados de aquirais podendo ser do tipo “zig-zag” quando o valor de $m = 0$ ($n,0$) e com $\theta = 30^\circ$. Os nanotubos do tipo *armchair* apresentam o valor de $m = n$ (n, n) e com $\theta = 0^\circ$. Quando o $0 < \theta < 30^\circ$ os NTC’s recebem a nomenclatura de quirais. A Figura 4 representa os tipos de enrolamento dos NTC’s de acordo com suas simetrias [43-44].

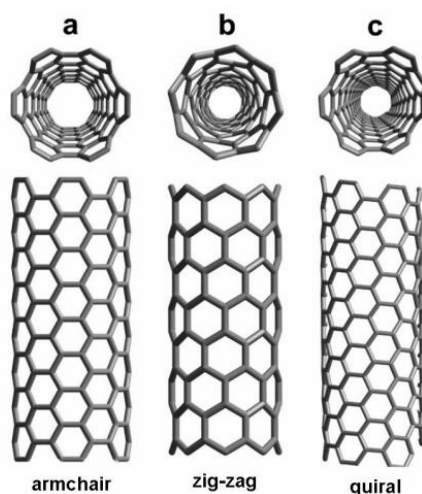
Figura 4: Modo de enrolamentos do plano de grafeno para obtenção de NTC



Fonte: PREM^[45]

A Figura 5 representa a estrutura geométrica dos NTC’s depois de enrolados de acordo com suas características quirais. Observa-se no NTC do tipo *armchair* (Figura 5 a) uma sequência direcional dos hexágonos ao longo do eixo do NTC. Para os do tipo zig-zag (Figura 5 b) nota-se que os hexágonos apresentam uma inclinação de 30° em relação ao eixo central, já no NTC do tipo quiral (Figura 5 c) é possível verificar uma certa inclinação inferior a 30° .

Figura 5: Estrutura geométrica do NTC tipo (a) Armchair, (b) Zig-Zag, e (c) Quiral



Fonte: Mosso [46]

A classificação condutiva do NTC esta relacionada com a sua estrutura geométrica. Os NTC's podem ter caracterisitcas de materiais metálicos ou semicondutores, dependendo dos valores n e m . Para diferença entre os valores de índice (n, m) múltiplo de 3, tem-se os NTC's metálicos. Para o restante dos casos, ou seja, onde os índices $(n - m)$ não são multiplos de 3 têm-se um "gap" quase nulo, caracterizando-os como semicondutores. Sendo assim, são considerados NTC's metálicos os dos tipos: Amrchair, $1/3$ zig-zag e $1/3$ quirais; já os semicondutores são: $2/3$ zigzag e $2/3$ quirais [44, 47].

A obtenção dos NTC's pode se dar por diferentes processos. Destes, podem ser destacados: descarga por arco, ablação por laser e deposição química de vapor (CVD). A descarga por arco consiste em uma descarga elétrica entre dois eletrodos de grafite, sob uma atmosfera de pressão constante contendo um gás inerte. Os eletrodos são separados por uma pequena distância visando gerar um plasma entre eles; a temperatura na região do plasma é em torno de 3.000 a 4.000 °C. Neste processo, o grafite é sublimado do eletrodo positivo (ânodo), para a parede da câmara e para o eletrodo negativo (cátodo), onde tais depósitos contém os NTC's [48]. Já o método por ablação por laser consiste na evaporação do grafite pela irradiação da luz laser na presença de um gás inerte. No entanto, o método que tem ganhado destaque é o de deposição química de vapor (CVD) por ser uma metodologia que é possível ter maior controle dos parâmetros dos NTC's. Neste processo, ocorre a decomposição de um vapor contendo carbono (geralmente um

hidrocarboneto), a uma atmosfera inerte e na presença de um catalisador metálico [48-49].

Quanto às propriedades físicas, os NTC's apresentam boa resistência mecânica e são capazes de suportar altas deformações e tensões. São ótimos condutores de calor, sendo bastante funcionais em dispositivos que necessitem da dispersão de energia. Em relação às propriedades elétricas, os NTC's têm se destacado para aplicação em novos dispositivos eletrônicos de menores dimensões e melhor desempenho que os atuais, que comumente utilizam silício [43-44,47].

Ainda, este material tem atraído interesse científico pela possibilidade de ser utilizado como nanocompósito, tendo como matriz polímeros, cerâmicas e cimentos, contribuindo para melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas [35-41] destes materiais. Além disso, tem sido alvo de estudo para a indústria farmacêutica, para aplicação como transporte de fármacos [50].

2.3 Materiais Dielétricos

Materiais dielétricos são classificados como isolantes, isso porque apresentam oposição à passagem de corrente elétrica. Alguns exemplos de materiais dielétricos são os polímeros, os vidros e as cerâmicas [8,51-52].

Quando um campo $\vec{E}$ é aplicado sobre um material dielétrico ocorre a separação entre as entidades carregadas: as cargas positivas acompanham o sentido do campo $\vec{E}$ e as cargas negativas se movem no sentido oposto. Esse movimento cria, no interior dos materiais dielétricos, dipolos elétricos induzidos pelo campo, resultando no efeito de polarização [51-52]. Em escala microscópica, seus dipolos elétricos intrínsecos podem ser orientados na mesma direção do campo ou podem provocar o aparecimento de dipolo induzido. A polarização que surge num material é diretamente proporcional ao campo $\vec{E}$ e a sua constante dielétrica ou a permissividade relativa (ϵ'_r).

A grandeza ϵ'_r representa a capacidade de um material em ser polarizado devido ao campo $\vec{E}$ e, esse efeito pode surgir tanto em materiais com dipolos

permanentes e não permanentes. Desse modo, a polarização resultante em um material, devido a um campo $\vec{E}$ é representado pela eq. (6) [8.51-52]:

$$P = \varepsilon_0 (\varepsilon'_r - 1)E \quad (6)$$

Onde ε_0 é a permissividade dielétrica do vácuo. Quanto maior for o valor de ε'_r , maior será a polarização do material sobre ação do campo $\vec{E}$.

Apesar da polarização em um material poder ocorrer de três diferentes formas, estas podem ocorrer de forma simultânea quando um campo $\vec{E}$ age sobre material. Os três tipos principais de polarização que podem ocorrer num certo material e suas características estão sintetizadas no Quadro 2.

Quadro 2: Tipos de polarização e suas características

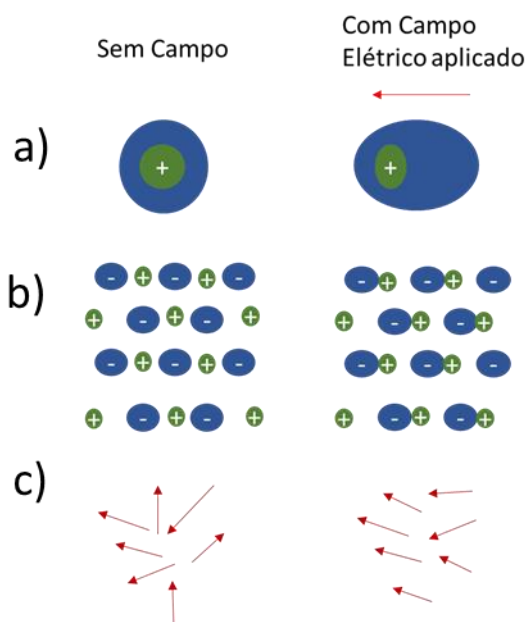
Tipo de polarização	Caraterísticas
Polarização eletrônica	ocorre quando o campo $\vec{E}$ desloca a nuvem eletrônica em relação ao núcleo atômico positivo;
Polarização iônica	ocorre quando os íons (negativos e positivos) se deslocam, quando submetido a um campo $\vec{E}$.
Polarização por orientação	ao contrário das duas outras polarizações, nesta ao ser retirado o campo, a molécula tende a permanece polarizada, devido a mudança de orientação com o momento dipolo elétrico.

Fonte: CALLISTER^[8]

A Figura 6 representa os três principais fenômenos de polarização que podem ocorrer em um material. Na Figura 6(a) é ilustrado um átomo antes e após a aplicação do campo $\vec{E}$ externo, um deslocamento ocorre somente quando o campo $\vec{E}$ é aplicando deslocando a nuvem eletrônica em relação ao núcleo positivo. Já na Figura 6(b) observa-se a ação do campo $\vec{E}$ em sólido cujo átomos formam ligações iônicas, após aplicação do campo $\vec{E}$ externo a polarização iônica surge criando pares iônicos ou dipolos. Por fim, a Figura 6(c) representa a polarização por orientação que surge principalmente em sistema com dipolos permanentes, como por exemplos, materiais ferroelétricos; antes do campo $\vec{E}$ ser aplicado os

dipolos estão distribuídos de forma aleatória, no entanto, quando o campo $\vec{E}$ é aplicado ocorre a rotação dos dipolos na direção do mesmo.

Figura 6: Mecanismo de polarização sem e com campo $\vec{E}$ aplicado



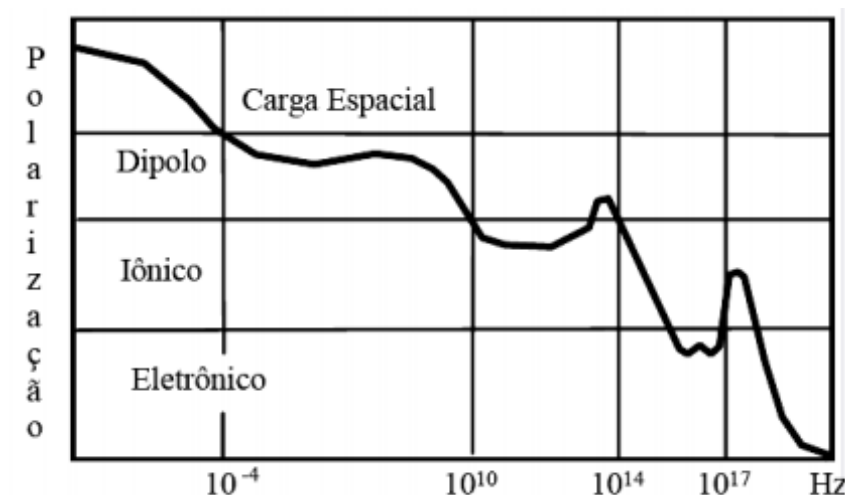
Fonte: CALLISTER^[8], adaptado pelo autor

Outro tipo de polarização comumente encontrada nos materiais dielétricos é a polarização de cargas especiais. Esse fenômeno ocorre quando há o acúmulo de cargas elétricas nas interfaces estruturais, como por exemplo, nos contornos de grãos e interfaces entre duas fases diferentes ou domínios ^[53].

Sabendo-se que os processos de polarização podem ocorrer de forma simultânea, uma forma de identificar quais são os processos que ocorrem em um material é aplicando um campo $\vec{E}$ variável (*ac*), uma vez que, em um campo $\vec{E}$ contínuo (*dc*) essas contribuições não podem ser observadas. A Figura 7 ilustra o comportamento dos diferentes tipos de processo de polarização em função da frequência do campo $\vec{E}$ *ac* aplicado sobre uma amostra. Diante disso, observa-se que a polarização eletrônica é um processo que ocorre para uma ampla faixa de frequência devido os elétrons possuírem massa muito pequena e pouca resistência durante a inversão do campo $\vec{E}$. Por outro lado, é possível observar que a faixa de frequência compreendida na polarização iônica é muito menor, considerando a

massa mais elevada dos elétrons, porém maior que a polarização dipolar, como pode ser observado na Figura 7 [3]. Já para as cargas espaciais, observa-se um comportamento diferenciado por considerar-se a presença de impurezas no material. Nesse caso, a sua faixa de polarização pode ser compreendida desde baixas até altas frequências [51-52].

Figura 7: Faixa de polarização em função da frequência



Fonte O'CONNEL^[79]

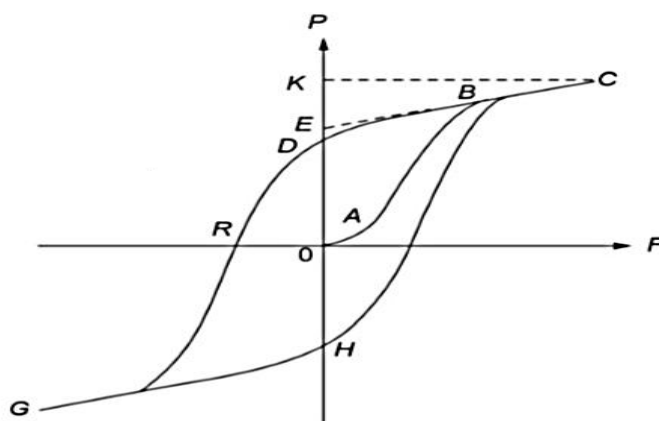
2.4 Materiais Ferroelétricos

A classe de materiais denominada ferroelétricos também pode ser classificada como dielétricos. Esse tipo de material se caracteriza pela existência de polarização espontânea em seus domínios ferroelétricos mesmo na ausência de campo $\vec{E}$. Essa polarização espontânea existe até uma determinada temperatura, também denominada como temperatura de Curie (T_c). Isso ocorre devido ao centro de cargas positivas e negativas não se coincidirem, resultando em dipolos intrínsecos [54-55].

No entanto, os dipolos nos domínios ferroelétricos estão desorientados, ou seja, mesmo apresentando polarização espontânea a soma resultante dos vetores da polarização total é nula. Desse modo, para que ocorra uma polarização resultante líquida no material ferroelétrico é necessário que o mesmo seja submetido a um campo $\vec{E}$ externo, de modo a orientar os dipolos desalinhados nos

domínios. Desse modo, quando o campo $\vec{E}$ é aplicado sobre o material, ocorre a rotação dos dipolos no seu interior de forma a permitir o surgimento de um momento dipolar resultante e uma polarização [56-57]. Uma forma eficiente de avaliar a polarização remanescente de um material é por meio do gráfico da polarização em função do campo $\vec{E}$, ou seja, por meio do laço de histerese. Um comportamento comumente encontrado para materiais ferroelétrico é apresentado na Figura 8.

Figura 8: Laço de histerese de um ferroelétrico.



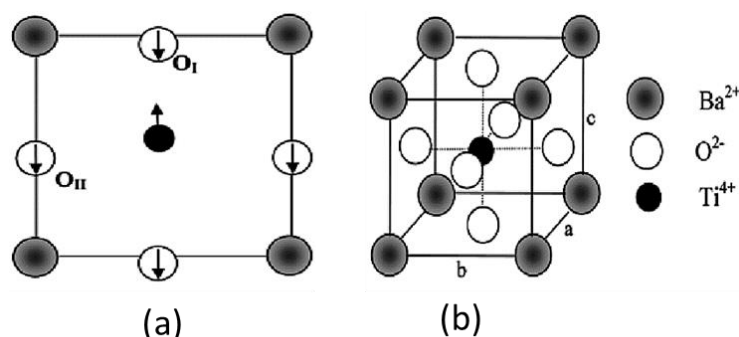
Fonte: DAMJANOVIC [54]

Por meio da análise do laço de histerese, pode se observar que ao aplicar um campo $\vec{E}$, inicia-se o processo de polarização do material observado pela curva A-B. Com o aumento do campo elétrico $\vec{E}$, também cresce a polarização do material até atingir sua saturação, representado pelo ponto C, conhecido como polarização de saturação (P_s). Em seguida, o campo $\vec{E}$ é novamente reduzido até que sua polaridade seja invertida. Verifica-se que mesmo ao atingir o valor nulo do campo $\vec{E}$, representado pelo ponto "D", o material apresenta uma polarização remanescente (P_r). O mesmo ocorre se um campo elétrico no sentido oposto for aplicado novamente [56-57]. Alguns exemplos de materiais ferroelétricos são: o BaTiO_3 , o titanato de chumbo (PbTiO_3), PZT, e, tartrato de potássio e sódio ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) [58-60].

Para ilustrar a polarização espontânea que surge em materiais ferroelétricos, podemos analisar o comportamento do material BaTiO_3 , apresentado na Figura (9a). Em temperatura ambiente o BaTiO_3 apresenta na sua estrutura uma

falta de simetria do íon Ti^{4+} no centro da célula unitária em relação aos 4 íons de O^{2-} . Essa falta de simetria entre os íons (cargas positivas e negativas) cria um dipolo elétrico permanente em cada célula unitária que forma a estrutura do BaTiO_3 [56-58]. Por outro lado, acima da T_c (aproximadamente 120°C) os íons nas células unitárias da estrutura do BaTiO_3 relaxam e a célula unitária adquire novamente simetria (Figura 9b), perdendo a polarização espontânea, ou seja, acima de T_c os materiais ferroelétricos perdem essa característica [56-58].

Figura 9: Estrutura BaTiO_3 tetragonal e perovskita (a) abaixo da T_c e (b) acima de T_c



Fonte: YOON^[61]

2.4.1. Piezoeletricidade

Os estudos sobre a piezoeletricidade foram iniciados pelos irmãos Curie em 1880, os quais desenvolveram um material de estrutura cristalina com a capacidade de produzir polarização que induz a carga elétrica na superfície do material. Tal fato, ocorre devido ao esforço mecânico sofrido, resultando em um pequeno fluxo de corrente elétrica [62-63].

Apesar da piezoeletricidade ser uma propriedade encontrada em materiais ferroelétricos, nem todos os materiais pertencentes a essa classe apresentam esta propriedade, sendo limitada apenas àqueles materiais que não apresentam simetria no retículo cristalino. Desta forma, os materiais piezoelétricos descrevem a capacidade de gerar uma corrente elétrica em seu interior quando submetido ação de um estímulo mecânico externo (efeito direto). O processo inverso também

ocorre, ou seja, ao serem submetidos a um campo $\vec{E}$ sofrem deformação mecânica (efeito inverso) [62-63]. Estes efeitos são expressos segundo as Eq. 7 e 8.

$$D = dT + \varepsilon E \quad (7)$$

e

$$S = sT + dE \quad (8)$$

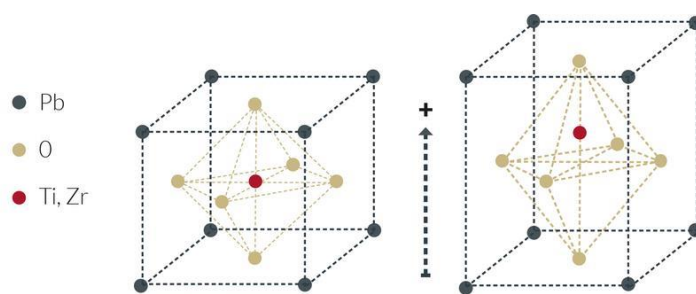
A eq. 7 expressa o efeito direto que relaciona D (vetor de deslocamento elétrico) com o coeficiente piezoelétrico d , a tensão mecânica T , a permissividade dielétrica do material $\varepsilon'r$ e o campo $\vec{E}$. Já a eq. 8 refere-se ao efeito invertido da piezoelectricidade. No entanto, ao invés de verificar o vetor deslocamento, trabalha-se com a deformação resultante por unidade de comprimento [64-65].

2.4.2. PZT

Dentre os materiais ferroelétricos, os que apresentam propriedades piezoelétricas são aqueles com estruturas cristalinas do tipo perovskita e representados pela fórmula química geral ABO_3 . Nessa estrutura cristalina os elementos A , na célula unitária, representam os íons que ocupam a vértices do cubo e possuem maior raio iônico, enquanto os elementos representados por B , normalmente, representam os metais de transição, localizados no centro da estrutura e responsáveis pela origem da capacidade ferroelétrica, por sofrerem descolamento causando a distorção na simetria. Já os elementos representados O são os oxigênios localizados nas faces do cubo [14-16].

O PZT é um exemplo de material com estrutura perovskita, sendo ilustrado na Figura (10). A composição química do PZT é $Pb(ZrTi)O_3$, de forma que nos sítios B estão presentes os íons Zr^{4+} e Ti^{4+} . Nesse arranjo, o primeiro apresenta-se como uma estrutura ortorrômbica sem propriedades ferroelétricas, enquanto o segundo possui uma estrutura tetragonal com características ferroelétricas [14-16].

Figura 10: Estrutura perovskita para o PZT



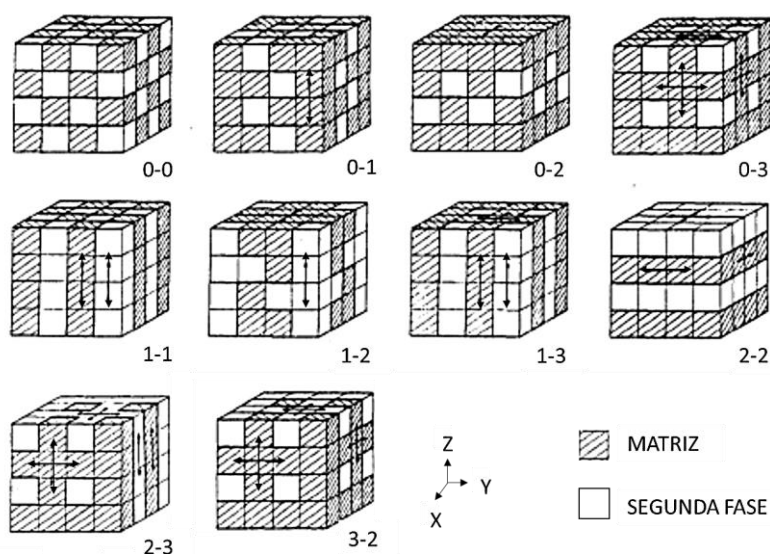
Fonte: SUNDAR e colaboradores [22]

2.5. Compósitos

Um novo material obtido a partir da combinação de dois ou mais materiais que reúna propriedades física e/ou química de ambos, é denominado compósito. Esses materiais multifásicos podem ser formados por diferentes componentes, entre eles: ligas metálicas, metais, concreto, cerâmicas, polímeros, entre outros [8,14]. Apesar de serem muito usados nas últimas décadas, os estudos sobre estes materiais foram iniciados somente partir do século XX, principalmente nas indústrias aeroespacial, bioengenharia, naval, transportes e eletrônica [8,14].

Quanto às propriedades dos compósitos, é importantes analisar as fases envolvidas, proporção volumétrica de cada fase, as propriedades individuais de cada componente e a forma que estão conectados. Um dos conceitos envolvidos na obtenção dos compósitos e relacionados à estrutura dos mesmos é o conceito de conectividade, desenvolvido em 1978 por Newnham et al., que permitiu classificar os diferentes tipos de compósitos [18]. Atualmente, são considerados dez padrões de conectividades diferentes para caracterizar um compósito formado por duas fases, representado pela Figura 11.

Figura 11: Representação das formas de conectividades dos compósitos



Fonte: NEWNHAM e colaboradores ^[42], adaptado pelo autor.

Desta forma, a relação numérica pode ser entendida analisando um compósito de conectividade 0-3. Nesse caso, o primeiro número (0) está relacionado ao contato entre as partículas do material disperso e o segundo número (3) é referente a matriz do compósito. Desta forma tem-se um compósito em que o material disperso não possui contato geométrico entre si, enquanto a matriz está conectada nas três dimensões x,y e z.

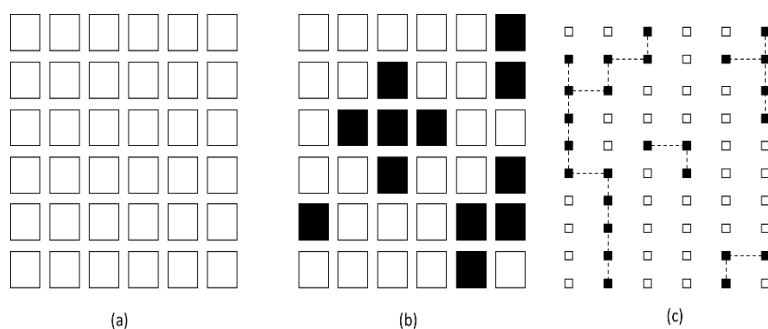
2.5.1. Teoria da percolação

Em um compósito polimérico de uma matriz isolante e partículas condutoras, a condutividade elétrica do material depende da concentração da fase condutora. Desta forma, o modo como as partículas estão distribuídas, a proporção de material e a morfologia das partículas, são fatores que influenciam diretamente a condutividade elétrica do compósito. Uma teoria bastante utilizada para descrever o comportamento elétrico de materiais compósitos é a teoria da percolação ^[66-72]. Desenvolvida por Hammersley e Broadbent na década de 50, a teoria da percolação surgiu da análise de um fluido por canais de um meio poroso, no qual foi observado o caminho percorrido pelo fluido entre os poros até interligar uma extremidade a outra. Nesse sentido, se um compósito bifásico formado por uma matriz isolante e como segunda fase partículas condutoras for considerado um

sistema percolativo em questão, pela teoria da percolação, somente haverá um fluxo de corrente através do material quando a concentração de partículas condutoras formar o primeiro caminho interrupto no interior do compósito, ou seja, quando a concentração da fase condutora for igual a uma concentração crítica, também denominada de limiar de percolação.

Para exemplificar a teoria da percolação em materiais compósitos, dois modelos podem ser destacados: a percolação por sítios ou ligação^[70-72]. O sistema de percolação por sítio pode ser analisado mediante a observação de uma rede bidimensional preenchida (partículas condutoras) ou não (matriz isolante) por sítios que possuem a capacidade de conduzir através da rede. Sendo assim, há uma probabilidade $p(n-1)$ dos sítios da rede não serem com grãos condutores (Figura 12 a) e uma probabilidade $p(n)$ de ser preenchido (Figura 12 b). Já o processo de percolação por ligação pode ser descrito pelo mesmo raciocínio, no entanto, é considerado para esse modelo que ausência a conexão por meio de ligação entre dois sítios vizinho mais próximo da rede cuja probabilidade é $p(n-1)$ representa a matriz isolante. Contudo, há uma probabilidade $p(n)$ de dois sítios da rede ser preenchido por uma ligação (ou resistor) condutora (Figura 12 c)^[70,75].

Figura 12: Rede bidimensional (a) sem grão/ligação condutor, (b) percolação em sítio e (c) percolação por ligação



Fonte: MYSZKA e colaboradores^[72]

Tanto para o modelo de percolação por sítios, quanto por ligação, existe uma concentração crítica (p_c), também conhecida como limiar de percolação da rede quadrada, que é uma concentração mínima para a formação do primeiro caminho interrupto condutor na rede bidimensional ou em um sistema^[66,72-73].

Nesse sentido, pela teoria clássica da percolação (por sítio ou ligação), a condutividade elétrica de sistemas desordenados como os materiais compósitos pode ser expressa por uma lei do tipo potência dado pela Eq. (9) [66,72-73].

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 (p - p_c)^t \quad (9)$$

Nessa equação, σ_{dc} representa a condutividade elétrica dc da rede bidimensional, p a concentração da fase condutora acima do limiar da percolação, p_c é o limiar de percolação e t o expoente crítico cujo valor pode variar de 1,0 a 1,5 para rede bidimensionais e 1,5 a 2 em redes tridimensionais [66,72-73].

2.5.2. Compósitos piezoelétrico e suas aplicações

A utilização de compósitos piezoelétricos tem mostrado vantagens quando usado no preparo de transdutores. Essa finalidade foi bastante explorada durante o início do século XX, direcionados as pesquisas militares e marítimas. Estudos mostram que materiais piezoelétricos, como o PZT, têm apresentado melhores resultados quando inseridos em uma matriz polimérica, devido à combinação das propriedades da matriz polimérica com as cerâmicas ferroelétricas.

As partículas cerâmicas de material piezoelétrico inseridas a uma matriz polimérica têm sido uma combinação perfeita para confecção de compósito piezoelétrico utilizado na captação de energia. Pesquisas confirmam que a utilização desses compósitos promove uma melhor flexibilidade mecânica, tensão adequada com potência suficiente, diminuição do custo de fabricação e processamento rápido [14-16].

Os polímeros e cerâmicas piezoelétricas apresentam características e propriedades bastantes importantes para desenvolvimentos de novos materiais. No entanto, o desempenho é limitado pela diferença da permissividade dielétrica existente entre eles, ocasionando uma dificuldade na sua polarização [76-77]. Uma alternativa para superar essa limitação é a introdução de uma terceira fase condutora no compósito de forma a melhorar a condutividade, a propriedade de eletroatividade, e o coeficiente piezoelétrico do compósito, influenciando no

crescimento da permissividade da matriz polimérica e resultando em uma maior eficiência de polarização do particulado cerâmico [78-79].

Nesse sentido, tem-se obtidos bons resultados quando uma terceira fase condutora é introduzida em um compósito piezoelétrico visando sua aplicação como armazenamento de energia, sensor piezoelétrico, conversor de energia de movimento etc. [80-81]. Trabalhos na literatura têm demonstrado que características e propriedades piezoelétricas e constante dielétrica de compósitos piezoelétricos têm sido melhorada com a introdução de uma terceira fase condutora [80-81].

Liu e colaboradores^[80], realizaram um estudo comparativo das propriedades dielétricas e piezoelétricas para os compósitos bifásico PVC/PZT e compósito trifásico de PVC/PZT e partículas de grafite. Os autores verificaram que as partículas de grafite exercem pouca influência nas características dielétrica do material por apresentar uma constante dielétrica inferior que do PZT, atribuindo a ele o principal influente nessa propriedade. Com relação à condutividade, a adição de grafite melhorou a característica do compósito. Já Ounaies e colaboradores^[81] analisaram as propriedades piezoelétrica do compósito de poliamida com partículas de PZT e a influência da introdução de diferentes quantidades de SWCNT nas propriedades do compósito. Os resultados constataram que a adição de SWCNT melhorou as propriedades mecânicas do compósito além do fato que, uma maior quantidade volumétrica de SWCNT resultou em um baixo limiar de percolação, aumentando sua condutividade.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a sinergia entre os materiais constituintes de compósito piezoelétrico trifásico formado por uma matriz polimérica de PUR e materiais dispersante baseado em MWCNT e PZT, verificando o efeito da carga condutora de MWCNT nas suas propriedades dielétrica, elétricas e piezoelétricas.

3.2. Objetivos Específicos

Para que seja possível cumprir o objetivo geral deste trabalho, os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- Avaliar a quantidade mínima de MWCNT necessária para a formação de um caminho condutor no interior da matriz polimérica PUR;
- Analisar o comportamento das propriedades dielétrica, elétrica e piezoelétrica decorrentes da inserção de PZT a uma matriz polimérica de PUR.
- Avaliar o efeito da adição de MWCNT em um compósito piezoelétrico de PUR e PZT quanto suas propriedades dielétricas, elétricas e piezoelétricas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Para os procedimentos experimentais necessários para o desenvolvimento deste trabalho, os materiais utilizados foram: PUR adquirido junto a empresa SINERGIA, com massa específica de $1,015\text{g/cm}^3$; nanopartículas de MWCNT não funcionalizadas que foram adquiridas junto ao CTNano (Centro de Tecnologia em Nanomateriais - UFMG), com pureza superior a 95% e com aproximadamente 5% de contaminantes (Al_2O_3 – Co – Fe); e, partículas cerâmicas de PZT (referência - APC 855), em forma de pó, compradas da *American Piezo Ceramics* e utilizadas sem nenhum tratamento, tendo como características: d_{33} - coeficiente piezoelétrico $\approx 630\text{ pC/N}$, g_{33} - constante de tensão piezoelétrica $\approx 21 \times 10^{-3}\text{ Vm/N}$, constante dielétrica relativa em 1 kHz ≈ 3300 e $\rho \approx 7600\text{ kg/m}^3$.

4.2. Obtenção das amostras

4.2.1. Nanocompósito de PUR/MWCNT

Iniciou-se o procedimento obtendo as amostras de PUR e MWCNT variando a proporção mássica entre os materiais de 0% a 10% de MWCNT, a fim de obter o limiar de percolação do nanocompósito. A realização desse procedimento inicial é necessária porque o projeto visa obter amostras piezoelétricas trifásicas com quantidades de MWCNT acima e abaixo do limiar de percolação.

A quantidade de material foi calculada por meio de uma regra de três simples entre os materiais. Na Tabela 1 estão dispostos as frações e quantidades de MWCNT utilizados na confecção das amostras, para quantidade fixa de PUR (2,25 gramas). A razão mássica de polioli/prépolímero para obtenção do PUR foi de 2/1 (1,5 gramas de polioli para 0,75 grama de prépolímero).

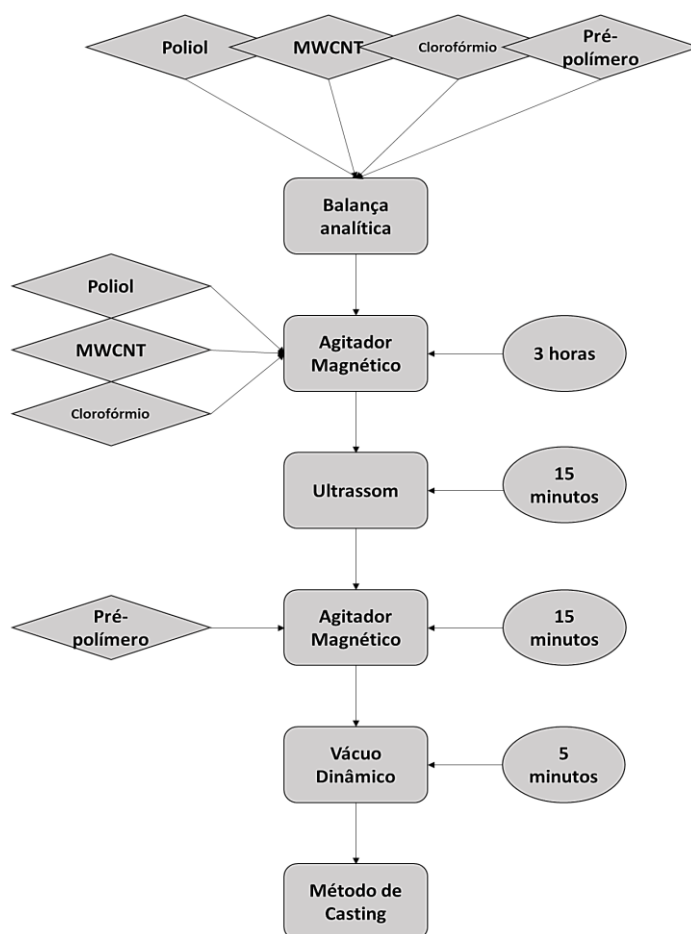
Tabela 1: Amostras PUR/MWCNT

Amostras	Proporção PUR/MWCNT	Quantidade de MWCNT (g)
PUR/MWCNT	99,5/0,5	0,0113
PUR/MWCNT	99/01	0,0225
PUR/MWCNT	98/02	0,045
PUR/MWCNT	97/03	0,0675
PUR/MWCNT	95/05	0,1125
PUR/MWCNT	93/07	0,1575
PUR/MWCNT	91/09	0,2025

Fonte: Próprio autor.

A Figura 13 ilustra o esquema de obtenção das amostras do nanocompósito PUR/MWCNT. A primeira etapa da confecção dos nanocompósitos foi a pesagem do material utilizado conforme a proporção calculada. Em um becker de 50 ml foram adicionados poliol a base de óleo de mamona, MWCNT e 1 ml de clorofórmio (solvente utilizado para facilitar a mistura sendo evaporado durante o procedimento) deixando-os sob agitação, com ajuda de um agitador magnético, durante um período de 3 horas. Em seguida submeteu a solução ao um banho ultrassônico, para ajudar a dispersão da carga condutora por um período de 15 minutos. Após esse procedimentoo pré-polímero foi adicionado à dispersão, deixando-a sob agitação por mais 15 minutos. Após essa etapa, foi realizado vácuo dinâmico na dispersão contento poliol/MWCNT/clorofórmio/prépolímero, para a retirada de bolhas de ar durante 5 minutos. Por último, a dispersão foi depositada sob um substrato de vidro, para evaporação do solvente, e foram obtidos filmes finos por meio do método de *casting*, com espessura variando entre 100 a 300 μm . Ao final desse procedimento as amostras foram armazenadas em temperatura ambiente por 48 horas para o processo de cura e polimerização.

Figura 13: Processo de obtenção das amostras PUR/MWCNT



Fonte: Próprio autor.

4.2.2 Compósito piezoelétrico bifásico PUR/PZT

As amostras de PUR/PZT foram preparadas variando a proporção volumétrica de PZT em relação ao polímero, sendo a massa da cerâmica calculada utilizando a equação a Eq. 10:

$$m_c = \frac{\rho_c * \phi_c}{\rho_p * (1 - \phi_c)} * m_p \quad (10)$$

onde m_p e ρ_p são respectivamente a massa e a densidade do polímero (matriz), m_c , ρ_c e ϕ_c são a massa, densidade, e, proporção volumétrica da cerâmica. Na Tabela 2 tem-se as proporções de PUR/PZT adotando a quantidade fixa de PUR igual a 3,0 gramas por amostras produzida.

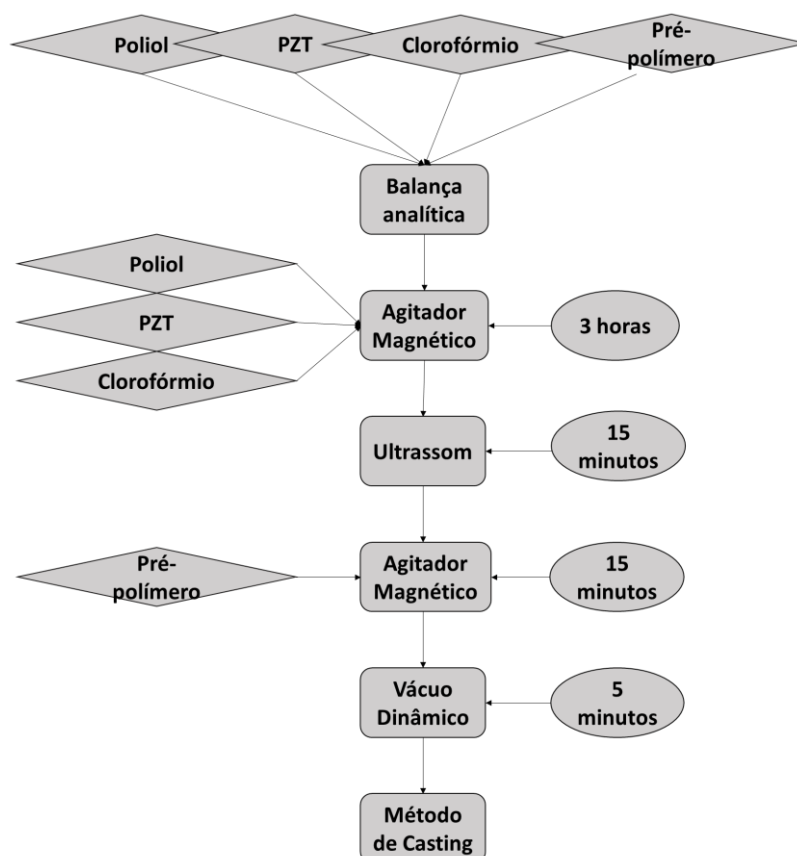
Tabela 2: Amostras PUR/PZT

Amostras	Proporção PUR/PZT (%)	Quantidade de PZT (g)
PUR/PZT	90/10	2,4126
PUR/PZT	80/20	5,4285
PUR/PZT	70/30	9,3061
PUR/PZT	60/40	14,4762
PUR/PZT	50/50	22,4631

Fonte: Próprio autor.

O processo de obtenção da amostra é semelhante aos do PUR/MWCNT substituindo apenas a partícula condutora (MWCNT) pela partícula cerâmica (PZT). Este processo pode ser representado pela Figura 14.

Figura 14: Processo de obtenção das amostras PUR/PZT



Fonte: Próprio autor.

4.2.3 PUR/MWCNT/PZT

Para a sintetização das amostras trifásica, primeiramente avaliou-se o limiar de percolação obtido na amostra bifásica de PUR/MWCNT. Desta forma, foram confeccionadas dois conjuntos de amostras do compósito piezoelétrico trifásico PUR-MWCNT/PZT: (i) com concentração de MWCNT abaixo do limiar de percolação e (ii) para concentração de MWCNT acima desse limiar. Para ambos os conjuntos de amostras foram mantidos fixo as quantidades de PUR e MWCNT e variou-se a proporção volumétrica do particulado PZT. Os valores referentes as frações, bem como a quantidades de PZT usado na obtenção dos compósitos, são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Proporção PUR-MWCNT/PZT

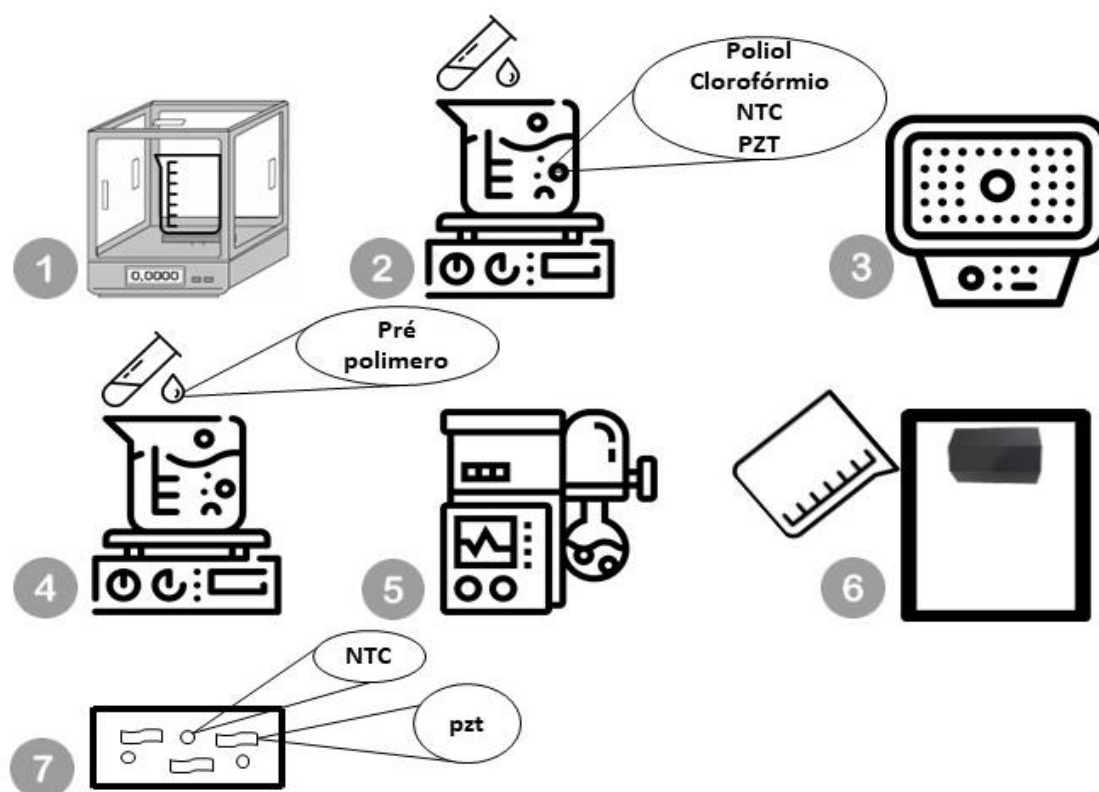
Amostras	Proporção PUR/MWCNT (%massa)	Quantidade de MWCNT (g)	Proporção PUR/ PZT (%vol.)	Quantidade de PZT (g)
PUR- MWCNT1/PZT	99/01	0,0227	90/10	2,4126
			80/20	5,4285
PUR- MWCNT3/PZT	97/03	0,1690	70/30	9,3061
			60/40	14,4762
			50/50	22,4631

Fonte: Próprio autor.

A obtenção das amostras do compósito piezoelétrico trifásico ocorreu primeiramente pesando os materiais utilizados com auxílio de uma balança analítica (1). Em seguida o poliol a base de mamona foi misturado com MWCNT em um becker de 50 ml e deixado sob agitação por 20 minutos, adicionando-se PZT e o clorofórmio (solvente utilizado para melhorar o processo de mistura) na dispersão poliol/MWCNT. A mistura foi deixada sob agitação durante 3 horas (2). Após esse tempo, a dispersão foi levada ao banho de ultrassom por um período de 15 minutos, a fim de melhorar a homogeneização do MWCNT e do PZT (3). Depois desse passo, o pré-polímero foi adicionado a dispersão poliol/MWCNT/PZT/clorofórmio visando iniciar o processo de polimerização da matriz. Durante essa etapa, a dispersão permaneceu agitação por 15 min (4). Por

fim, foi realizada vácuo dinâmico na dispersão para eliminar as bolhas existentes (5). As amostras foram derramadas sobre substrato de vidro e pelo método de *casting* obtidos filmes finos, as mesmas foram armazenadas por um período de cura de 48 horas (6) para cura e polimerização da matriz PUR. O processo de obtenção das amostras é esquematicamente ilustrado na Figura 15.

Figura 15: Diagrama esquemático para preparação das amostras PUR-MWCNT/PZT



Fonte: Próprio autor.

4.3. Caracterização

Para a caracterização elétrica, dielétrica e piezoelétrica as amostras foram cortadas em um formato quadrado com aresta de 20 mm e com espessura variando de entre 100 a 300 μm . Em seguida metalizou-se ambas as faces uma área circular de 6,36 mm^2 com tinta prata, utilizada para melhorar o contato elétrico entre o eletrodo e a amostra.

4.3.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização morfológica foi feita utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura EVO LS15 Zeiss. Para realização das análises morfológicas, primeiramente, as amostras de PUR/ MWCNT, PUR/PZT, PUR-MWCNT1/PZT e PUR-MWCNT3/PZT foram clivadas com ajuda de nitrogênio líquido e por meio método *sputtering* a superfície criofraturada de todas as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro.

4.3.2. Condutividade elétrica *dc*

A condutividade elétrica no regime *dc* foi realizada pelo método de duas pontas, no qual aplica-se de uma diferença de potencial (*V*) na área metalizada da amostra (*A*) de espessura (*L*) por dois eletrodos, obtendo-se assim a corrente elétrica (*I*) no circuito. Diante disso, obtém-se as variáveis necessárias para calcular a condutividade demonstrado pela eq. 11. Para a realização dessa análise utilizou-se uma fonte de tensão modelo 247 *high voltage supply* e um eletrômetro modelo 610C ambos da *Keithley Instruments*.

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

4.3.3. Espectroscopia de impedância

As propriedades elétricas e dielétricas das amostras foram investigadas pela técnica de espectroscopia de impedância. O equipamento utilizado foi analisador de impedância Solatron SI 1260. As medidas foram realizadas no intervalo de frequência de 10^{-1} Hz a 10^6 Hz e de temperatura de 10-110°C

Por meio das grandezas, impedância real (*Z'*) e imaginária (*Z''*) obtidas da análise de espectroscopia de impedância, onde a parte real está relacionada ao armazenamento de energia (efeito capacitivo ou indutivo) e a parte imaginária a dissipação de energia (efeito resistivo) observa-se a parte real (ρ') e imaginária (ρ'') da resistividade complexa (ρ^*) $\rho^* = \rho' - j \rho''$, conforme as eqs (12) e (13).

$$\rho' = Z' \frac{A}{L} \quad (12)$$

$$\rho'' = Z'' \frac{A}{L} \quad (13)$$

Onde A é a área metalizada na superfície da amostra e L a espessura da amostra.

Há três grandezas necessárias para calcular a permissividade dielétrica relativa complexa, também denominada de constante dielétrica complexa, sendo: capacitância no vácuo (C_0), $C_0 = \varepsilon_0 \frac{A}{L}$, onde ε_0 é a permissividade no vácuo ($\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$), a permissividade dielétrica relativa real (ε'_r) e a permissividade dielétrica relativa imaginária (ε''_r). Essas últimas duas variáveis são representadas pela eq. 14 e 15, respectivamente. A constante dielétrica complexa é $\varepsilon_r^* = \varepsilon'_r - j\varepsilon''_r = \frac{1}{j\omega C_0 Z^*}$.

$$\varepsilon'_r = \frac{L Z''}{\omega \varepsilon_0 A (Z'^2 + Z''^2)} \quad (14)$$

e

$$\varepsilon''_r = \frac{L Z'}{\omega \varepsilon_0 A (Z'^2 + Z''^2)} \quad (15)$$

A condutividade elétrica é uma grandeza utilizada para especificar a natureza e as características elétricas de certos materiais, ou seja, ela descreve a facilidade de um material em conduzir uma corrente elétrica quando submetido a ação de um campo $\vec{E}$. No entanto, a resistência de um material depende de fatores geométricos como a área (A) pela qual a corrente elétrica atravessa e a espessura (l) da amostra, bem como, da sua resistividade elétrica (ρ) que está relacionado com a habilidade de um material impor uma dificuldade a passagem de corrente. Sendo assim as partes real ($\sigma'(f)$) e imaginária ($\sigma''(f)$) da condutividade elétrica complexa ($\sigma^* = \sigma' + j\sigma''$) são calculadas conforme as eq 16 e 17.

$$\sigma' = \frac{LZ'}{A(Z'^2 + Z''^2)} \quad (16)$$

e

$$\sigma'' = \frac{LZ''}{A(Z'^2 + Z''^2)} \quad (17)$$

4.3.4. Coeficiente Piezoelétrico (d_{33})

Para realização das análises do coeficiente d_{33} , primeiramente foram polarizadas 3 amostras de cada um dos compósitos PUR/PZT e PUR-MWCNT/PZT. O processo de polarização se deu pela aplicação de um campo $\vec{E}$ de 5,0MV/m usando uma fonte de tensão *Trek Model 610C* na área pintada da amostra imersa em óleo de silicone a uma temperatura de 60°C a um período de 60 min. Após esse tempo as amostras foram resfriadas a temperatura ambiente com campo $\vec{E}$ aplicado e permaneceu nesse estado durante 30 min.

Foram verificados os coeficientes d_{33} das amostras utilizando o equipamento Piezo Teste Modelo 8000 da *American Piezo Ceramics* (APC). A análise foi realizada sob a área pintada das amostras em diferentes regiões obtendo o valor do coeficiente pela média dos resultados. Os resultados foram aferidos após um mês de polarização devido o período de estabilização dos dipolos polarizados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo serão apresentados os resultados obtidos no presente estudo divididos em três partes. Na primeira parte serão apresentadas análises das propriedades morfológicas e da σ_{dc} do nanocompósito PUR/MWCNT, com o objetivo de avaliar a percolação desse material. Tal estudo é importante porque foi necessário encontrar o limiar de percolação do nanocompósito PUR/MWCNT para a obtenção dos dois conjuntos de amostras do compósito piezoelétrico trifásico PUR-MWCNT/PZT: amostras com concentração de MWCNT (i) acima e (ii) abaixo do limiar de percolação.

Na segunda parte será apresentado um estudo das propriedades morfológicas, dielétricas, elétricas e piezoelétricas do compósito piezoelétrico bifásico PUR/PZT, a fim de realizar uma análise comparativa entre os compósitos piezoelétrico bifásico e trifásico.

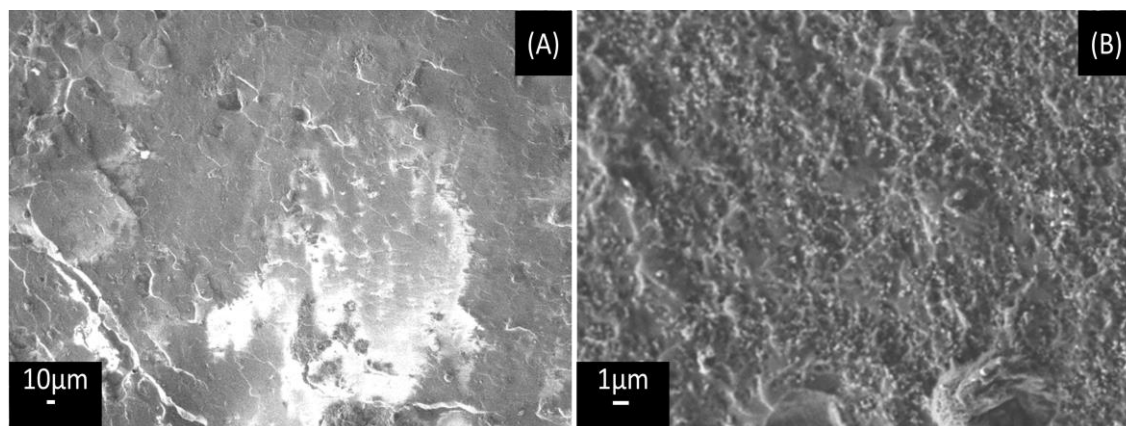
Por fim, na terceira parte, será apresentado o estudo da influência da dispersão de MWCNT nas propriedades do compósito PUR/PZT. Para isso dois conjuntos de amostras foram obtidas, com concentração de MWCNT (i) acima e (ii) abaixo do limiar de percolação. Para os compósitos trifásicos com concentrações de MWCNT inferior ao limiar de percolação, foram mantidas fixas as concentrações de PUR e MWCNT (3,0 g e 0,030 g) e variadas as frações volumétricas de PZT de 10 a 50%. Já para as amostras com concentrações de MWCNT superior ao limiar de percolação seguiu a mesma metodologia (3,0 g de PUR e 0,093 g de MWCNT), para frações volumétricas PZT de 10 a 50%.

5.1 Nanocompósito PUR/MWCNT

5.1.1. Análise Morfológica

A morfologia das amostras do nanocompósito PUR/MWCNT foi analisada avaliando as microimagens da superfície criofraturada obtidas das imagens do MEV, apresentadas na Figura 16.

Figura 16: Análise de MEV da superfície fratura (a) PUR e (b) PUR/MWCNT de proporção mássica de 91/9



Fonte: Próprio autor.

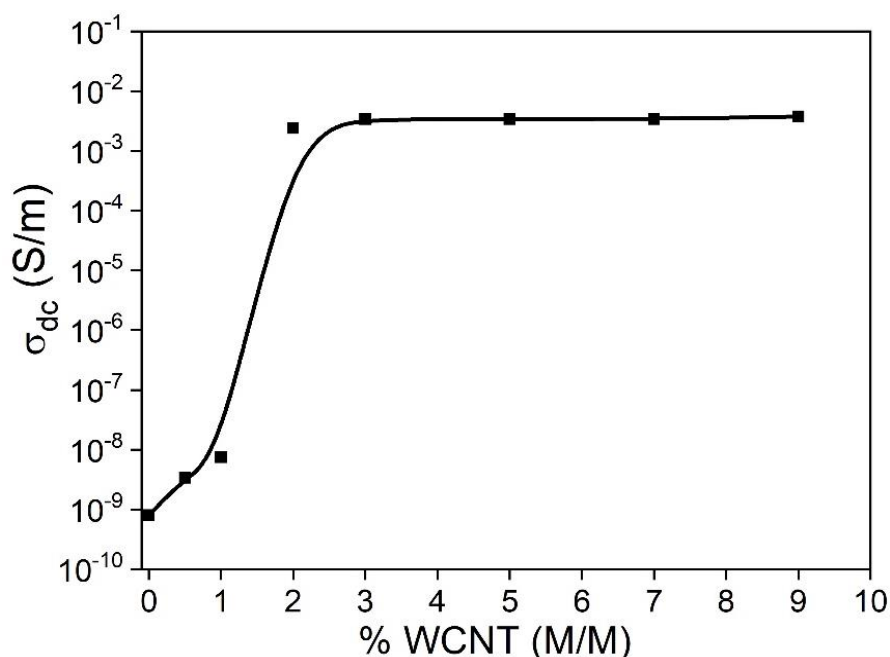
A partir das imagens da seção transversal criofraturada do PUR puro (Figura 16 a), é possível observar uma superfície lisa e uniforme, enquanto na microimagem do nanocompósito PUR/MWCNT (Figura 16 b), nota-se que a superfície se torna rugosa devido a adição do MWCNT. Além disso, é possível observar que a dispersão ocorreu de forma homogênea na matriz PUR e essa característica é um indicativo de que o MWCNT formou uma rede percolativa no interior do nanocompósito. Comportamento semelhante têm sido observado por Shi e colaboradores^[82] ao realizar um estudo da percolação elétrica de um nanocompósito polimérico condutor baseado em poli (L-ácido láctico) (PLLA) e MWCNT.

5.1.2. Análise elétrica dc

Como mencionado anteriormente, a σ_{dc} do nanocompósito PUR/MWCTN foi analisada a fim de obter seu limiar de percolação, para posteriormente realizar a obtenção do compósito trifásico de PUR-MWCNT/PZT, com concentrações de MWCNT acima e abaixo do limiar de percolação. A dispersão de uma fase condutora em uma matriz polimérica isolante, como o MWCNT, possui forte influência na sua σ_{dc} . Fatores como condutividade elétrica das fases, morfologia e quantidade da fase condutora são algumas características que influenciam nas propriedades elétricas finais dos nanocompósitos^[83-84].

A Figura 17 ilustra o comportamento da σ_{dc} do nanocompósito PUR/MWCNT em função da concentração mássica de MWCNT, cujo valor do limiar de percolação (p_c) foi determinado igual a aproximadamente 1,57% em massa de MWCNT.

Figura 17: Condutividade elétrica dc do nanocompósito PUR/MWCNT em função concentração mássica de MWCNT.



Fonte: Próprio autor.

Por meio do gráfico da Figura 17 observa-se a influência do aumento da quantidade de MWCNT na condutividade elétrica do nanocompósito. Nota-se que para concentração de MWCNT inferior ou igual a 1% não houve a formação de uma rede condutora contínua na matriz, isso porque a σ_{dc} do nanocompósito é próximo ao valor do PUR puro. Por outro lado, para a concentração de MWCNT superior a 1% verifica-se um crescimento expressivo no valor da σ_{dc} até a concentração de 2% de MWCNT, isso demonstra que ocorre a formação de uma rede condutora no interior do compósito aumentando o contato entre os MWCNT ou diminuindo a distância entre eles. Comportamento semelhante foi observado por Barrau e colaboradores^[84] no nanocompósito de MWCNT e resina epóxi, no qual foi verificado um aumento da σ_{dc} em 10 ordens de magnitude com o aumento da proporção mássica de MWCNT. Também pode ser observado a partir da Figura 17

que para concentrações acima de 2% o valor da σ_{dc} torna-se aproximadamente constante, com valor de 7 ordens de grandeza maior do que o PUR puro. Isso demonstra que mesmo uma proporção muito pequena de MWCNT é suficiente para afetar positivamente as propriedades elétricas de uma matriz polimérica isolante. Esse comportamento corrobora com trabalhos encontrados na literatura [83-84].

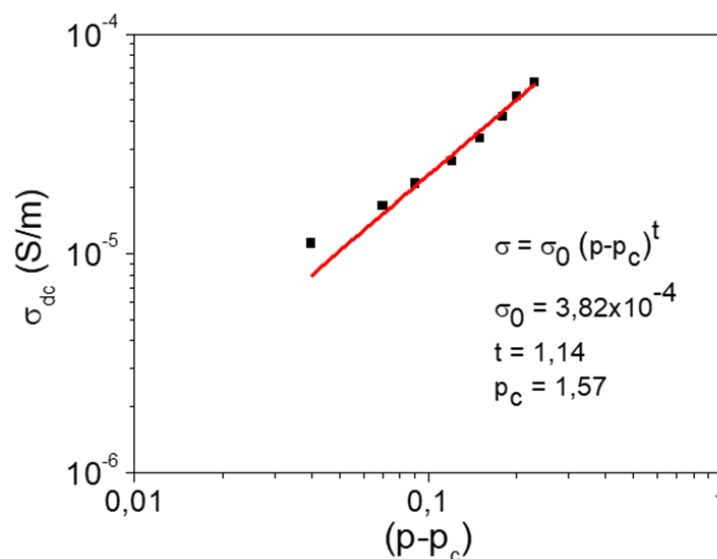
De acordo com a teoria clássica da percolação, a σ_{dc} de sólidos desordenados, como o nanocompósito polimérico condutor PUR/MWCNT, pode ser descrita por meio de uma equação do tipo potência, tal como eq. (18):

$$\sigma_{dc} = \sigma_0(p - p_c)^t \quad (18)$$

onde σ_0 é uma constante pré-exponencial, p é a concentração mássica de MWCNT e t o expoente crítico (onde $t = 1,0$ até $1,5$).

Por meio dos dados da Figura 17 foi possível obter o gráfico do $\log \sigma_{dc}$ em função de $\log (p - p_c)$ como apresentado na Figura 18.

Figura 18: Expoente crítico do compósito PUR/MWCNT



Fonte: Próprio autor

O valor obtido do expoente crítico dos nanocompósitos PUR/MWCNT foi de 1,14, que está de acordo com a teoria clássica da percolação. Tal resultado é um

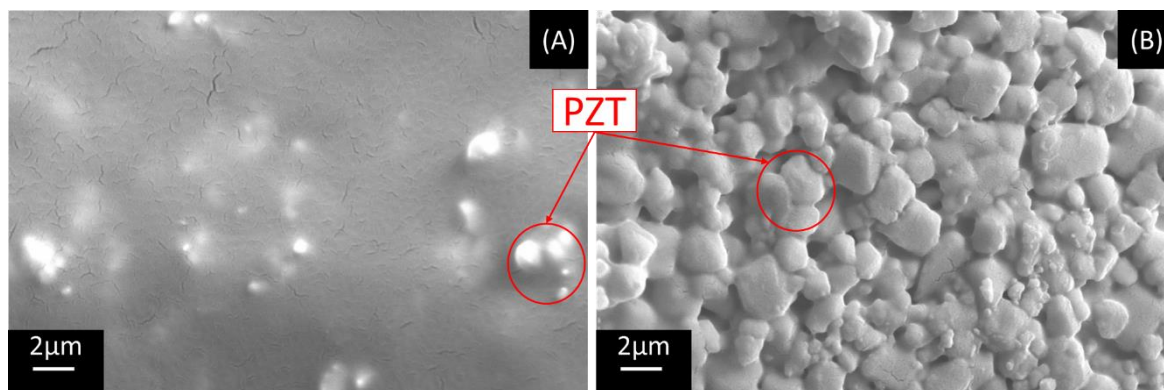
indicativo de que o processo de condução elétrica no interior do nanocompósito ocorre através de uma rede de percolação bidimensional formada pelos MWCNT [83-84].

5.2 Compósito piezoelétrico bifásico PUR/PZT

5.2.1. Análise Morfológica

O estudo da morfologia da secção transversal da superfície criofraturada do compósito piezoelétrico bifásico PUR/PZT nas concentrações de 10 e 50 vol.% de PZT é apresentado na Figura 19. Na Figura 19(a) é possível observar a presença das partículas PZT com morfologia irregular, nota-se que há uma boa distribuição no interior do compósito. Similar característica pode ser observada na Figura 19(b) para a amostra com 50 vol.%.

Figura 19: Análise MEV da superfície fratura (a) PUR/PZT 10 vol.% (b) PUR/PTZ 50 vol.%



Fonte: Próprio autor.

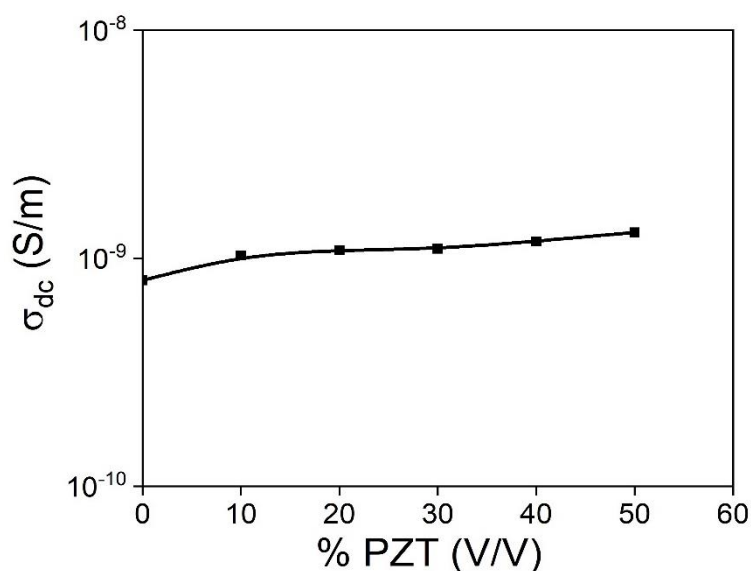
Observa-se também na Figura 19 que o aumento da quantidade de partícula cerâmica no compósito torna a superfície polimérica mais rugosa. Comportamento semelhante foi obtido para o compósito de polidimetilsiloxano (PDMS) e PZT estudado por Nayak e colaboradores [85]. Já Arul e colaboradores [86] realizaram a análise do compósito de polimetilmetacrilato (PMMA) com PZT e verificaram que o aumento da concentração de PZT torna a sua dispersão mais homogênea, ou

seja, resulta em uma maior interação entre as partículas, corroborando com os resultados da Figura 19(a) e 19(b).

5.2.2. Análise elétrica dc

A Figura 20 mostra o gráfico da σ_{dc} do compósito bifásico PUR/PZT em função da concentração volumétrica de PZT. A σ_{dc} do compósito foi elevada em cerca de uma ordem de grandeza em comparação a concentração as amostras com 10 e 50% de PZT. Verifica-se que isso ocorre devido ao processo de condução iônica que ocorre preferencialmente nos grãos de PZT, processo que permite a formação de uma pequena estrutura de percolação o que resulta no aumento da condutividade do compósito. Boukamp e colaboradores^[87] analisaram o processo de condução iônica e eletrônica em partículas de PZT em diferentes proporções. Os autores verificaram que o processo condutivo das partículas de PZT está associado a temperatura, observado para tanto o efeito iônico e eletrônico do processo condução.

Figura 20: Condutividade elétrica dc para as amostras do compósito PUR/PZT em diferentes concentrações volumétrica de PZT



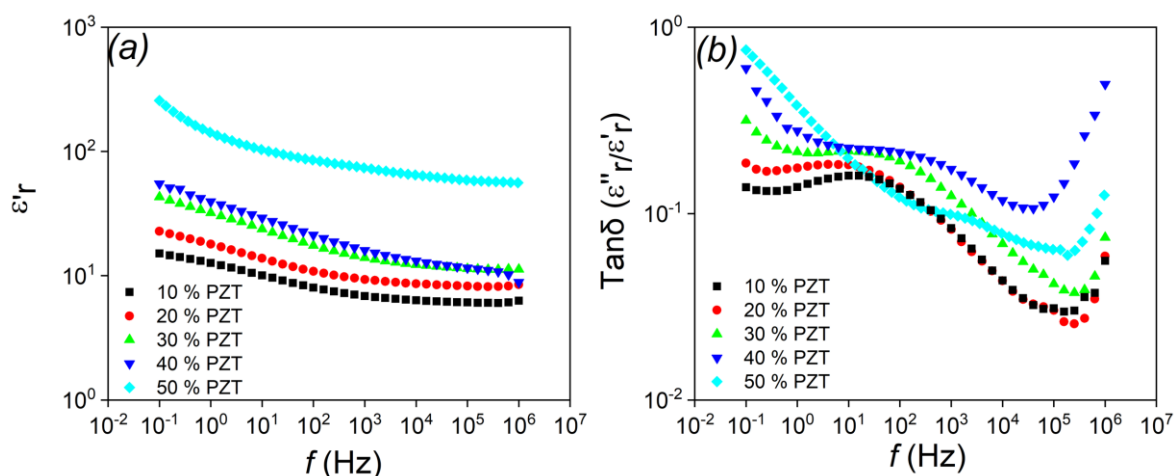
Fonte: Próprio autor.

5.2.3. Análise de espectroscopia de impedância

5.2.3.1. Permissividade e perda dielétrica

As respostas dielétricas do compósito PUR/PZT foram estudadas mediante a análise da (ϵ'_r) e do fator de perda ($\tan \delta$), como apresentada na Figura 21 em função da frequência do campo $\vec{E}$ aplicado em temperatura ambiente.

Figura 21: Permissividade real e perda dielétrica em função da frequência para o compósito PUR/PZT em temperatura ambiente



Fonte: Próprio autor.

A partir da Figura 21 é possível notar a dependência de ambas as grandezas dielétricas em relação a concentração de PZT e da frequência. O aumento da quantidade de partícula de PZT resulta no aumento da ϵ'_r do compósito PUR/PZT. Isso ocorre devido à alta constante dielétrica do PZT em comparação ao PUR, que resulta em uma maior interação entre as interfaces e aumenta a intensidade de polarização interfacial [88-89]. Com o aumento da frequência, verifica-se uma diminuição no valor da ϵ'_r para todas as amostras do compósito piezoelétrico bifásico PUR/PZT. Tal fato é característico de materiais dielétrico onde o aumento da frequência faz com que os dipolos e cargas espaciais acompanhem a oscilação do campo $\vec{E}$, aumentando assim a condutividade do compósito [88-89].

Um comportamento semelhante foi observado por Liu e colaboradores [90] no estudo de um compósito piezoelétrico de PVC com variação na proporção

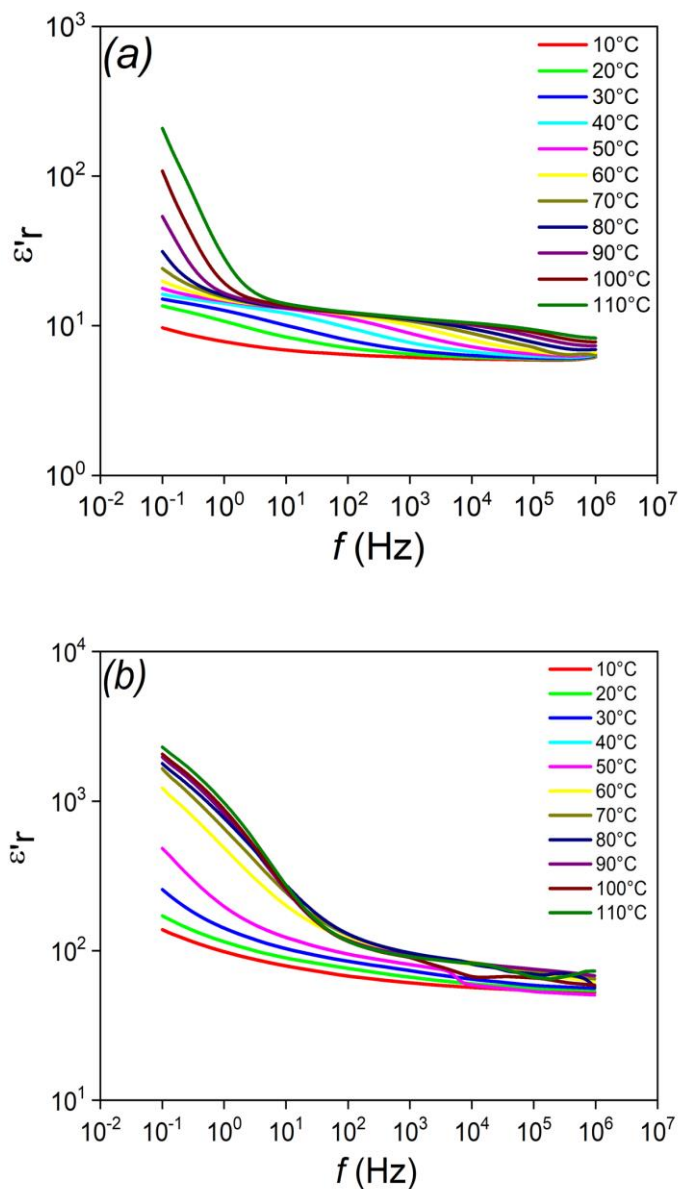
volumétrica de PZT em 0,3 a 0,7. Por meio da análise de espectroscopia de impedância, realizada no intervalo da frequência de 10^3 - 10^6 Hz em temperatura ambiente, os autores verificaram um aumento da ε'_r com o aumento da concentração de PZT e o seu decréscimo com o aumento da frequência, atribuindo esse comportamento ao efeito de polarização da interface bifásica.

Na Figura 21(b) observa-se que a $\tan \delta$ também é influenciada pela concentração de PZT e pela frequência aplicada. A $\tan \delta$ cresce com aumento da concentração de PZT em baixas frequências e, decresce à medida que a frequência se torna maior. Esse comportamento é observado para todas as amostras do compósito PUR/PZT e descreve o fator de perda dielétrica em materiais. Tal comportamento é devido ao aumento da concentração de partícula de PZT e, conseqüentemente, ao aumento do coeficiente dielétrico do compósito.

Também foram realizados os estudos da ε'_r e ε''_r em função da frequência e em diferentes temperaturas para as amostras do compósito piezoelétrico bifásico PUR/PZT representado pelas Figuras 22 e 23. Ao comparar os resultados das amostras com proporção volumétrica de PZT de 10% a 50% observa-se que ε'_r é influenciado por três parâmetros, sendo eles: (i) da frequência do campo $\vec{E}$ ac, (ii) temperatura e, (iii) concentração de PZT. O compósito tem uma resposta típica de materiais dielétrico em relação a frequência aplicada. O aumento da frequência resulta na diminuição de cargas espaciais e dipolos que acompanham o sentido do campo $\vec{E}$ ac tornando menor o efeito da polarização nas entidades carregadas no interior do compósito [91].

Além disso, a variação da temperatura de 10 a 110°C resulta no aumento do valor da ε'_r o que demonstra que esse comportamento é um processo termicamente ativado. O aumento da temperatura ocasiona uma maior mobilidade das cadeias poliméricas e dos dipolos permanentes do PZT, o que contribui com o processo de polarização no interior do compósito. A proporção volumétrica de PZT no compósito também é um fator de influência em sua ε'_r . Analisando a Figura 22 e a Figura A1, observa-se que o aumento da quantidade de PZT, aumenta quantidade de partículas com um elevado valor de ε'_r e, por conseqüência, a quantidade de cargas espaciais nas interfaces do material, o que culmina no crescimento de sua permissividade dielétrica real [91-92].

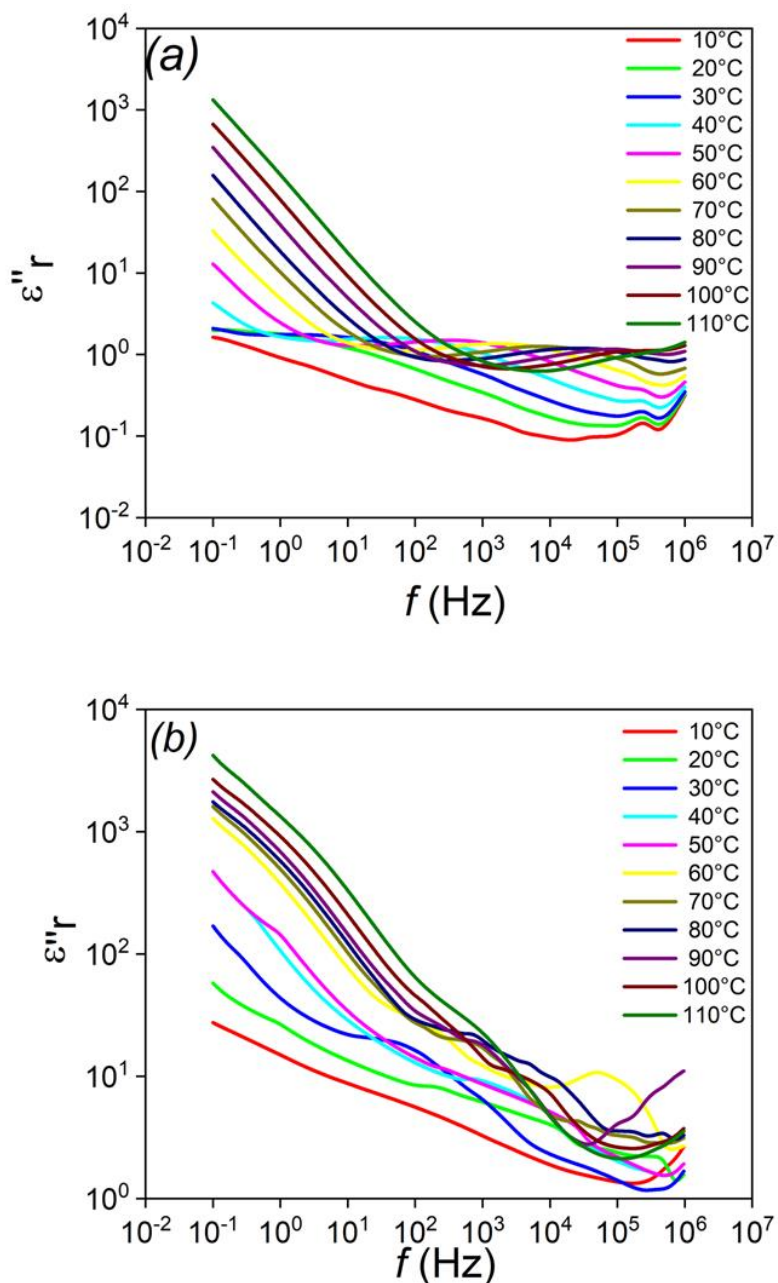
Figura 22: Constante dielétrica real em função da frequência em diferentes temperaturas para o compósito PUR/PZT nas proporções volumétrica de PZT: (a) 10% e (b) 50%



Fonte: Próprio autor.

Os efeitos da relaxação do material em função da frequência, variando os parâmetros de temperatura e proporção de PZT de 10 e 50%, é verificado pela análise da ϵ''_r representada na Figura 23.

Figura 23: Constante dielétrica imaginária em função da frequência em diferentes temperaturas para o compósito PUR/PZT nas proporções volumétrica de PZT: (a) 10% e (b) 50%



Fonte: Próprio autor.

A relaxação sofrida no material em baixas frequências (10^{-1} a 10^1) pode estar relacionada com a transição vítrea do polímero que ocorre aproximadamente na temperatura de 40°C. O aumento da temperatura resulta em uma maior mobilidade da cadeia polimérica observando assim o aumento da ϵ''_r . Nota-se

também que o pico de relaxação se desloca para mais altas frequências à medida que temperatura aumenta. Isso pode estar ocorrendo devido à maior mobilidade das cadeias poliméricas e das cargas espaciais por ganharem mais energia. Além disso, na Figura A2 é possível observar que o aumento da proporção de PZT pode ter ocasionado um aumento no número de dipolo, resultando no aumento da ϵ'_r , e, por outro lado, em uma maior perda dielétrica, que surge nos compósitos quando o campo $\vec{E}_{ac}$ é aplicado [93].

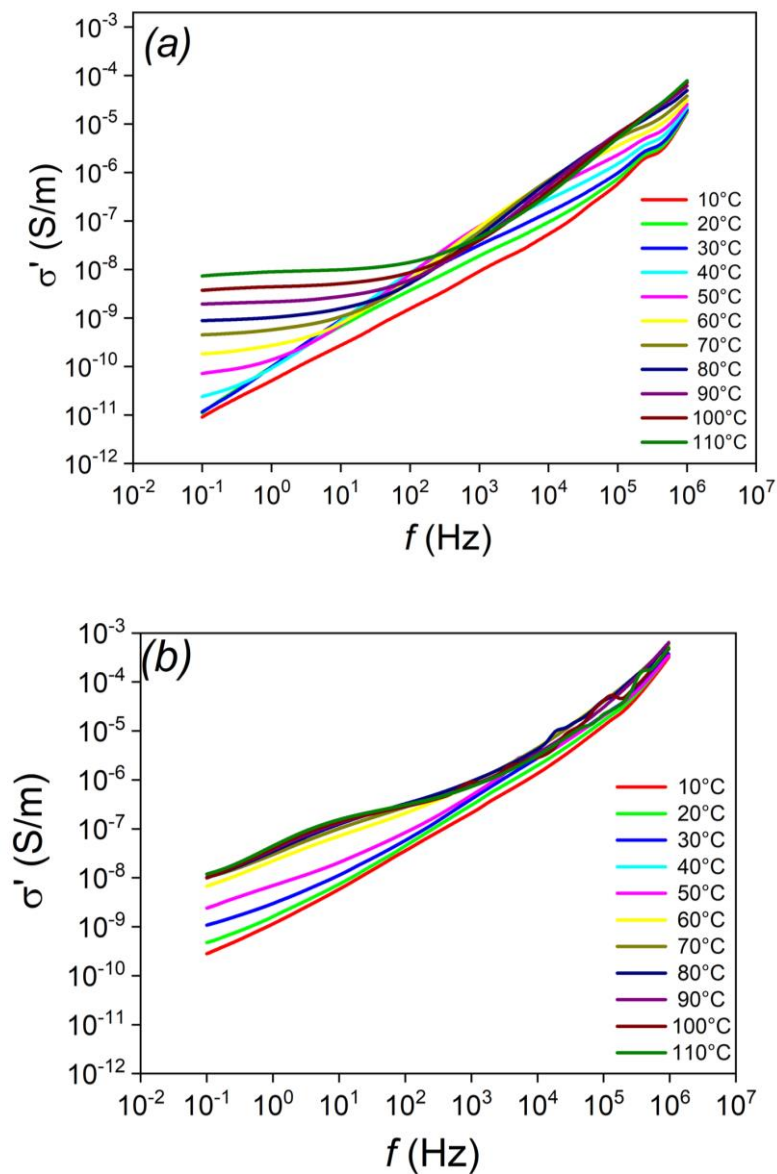
5.2.3.2 Condutividade elétrica ac

Nas Figuras 24 (a) e (b), é apresentada a análise da condutividade elétrica real ($\sigma'(f)$) do compósito com proporções volumétricas de PZT de 10% e 50% em função da frequência e, variando a temperatura de 10°C a 110°C. Nota-se um valor crescente da $\sigma'(f)$ em função do aumento da concentração volumétrica de PZT, o que corrobora com o resultado da condutividade elétrica no modo *dc*. Este fato está associado ao processo de condução no interior das partículas cerâmica podendo ser observado na Figura A3. Além disso, ainda é possível verificar que o crescimento da frequência faz com que as cargas presentes no material tendem acompanhar a inversão do campo $\vec{E}$ alternado, gerando uma corrente elétrica [88].

Ainda a partir da Figura 24, é possível observar que a temperatura é outro fator determinante no comportamento de $\sigma'(f)$ do compósito em todas as concentrações, principalmente para as faixas de frequências mais baixas. Isso se deve à maior mobilidade das cadeias poliméricas, bem como das cargas espaciais e íons, considerando que estes adquirem mais energia à medida que a temperatura aumenta.

Para a faixa de frequência mais elevadas, a influência da temperatura se torna menos pronunciada, isso porque os portadores de cargas ficam cada vez mais restritos em regiões menores, saltando entre estado localizados mais próximos e com pequenas barreiras de energia. Benna e colaboradores[93] verificaram um comportamento semelhante com relação a $\sigma'(f)$ do compósito piezoelétrico bifásico de PVA e BaTiO₃. Os autores verificaram que o aumento da concentração de BaTiO₃ aumenta a polarização interfacial do compósito resultado no aumento da condutividade.

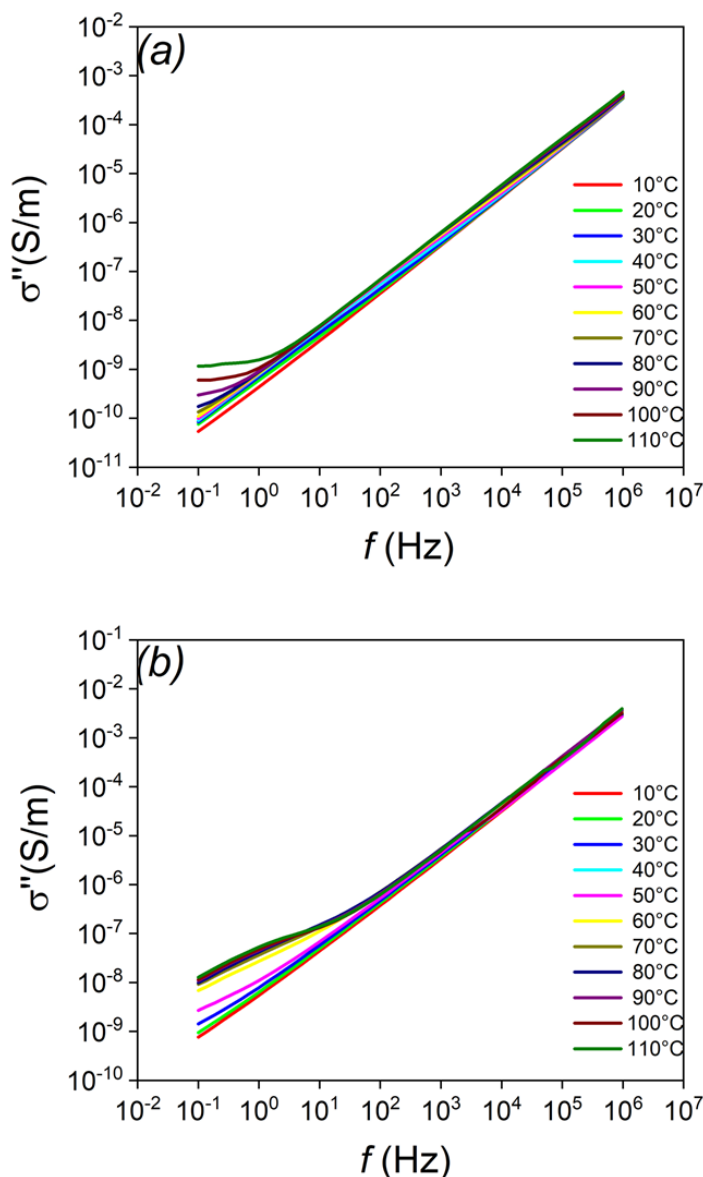
Figura 24: Condutividade real em função da frequência em diferentes temperaturas para o compósito PUR/PZT nas proporções volumétrica de PZT: (a) 10% e (b) 50%



Fonte: próprio autor

Na Figura 25 apresenta-se a condutividade imaginária ($\sigma''(f)$) para o compósito de PUR/PZT com concentração de 10% e 50% na faixa de frequência de 10^{-1} a 10^6 Hz, com temperatura variando entre 10°C e 110°C.

Figura 25: Condutividade imaginária em função da frequência em diferentes temperaturas para o compósito PUR/PZT nas proporções volumétrica de PZT: (a) 10% e (b) 50%



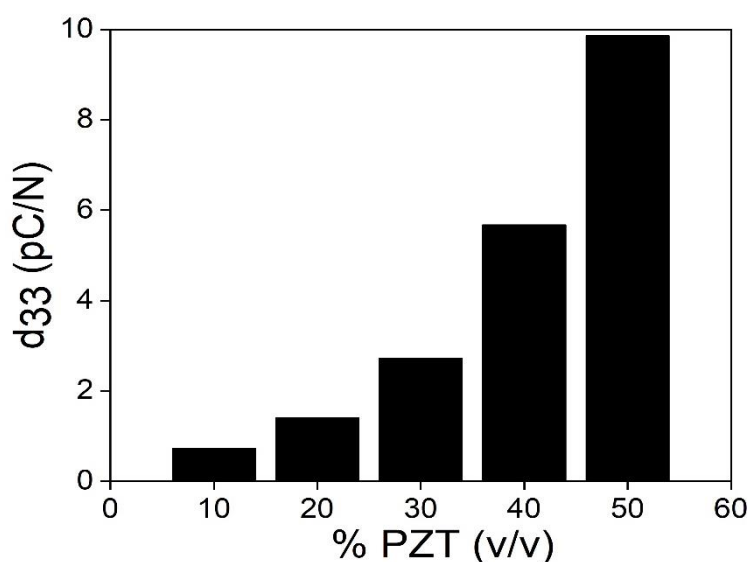
Fonte: próprio autor.

A $\sigma''(f)$ representa a parcela de dipolos e elétrons livres que, quando submetidos a um campo $\vec{E}$, não acompanham sua oscilação. Observou-se que a concentração de PZT influencia nesse parâmetro. Na Figura A4 nota-se que com o aumento na quantidade de partícula cerâmica no compósito há uma redução da $\sigma''(f)$, fato que pode ser associado ao maior número de carga espaciais presente no compósito, culminando com o aumento de sua condutividade.

5.2.4 Coeficiente Piezoelétrico longitudinal (d_{33})

As análises dos d_{33} das amostras PUR/PZT foram estudadas a fim de verificar a sua resposta piezoelétrica para possível aplicação como sensor. Desta forma, a Figura 26 mostra os resultados obtidos do d_{33} variando a quantidade de partícula cerâmica a um campo $\vec{E}$ de 5,0 MV/m a temperatura de 60°C no trigésimo dia de polarização.

Figura 26: coeficiente piezoelétrico (d_{33}) variando a proporção volumétrica de PZT em 10, 20, 30, 40 e 50%



Fonte: Próprio autor.

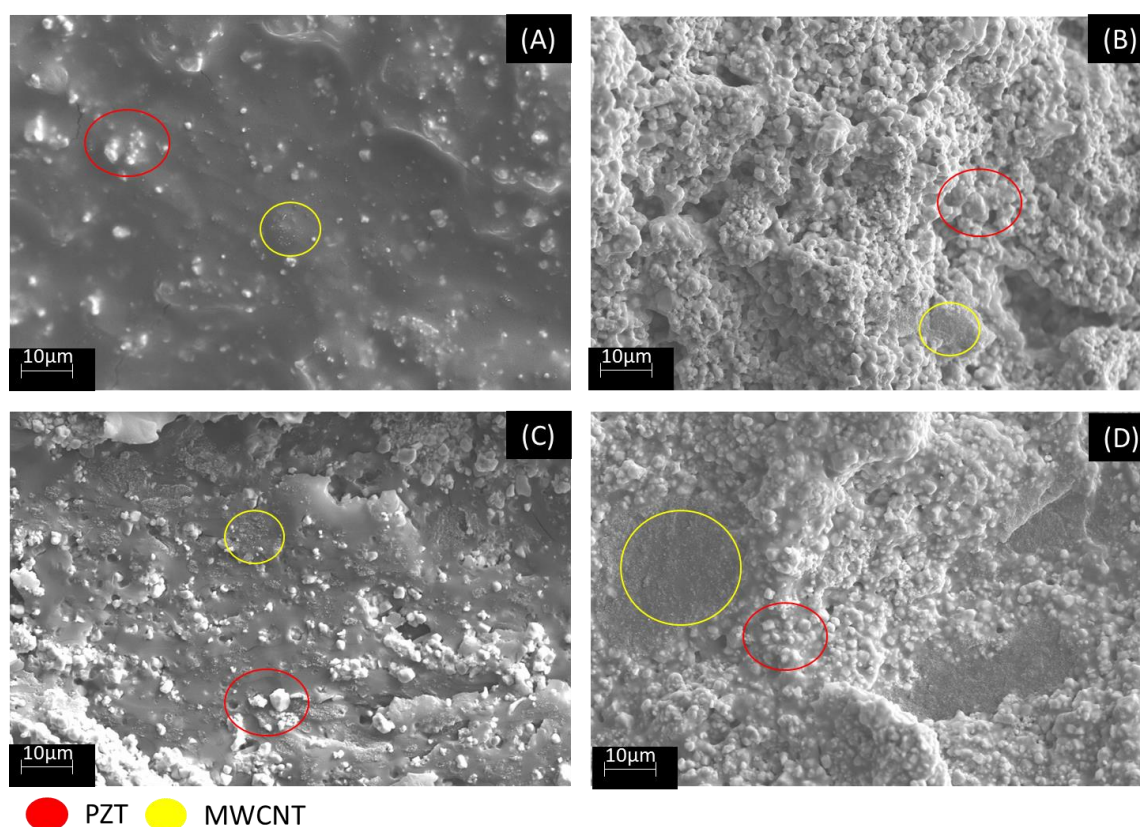
Observa-se um comportamento crescente do d_{33} quando a quantidade de PZT é aumentada no interior da matriz PUR. Quanto menor a proporção da matriz polimérica, maior será o efeito da ϵ'_r do PZT no compósito. O aumento da ϵ'_r resulta em maior eficiência na polarização das partículas cerâmica, aumentando assim o d_{33} . Sundar e colaboradores ^[21] avaliaram a propriedade piezoelétrica por meio do d_{33} do compósito de matriz epóxi e PZT, e, verificaram um comportamento semelhante atribuindo esse efeito ao alto valor da constante dielétrica das partículas de PZT.

5.3. Compósito piezoelétrico trifásico PUR-MWCNT/PZT

5.3.1 Análise Morfológica

A Figura 27 exibe as análises de MEV da seção transversal da superfície criofraturada das amostras dos compósitos trifásicos PUR-MWCNT1/PZT e PUR-MWCNT3/PZT com proporção volumétrica de PZT de 10 e 50%.

Figura 27: Análise de MEV da superfície fratura (a) PUR-MWCNT1/PZT 10 vol%, (b) PUR-MWCNT1/PTZ, 50 vol% (c) PUR-MWCNT3/PZT e 10 vol% (d) PUR-MWCNT3/PZT 50vol%



Fonte: Próprio autor.

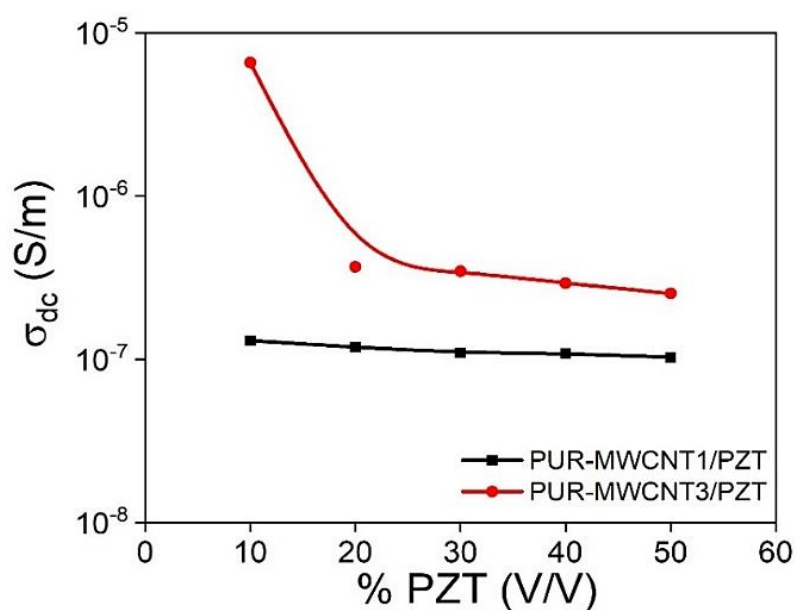
Tendo verificado a morfologia do compósito PUR/PZT, observou-se que as partículas de PZT apresentam formato semelhante às áreas delimitadas em vermelho. Diante disso, supõe-se que as áreas delimitadas de amarelo sejam referentes aos MWCNT.

A proporção mássica de MWCNT é mais visível para os compósitos com 10% de PZT, devido à menor quantidade de PZT na matriz polimérica, que ocupa menor volume, por consequência, evidencia os MWCNT. Os compósitos com 50% em volume de PZT apresentaram superfície mais rugosa devido a morfologia da cerâmica, tornando-se pouco evidente a presença dos MWCNT, que portanto, ficaram mais visíveis quando organizam-se em aglomerados. Pal e colaboradores^[94] verificaram que a medida que a concentração de MWCNT foi aumentada no compósito piezoelétrico PVDF/PZT (0,02, 0,05, 0,08 e 0,1%) , a dispersão das partículas de PZT também foi melhorada. Comportamento semelhante ao encontrado para o compósito PUR-MWCNT/PZT.

5.3.2 Análise elétrica *dc*

A Figura 28 retrata o comportamento da condutividade do compósito trifásico de PUR-MWCNT1/PZT e PUR-MWCNT3/PZT em diferentes frações volumétricas de PZT quando submetidos a um campo $\vec{E}$ *dc*.

Figura 28: Condutividade no modo *dc* em função da concentração de PZT para os compósitos PUR-MWCNT1/PZT e PUR-MWCNT3/PZT



Fonte: Próprio autor.

A partir da Figura, foi possível perceber que a condutividade do compósito trifásico foi elevada em cerca de 2 ordens de magnitude quando comparado ao compósito bifásico de PUR/PZT, fato que pode ser associado a condutividade das nanopartículas de MWCN. Para o compósito com concentração de MWCNT abaixo do limiar de percolação (PUR-MWCNT1/PZT), observa-se uma linearidade da condutividade com o aumento da concentração de PZT, enquanto para o compósito com concentração de MWCNT acima do limiar de percolação (PUR-MWCNT3/PZT) nota-se um aumento da condutividade para as amostras com concentração menores de PZT. Esse efeito pode acontecer devido à incorporação de MWCNT que proporciona uma melhora na dispersão dos grãos cerâmicos na matriz, mas por outro lado, diminui consideravelmente a formação de caminhos condutores, sendo este efeito mais acentuado até 20% de PZT [95].

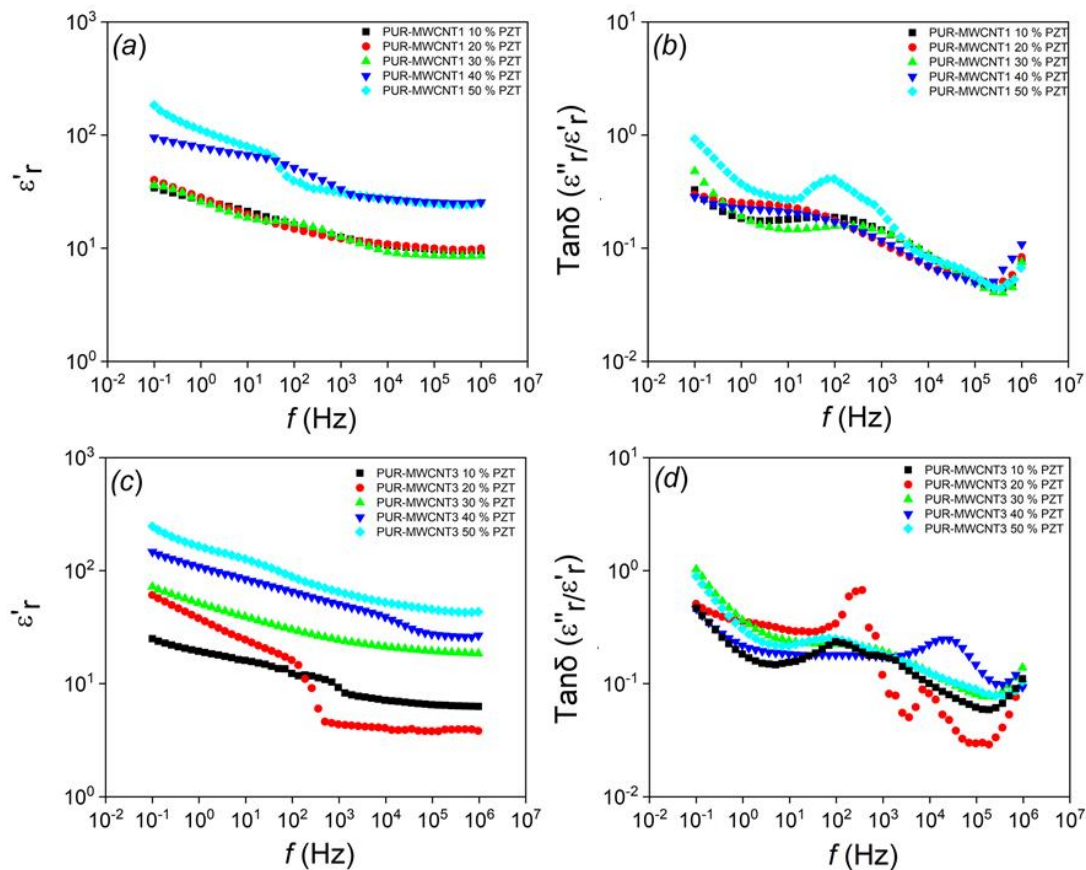
5.3.3 Espectroscopia de impedância

5.3.3.1. Permissividade e fator de perda dielétrica

A Figura 29 retrata a ε'_r e do $\tan \delta$ em função da frequência (de 10^{-1} a 10^6 Hz) em temperatura ambiente para os compósitos PUR-MWCNT1/PZT e PUR-MWCNT3/PZT, com diferentes frações volumétrica de PZT.

A influência das concentrações, tanto do MWCNT, quanto do PZT, é notada pela análise do gráfico da ε'_r e do $\tan \delta$ apresentada na Figura 29. Observa-se que o valor de ε'_r cresce de acordo com o aumento das concentrações de PZT e MWCNT. Como discutido na seção anterior, a influência do PZT está relacionada com a alta constante dielétrica, e, por tal fato, o aumento de sua concentração tende aumentar o valor da ε'_r do compósito. Além disso, existe o efeito da dispersão dos MWCNT's que além de aumentar o número de cargas elétricas nas interfaces no interior dos compósitos PUR-MWCNT1/PZT e PZT-MWCNT3/PZT, podem se unir em conjunto com as regiões isolantes formando microcapacitores (na configuração condutor-isolante-condutor) no interior do compósito, criando assim, acúmulos de cargas nas interfaces com as regiões condutoras [94-95].

Figura 29: Permissividade real e fator de perda dielétrica em função da frequência para os compósitos (A) e (B) PUR-MWCNT1/PZT; (C) e (D) PUR-MWCNT3/PZT em temperatura ambiente



Fonte: Próprio autor.

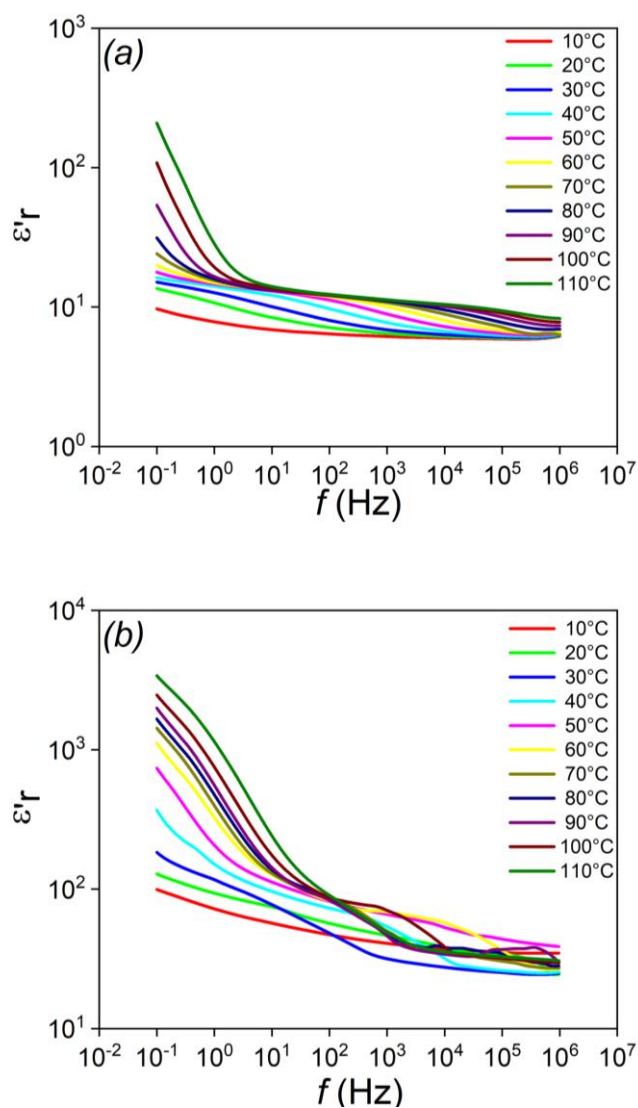
Kim e colaboradores^[96] verificaram que a dispersão de 2% em massa de MWCNT no compósito piezoelétrico PVDF/BaTiO₃ aumentou sua ϵ'_r e, este feito foi atribuído à atuação dos MWCNT's que, quando localizados entre as partículas cerâmicas de PZT e a matriz polimérica, apresentaram comportamento de microcapacitores.

Avaliando o $\tan \delta$ apresentado na Figura 29 (b) verifica-se que essa grandeza também sofre influência da frequência aplicada. O $\tan \delta$ apresenta maiores valores para as menores faixas de frequência, o que ocorre devido ao maior processo de polarização interfacial das cargas espaciais e dipolos no interior de PZT, que são privilegiados por frequências baixas. Além disso, as nanopartículas de MWCNT's aumentam a rede condutividade no compósito

contribuindo para o crescimento do valor da $\tan \delta$ comparando suas concentrações [94].

A Figura 30 e 31 tratam da ε'_r em função da frequência do campo $\vec{E}$ ac para os compósitos PUR-MWCNT1/PZT e PUR-MWCNT3/PZT variando a temperatura de 10 a 110°C, com proporções volumétricas de PZT de 10% e 50%. Três fatores principais influenciam no comportamento do valor de ε'_r dos compósitos, sendo eles: (i) a frequência do campo $\vec{E}$ ac; (ii) a temperatura; (iii) a concentração de material dispersante.

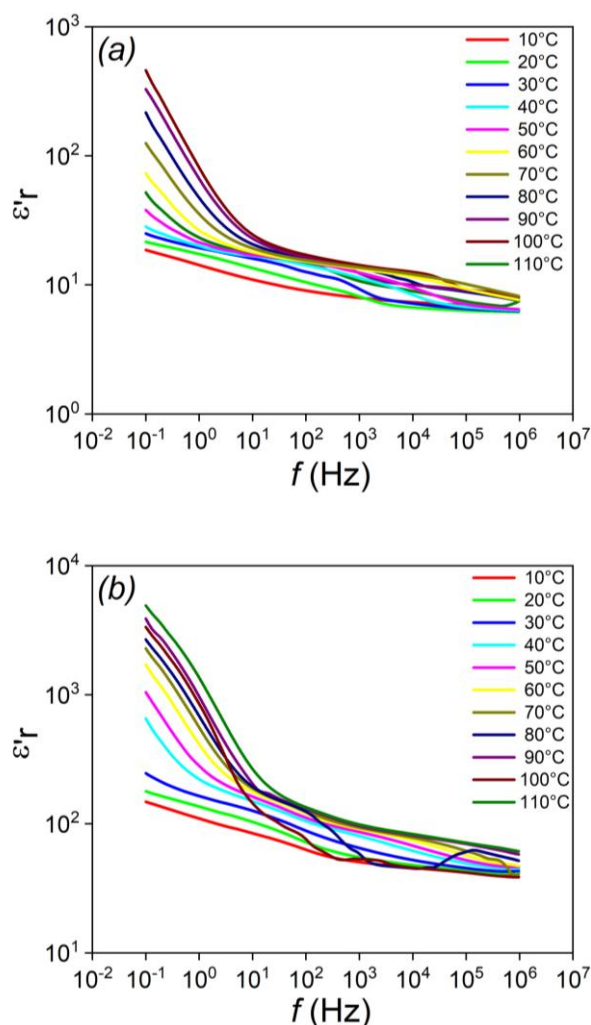
Figura 30: Permissividade dielétrica real função da frequência em diferentes temperaturas para o compósito PUR-MWCNT1/PZT em proporções volumétrica de PZT: (a) 10% e (e) 50%



Fonte: Próprio autor.

A resposta da ε'_r em relação a variação da frequência do campo $\vec{E}$ ac aplicado nas amostras são observadas nas Figuras 30 e 31. Nota-se que os compósitos trifásicos PUR-MWCNT1/PZT e PUR-MWCNT3/PZT apresentam comportamento semelhante aos observados no compósito bifásico de PUR/PZT. O aumento da frequência a polarização das entidades carregadas no interior do compósito se torna menos eficiente, devido o tempo de permanência das mesmas na direção do campo elétrico ac a medida que frequência aumenta.

Figura 31: Permissividade real dielétrica em função da frequência em diferentes temperaturas para o compósito PUR-MWCNT3/PZT nas proporções volumétrica de PZT: (a) 10% e (e) 50%



Fonte: Próprio autor.

Com relação a temperatura, pode ser constatado que o processo é termicamente ativado para os compósitos bifásico e trifásico. Isso porque o valor da grandeza ε'_r para todas as amostras cresce com o aumento da temperatura. Choudhury e colaboradores [97] analisaram a influência da temperatura no valor da ε'_r de um compósito piezoelétrico polieterimida (PEI)/ BaTiO₃. Os autores mencionam que as propriedades dielétricas no compósito podem estar associadas a três fatores: (a) mobilidade das cadeias poliméricas com o aumento da temperatura resultando no aumento da ε'_r ; (b) rompimento do contato entre as partículas BaTiO₃ reduzindo ε'_r e, (c) possível alteração das propriedades dielétrica das partículas devido a temperatura de Curie do material.

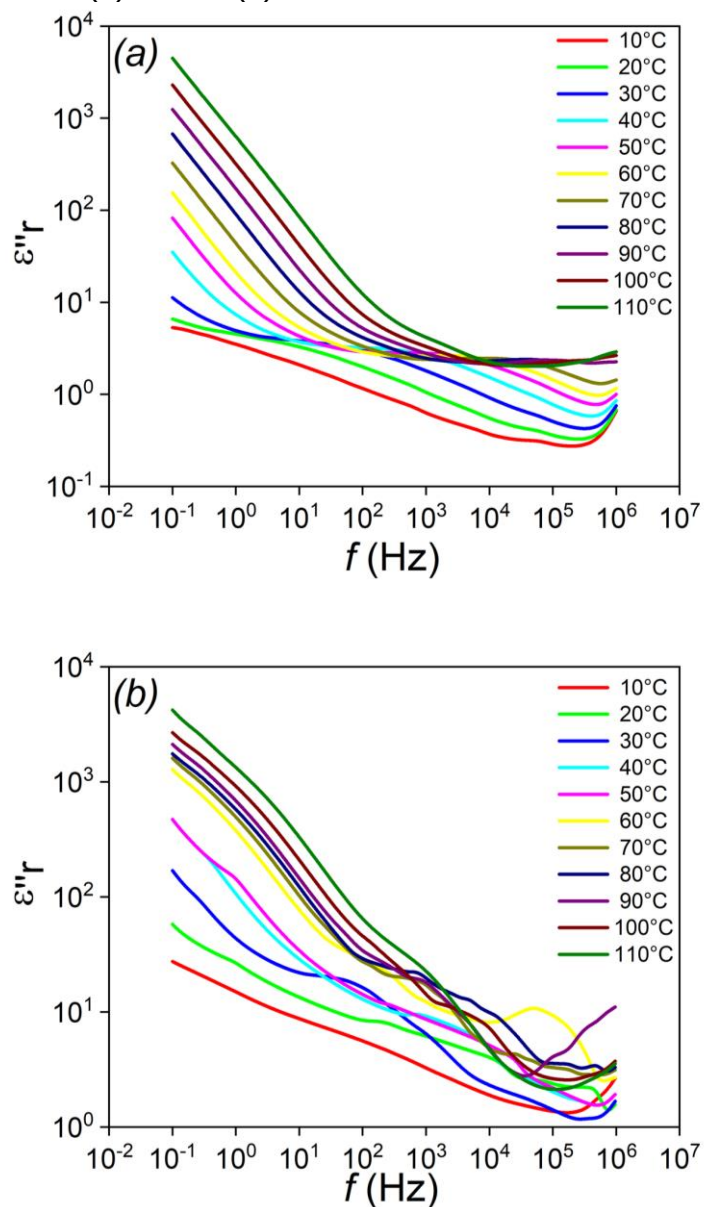
O terceiro fator avaliado é com relação a concentração do material dispersante, ou seja, concentração de PZT e MWCNT. Tais comportamentos são apresentados nas Figuras B1 e B2. Assim como verificado para o compósito bifásico PUR/PZT, o valor de ε'_r dos compósitos PUR-MWCNT1/PZT e PUR-MWCNT3/PZT crescem com o aumento da proporção volumétrica de PZT, o que se relaciona com o alto valor da constante dielétrica do PZT [91-92]. Além disso, houve um aumento da ε'_r na comparação entre os compósitos de concentração de 1 e 3% de MWCNT, tal fato está associado a dois fatores, sendo eles: (a) formação de microcapacitores no interior dos compósitos, e, (b) interação entre as nanopartículas de MWCNT e PZT melhorando a dispersão da partícula cerâmica no interior do compósito [91-92].

Nas Figuras 32 e 33 foram avaliadas a ε''_r dos compósitos PUR-MWCNT1/PZT e PUR-MWCNT3/PZT com proporção volumétrica de PZT de 10% e 50% variando a temperatura de 10 a 110°C. Por meio da análise dos gráficos apresentados nas Figuras 32 e 33 observa-se picos de relaxação do compósito. Para as amostras de ambos os compósitos podemos identificar que a relaxação se desloca para a faixa de altas frequências com o aumento da temperatura. Tal fato ocorre devido a matriz polimérica que ganha maior mobilidade favorecendo a condução iônica do compósito.

Chandratreya e colaboradores [98] analisaram o processo de relaxação do compósito piezoelétrico de PVDF/PZT com diferentes concentrações de PZT. Os autores verificaram que o comportamento da ε''_r em função da temperatura (de -50°C a 150°C a uma frequência de 1 kHz), constando que a relaxação no compósito

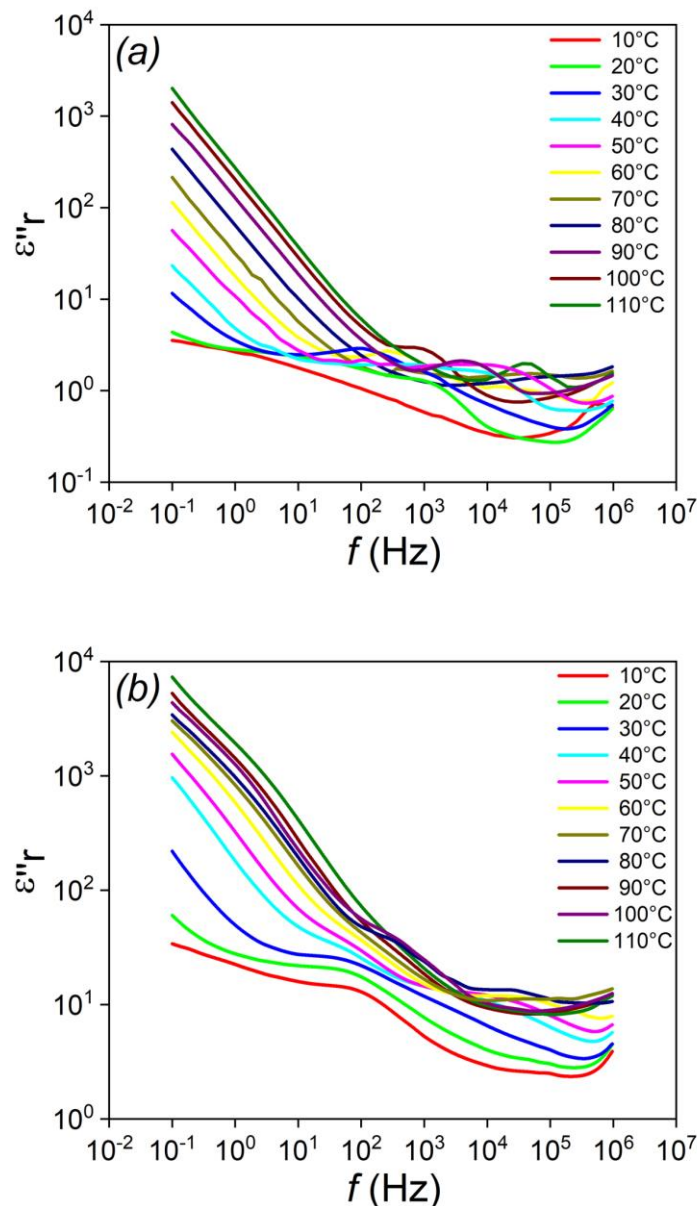
ocorreu em aproximadamente a 105°C (temperatura próxima da T_g do PVDF). Tal fato pode ser atribuído à condutividade iônica do compósito.

Figura 32: Permissividade dielétrica imaginária em função da frequência em diferentes temperaturas para o compósito PUR-MWCNT1/PZT com proporção volumétrica de PZT: (a) 10% e (e) 50%



Fonte: Próprio autor.

Figura 33: Permissividade dielétrica imaginária em função da frequência em diferentes temperaturas para o compósito PUR-MWCNT3/PZT com proporção volumétrica de PZT: (a) 10% e (e) 50%



Fonte: Próprio autor.

O efeito da frequência na ϵ''_r dos compósitos PUR-MWCNT1/PZT e PUR-MWCNT3/PZT se assemelham. Observam-se picos de relaxações nos compósitos que podem estar associados à polarização interfacial, o que comumente acontece em sistemas heterogêneos. Esse comportamento é observado ao longo do aumento da concentração de PZT demonstrado nas Figuras B3 e B4. Esse processo está associado ao modelo de polarização interfacial proposto por Maxwell-Wagner-

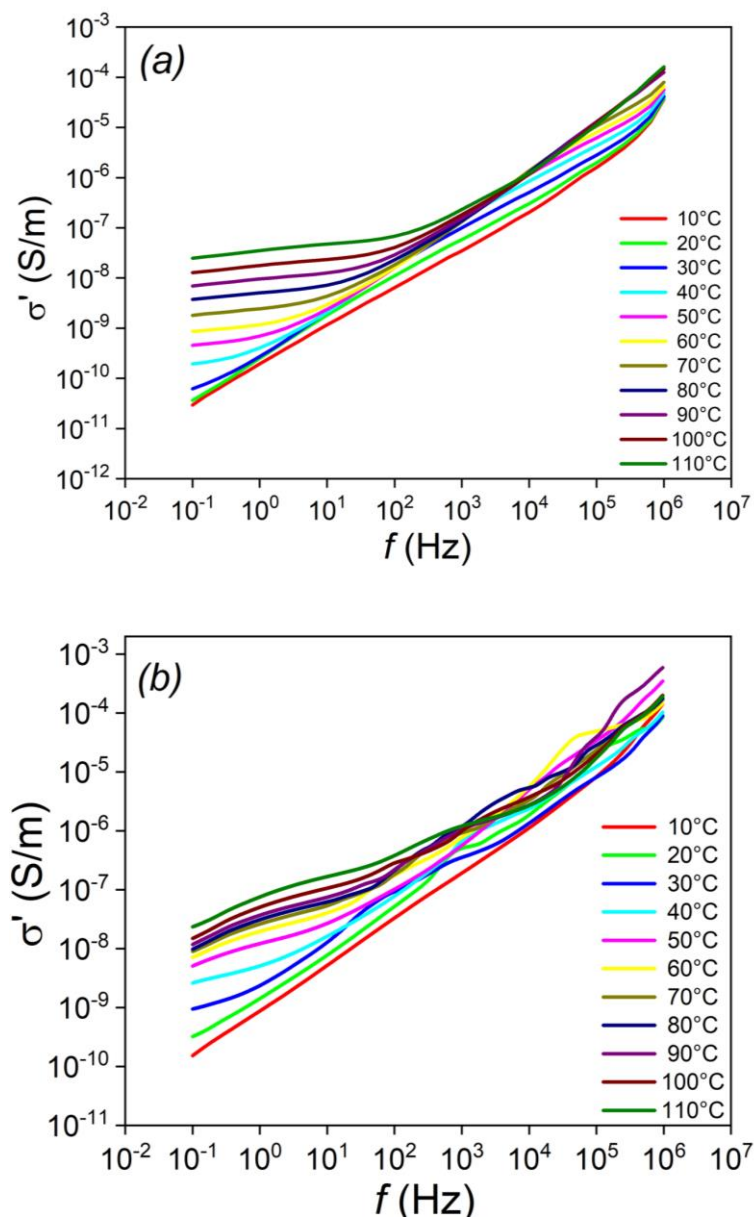
Sillars (MWS) onde define-se que, em que em altas frequências, ocorre a separação das cargas espaciais a interfaces dos materiais por não acompanharem a alternância do campo, apresentando, como consequência, uma pequena dissipação de energia.

Hammami^[99] estudou o modelo de relaxação MWS no compósito piezoelétrico de PZT incorporado a matriz polimérica de epóxi. O autor notaram um comportamento semelhante aos resultados obtidos nesse trabalho, atribuindo esse comportamento às cargas espaciais presentes no compósito onde os íons podem se descolar tanto para interface da matriz polimérica quanto para a interface do PZT, devido à diferença de condutividade e permissividade entre os materiais, o que resulta em uma polarização interfacial.

5.3.3.2 Condutividade elétrica ac

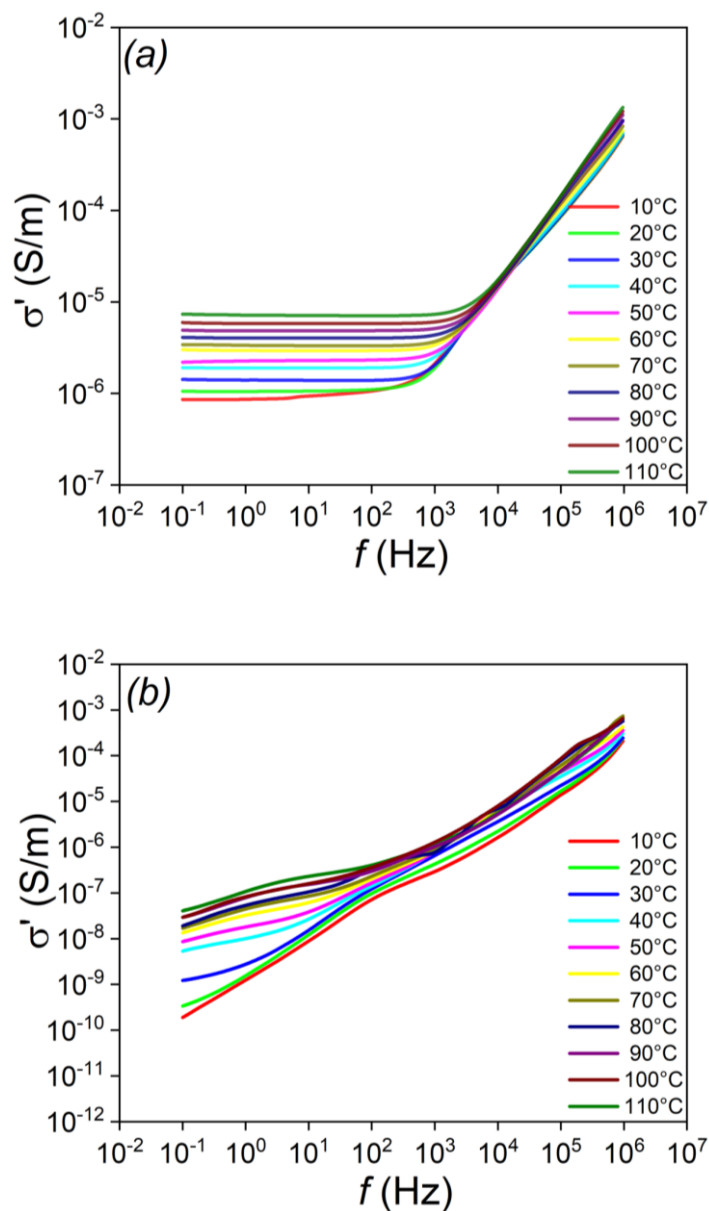
A $\sigma'(f)$ do compósito piezoelétrico trifásico PUR-MWCNT1/PZT e PUR-MWCNT3/PZT foram estudadas a fim de avaliar a influência da dispersão da fase condutora em comparação com os resultados do compósito piezoelétrico bifásico de PUR/PZT. As Figuras 34 e 35 mostram o comportamento da $\sigma'(f)$ dos compósitos piezoelétrico trifásico em função da frequência, variando a temperatura de 10 a 110°C e com proporção volumétrica de PZT de 10 e 50%.

Figura 34: Condutividade elétrica real em função da frequência em diferentes temperaturas para o compósito PUR-MWCNT1/PZT em diferentes concentrações volumétrica de PZT: (a) 10% e (e) 50%



Fonte: Próprio autor.

Figura 35: Condutividade elétrica real em função da frequência em diferentes temperaturas para o compósito PUR-MWCNT3/PZT em diferentes concentrações volumétrica de PZT: (a) 10% e (e) 50%



Fonte: Próprio autor.

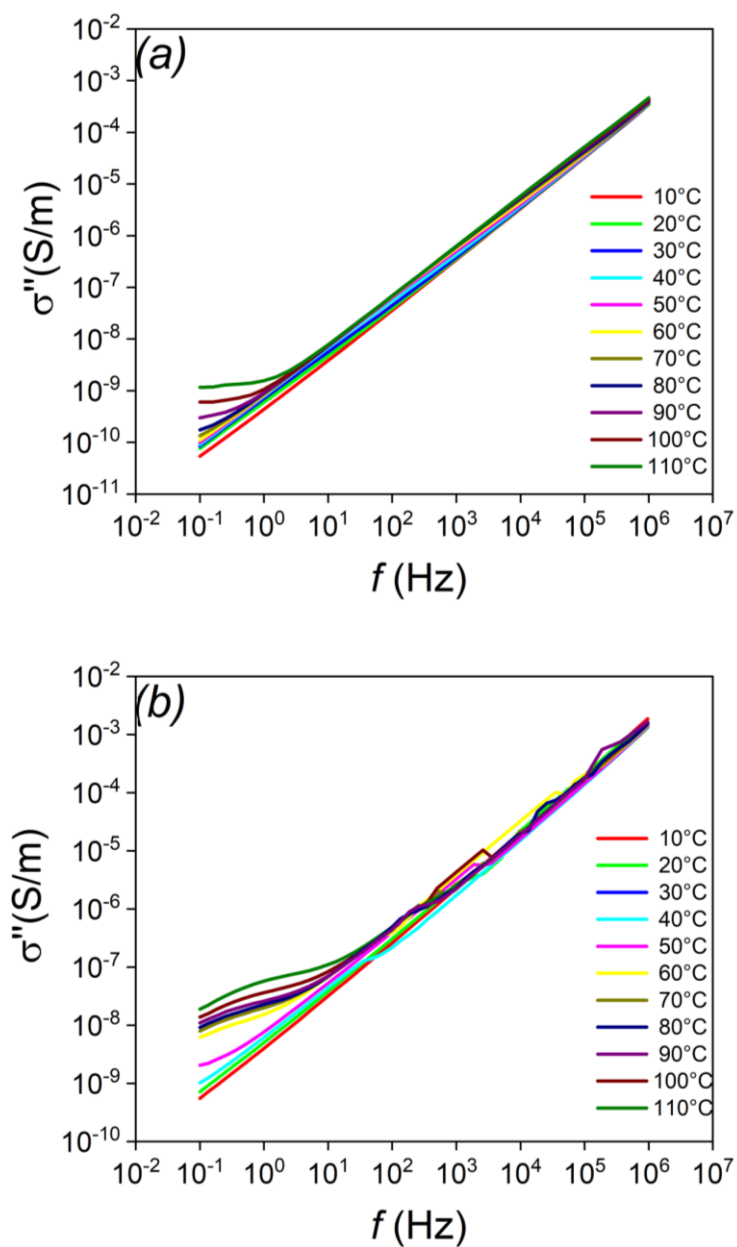
A análise gráfica das Figuras 34 e 35 deixa evidente a característica semelhante com relação $\sigma'(f)$ dos compósitos PUR-MWCNT1/PZT e PUR-MWCNT3/PZT e a temperatura. O crescimento da temperatura resulta em uma maior mobilidade das cadeias poliméricas que facilita o processo condução das entidades carregadas (dipolos e cargas espaciais) no interior do compósito, que adquirem energia dos fônons através do material. ^[100].

Como discutido na sessão anterior, avaliando a $\sigma'(f)$ do compósito bifásico de PUR/PZT, foi verificada a influência da partícula cerâmica no processo de condução do compósito. Assim, observou-se que a $\sigma'(f)$ do compósito foi elevada em cerca de 2 ordens de magnitude em baixas frequências (10^{-1} Hz) quando foram comparados os compósitos com 10 e 50% de PZT. Analisando as Figuras 34 e 35, também, pode-se observar a contribuição no valor de $\sigma'(f)$ dos compósitos trifásicos de PUR-MWCNT1/PZT e PUR-MWCNT3/PZT ao inserir as partículas condutoras de MWCNT com concentrações abaixo e acima do limiar de percolação.

A maior influência das nanopartículas condutoras é para os compósitos com concentração de PZT inferior a 20 vol.% e com 3% em massa de MWCNT. Tal fato está associado às barreiras isolantes formadas pelo PZT acima desta concentração que dificulta a mobilidade das entidades carregadas acarretando uma menor eficiência da $\sigma'(f)$ do compósito. Avaliando o resultado da amostra com 10 vol.% de PZT, verifica-se que para o compósito com 1 massa% de MWCNT, ou seja, abaixo do limiar de percolação, houve o aumento em sua $\sigma'(f)$ em cerca de 1 ordem de magnitude se comparado com o compósito bifásico de PUR/PZT. Para o compósito acima do limiar de percolação, com 3 massa% de MWCNT, essa elevação na $\sigma'(f)$ foi cerca de 6 ordens de magnitude - tal comportamento pode ser atribuído ao caminho condutor formado pelas nanopartículas de MWCNT [100].

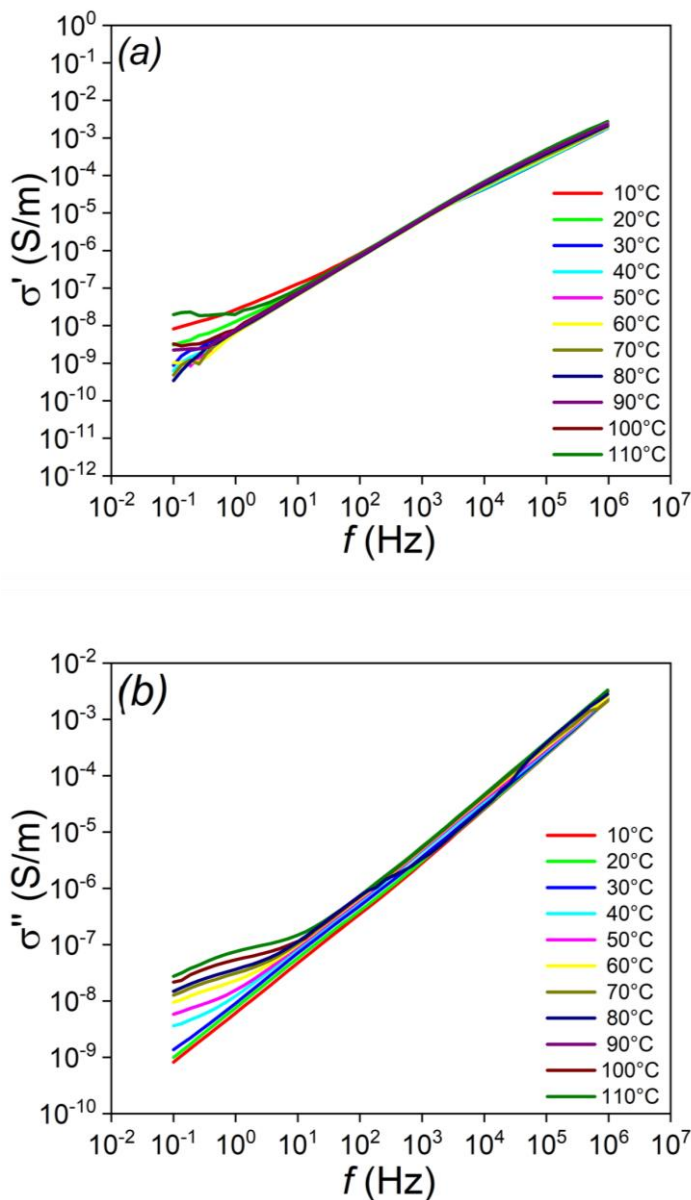
A avaliação da $\sigma''(f)$ para os compósitos PUR-MWCNT1/PZT e PUR-MWCNT3/PZT nas proporções de 10% e 50% de PZT foi analisado com base na Figura 36 e 37.

Figura 36: Condutividade elétrica imaginária em função da frequência em diferentes temperaturas para o compósito PURMWCNT1/PZT nas proporções de PZT: (a) 10% e (b) 50%



Fonte: próprio autor

Figura 37: Condutividade imaginária em função da frequência em diferentes temperaturas para o compósito PURMWCNT3/PZT nas proporções de PZT: (a) 10% e (b) 50%



Fonte: próprio autor.

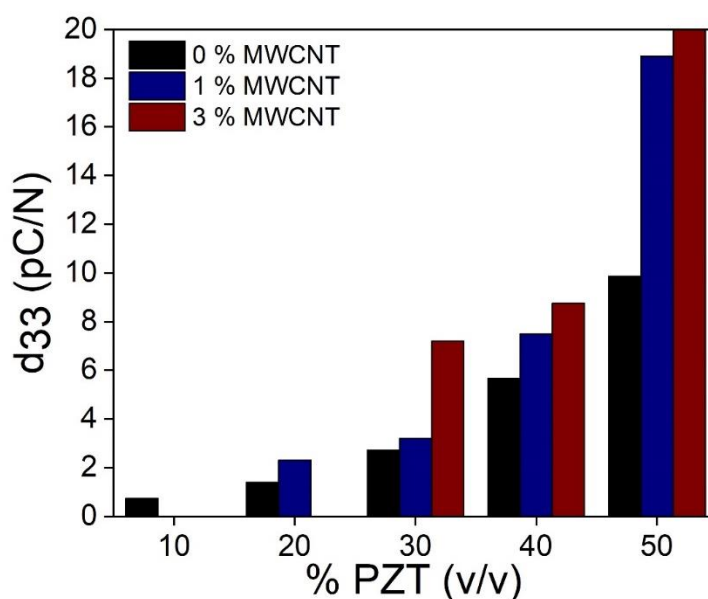
Nota-se que a inserção da carga condutora MWCNT influencia diretamente na condutividade do compósito. Com relação a $\sigma''(f)$ percebe-se que ao adicionar MWCNT abaixo do limiar de percolação sua influência é pouco expressiva isso porque a quantidade de partícula cerâmica, isolante, influencia no processo condutivo. Já para as amostras com concentração de MWCNT acima do limiar de

percolação é mais significativa isso porque no interior do compósito é formado um caminho conduto que liga uma extremidade a outra.

5.3.4. Coeficiente Piezoelétrico longitudinal (d_{33})

A análise da propriedade piezoelétrica é sintetizada pela Figura 38, que apresenta os valores do d_{33} em uma análise comparativa dos resultados obtidos do compósito bifásico de PUR/PZT e dos compósitos trifásico PUR-MWCNT1/PZT e PUR-MWCNT3/PZT, para diferentes proporções volumétricas de PZT.

Figura 38: coeficiente piezoelétrico (d_{33}) dos compósitos PUR/PZT, PUR-MWCNT1/PZT e PUR-MWCNT3/PZT variando a proporção volumétrica de PZT em 10, 20, 30, 40 e 50%



Fonte: Próprio autor.

Observa-se um aumento gradativo da constante d_{33} do compósito com o aumento dos materiais dispersantes, alcançando valores de aproximadamente 18 e 20 pC/N para amostras as PUR-MWCNT1/PZT e PUR-MWCNT3/PZT com 50% em volume, respectivamente. O efeito do PZT sobre o compósito foi discutido na sessão que avalia a sua concentração no compósito bifásico PUR/PZT. Ao inserir as nanopartículas MWCNT's verifica-se um aumento da constante d_{33} ^[94-95]. Tang e

colaboradores^[88] constataram comportamento semelhante para o compósito piezoelétrico de PVDF/PZT variando a proporção mássica de grafeno. Os autores observaram que o aumento da concentração em massa do grafeno até 0,6% apresentou aumento no coeficiente d_{33} . Esse efeito foi atribuído ao aumento da constante dielétrica da matriz de PVDF ocasionado pelo grafeno que resultou na intensificação da polarização das partículas de PZT. Para o compósito com concentrações superiores a 0,6% de grafeno houve um decréscimo da constante d_{33} devido uma maior de perda dielétrica.

Diferente do compósito bifásico PUR/PZT, as concentrações de 10 e 20% de PZT nos compósitos trifásico PUR-MWCNT1/PZT e PUR-MWCNT3/PZT, geraram pouca e nenhuma influência no coeficiente d_{33} . Tal efeito está associado a alta concentração da carga de material condutor (MWCNT) e baixa concentração de partícula piezoelétrica (PZT) , o que impossibilita a polarização do compósito.

6. CONCLUSÃO

Compósitos piezoelétrico trifásico a base de PUR foram obtidos utilizando como materiais dispersante partículas cerâmicas de PZT e partículas condutoras de MWCNT. O estudo analisou a sinergia dos materiais, no qual, foi avaliado a influência de cada material dispersante. Ou seja, foi avaliado o efeito do MWCNT e o PZT nas propriedades elétricas, dielétricas e piezoelétrico do compósito piezoelétrico baseado em matriz polimérica de PUR.

A adição de MWCNT em diferentes frações mássica em relação à matriz polimérica de PUR resultou em um aumento considerável da σ_{dc} , cerca de 8 ordens de magnitude do nanocompósito PUR/MWCNT em relação ao PUR puro. Por meio da análise da σ_{dc} foi possível calcular o limiar de percolação do nanocompósito PUR/MWCNT. O valor obtido foi de 1,57% em massa de MWCNT, que pode ser descrito como valor mínimo necessário para a formação de um caminho condutor no interior do nanocompósito.

Também foram obtidas amostras do compósito piezoelétrico bifásico PUR/PZT (com diferentes concentrações volumétricas de PZT entre 10-50%). Foi observada grande influência das partículas de PZT nas propriedades dielétricas e elétrica do compósito PUR/PZT, que está diretamente relacionado a fatores como: (i) temperatura, (ii) frequência do campo $\vec{E}$, e, (iii) concentração de PZT. Quanto à propriedade elétrica do compósito PUR/PZT, notou-se que as partículas de PZT não contribuem significativamente na sua condutividade elétrica, tendo em vista que se trata de um material dielétrico. Também foi observado que a adição de partículas de PZT impactou positivamente nas propriedades piezoelétricas do compósito PUR/PZT, alcançado valores de d_{33} de aproximadamente de 10 pC/N para amostra com 50% em volume de PZT.

Por último foi analisada a inserção das nanopartículas de MWCNT para a obtenção do compósito piezoelétrico trifásico nas propriedades dielétricas, elétricas e piezoelétricas. Os MWCNT's contribuíram para o aumento da σ_{dc} , onde foi observado que, para concentração acima do limiar de percolação, a σ_{dc} pode chegar à ordem de 10^{-6} S/m para amostra com 10% em volume de PZT.

Quanto às caracterizações dielétricas e elétricas, foram avaliadas ε'_r , ε''_r , $\tan\delta$ e $\sigma'(f)$ em função da frequência do campo $\vec{E}$. Observou-se que a temperatura

tem forte influência nas propriedades dielétricas e elétricas do compósito, o que caracteriza o processo como sendo termicamente ativado. Além disso, verificou-se que as características dielétricas dos compósitos possuem maior influência da concentração volumétrica de PZT do que MWCNT por apresentar maior valores de ε'_r .

Por fim, quanto às propriedades piezoelétricas das amostras do compósito piezoelétrico trifásico PUR-MWCNT/PZT, verificou-se que tanto a dispersão de partículas de PZT quanto de MWCNT tiveram impacto positivo no d_{33} do compósito. Os valores de d_{33} obtidos para amostras com 50% em volume de PZT com 1% e 3% em massa de MWCNT foram de aproximadamente 18 e 20 pC/N para amostras as PUR-MWCNT1/PZT e PUR-MWCNT3/PZT, respectivamente. Esse comportamento é atribuído a formação de microcapacitores, no qual as partículas de PZT estão parcialmente cobertas pelas partículas de MWCNT, tornando mais eficiente a polarização dos grãos de PZT no interior dos compósitos.

7. AGRADECIMENTOS

À instituição de ensino, Universidade Estadual Paulista – UNESP FEIS, pela oportunidade de aprendizado gratuito e de qualidade. Ao CNPq pela bolsa de estudo concedida. À CAPES pelas disponibilidades dos artigos científicos e ao processo FAPESP 2017/19809-5 ao imensurável apoio a minha pesquisa, meu muito obrigado.

8. IMPACTOS SOCIAIS

Este trabalho agrega valor social diante da utilização do PUR tendo em vista ser um polímero considerado verde, ou seja, que não agride o meio ambiente. Além disso, sua utilização gera economia financeira ao trabalho pois a matéria prima utilizado no poliol (óleo de mamona) é abundante no território brasileiro por ser típico de região tropical.

9. REFERÊNCIAS

- [1] CHEN, Chun-Teh; GU, Grace X. Machine learning for composite materials. **MRS Communications**, v. 9, n. 2, p. 556-566, 2019.
- [2] RAJAK, Dipen Kumar et al. Fiber-reinforced polymer composites: Manufacturing, properties, and applications. **Polymers**, v. 11, n. 10, p. 1667, 2019.
- [3] COSTA, P. et al. Piezoresistive polymer blends for electromechanical sensor applications. **Composites Science and Technology**, v. 168, p. 353-362, 2018.
- [4] PALNEEDI, Haribabu et al. Status and perspectives of multiferroic magnetoelectric composite materials and applications. In: **Actuators**. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2016. p. 9.
- [5] CHAMANKAR, Negar et al. A flexible piezoelectric pressure sensor based on PVDF nanocomposite fibers doped with PZT particles for energy harvesting applications. **Ceramics International**, v. 46, n. 12, p. 19669-19681, 2020.
- [6] CANEVAROLO JR, Sebastião V. Ciência dos polímeros. **Artiliber editora, São Paulo**, p. 110-115, 2002.
- [7] MANO, Eloisa Biasotto. Polímeros como materiais de engenharia. **Editora Blucher**, 1991.
- [8] CALLISTER RETHWISCH. DG, WD Ciência e engenharia dos materiais—uma introdução. 9. Ed. **Rio de Janeiro: LTC**, 2002.
- [9] CHOI, Hyun-Jung et al. Electrical percolation threshold of carbon black in a polymer matrix and its application to antistatic fibre. **Scientific reports**, v. 9, n. 1, p. 1-12, 2019.
- [10] DONG, Jidong et al. Improved mechanical properties of carbon fiber-reinforced epoxy composites by growing carbon black on carbon fiber surface. **Composites Science and Technology**, v. 149, p. 75-80, 2017.
- [11] LI, Yichao et al. A review of the electrical and mechanical properties of carbon nanofiller-reinforced polymer composites. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 2, p. 1036-1076, 2019.
- [12] PEI, Jianzhong et al. Effect of preparation techniques on structural and electrical properties of PZT/PVDF composites. **Materials Express**, v. 7, n. 3, p. 180-188, 2017.

- [13] LI, Rui et al. Effect of polymer matrix on the structure and electric properties of piezoelectric lead zirconatetitanate/polymer composites. **Materials**, v. 10, n. 8, p. 945, 2017.
- [14] MISHRA, Suvrajyoti et al. Advances in piezoelectric polymer composites for energy harvesting applications: a systematic review. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 304, n. 1, p. 1800463, 2019.
- [15] ZHANG, Yong et al. Flexible energy harvesting polymer composites based on biofibril-templated 3-dimensional interconnected piezoceramics. **Nano Energy**, v. 50, p. 35-42, 2018.
- [16] SUNDAR, Udhay et al. Dielectric and piezoelectric properties of percolative three-phase piezoelectric polymer composites. **Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena**, v. 34, n. 4, p. 041232, 2016.
- [17] DENIZ, Wellerson Davi Santos et al. Prevulcanized natural rubber and carbon black: High-deformation piezoresistive composites. **Materials Letters**, v. 253, p. 427-429, 2019.
- [18] PILGRIM, S. M.; NEWNHAM, R. E. 3: 0: A new composite connectivity. **Materials research bulletin**, v. 21, n. 12, p. 1447-1454, 1986.
- [19] SEBASTIAN, Mailadil T.; JANTUNEN, Heli. Polymer–ceramic composites of 0–3 connectivity for circuits in electronics: a review. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 7, n. 4, p. 415-434, 2010.
- [20] Liu, X.-f.; Xiong, C.-x.; Sun, H.-j.; Dong, L.-j.; Liu, Y., Piezoelectric and dielectric properties of PZT/PVC and graphite doped with PZT/PVC composites. **Materials Science and Engineering: B**, v. 127, n. 2-3, p. 261-266, 2006
- [21] SUNDAR, Udhay et al. Dielectric and piezoelectric properties of percolative three-phase piezoelectric polymer composites. **Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena**, v. 34, n. 4, p. 041232, 2016.
- [22] LI, Rui et al. Effects of conductive carbon black on PZT/PVDF composites. **Ferroelectrics**, v. 526, n. 1, p. 176-186, 2018.
- [23] SANCHES, A. O. et al. Influence of polymer insertion on the dielectric, piezoelectric and acoustic properties of 1-0-3 polyurethane/cement-based piezo composite. **Materials Research Bulletin**, v. 119, p. 110541, 2019.

- [24] MANO, Eloisa Biasotto. Introdução a polímeros. **Editora Edgar Blücher**, 2001.
- [25] NEWNHAM, R. E. et al. Composite piezoelectric sensors and actuators. **MRS Online Proceedings Library Archive**, v. 360, 1994.
- [26] VILAR, W. Química e tecnologia dos poliuretanos. 3.ed. Rio de Janeiro: **Vilar Consultoria**, 2004. 400p. Disponível em: <www.poliuretanos.com.br>. Acesso em: 15 jun.2020.
- [27] PETROVIĆ, Zoran S.; FERGUSON, James. Polyurethane elastomers. **Progress in Polymer Science**, v. 16, n. 5, p. 695-836, 1991.
- [28] HEPBURN, Claude. **Polyurethane elastomers**. Springer Science & Business Media, 2012.
- [29] SOMARATHNA, H. M. C. C. et al. The use of polyurethane for structural and infrastructural engineering applications: A state-of-the-art review. **Construction and Building Materials**, v. 190, p. 995-1014, 2018.
- [30] GAMA, Nuno V.; FERREIRA, Artur; BARROS-TIMMONS, Ana. Polyurethane foams: Past, present, and future. **Materials**, v. 11, n. 10, p. 1841, 2018.
- [31] FIORIO, Rudinei. Síntese e caracterização de poliuretano termoplástico contendo POSS via extrusão reativa. 2011.
- [32] JOSHI, Mangala; ADAK, Bapan; BUTOLA, B. S. Polyurethane nanocomposite based gas barrier films, membranes and coatings: A review on synthesis, characterization and potential applications. **Progress in Materials Science**, v. 97, p. 230-282, 2018.
- [33] TROVATI, Graziella et al. Production and characterization of polyurethane castor oil (*Ricinus communis*) foam for nautical fender. **Polymer Testing**, v. 73, p. 87-93, 2019
- [34] KASHIF, Mohammad et al. Synthesis and characterization of ricinoleamide-based polyurethane. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 88, n. 12, p. 1989-1996, 2011.
- [35] KE, Kai et al. Effects of branched carbon nanotubes and graphene nanoplatelets on dielectric properties of thermoplastic polyurethane at different temperatures. **Composites Part B: Engineering**, v. 166, p. 673-680, 2019;
- [36] SANTHOSH, Chella et al. Role of nanomaterials in water treatment applications: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 306, p. 1116-1137, 2016.

- [37] FENG, Lei et al. Effect of growth temperature on carbon nanotube grafting morphology and mechanical behavior of carbon fibers and carbon/carbon composites. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 33, n. 1, p. 65-70, 2017.
- [38] KURBANOGU, Sevinc; OZKAN, Sibel A. Electrochemical carbon based nanosensors: A promising tool in pharmaceutical and biomedical analysis. **Journal of pharmaceutical and biomedical analysis**, v. 147, p. 439-457, 2018.
- [39] SHUKLA, Sudheesh K. et al. The effect of loading carbon nanotubes onto chitosan films on electrochemical dopamine sensing in the presence of biological interference. **Talanta**, v. 181, p. 57-64, 2018.
- [40] Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature** 354, 56–58 1991.
- [41] O'CONNELL, Michael J. Carbon nanotubes: properties and applications. **CRC press**, 2018.
- [42] DRESSELHAUS, M. S., et al. Topics in Applied Physics: Introduction to Carbon Materials Research. Springer, 2001.
- [43] POPOV, Valentin N. Carbon nanotubes: properties and application. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 43, n. 3, p. 61-102, 2004
- [44] BARROS, Eduardo B. et al. Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes. **Physics reports**, v. 431, n. 6, p. 261-302, 2006.
- [45] Carbon Nanotubes: Graphene on a Roll. Prince George's Community College. Disponível em: < <http://academic.pgcc.edu/~ssinex/nanotubes/> >. Acesso em: 30/03/2021.
- [46] MOSSO, Marbely Manhães. **Dispositivos de microondas utilizando nanotubos de carbono e grafeno**. 2014. Tese de Doutorado. PUC-Rio
- [47] TRINDADE, Jorge Fonseca. Nanotubos de carbono: Propriedades e funcionalização. 2011.
- [48] JOSELEVICH, Ernesto et al. Carbon nanotube synthesis and organization. **Carbon nanotubes**, p. 101-165, 2007.
- [49] ANDREWS, Rodney et al. Multiwall carbon nanotubes: synthesis and application. **Accounts of chemical research**, v. 35, n. 12, p. 1008-1017, 2002.

- [50] LI, Haipeng et al. Preparation and properties of carbon nanotube (Fe)/hydroxyapatite composite as magnetic targeted drug delivery carrier. **Materials Science and Engineering: C**, v. 97, p. 222-229, 2019.
- [51] HALLIDAY, David; RESNICK, Robert; WALKER, Jearl. **Fundamentos de física. Vol. III**. Grupo Gen-LTC, 2016.
- [52] H. D. **Young** & R. A. Freedman, "**Física III**: Eletromagnetismo 12a. ed. Pearson, São Paulo, Brasil, 2009.
- [53] ROBERT, R.; KOWALSKI, E. L.; GOMES, D. M. Corrente de absorção e reabsorção em dielétricos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 3307- 3307-9, 2008
- [54] DAMJANOVIC, Dragan. **Hysteresis in piezoelectric and ferroelectric materials**. Academic Press, 2006.
- [55] NEWNHAM, R. E. et al. Composite piezoelectric sensors and actuators. **MRS Online Proceedings Library Archive**, v. 360, 1994.
- [56] KITTEL, C. Introdução à física do estado sólido. 8. ed. Rio de Janeiro: **LTC**, 2006. 578 p.
- [57] KAO, K. C. Dielectric phenomena in solids. **Academic press**, 2004.
- [58] XU, Yuhuan. **Ferroelectric materials and their applications**. Elsevier, 2013.
- [59] YU, an Xiong et al. Recent progress in molecular ferroelectrics with perovskite structure. **Chinese Science Bulletin**, v. 65, n. 10, p. 916-930, 2020.
- [60] ACOSTA, Matias et al. BaTiO₃-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives. **Applied Physics Reviews**, v. 4, n. 4, p. 041305, 2017.
- [61] YOON, D. Tetragonality of barium titanate powder for a ceramic capacitor application. **Journal of Ceramic Processing Research**, v. 7, n. 4, p. 343, 2006.
- [62] YANG, Jiashi. **An introduction to the theory of piezoelectricity**. New York: Springer, 2005.
- [63] HEYWANG, W.; LUBITZ, K.; WERSING, W. Piezoelectricity: evolution and future of a technology. **Berlim: Springer Editora**, 2008. 493 p.
- [64] ERTURK, Alper; INMAN, Daniel J. **Piezoelectric energy harvesting**. John Wiley & Sons, 2011.
- [65] LIU, Huicong et al. A comprehensive review on piezoelectric energy harvesting technology: Materials, mechanisms, and applications. **Applied Physics Reviews**, v. 5, n. 4, p. 041306, 2018.

- [66] RAM, Ranvijai, et al. Determination of percolation threshold and electrical conductivity of polyvinylidene fluoride (PVDF)/short carbon fiber (SCF) composites: effect of SCF aspect ratio. *Polymer International*, 2017, 66.4: 573-582.
- [67] KIM, Sangwoo et al. Revisit to three-dimensional percolation theory: Accurate analysis for highly stretchable conductive composite materials. **Scientific reports**, v. 6, p. 34632, 2016.
- [68] SUN, Yun-Lu et al. Conductive Composite Materials Fabricated from Microbially Produced Protein Nanowires. **Small**, v. 14, n. 44, p. 1802624, 2018.
- [69] SHI, Bo et al. Thermal percolation in composite materials with electrically conductive fillers. **Applied Physics Letters**, v. 113, n. 4, p. 041902, 2018.
- [70] STAUFFER, Dietrich; AHARONY, Ammon. **Introduction to percolation theory**. Taylor & Francis, 2018.
- [71] MOLLAAMIN, Fatemeh; MONAJJEMI, Majid. Fractal dimension on carbon nanotube-polymer composite materials using percolation theory. **Journal of Computational and Theoretical Nanoscience**, v. 9, n. 4, p. 597-601, 2012.
- [72] SANDLER, JKWea et al. Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites. **Polymer**, v. 44, n. 19, p. 5893-5899, 2003.
- [73] ZHANG, Kai et al. Ultralow percolation threshold and enhanced electromagnetic interference shielding in poly (L-lactide)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites with electrically conductive segregated networks. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, n. 36, p. 9359-9369, 2017.
- [74] ELAHI, Hassan et al. A review on applications of piezoelectric materials in aerospace industry. **Integrated Ferroelectrics**, v. 211, n. 1, p. 25-44, 2020.
- [75] SAPPATI, Kiran Kumar; BHADRA, Sharmistha. Piezoelectric polymer and paper substrates: a review. **Sensors**, v. 18, n. 11, p. 3605, 2018.
- [76] LI, Rui et al. Effects of conductive carbon black on PZT/PVDF composites. **Ferroelectrics**, v. 526, n. 1, p. 176-186, 2018.
- [77] HAN, Jin Kyu et al. Flexible piezoelectric generators by using the bending motion method of direct-grown-PZT nanoparticles on carbon nanotubes. **Nanomaterials**, v. 7, n. 10, p. 308, 2017.
- [78] PAL, Avijit et al. Enhancement in energy storage and piezoelectric performance of three phase (PZT/MWCNT/PVDF) composite. **Materials Chemistry and Physics**, v. 244, p. 122639, 2020.

- [79] MOHARANA, Srikanta; MAHALING, Ram Naresh. Novel three phase polyvinyl alcohol (PVA)-nanographite (GNP)-Pb (ZrTi) O₃ (PZT) composites with high dielectric permittivity. **Materials research innovations**, v. 22, n. 5, p. 254-260, 2018.
- [80] Liu, X.-f.; Xiong, C.-x.; Sun, H.-j.; Dong, L.-j.; Liu, Y., Piezoelectric and dielectric properties of PZT/PVC and graphite doped with PZT/PVC composites. **Materials Science and Engineering: B**, v. 127, n. 2-3, p. 261-266, 2006.
- [81] OUNAIES, Zoubeida et al. Evidence of piezoelectricity in SWNT-polyimide and SWNT-PZT-polyimide composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 21, n. 5, p. 393-409, 2008.
- [82] Shi, Y. D., Li, J., Tan, Y. J., Chen, Y. F., & Wang, M. Percolation behavior of electromagnetic interference shielding in polymer/multi-walled carbon nanotube nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 170, 70-76.
- [83] ALIZADEH SAHRAEI, Abolfazl et al. AC and DC electrical behavior of MWCNT/epoxy nanocomposite near percolation threshold: Equivalent circuits and percolation limits. **Journal of Applied Physics**, v. 123, n. 10, p. 105109, 2018.
- [84] BARRAU, Sophie et al. DC and AC conductivity of carbon nanotubes–polyepoxy composites. **Macromolecules**, v. 36, n. 14, p. 5187-5194, 2003
- [85] NAYAK, Suryakanta; KHASTGIR, Dipak. Polydimethylsiloxane–PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ nanocomposites with high permittivity: Effect of poling and temperature on dielectric properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 14, p. 47307, 2019.
- [86] ARUL, K. Thanigai; RAO, MS Ramachandra. Ferroelectric properties of flexible PZT composite films. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 146, p. 109371, 2020.
- [87] BOUKAMP, Bernard A. et al. Ionic and electronic conductivity in lead–zirconate–titanate (PZT). **Solid State Ionics**, v. 170, n. 3-4, p. 239-254, 2004.
- [88] TANG, Jian; LIU, Jun; HUANG, Huanqi. Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Properties of Flexible 0–3 Type PZT/PVDF Composites Doped with Graphene. **Journal of Electronic Materials**, v. 48, n. 6, p. 4033-4039, 2019.
- [89] YU, Kun et al. Dielectric and piezoelectric properties of 0.970 (0.95 (K 0.485 Na 0.515) NbO₃–0.05 LiSbO₃)–0.015 CuO–0.015 Al₂O₃/PVDF 0–3 composite

reinforced with two kinds of ZnO powder. **Optical and Quantum Electronics**, v. 51, n. 10, p. 1-20, 2019.

[90] LIU, Xiao-fang et al. Piezoelectric and dielectric properties of PZT/PVC and graphite doped with PZT/PVC composites. **Materials Science and Engineering: B**, v. 127, n. 2-3, p. 261-266, 2006.

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

[92] GOWDHAMAN, P.; ANNAMALAI, V.; THAKUR, O. P. Piezo, ferro and dielectric properties of ceramic-polymer composites of 0-3 connectivity. **Ferroelectrics**, v. 493, n. 1, p. 120-129, 2016.

[93] BEENA, P.; JAYANNA, H. S. Dielectric studies and AC conductivity of piezoelectric barium titanate ceramic polymer composites. **Polymers and Polymer Composites**, v. 27, n. 9, p. 619-625, 2019.

[94] PAL, Avijit et al. Enhancement in energy storage and piezoelectric performance of three phase (PZT/MWCNT/PVDF) composite. **Materials Chemistry and Physics**, v. 244, p. 122639, 2020.

[95] SANCHES, Alex Otávio et al. Synergistic effects on polyurethane/lead zirconate titanate/carbon black three-phase composites. **Polymer Testing**, v. 60, p. 253-259, 2017.

[96] KIM, Hoejin et al. Enhanced dielectric properties of three phase dielectric MWCNTs/BaTiO₃/PVDF nanocomposites for energy storage using fused deposition modeling 3D printing. **Ceramics International**, v. 44, n. 8, p. 9037-9044, 2018.

[97] CHOUDHURY, Arup. Dielectric and piezoelectric properties of polyetherimide/BaTiO₃ nanocomposites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 121, n. 1-2, p. 280-285, 2010.

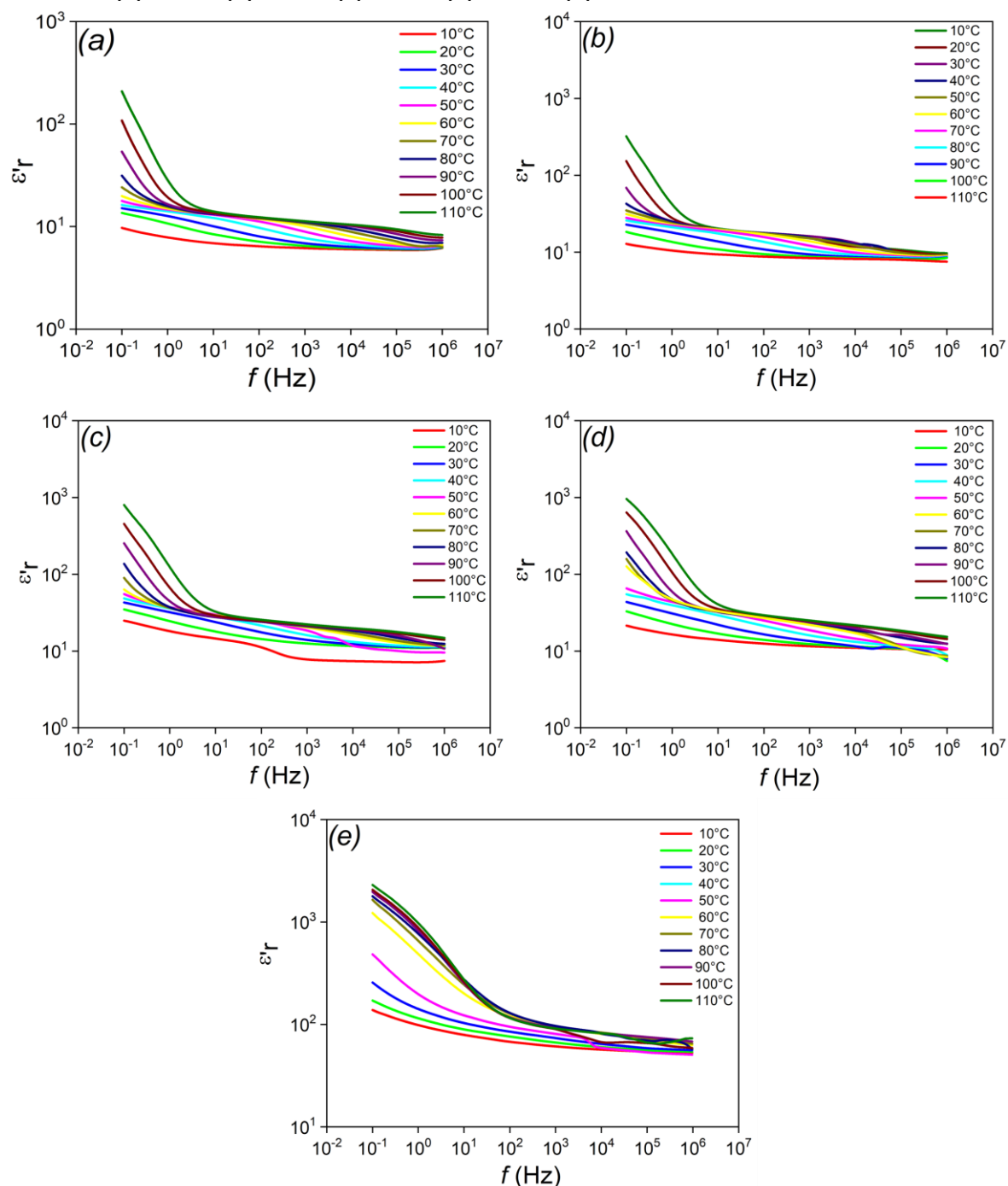
[98] CHOUDHURY, Arup. Dielectric and piezoelectric properties of polyetherimide/BaTiO₃ nanocomposites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 121, n. 1-2, p. 280-285, 2010.

[99] HAMMAMI, H. et al. Experimental study of relaxations in unidirectional piezoelectric composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 37, n. 1, p. 1-8, 2006.

[100] ZHAO, Hang; BAI, Jinbo. Highly sensitive piezo-resistive graphite nanoplatelet–carbon nanotube hybrids/polydimethylsilicone composites with improved conductive network construction. **ACS applied materials & interfaces**, v. 7, n. 18, p. 9652-9659, 2015.

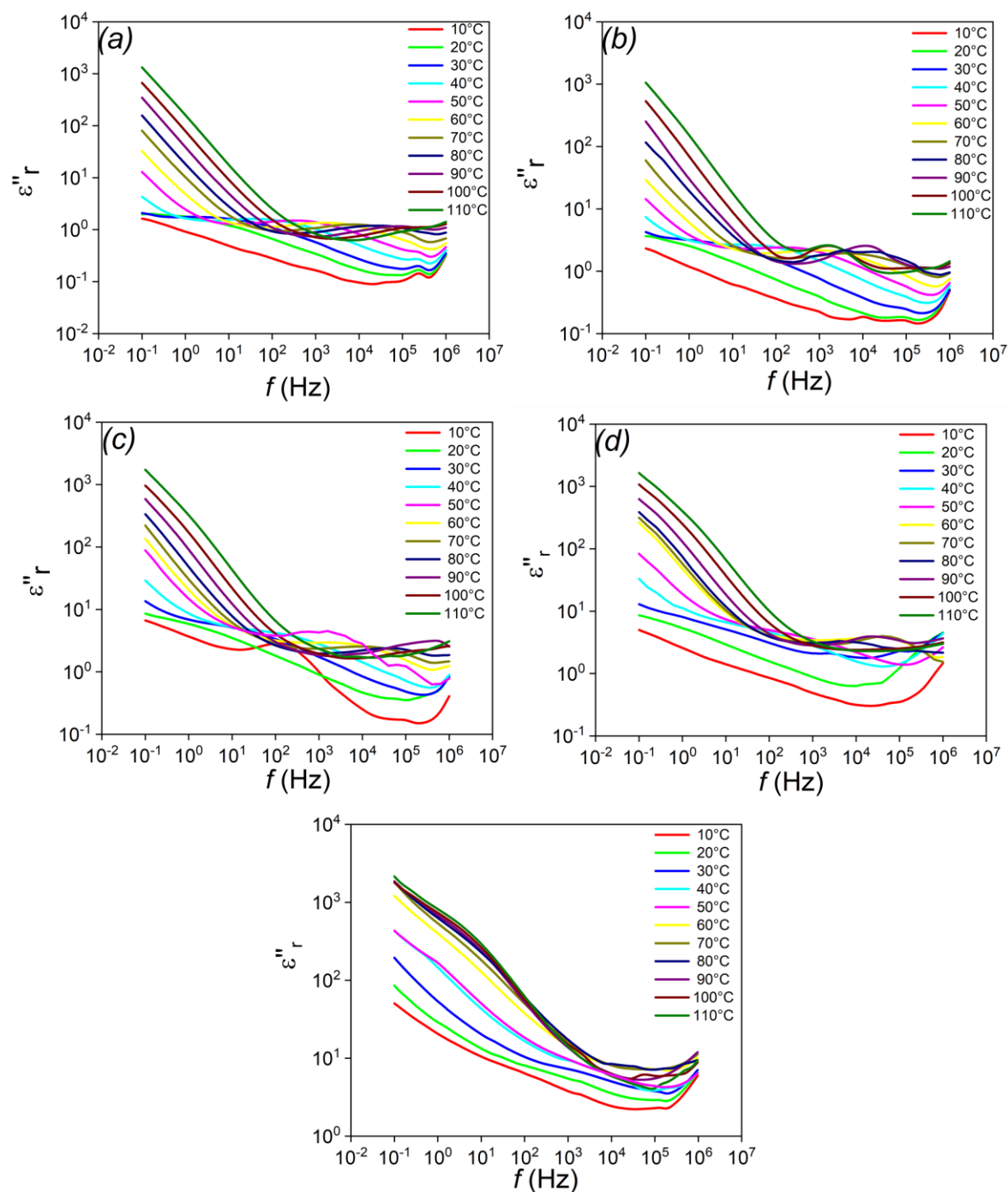
APÊNDICE A – Figuras da constante dielétrica real e imaginária, condutividade elétrica real e imaginária em função da frequência e em diferentes temperaturas para o compósito PUR/PZT.

Figura A 1: Constante dielétrica real em função da frequência em diferentes temperaturas para o compósito PUR/PZT em diferentes concentrações volumétrica de PZT: (a) 10%, (b) 20%, (c) 30%, (d) 40% e (e) 50%



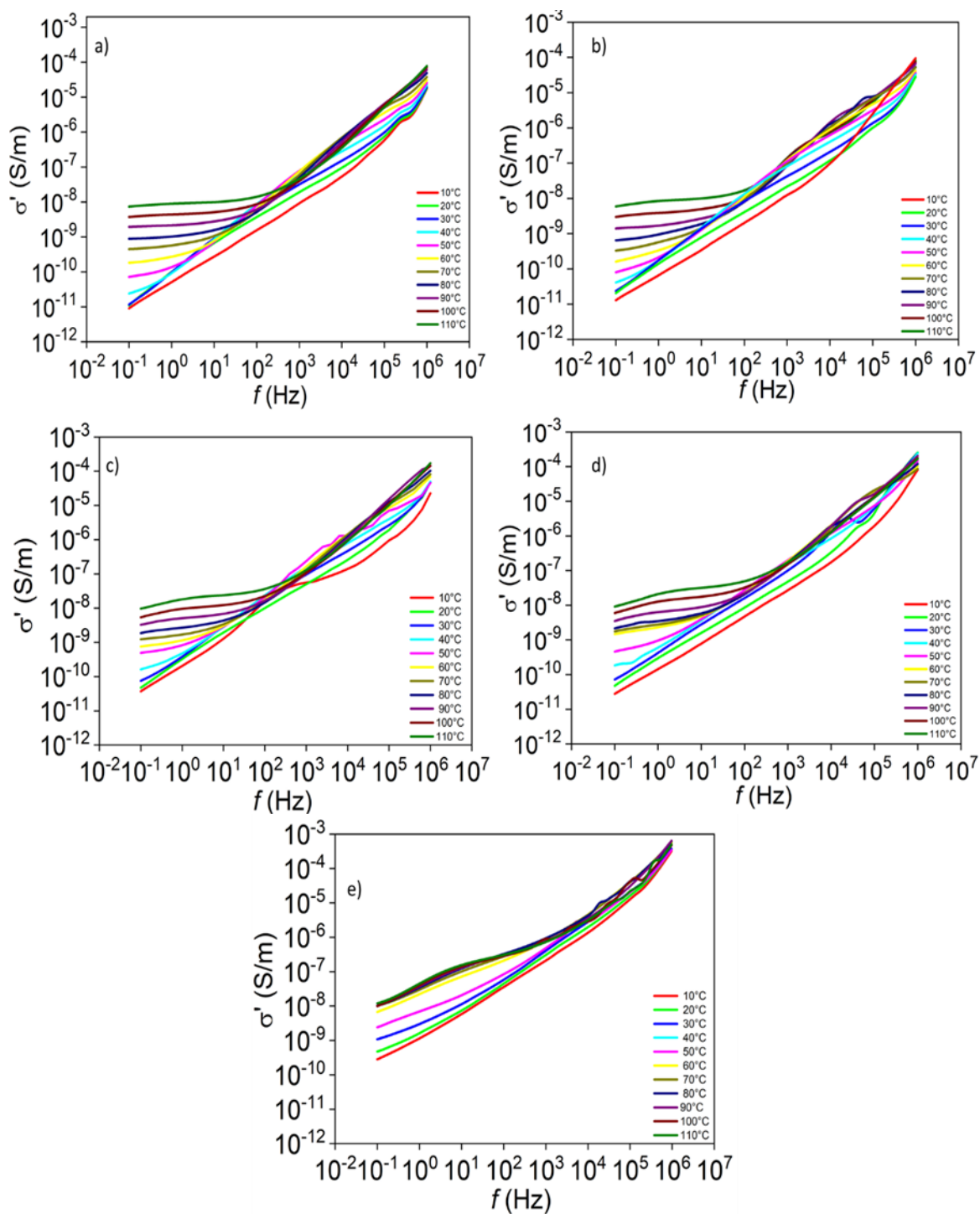
Fonte: Próprio autor.

Figura A 2: Constante dielétrica real em função da frequência em diferentes temperaturas para o compósito PUR/PZT em diferentes concentrações volumétrica de PZT: (a) 10%, (b) 20%, (c) 30%, (d) 40% e (e) 50%



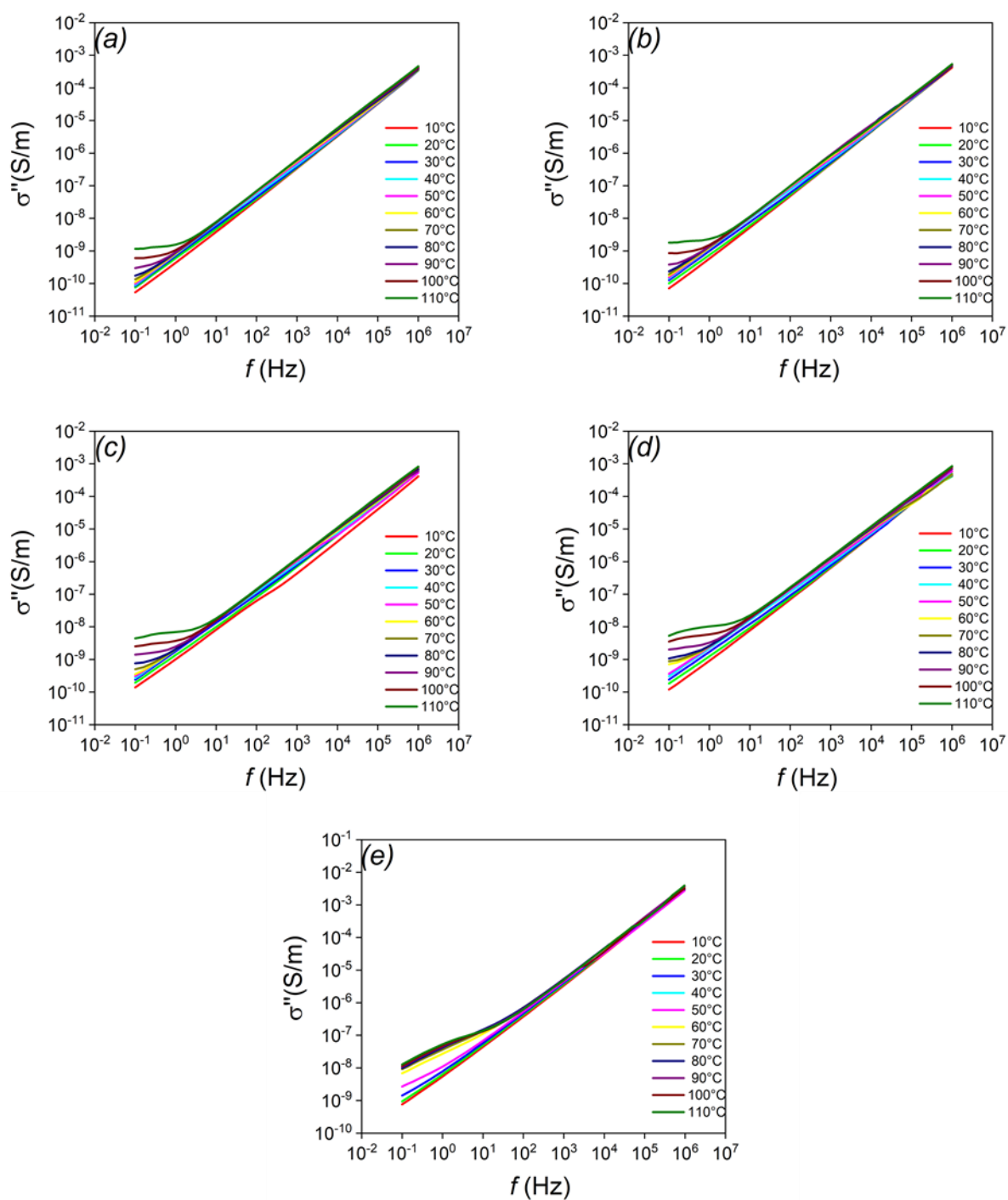
Fonte: Próprio autor.

Figura A 3: Condutividade elétrica real em função da frequência em diferentes temperaturas para o compósito PUR/PZT em diferentes concentrações volumétrica de PZT: (a) 10%, (b) 20%, (c) 30%, (d) 40% e (e) 50%



Fonte: próprio autor.

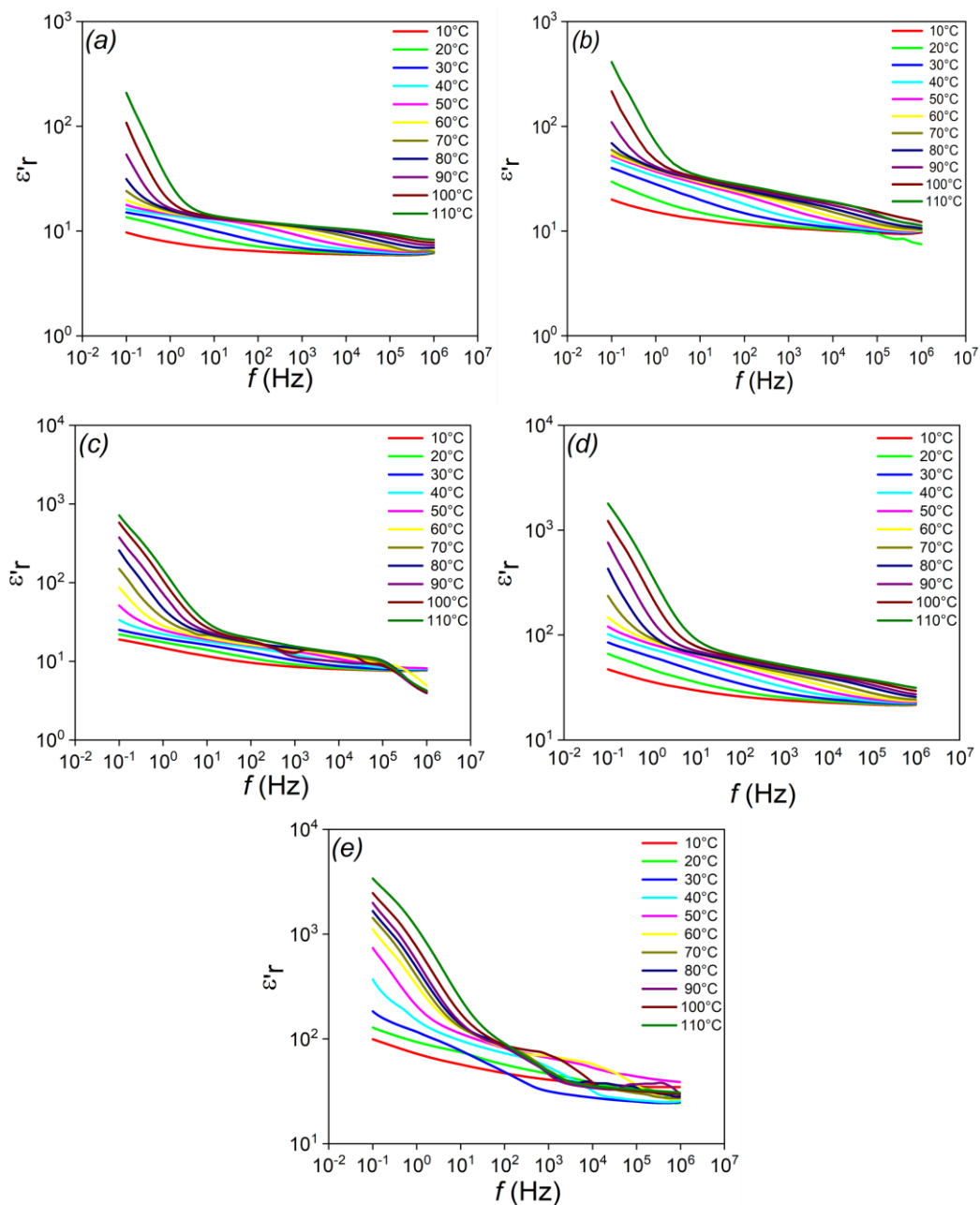
Figura A 4: Condutividade elétrica imaginária em função da frequência em diferentes temperaturas para o compósito PUR/PZT em diferentes concentrações volumétrica de PZT: (a) 10%, (b) 20%, (c) 30%, (d) 40% e (e) 50%



Fonte: Próprio autor

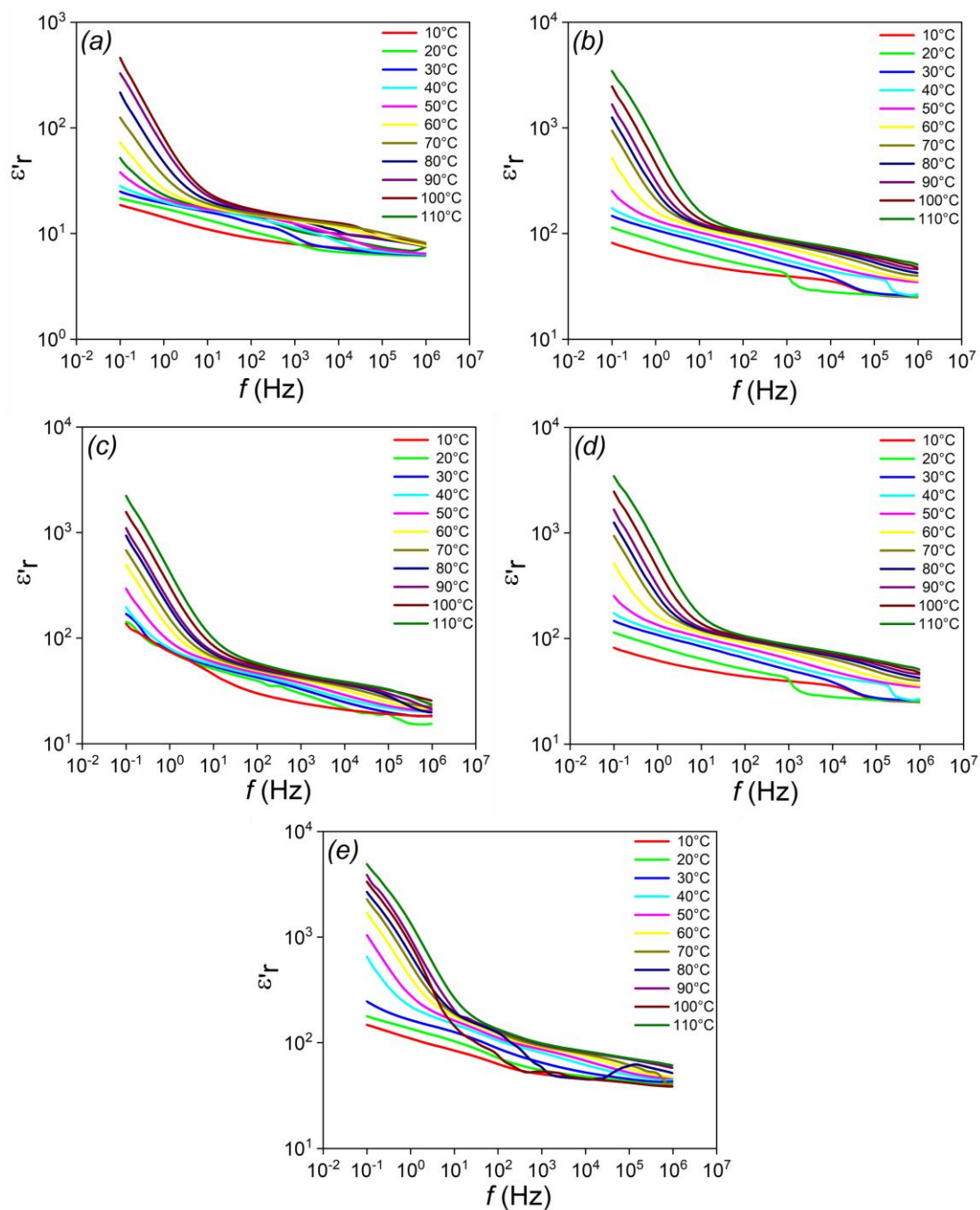
APÊNDICE B - Figuras da constante dielétrica real e imaginária, condutividade elétrica real e imaginária em função da frequência e em diferentes temperaturas para os compósitos PUR-MWCNT1/PZT e PUR-MWCNT3/PZT

Figura B 1: Permissividade dielétrica real função da frequência em diferentes temperaturas para o compósito PUR-MWCNT1/PZT em diferentes concentrações volumétrica de PZT: (a) 10%, (b) 20%, (c) 30%, (d)40% e (e) 50%



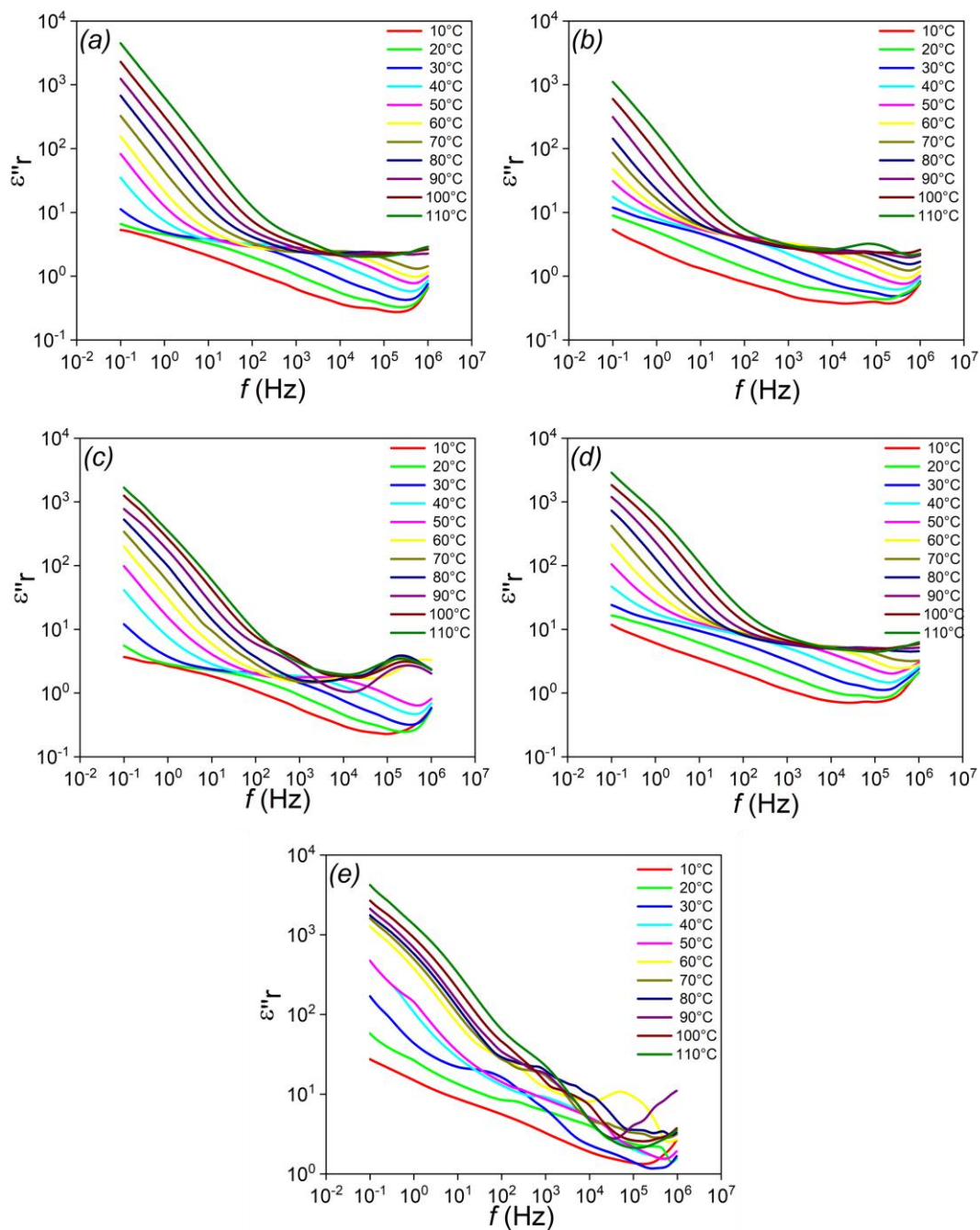
Fonte: Próprio autor.

Figura B 2: Permissividade real dielétrica em função da frequência em diferentes temperaturas para o compósito PUR-MWCNT3/PZT em diferentes concentrações volumétrica de PZT: (a) 10%, (b) 20%, (c) 30%, (d) 40% e (e) 50%



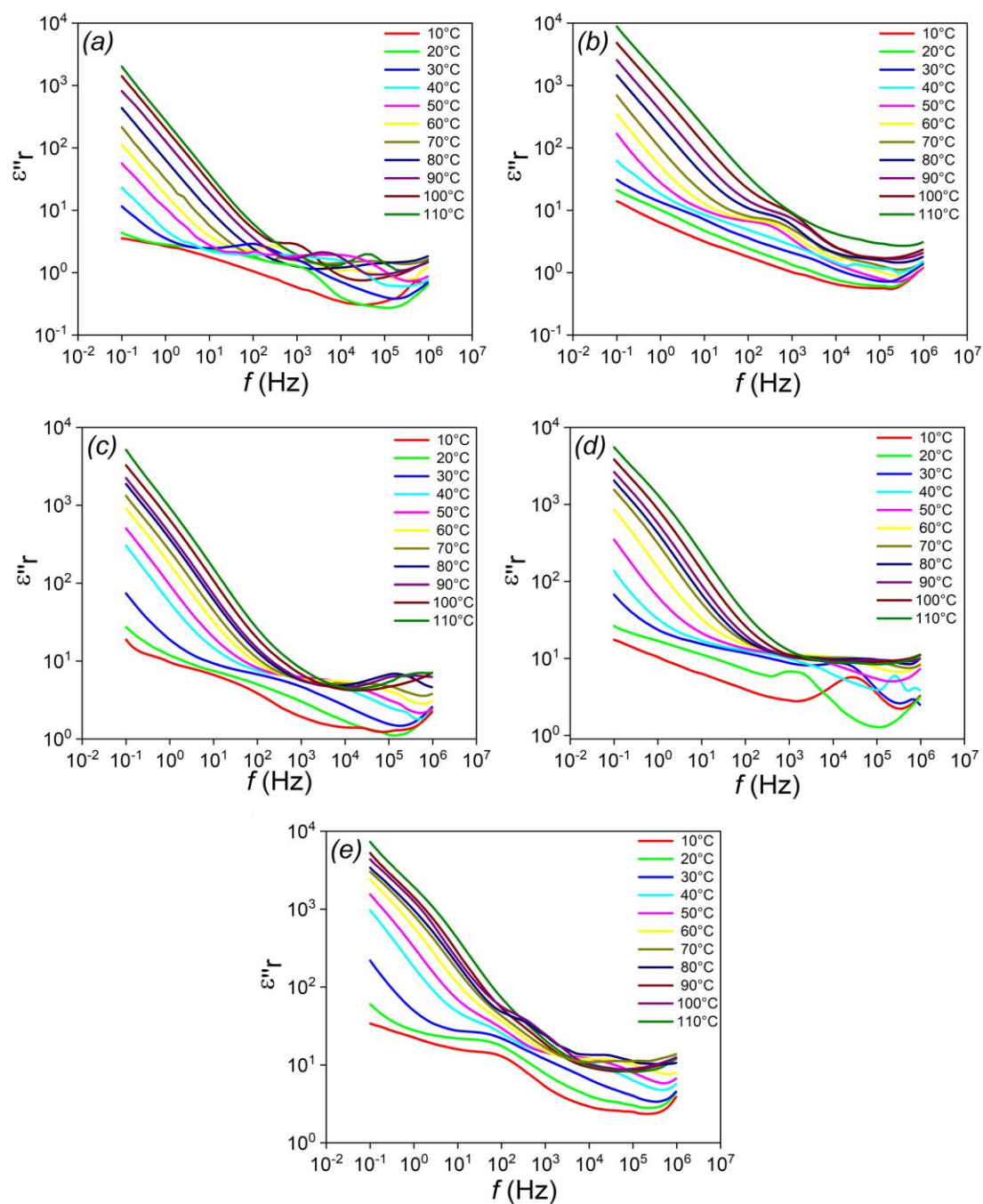
Fonte: Próprio autor.

Figura B 3: Permissividade dielétrica imaginária em função da frequência em diferentes temperaturas para o compósito PUR-MWCNT1/PZT em diferentes concentrações volumétrica de PZT: (a) 10%, (b) 20%, (c) 30%, (d)40% e (e) 50%



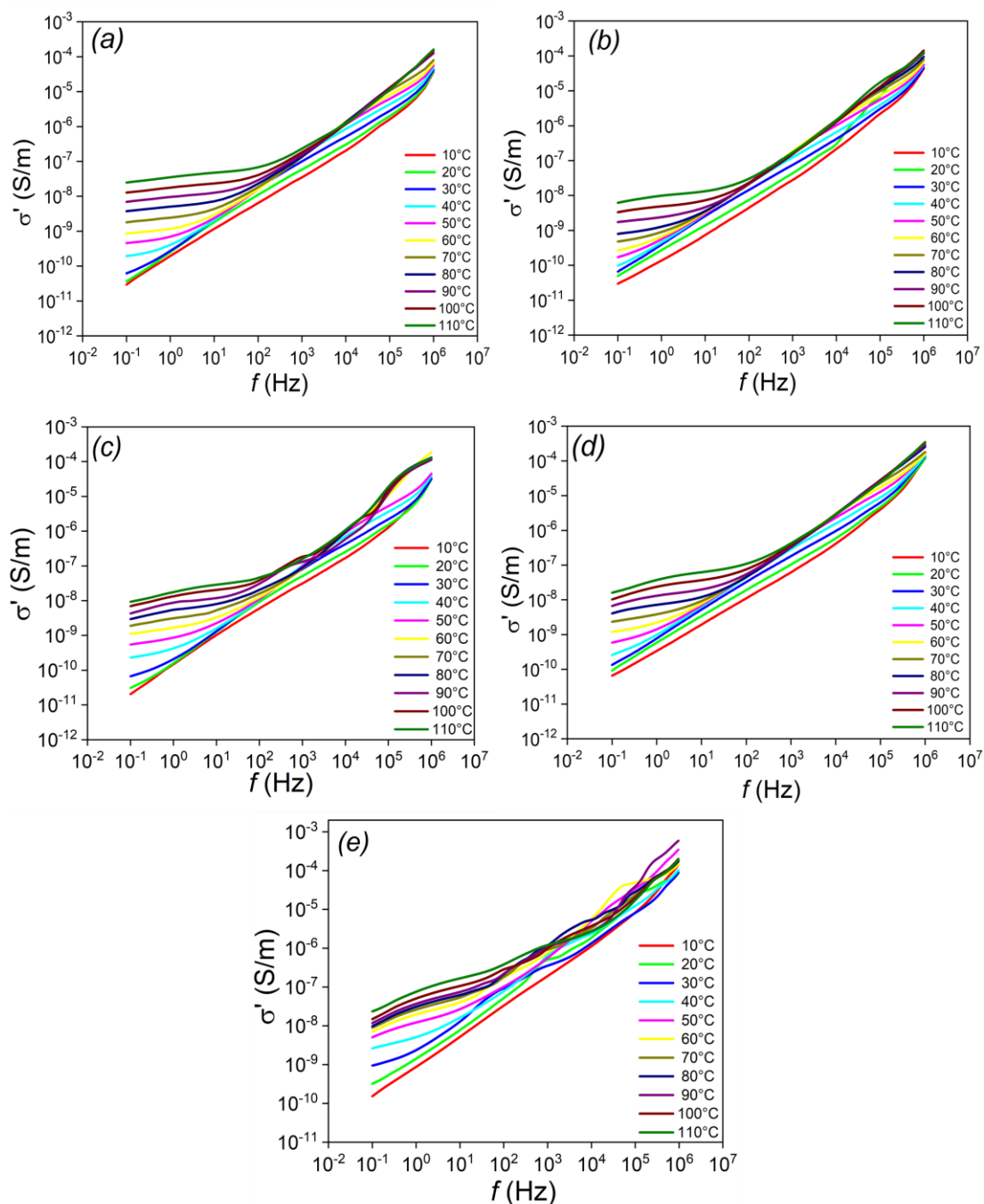
Fonte: Próprio autor.

Figura B 4: Permissividade dielétrica imaginária em função da frequência em diferentes temperaturas para o compósito PUR-MWCNT3/PZT em diferentes concentrações volumétrica de PZT: (a) 10%, (b) 20%, (c) 30%, (d)40% e (e) 50%



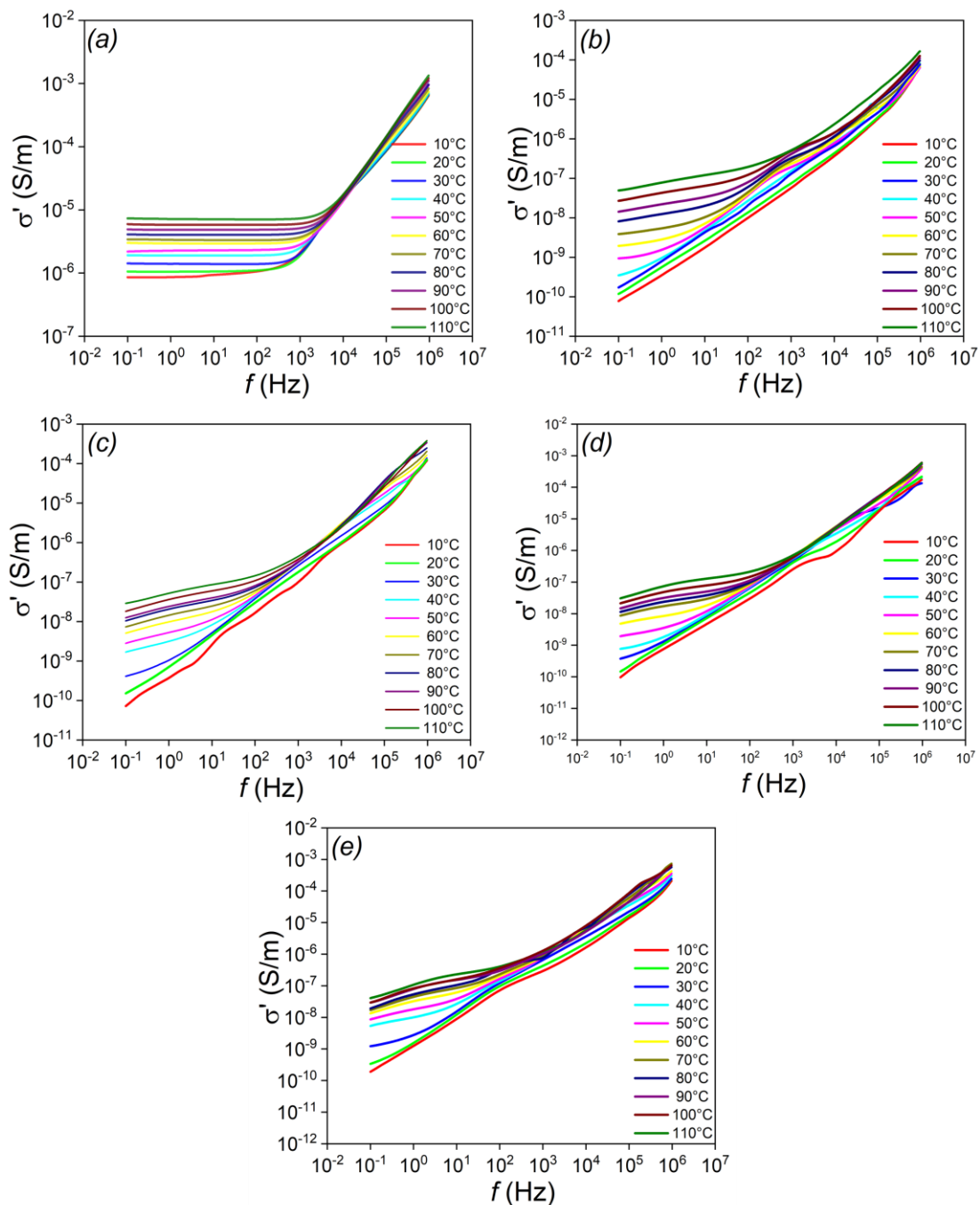
Fonte: Próprio autor.

Figura B 5: Condutividade elétrica real em função da frequência em diferentes temperaturas para o compósito PUR-MWCNT1/PZT em diferentes concentrações volumétrica de PZT: (a) 10%, (b) 20%, (c) 30%, (d)40% e (e) 50%



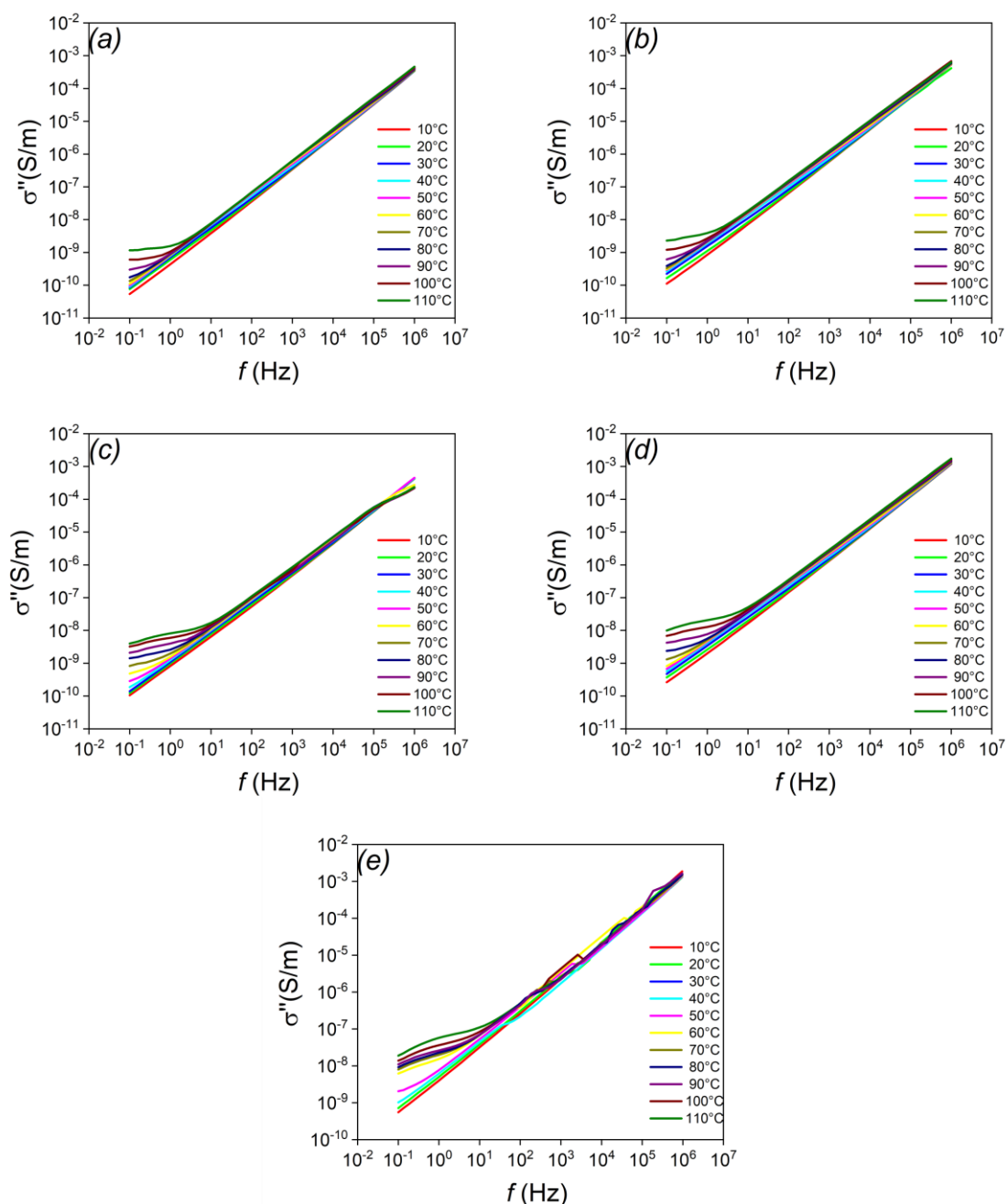
Fonte: Próprio autor.

Figura A 6: Condutividade elétrica real em função da frequência em diferentes temperaturas para o compósito PUR-MWCNT3/PZT em diferentes concentrações volumétrica de PZT: (a) 10%, (b) 20%, (c) 30%, (d) 40% e (e) 50%



Fonte: Próprio autor.

Figura A 7: Condutividade elétrica imaginária em função da frequência em diferentes temperaturas para o compósito PUR-MWCNT1/PZT em diferentes concentrações volumétrica de PZT: (a) 10%, (b) 20%, (c) 30%, (d) 40% e (e) 50%



Fonte: Próprio autor

Figura A 8: Condutividade elétrica imaginária em função da frequência em diferentes temperaturas para o compósito PUR-MWCNT3/PZT em diferentes concentrações volumétrica de PZT: (a) 10%, (b) 20%, (c) 30%, (d) 40% e (e) 50%

