

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

JOÃO GUSTAVO LEITE COSTA

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICA, DIELÉTRICA E
PIEZOELÉTRICA DO COMPÓSITO COM CONECTIVIDADE 1-3 DE
POLIURETANO DE ÓLEO DE MAMONA COM
BASTÕES DE PZT E MWCNT**

JOÃO GUSTAVO LEITE COSTA

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICA, DIELÉTRICA E
PIEZOELÉTRICA DO COMPÓSITO COM CONECTIVIDADE 1-3 DE
POLIURETANO DE ÓLEO DE MAMONA COM
BASTÕES DE PZT E MWCNT**

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

Michael Jones da Silva
Orientador

Alex Otávio Sanches
Coorientador

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

C837a Costa, João Gustavo Leite.
Avaliação das propriedades elétrica, dielétrica e piezoelétrica do compósito com conectividade 1-3 de poliuretano de óleo de mamona com bastões de PZT e MWCNT / João Gustavo Leite Costa. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2022
86 f. : il.

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

Orientador: Michael Jones da Silva
Coorientador: Alex Otávio Sanches
Inclui bibliografia

1. Poliuretano à base de óleo de mamona. 2. MWCNT. 3. PZT. 4. Compósitos.
5. Sensor.

Raiane da Silva Santos
Raiane da Silva Santos

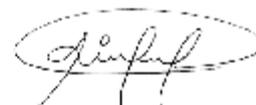
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Avaliação das propriedades elétrica, dielétrica e piezoelétrica do composto com conectividade 1-3 de poliuretano de óleo de mamona com bastões de PZT e MWCNT.

AUTOR: JOÃO GUSTAVO LEITE COSTA
ORIENTADOR: MICHAEL JONES DA SILVA
COORIENTADOR: ALEX OTÁVIO SANCHES

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)
Departamento de Engenharia de Energia / UNESP - Câmpus Experimental de Rosana



Prof. Dr. CÍCERO RAFAEL CENA DA SILVA (Participação Virtual)
Instituto de Física / Universidade Federal do Mato Grosso do Sul - UFMS

Prof. Dr. IDALCI CRUVINEL DOS REIS (Participação Virtual)
Laboratório de Materiais / Instituto Federal Goiano

Ilha Solteira, 29 de abril de 2022

DEDICATÓRIA

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus pela minha vida e por todo o caminho que me proporcionou seguir.

Agradeço ao meu pai, à minha mãe e ao meu irmão pelo apoio e suporte; por tudo o que fizeram por e para mim, inclusive abdições para eu cumprir o objetivo de virar mestre.

Agradecer também à minha avó por todas as orações e pela saudade. Enfim, à minha família por todo o apoio.

Agradecer a Juliana Sargentelli Martins, minha namorada, pelo apoio, compreensão e por tudo que ela fez por mim nesse tempo de mestrado. Obrigado pelo amor e companhia. Obrigado de coração, mesmo.

Agradecer à família com que eu convivi durante minha graduação: “Irgou”, “Felipão”, “Diogo” e “Quarta feira”, o meu mestrado também foi por vocês. Gratidão a todos.

Agradecer ao restante da família que a UNESP – Rosana me deu: “Mamede”, “Meneiz”, “Catuaba”, “Eixo Y”, “Filho”, “Tubbies” - vocês são as melhores pessoas com quem eu poderia conviver.

Aos melhores “teammate” e amigos com os quais eu posso contar e levarei por toda a minha vida: Gabriel “Jeca” Baldin Nogueira e Felipe “Fefe” Emanuel Sales, vocês são as melhores pessoas que poderiam entrar na minha vida, eu sou muito grato pela amizade de vocês.

Agradecer ao amigo que se tornou irmão, “Pedrão”, obrigado pela companhia nesse tempo de mestrado. Valeu pela companhia nesse tempo.

À família que a pesquisa me trouxe: “Fernandão” e Diego. Obrigado pela amizade, pelas conversas e pelos ensinamentos de vocês; eles foram essenciais para a minha vida profissional, obrigado por tudo.

Agradecer ao Alex, por todos os ensinamentos para esse projeto andar, por todos os conselhos e aprendizado, saiba que eu utilizei o máximo dos seus ensinamentos para conclusão do projeto.

Agradecer a Josiane, pela ajuda para conclusão do projeto, pela proatividade e pela produção de bastões de PZT.

Ao Prof. Dr. José Antônio Malmonge pelos ensinamentos e dicas e ao Prof. Dr. Luiz Francisco Malmonge, não só por ter me salvado com o estágio, mas também por confiar em mim, você foi essencial para as novas escolhas da minha vida, obrigado pela oportunidade e por tudo que em pouco tempo me mostrou.

Agradecer ao Prof. Dr. Michael Jones da Silva, que lá em 2016 me apresentou o projeto e, desde então, não desistiu de mim. Obrigado por todos os ensinamentos e broncas nesse período. Pode ter certeza de que em algum momento eu vou começar o doutorado e vou te procurar para isso. Obrigado não só por ser o melhor orientador que eu poderia escolher, mas por ser um exemplo de pessoa, profissional e dedicação em tudo o que faz; por sempre tentar ajudar a pessoa da melhor maneira. O mundo precisa de mais pessoas como o senhor. Obrigado por tudo até aqui.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece a Fapesp (processo: 2017/19809-5) pelo suporte financeiro na compra de reagentes e material para a produção dos compósitos piezoelétricos. A CAPES pelo auxílio financeiro por meio da concessão da bolsa de mestrado (processo: 88887.481149/2020-00).

Dedico este trabalho a melhor família que eu poderia ter: José Antônio Brandão Costa, Luiza Adriana Leite Costa e Pedro Henrique Leite Costa.

RESUMO

Materiais capazes de alterar uma ou mais de suas propriedades quando submetido a um estímulo externo são classificados como inteligentes e entre essa ampla classe de materiais, destacam-se os compósitos piezoelétrico. Neste sentido, o presente trabalho objetiva obter compósitos piezoelétricos com conectividade 1-3 formados por uma matriz polimérica de poliuretano à base de óleo de mamona (PUR) e bastões de PZT, com e sem uma fase condutora (nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT)). Para a obtenção das amostras foram obtidos bastões de PZT com diâmetro médio de 3 mm e foram utilizados 16 bastões para a obtenção das amostras sem e com a fase condutora (4,70% em volume de MWCNT). Para avaliar se a dispersão de MWCNT influenciou nas propriedades elétricas e piezoelétricas dos compósitos piezoelétricos 1-3, as amostras foram avaliadas por meio da técnica de impedância elétrica, medida de corrente dc e coeficiente piezoelétrico d_{33} . A análise da condutividade elétrica dc (σ_{dc}) e ac ($\sigma'(f)$) das amostras demonstrou que a dispersão de MWCNT não impactou na propriedade elétrica compósito 1-3, isso era esperado uma vez que a concentração de MWCNT está abaixo do limiar de percolação. Tais dados evidenciam que processo de condução foi realizado principalmente com movimento dos dipolos no interior dos bastões de PZT e do movimento de carga espacial. Tanto a condutividade relativa $\sigma^*(f)$ quanto a permissividade relativa ($\varepsilon^*(f)$) dos compósitos 1-3 apresentaram comportamento dependente da frequência para toda faixa estudada; tal comportamento é característico de sólidos desordenados. A análise de MEV demonstrou que houve boa interação entre as fases matriz PUR e bastões de PZT. Já o coeficiente d_{33} demonstrou que adição de MWCNT na matriz melhorou a propriedade piezoelétrica do compósito trifásico PUR-MWCNT/PZT 1-3 em relação ao compósito bifásico PUR/PZT 1-3, cujo valor foi aproximadamente 210 ± 12 pC/N contra 176 ± 13 pC/N respectivamente. Por fim, os testes não-destrutivos por meio da técnica de emissão acústica, aplicando como fonte simuladora a queda de uma esfera maciça e a quebra da ponta do grafite, mostraram que ambas as amostras têm potencial para aplicação como sensor de saúde estrutural, no entanto, a amostra com a fase condutora apresentou melhor sinal, o que demonstra que a dispersão de MWCNT teve impacto positivo na captação do sinal gerado.

Palavras-chaves: poliuretano à base de óleo de mamona; MWCNT; PZT; compósitos; sensor.

ABSTRACT

Materials capable of altering one or more of their properties when subjected to an external stimulus are classified as intelligent and among this wide class of materials stands out the piezoelectric composites. In this sense, the present work aimed to obtain piezoelectric composites with 1-3 connectivity formed by a polymeric matrix of polyurethane based on castor oil (PUR) and PZT rods, with and without a conductive phase (multi walled carbon nanotubes (MWCNT)). To obtain the samples, PZT rods with an average diameter of 3 mm were obtained, where 16 rods were used to obtain the samples without and with the conductive phase (4.70% in volume of MWCNT). To evaluate whether MWCNT dispersion influenced the electrical and piezoelectric properties of piezoelectric composites 1-3, the samples were evaluated using the technique of electrical impedance, dc current measurement and piezoelectric coefficient d_{33} . The electrical conductivity analysis dc (σ_{dc}) and ac ($\sigma'(f)$) samples demonstrated that MWCNT dispersion did not impact composite electrical property 1-3, this was expected once the Concentration of MWCNT is below the percolation threshold. This evidences that the conduction process is carried out mainly with movement of the dipoles inside the PZT rods and the space load movement. Both relative conductivity $\sigma^*(f)$ and relative permittiveness ($\varepsilon^*(f)$) of the composites 1-3 presented frequency-dependent behavior for the entire studied range, such behavior is characteristic of disordered solids. MEV analysis showed that there was good interaction between the PUR matrix phases and PZT rods. The d_{33} coefficient showed that the addition of MWCNT in the matrix improved piezoelectric property of the three-phase composite PUR-MWCNT/PZT 1-3 in relation to the biphasic composite PUR/PZT 1-3, whose value was approximately 210 ± 12 pC/N versus 176 ± 13 pC/N respectively. Finally, non-destructive tests by means of acoustic emission technique, applying as a phantom source the fall of a massive sphere and the breaking of the graphite tip, showed that both samples have potential for application as a structural health sensor, however, the sample with the conductive phase showed better signal, which demonstrates that the dispersion of MWCNT had a positive impact on the capture of the generated signal.

Keywords: polyurethane based on castor oil; MWCNT; PZT; composites; sensor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reação de síntese do poliuretano.	16
Figura 2: Estrutura do óleo de mamona.....	17
Figura 3: Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono: a) grafite; b) diamante; c) fulereno; d) nanotubo de carbono de parede simples; e) nanotubo de carbono de parede múltipla; f) grafeno.	18
Figura 4: Diagrama da formação de nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafite...19	
Figura 5: Geometrias dos nanotubos de carbono (a) armchair, (b) zigzag e (c) quiral.	20
Figura 6: Modelo de matriz quadrada isolante com eletrodo na ponta.	21
Figura 7: Percolação de sítios de uma rede bidimensional entre eletrodos para concentrações de sítios: (a) $p(n) < p_c$; (b) $p(n) = p_c$; (c) $p(n) > p_c$	22
Figura 8: Estrutura cristalina de uma cerâmica piezoelétrica tradicional.....	23
Figura 9: Dez possíveis padrões de conectividade para compósitos bifásicos.....	25
Figura 10: Diagrama da obtenção dos compósitos PUR/NTC.....	29
Figura 11: (a) Forma de latão para bastões de 3 mm; (b) Forma preenchida com a mistura particulado PZT/álcool isopropílico; (c) Bastões secos.....	30
Figura 12: Substrato de vidro utilizado como base e suporte para apoiar os bastões na vertical feito em PLA. (a) sem o PUR; (b) com o PUR.....	31
Figura 13: Amostra 1-3 PUR-NTC/PZT pintada com tinta condutora.	32
Figura 14: Teste de emissão acústica. Fonte simulada com queda de uma esfera metálica.....	35
Figura 15: Análises de Impedância das amostras do PUR e do compósito piezoelétrico 1-3 PUR/PZT com diferentes quantidades de bastões PZT. (a) parte real e (b) parte imaginária do complexo de impedância em função da Frequência.	38
Figura 16: Condutividade ac das amostras do PUR e do compósito piezoelétrico 1-3 PUR/PZT com diferentes quantidades de bastões PZT. (a) parte real e (b) parte imaginária do complexo de impedância em função da Frequência.	40
Figura 17: Análises da permissividade relativa em função da frequência para as amostras do compósito piezoelétrico 1-3 e para o PUR puro.	41
Figura 18: Módulo da capacitância em função da frequência para as amostras do compósito piezoelétrico 1-3 e para o PUR puro.....	43
Figura 19: Valores de d_{33} obtidos para amostras do compósito PUR/PZT 1-3 com 45 e 90 bastões. Medidas realizadas um dia e 30 dias após a polarização.	45
Figura 20: Gráfico da condutividade dc ao longo dos dias para a amostra de PUR puro.	47

Figura 21: Gráfico da condutividade dc ao longo dos dias para os nanocompósitos com: (a) 4% de volume de nanotubos de carbono e (b) 5% de volume de nanotubos de carbono.....	48
Figura 22: Gráfico da condutividade dc analisada no dia 14 do nanocompósito PUR/NTC em função da quantidade em volume de NTC introduzido na matriz polimérica.	49
Figura 23: Gráfico da (a) parte real e (b) imaginária da impedância em função da frequência para as amostras de PUR puro, PUR/PZT 1-3 e PUR-MWCNT/PZT 1-3 em temperatura ambiente.....	51
Figura 24: Gráfico da (a) parte real e (b) imaginária da condutividade elétrica em função da frequência do compósito PUR/PZT 1-3 e PUR-MWCNT/PZT 1-3 em temperatura ambiente.....	53
Figura 25:(a) análise da permissividade relativa e (b) do módulo da capacitância em função da frequência para as amostras do compósito piezoelétrico PUR/PZT e PUR-MWCNT/PZT e, para o PUR puro.	55
Figura 26: Resposta do sensor em função do tempo para o teste de queda da esfera massiva sobre uma placa de fibra de carbono: (a) compósito bifásico PUR/PZT e (b) compósito trifásico PUR-MWCNT/PZT.	59
Figura 27: Resposta do sensor para diferentes distâncias da fonte de EA para o teste de queda da esfera massiva: (a) compósito bifásico PUR/PZT e (b) compósito trifásico PUR-MWCNT/PZT.	60
Figura 28: Resposta do sensor em função do tempo para o teste de quebra do grafite sobre uma placa de fibra de carbono: (a) compósito bifásico PUR/PZT e (b) compósito trifásico PUR-MWCNT/PZT.....	61
Figura 29: Análise morfológica do compósito piezoelétrico 1-3 com uma fase condutora PUR-NTC/PZT (4,70% de NTC).....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Quantidade mássica de NTC para obtenção das amostras do nanocompósito.	28
Tabela 2: Análise comparativa de permissividade relativa das amostras dos compósitos PUR/PZT, PUR e PZT puro, na frequência de 1 kHz.	42
Tabela 3: Valores dos coeficientes piezoelétricos obtidos para as amostras de PUR/PZT e PUR-NTC/PZT com 1% de NTC, 1 dia e 30 dias após a polarização.	56
Tabela 4: Análise comparativa dos valores de d_{33} das amostras PUR/PZT, PUR-NTC/PZT 1- 3 e de trabalhos da literatura.	57

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	Polímeros	16
2.1.1	Poliuretano à base de óleo de mamona	16
2.2	Nanotubos de Carbono	17
2.3	Teoria de Percolação	20
2.4	Piezoelasticidade e o PZT	22
2.5	Compósitos	23
2.5.1	Compósitos piezoelétrico	24
2.5.2	Conectividade em compósitos	24
3	OBJETIVO	26
3.1	Objetivo Geral	26
3.2	Objetivos Específicos	26
4	MATERIAIS E METÓDOS	27
4.1	Materiais	27
4.2	Obtenção dos compósitos PUR/ MWCNT	27
4.3	Obtenção dos bastões de PZT	30
4.4	Obtenção dos Compósitos 1-3 sem e com MWCNT	31
4.5	Caracterização das Amostras	33
4.5.1	Análise Morfológica.....	33
4.5.2	Análise Condutividade dc	33
4.5.3	Espectroscopia de impedância	33
4.5.4	Polarização e coeficiente piezoelétrico	34
4.5.5	Testes de emissão acústica (EA)	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
5.1	Compósito bifásico PUR/PZT 1-3	36
5.1.1	Propriedades Elétricas e Dielétricas	36
5.1.2	Coefficiente Piezoelétrico Longitudinal d_{33}	43
5.2	Compósito Piezoelétrico trifásico PUR-MWCNT/PZT -3	46
5.2.1	Análise do nanocompósito PUR-MWCNT	46
5.2.1.1	Análise elétrica dc	46
5.2.2	Análise dos compósitos PUR/PZT 1-3 e PUR-MWCNT/PZT 1-3.....	50
5.2.2.1	Análises dielétricas e elétricas ac	50
5.2.2.2	Coefficiente Piezoelétrico Longitudinal d_{33}	56
5.2.2.3	Teste de sensor.....	58

5.2.2.4	Análise morfológica	61
6	IMPACTO NA SOCIEDADE	63
7	CONCLUSÃO	64
9	REFERÊNCIAS	66
	APÊNDICE A	78
	APÊNDICE B	84

1 INTRODUÇÃO

Materiais capazes de modificar uma ou mais propriedades físicas ou químicas quando expostos a um estímulo externo são classificados como materiais inteligentes e podem ser aplicados em variedades de situações, entre elas: monitoramento de estruturas e sistemas, utilizados como sensores, outras diversas aplicações [1, 2]. Uma das aplicações dos materiais inteligentes e que vem ganhando destaque nos últimos anos tem sido no Monitoramento de Saúde Estrutural (SHM) e detecção de falhas em estruturas [3, 4]. Para tais aplicações, vários tipos de sensores podem ser utilizados tais como: emissão de radiação visível por fibras ópticas, materiais piezoelétricos, materiais magnetostritivos e piezoresistivos e, ligas com memória de forma (Shape Memory Alloy - SMAs) [5, 6, 7, 8]. Entre esses materiais, aqueles com propriedades piezoelétricas vêm recebendo grande destaque devido a seu baixo custo, a sua capacidade de resposta a estímulos, além de sua compatibilidade com materiais da construção civil [9].

Por definição, a piezoelectricidade pode ser definida de forma simples como a capacidade de certos materiais em converter uma deformação mecânica em energia elétrica ou no processo inverso, isto é, na variação das características geométricas a partir de um estímulo elétrico externo [10, 11]. Essa propriedade foi primeiramente observada em meados de 1880 pelos irmãos Curie quando realizavam experiência em cristais de quartzo. Dentre os materiais que apresentam essa propriedade, destacam-se os materiais ferroelétricos, tais como as cerâmicas piezoelétricas com estrutura perovskita, entre elas: o titanato zirconato de chumbo (PZT) [12,] e o titanato de bário (BaTiO₃) [13]. Os materiais não cerâmicos também têm apresentado propriedades piezoelétricas: o óxido de zinco (ZnO) [14] e o nitreto de gálio (GaN) [15] e em materiais poliméricos como o polifluoreto de vinilideno (PVDF) [16].

As cerâmicas com estrutura perovskita, com destaque para o PZT, tem sido o material mais utilizado, principalmente, devido as suas excelentes propriedades piezoelétricas, elevada constante dielétrica e por apresentar polarização espontânea abaixo da temperatura de Curie (T_C). No entanto, uma das desvantagens do PZT tem sido sua baixa propriedade mecânica, principalmente quando requerida para situações que demandam tensões mecânicas [17, 18]. Para tentar superar o problema da baixa propriedade mecânica, uma das alternativas tem sido a incorporação das cerâmicas piezoelétricas em uma matriz polimérica com a finalidade obter

novo material, denominado compósito. A obtenção de um compósito tem por objetivo unir as boas propriedades piezoelétricas e dielétricas das cerâmicas ferroelétricas com as boas propriedades mecânicas, a leveza e a moldabilidade dos polímeros [19]. Assim, uma variedade de polímeros pode ser utilizada - sintéticos naturais e sintéticos [20, 21, 22 - quando se pretender usar um polímero para ser suporte de partículas cerâmicas.

Nesse sentido, os materiais compósitos, formados por uma matriz polimérica e como segunda fase cerâmicas piezoelétricas, mais amplamente estudados, são os que apresentam conectividade 0-3, devido sua rota de síntese fácil e de custo reduzido. Nesse tipo de compósitos, as partículas de cerâmicas estão dispersas aleatoriamente na matriz polimérica e, não há contato físico ou conectividade entre elas; por outro lado, a matriz polimérica se encontra auto conectada nas três direções (considerando um sistema cartesiano). Um dos problemas comumente encontrados em compósitos piezoelétricos 0-3 está relacionado com o baixo coeficiente piezoelétrico pós polarização. Isso decorre devido ao fato das partículas cerâmicas estarem embebidas em matriz polimérica com baixa constante dielétrica, o que por sua vez impossibilita aplicação de elevados campos elétricos, dificultando uma polarização mais efetiva [23, 24].

Uma forma de superar esse problema tem sido por meio da inserção de uma fase condutora, como partículas baseadas em polímeros condutores e materiais baseados em carbono (grafite, negro de fumo, grafeno, nanotubo de carbono), visando melhorar a constante dielétrica da matriz, bem como aumentar a eficiência da polarização das partículas cerâmicas [25, 26, 27]. De fato, a dispersão de uma fase condutora em compósitos piezoelétricos melhora as propriedades dielétricas da matriz e, por sua vez, também ajuda no processo de polarização das partículas cerâmicas, ampliando a sua gama de aplicação. Contudo, existem outras possibilidades no processo de obtenção de compósitos piezoelétricos que visam correlacionar leveza, flexibilidade e moldabilidade das matrizes poliméricas, com alto valor do coeficiente piezoelétrico e constante dielétrica das cerâmicas ferroelétricas à boa propriedade mecânica; entre essas possibilidades destaca-se a obtenção de compósitos com outros tipos de conectividade [28].

Entre os outros tipos de conectividade das fases na obtenção de um compósito se destacam os materiais cujas fases apresentam conectividade 1-3. Tais compósitos vêm sendo cada vez mais estudados na literatura, pois apresentam boa propriedade mecânica, mobilidade, alto valor de coeficiente piezoelétrico, constante dielétrica, etc. [29, 30]. O que

difere os compósitos com conectividade 1-3 dos 0-3, relaciona-se como a segunda fase, ou como as partículas de cerâmicas ferroelétricas se auto conectam, ou seja, na conectividade 1-3 as partículas se encontram conectadas em uma das três direções, enquanto a matriz polimérica continua conectada nas três direções. Nesse tipo de estrutura apresentada pelos compósitos piezoelétricos 1-3, a polarização se torna mais eficiente, isso porque o campo elétrico externo é aplicado diretamente sobre a cerâmica, além disso não é preciso aplicar um campo elétrico elevado para obter excelentes valores das propriedades piezoelétricas.

Devido às excelentes características apresentadas por compósitos poliméricos piezoelétricos, o presente trabalho tem o objetivo de realizar um estudo das propriedades dielétrica, elétrica e piezoelétrica de compósitos piezoelétricos polímero/PZT com conectividade 1-3 sem e com nanotubo de carbono de paredes múltiplas, visando avaliar sua viabilidade como sensor de saúde estrutural.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polímeros

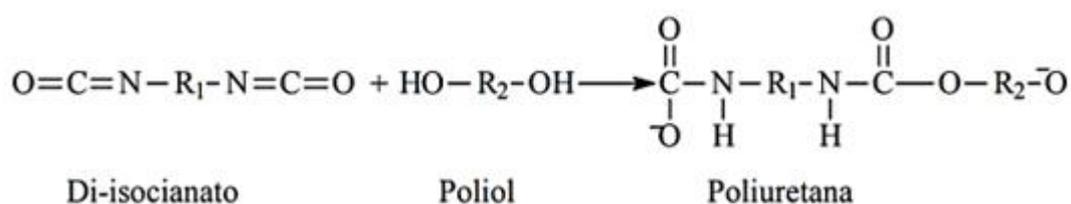
Polímeros são compostos que podem ser obtidos de origem natural ou sintética com massa molar da ordem de 10^4 a 10^6 pela repetição de muitas unidades estruturais simples (poli “muitos”; meros “partes”) [31]. Assim os polímeros podem ser classificados quanto a sua estrutura química, método de preparação, comportamento e desempenho mecânico etc. [32]. Dentre os polímeros classificados quanto a sua cadeia carbônica, destacam-se os de cadeia heterogênea, tais como os poliuretanos.

2.1.1 Poliuretano à base de óleo de mamona

O primeiro polímero baseado em cadeias uretanas foi sintetizado por volta de 1849 por Wurtz [33]. Em 1937, o químico e pesquisador alemão Otto Bayer sintetizou poliuretano (PU) a partir da poliadição (polimerização em etapas) entre um poliéster diol e um diisocianato [34]. Em primeira instância, o poliuretano foi considerado inútil, mas atualmente ele vem sendo muito utilizado em produtos do dia a dia, configurando-se como uma das classes de polímeros que continuam mudando a qualidade de vida [35].

O poliuretano é formado pela reação entre o grupo hidroxila de um polioliol com o grupo funcional de um isocianato [36]. Tal reação é do tipo exotérmica, a qual está representada na Figura 1.

Figura 1: Reação de síntese do poliuretano.



Fonte: Silva [37].

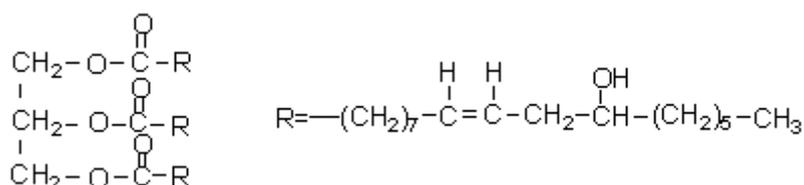
Visando a utilização de materiais biodegradáveis e ecológicos para substituição de componentes à base de petróleo, tem se buscado produtos de origem vegetal para a obtenção

de polímeros naturais e com menor impacto ambiental. Devido a esse apelo ambiental, tem se buscado óleos naturais que possam substituir, em parte, ou no todo, a produção desses polímeros. Esses produtos naturais, na maioria dos casos, são oligômeros com ampla distribuição do peso molecular e um grau considerável de ramificações [35]. Entre esses produtos, podem ser destacados os diferentes tipos de óleos vegetais, como o óleo de mamona [38], óleo de palma [39], óleo de soja [40], entre outros.

Segundo Villar (2005), o óleo de mamona (estrutura química mostrada na Figura 2) é um triglicerídeo presente na semente da planta "*Ricinus Communis*" e é comumente encontrada em regimes tropicais e subtropicais, como o Brasil. O óleo de mamona é viscoso, obtido pela prensagem das sementes ou por extração com solvente. Em média, o óleo de semente da mamona é constituído por cerca de 69,8% de triglicerídeos do ácido ricinoleico (funcionalidade = 3), 26,7% de diglicerídeos do ácido ricinoleico (funcionalidade = 2) e 3,5% de monoglicerídeos do ácido ricinoleico (funcionalidade = 1) [41].

Por tais características inerentes, o óleo de mamona pode ser utilizado como polioli e, associado ao isocianato formar o PU à base de óleo de mamona, o que ocorre pela polimerização por adição.

Figura 2: Estrutura do óleo de mamona.



Fonte: Vilar [41].

Os poliuretanos à base de óleos vegetais podem ser reaproveitados e reutilizados mediante tratamento em aplicações.

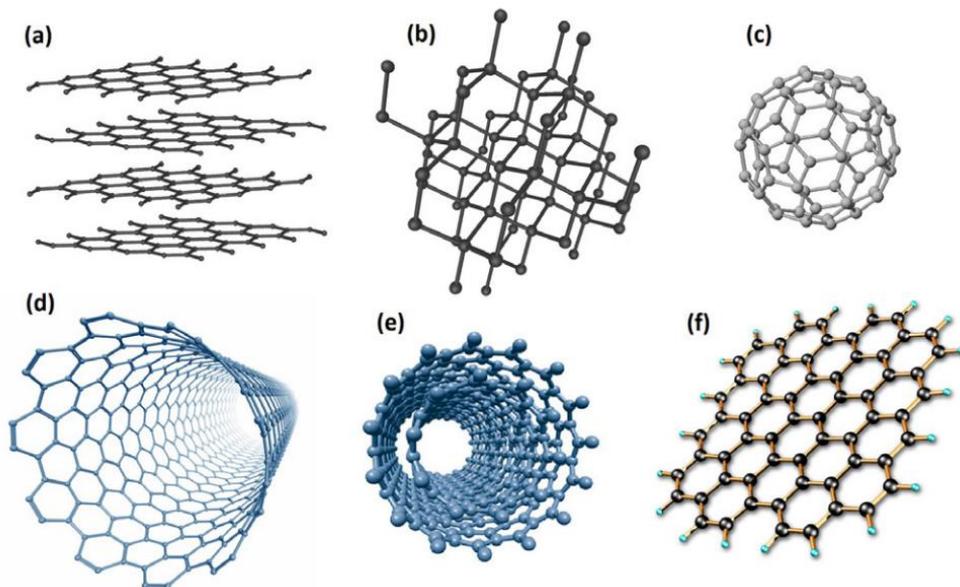
2.2 Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono (NTC) são materiais nanométricos que contém uma ou várias camadas concêntricas semelhantes à estrutura do grafite e com diâmetros na faixa de 0,4 nm até dezenas de nanômetros [42]. Os NTCs foram sintetizados pela primeira vez em

1991 pelo pesquisador Iijima, usando o processo de pirolise do grafite em plasma sob atmosfera controlada de hélio [43]. Todavia, em 1889, foram relatados em uma patente, que filamentos de carbono poderiam ser formados a partir de hidrocarbonetos em cadinho de metal em altas temperaturas [44].

Ao longo dos anos, diferentes materiais baseados em carbono estão sendo amplamente estudados. Na Figura 3 são exemplificadas as diferentes estruturas, dentre elas, destacam-se os nanotubos de carbono de paredes simples (SWCNT), localizados na Figura 3d e os nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNT), na Figura 3e.

Figura 3: Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono: a) grafite; b) diamante; c) fulereno; d) nanotubo de carbono de parede simples; e) nanotubo de carbono de parede múltipla; f) grafeno.



Fonte: Zarbin [45].

A sigla SWCNT vem do inglês *single-walled carbon nanotubes* e pode designar uma única folha de grafite enrolada formando um tubo cilíndrico. Enquanto isso, nos MWCNT, *multi walled carbon nanotubes*, várias folhas de grafite se enrolam de forma concêntrica, como um tubo coaxial, separadas entre si por uma distância muito parecida com aquela observada entre as folhas de grafeno no grafite [46].

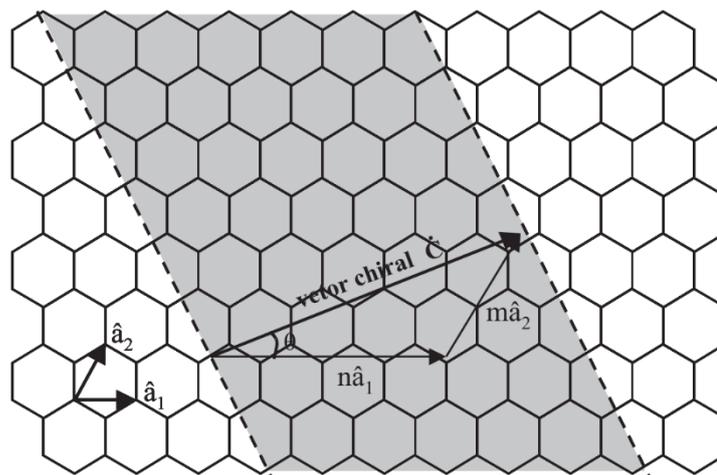
A maioria das propriedades dos nanotubos de carbono é dependente do seu diâmetro e o seu ângulo chiral (ϕ), esses dois parâmetros são conhecidos como índice de Hamada (n,m) [47].

Em SWCNT, constituído por uma única folha de grafite enrolada, em que dois sítios coincidem, o vetor chiral (C) que define a posição relativa dos dois sítios é definido mediante os índices de Hamada e pelos vetores unitários da rede hexagonal a_1 e a_2 [46].

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

A Figura 4 exibe o digrama da formação de nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafite.

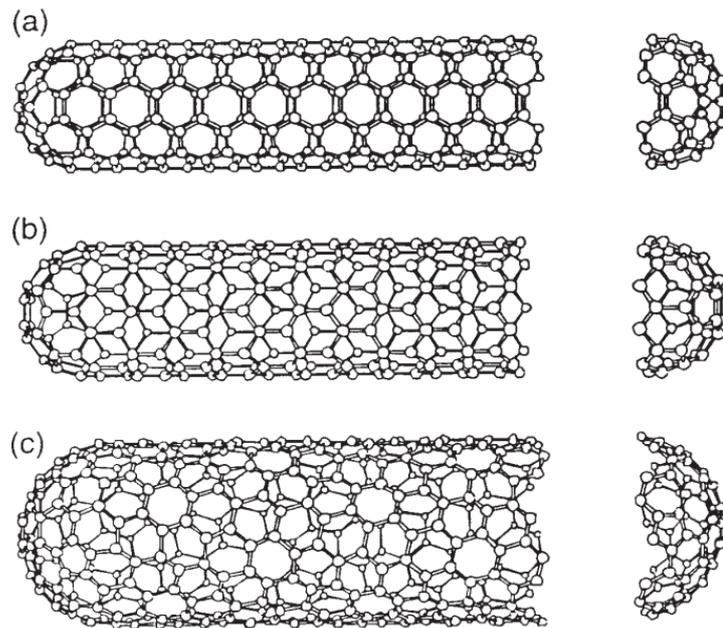
Figura 4: Diagrama da formação de nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafite.



Fonte: Herbst [46].

Os NTCs podem ser classificados dependendo do índice de Hamada (n,m), podendo ser armchair ($n = m$), zig zag ($n, 0$) ou chiral ($n \neq m \neq 0$), definidos pelo ângulo chiral (ϕ). Se $0^\circ < \phi < 30^\circ$ os NTCs têm a nomenclatura de quirais [46]. A Figura 5 apresenta a geometria respectiva de cada classificação.

Figura 5: Geometrias dos nanotubos de carbono (a) armchair, (b) zigzag e (c) quiral.



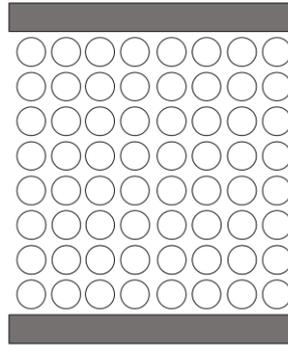
Fonte: Herbst [46].

As principais características dos NTCs são alta resistência mecânica, características semicondutoras e alta condutividade [45]. Devido a essas características, eles podem ser aplicados na indústria automotiva e aeroespacial, na fabricação de eletrônicos e microchips, na biomedicina, nanotecnologia, armazenamento de baterias, e em compósitos, onde a incorporação de NTC em polímeros leva ao aumento da resistência mecânica, aumento da condutividade, entre outros [48].

2.3 Teoria de Percolação

A teoria da percolação descreve uma variedade de fenômenos físicos e foi proposta por Broadbent e Hammersly na década de 50 para estudar a passagem de um fluido em um meio desordenado [49]. No entanto, esse conceito também é muito útil para estudar a passagem de um fluxo de corrente elétrica através de um material e está associada ao aumento de partículas condutoras no interior de uma matriz, devido à formação de redes de caminhos formados por partículas condutoras.

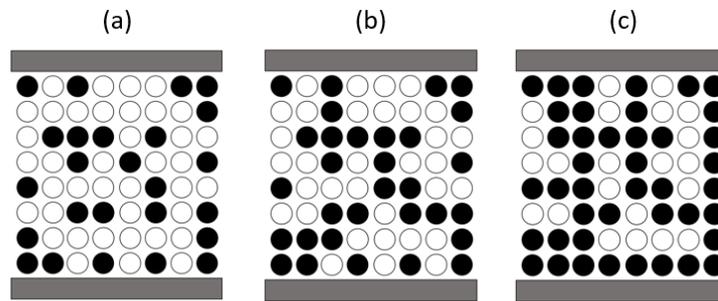
Figura 6: Modelo de matriz quadrada isolante com eletrodo na ponta.



Fonte: Editado a partir de Silva [37].

Na Figura 6, é ilustrada uma matriz quadrada, que pode ser considerada como uma matriz polimérica isolante, com $p(n-1)$ sítios vazios. Essa matriz quadrada tem a probabilidade $p(n)$ de preenchimento desses sítios vazios, tal preenchimento pode ser considerado como partículas condutoras. Nesse cenário, três situações distintas podem ocorrer: (a) se a concentração de sítios ocupados pela fase condutora é menor que uma concentração crítica ou limiar de percolação (p_c), não haverá um caminho ininterrupto de condução por onde fluirá uma corrente elétrica no sistema quando uma diferença de potencial é imposta. (b) Quando a concentração $p(n)$ for igual a p_c , surgirá o primeiro caminho ininterrupto de sítios preenchidos por partículas condutoras, ou seja, é nessa concentração que ocorrerá a percolação do sistema formando o primeiro caminho ininterrupto através do material pelo qual os portadores de carga se deslocarão sob a ação de um campo elétrico, também ocorre um forte aumento da condutividade elétrica do sistema. (c) Já quando a concentração $p(n)$ de sítios ou da fase condutora for maior que p_c , haverá diversos caminhos ininterruptos na matriz quadrada, conectados entre si; em termos da condutividade elétrica acima do limiar de percolação, a condutividade da matriz será bem próxima das partículas [37, 49, 50, 51]. A Figura 7 exemplifica as três situações descritas.

Figura 7: Percolação de sítios de uma rede bidimensional entre eletrodos para concentrações de sítios: (a) $p(n) < p_c$; (b) $p(n) = p_c$; (c) $p(n) > p_c$.



Fonte: Editado a partir de Silva [37].

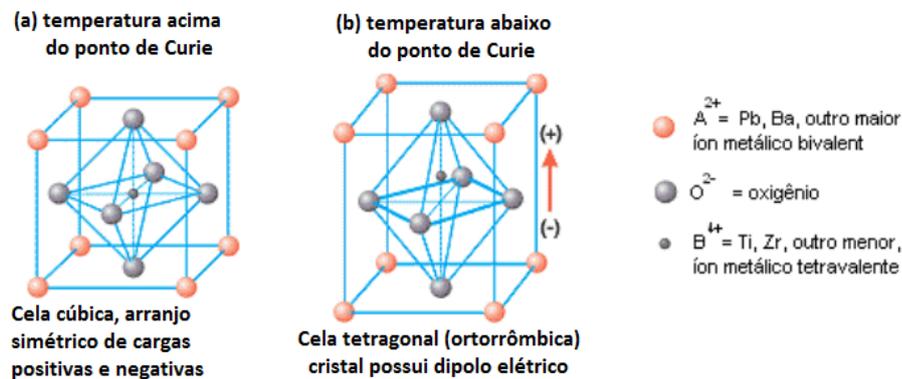
Abordagem desenvolvida para incluir princípios quânticos para fenômenos relativos à condutividade é a Teoria de Percolação – Tunelamento [52, 53].

2.4 Piezoelectricidade e o PZT

Em 1880 os irmãos Pierre e Jacques Curie descobriram o efeito piezoelétrico quando estudavam cristais de quartzo [54]. A piezoelectricidade é definida, de forma simples, como a propriedade de alguns materiais em gerar corrente elétrica quando submetidos a esforço mecânico externo, (tensão e tração) ou o processo inverso, quando submetidos a um campo elétrico externo, tem suas dimensões geométricas alteradas [55, 56]. O fenômeno da piezoelectricidade deve-se à estrutura cristalina do material, decorrente da ausência de um centro de simetria em seu retículo cristalino [57].

Além disso, mesmo o material apresentando propriedades piezoelétricas, para se obter uma resposta piezoelétrica, é necessário que a cerâmica ferroelétrica seja polarizada, para promover o alinhamento dos dipolos nos domínios ferroelétricos na direção do campo elétrico aplicado na amostra. As cerâmicas ferroelétricas, em geral, têm o padrão similar ao apresentado na Figura 8 que ilustra a estrutura de uma cerâmica ferroelétrica, acima e abaixo da temperatura de Curie (T_c).

Figura 8: Estrutura cristalina de uma cerâmica piezoelétrica tradicional.



Fonte: APC INTERNATIONAL, 2008 [54].

Exemplo desse tipo de estrutura tem sido encontrado em cerâmicas ferroelétricas com estrutura do tipo perovskita, tal como o PZT e o $BaTiO_3$. A cerâmica piezoelétrica PZT tem sido a mais amplamente utilizada por possuir elevados coeficiente piezoelétrico e constante dielétrica. Devido as suas excelentes propriedades e a seu baixo custo e facilidade na fabricação [58, 59], o PZT pode ser aplicado em uma gama de situações como: transdutores, dispositivos ressonantes, entre outras.

A estrutura do PZT apresenta o mesmo padrão ilustrado na Figura 8 e é uma solução sólida de dois compostos. A composição $PbZrO_3$ apresenta o íon Zr^{+4} no sítio B demonstrando uma estrutura ortorrômbica, possuindo propriedades anti-ferroelétricas. Por outro lado, o composto $PbTiO_3$ possui estrutura tetragonal no qual o íon Ti^{+4} ocupa a posição do sítio B, o que evidencia que esse composto apresenta propriedades ferroelétricas [54].

2.5 Compósitos

Um compósito é um material combinado criado pela montagem sintética de dois ou mais componentes - um material de reforço selecionado e um aglutinante de matriz compatível - a fim de obter características e propriedades específicas [60]. A combinação desses materiais apresenta uma melhor rigidez, tenacidade e resistência às condições ambientais, melhorando a eficiência do material [61].

Dentre as classes de materiais compósitos, destaca-se o compósito polimérico condutor, podendo ser aplicado em aterramento para componentes eletrônicos, capacitores, sensores de umidade, gás e condutores de energia [62]. Esse compósito pode ser produzido

utilizando diferentes matrizes poliméricas, ou seja, de caráter sintético ou natural [63,64] e, como fase condutora, por exemplo, partículas baseadas em carbono [65, 66].

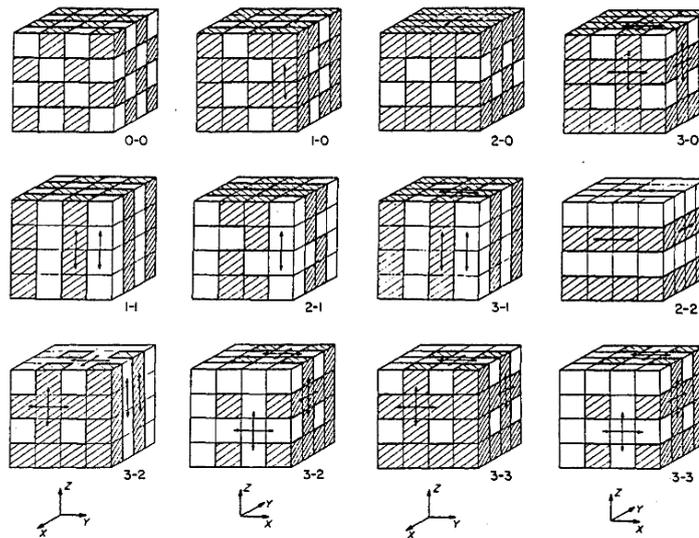
2.5.1 Compósitos piezoelétrico

Os compósitos piezoelétricos polímero/cerâmica despertam grande interesse devido à possibilidade de aplicação, principalmente como atuadores, transdutores, sensores etc. [67]. Esses compósitos podem ser obtidos pela combinação de uma matriz polimérica e partículas de cerâmicas ferroelétricas, com a finalidade de combinar a propriedade mecânica, a leveza e flexibilidade advindas do polímero com as propriedades piezoelétrica da cerâmica [68]. Uma das dificuldades na obtenção de compósitos polímero/cerâmica está na diferença apresentada entre a constante dielétrica dos dois materiais, que por consequência influencia também em sua propriedade piezoelétrica final. Com o intuito de aumentar o campo local sobre os grãos cerâmicos embebidos em uma matriz polimérica, trabalhos na literatura têm proposto como alternativa, a incorporação de uma terceira fase, tal como, partículas condutoras e polímeros condutores com a finalidade de criar um fluxo elétrico contínuo entre as cerâmicas ferroelétricas [27, 69].

2.5.2 Conectividade em compósitos

A conectividade é uma característica fundamental no desenvolvimento e propriedades finais de sólidos multifásicos, uma vez que as propriedades físicas podem mudar em muitas ordens de magnitude, dependendo da maneira como as fases se autoconectam ou não [70]. Por exemplo, em um material compósito que é multifásico, cada fase pode se conectar em até três direções diferentes (considerando o sistema cartesiano), na Figura 9 são apresentados 10 tipos de conectividades diferentes (0-0, 0-1, 0-2,0-3,1-1,1-2,1-3,2-2, 2-3, 3-3). O quadrado preenchido representa a matriz, enquanto o quadrado em branco, a segunda fase.

Figura 9: Dez possíveis padrões de conectividade para compósitos bifásicos.



Fonte: Newham [70].

Segundo Newham (1978), o compósito com conectividade 1-3 é o mais simples de se produzir, em que se obtém melhor resultado, pois nele o sistema está ligado diretamente a uma conexão. Já a matriz 3-3 apresenta maior dificuldade de obtenção, de se atingir melhores características mecânicas e de se manter as boas propriedades piezoelétricas. Esse tipo de conectividade é visto geralmente em sistemas vivos, como corais, onde tecido orgânico e um esqueleto inorgânico se interpenetram [70].

3 OBJETIVO

3.1 Objetivo Geral

Obtenção de compósitos piezoelétricos 1-3 com e sem MWCNT e, caracterização das propriedades dielétricas, elétricas e piezoelétricas visando sua aplicação como sensor de monitoramento de saúde estrutural.

3.2 Objetivos Específicos

1. Realizar um estudo das propriedades elétricas e dielétricas dos compósitos piezoelétricos em função da frequência do campo elétrico *ac*.
2. Avaliar o efeito da dispersão de MWCNT nas propriedades piezoelétricas dos compósitos por meio da análise do coeficiente d_{33} .
3. Avaliar a potencialidade da aplicação dos compósitos piezoelétricos como sensor de saúde estrutural por meio de ensaios não-destrutivos de emissão acústica, usando duas fontes simuladoras: queda da esfera massiva e quebra da ponta do grafite.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Foi adquirido o poliuretano de óleo de mamona do tipo “N” bicomponente (pré polímero e o polioliol) da empresa SINERGIA - LTDA da cidade de Araraquara – SP. As principais características do produto são: densidade de aproximadamente $1,02 \text{ g/cm}^3$, temperatura de transição vítrea a 100°C , e dureza *Shore D* de aproximadamente 70.

Os MWCNTs não funcionalizados foram adquiridos junto ao CTNano (Centro de Tecnologia em Nanomateriais) com código HP26271308, com densidade de aproximadamente $0,23 \text{ g/cm}^3$, com pureza superior a 95% e aproximadamente 5% de contaminantes (Al_2O_3 – Co – Fe). As nanopartículas de MWCNT possuem comprimento entre 5-30 μm , diâmetro entre 10-30 nm, área superficial de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ e condutividade elétrica da ordem de 100-200 S/cm.

A cerâmica Titanato Zirconato de Chumbo (PZT) foi adquirida comercialmente da empresa American Piezo Ceramics – APC na forma de pó sob código de referência 855. As principais propriedades desse material de acordo com empresa são: coeficiente piezoelétrico d_{33} de aproximadamente 630 pC/N, constante de voltagem piezoelétrica g_{33} de aproximadamente $21 \times 10^{-3} \text{ Vm/N}$, com temperatura de Curie de aproximadamente 200°C , constante dielétrica relativa a 1 kHz de aproximadamente 3300 e densidade próxima de $7,6 \text{ g/cm}^3$.

4.2 Obtenção dos compósitos PUR/ MWCNT

As amostras foram obtidas realizando a mistura do poliuretano à base de óleo de mamona (PUR) como matriz e com os nanotubos de carbono (PUR/ MWCNT) como fase condutora. Para isso, a matriz PUR foi obtida na proporção mássica de 1/1 (polioliol/ pré polímero), utilizando-se duas gramas de polioliol e duas gramas de pré-polímero, um total de 4 gramas de PUR, sendo mantida fixa essa quantidade.

As quantidades de nanotubos de carbono foram variados de 1 a 10%, suas quantidades foram definidas de acordo com a equação 2, a seguir:

$$m_{\text{MWNTC}} = m_{\text{PUR}} \times \frac{\rho_{\text{NTC}} \times \%_{\text{MWNTC}}}{\rho_{\text{PUR}} \times (100 - \%_{\text{MWNTC}})} \quad (2)$$

Onde:

m_{MWNTC} = massa de MWCNT;

m_{PUR} = massa do poliuretano a base do óleo de mamona;

ρ_{MWNTC} = densidade do MWCNT;

ρ_{PUR} = densidade do poliuretano a base do óleo de mamona

$\%_{\text{MWNTC}}$ = porcentagem do MWCNT.

Na Tabela 1, são apresentados os valores em volume para a quantidade volumétrica usadas de MWCNT para obtenção dos compósitos.

Tabela 1: Quantidade mássica de NTC para obtenção das amostras do nanocompósito.

Amostra	Fração Volumétrica (%)	Massa PUR	Massa MWCNT (g)
PUR	100/0	4	0
PUR/NTC	99/1	4	0,00911
PUR/NTC	98/2	4	0,01841
PUR/NTC	97/3	4	0,02790
PUR/NTC	96/4	4	0,03758
PUR/NTC	95/5	4	0,04747
PUR/NTC	94/6	4	0,05757
PUR/NTC	93/7	4	0,06789
PUR/NTC	92/8	4	0,07843
PUR/NTC	91/9	4	0,08920
PUR/NTC	90/10	4	0,10022

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Para obtenção da amostra 100/0, ou seja, PUR puro, foi adicionado em um Becker o polioliol (2 g), o pré-polímero (2 g) e 2 mL de clorofórmio, o recipiente foi agitado durante 15

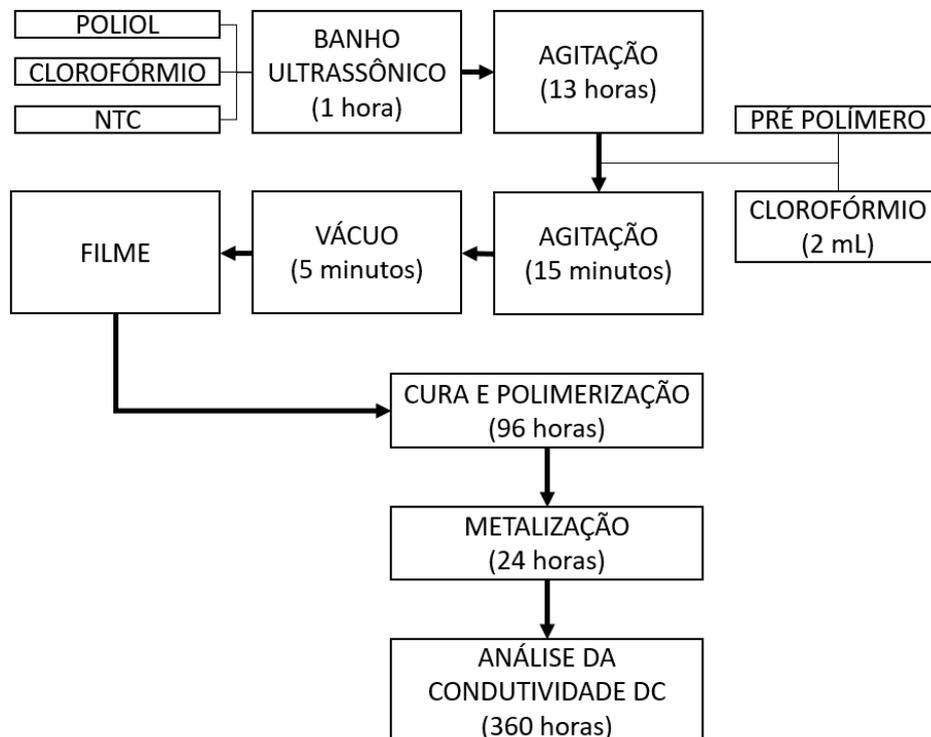
minutos em baixa rotação com o auxílio de um agitador magnético. Em seguida, foi realizado vácuo dinâmico durante 5 minutos nas amostras para eliminação de bolhas.

Para a obtenção dos outros nanocompósitos, foi adicionado em um Becker o polioli, a quantidade de nanotubos de carbono necessária e a quantidade de clorofórmio. Então, colocados em banho ultrassônico por 1 hora e, após isso, em agitação constante por aproximadamente 13 horas com o auxílio de um agitador magnético. Após esse período, adicionou-se ao conteúdo desse Becker o pré-polímero e mais 2 mL de clorofórmio, o conteúdo volta a ser agitado por aproximadamente mais 15 minutos. Em seguida, foi realizado o vácuo dinâmico para eliminação das bolhas.

Todas as amostras foram obtidas pelo método *casting*, no qual foram vertidas em um substrato de vidro e mantidas sob temperatura ambiente por 96 horas para cura e polimerização. A Figura 10 ilustra o diagrama de obtenção das amostras dos nanocompósitos de PUR/ MWCNT.

Após o tempo de cura e polimerização, todas as amostras foram metalizadas em ambas as faces com tinta condutora, na seguinte configuração: eletrodo-amostra-eletrodo.

Figura 10: Diagrama da obtenção dos compósitos PUR/NTC.

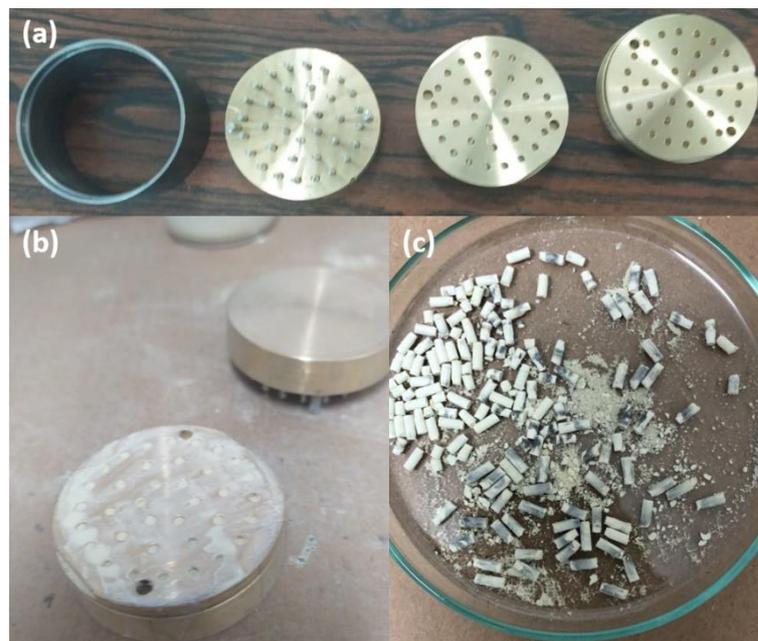


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.3 Obtenção dos bastões de PZT

Foi utilizado um molde de latão com 45 perfurações com 3 mm de diâmetro e altura de 1 cm, como mostrado na Figura 11. Para a obtenção dos bastões de PZT foi realizada a mistura do particulado cerâmico PZT com álcool Isopropílico em um Becker até apresentar aparência pastosa. Em seguida, a mistura foi vertida no molde até que se completem os furos e seca a 80°C. Após a secagem, o molde com o PZT foi prensada com o auxílio de uma prensa hidráulica aplicando, aproximadamente, 4 toneladas. Todo o processo descrito anteriormente foi repetido até que o bastão atingisse a altura de 1 cm (chegasse ao nível da forma). Os bastões foram secos em temperatura ambiente por pelo menos 24 horas e, posteriormente, calcinados e sinterizados com 20% de chumbo a 1280°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

Figura 11: (a) Forma de latão para bastões de 3 mm; (b) Forma preenchida com a mistura particulada PZT/álcool isopropílico; (c) Bastões secos.

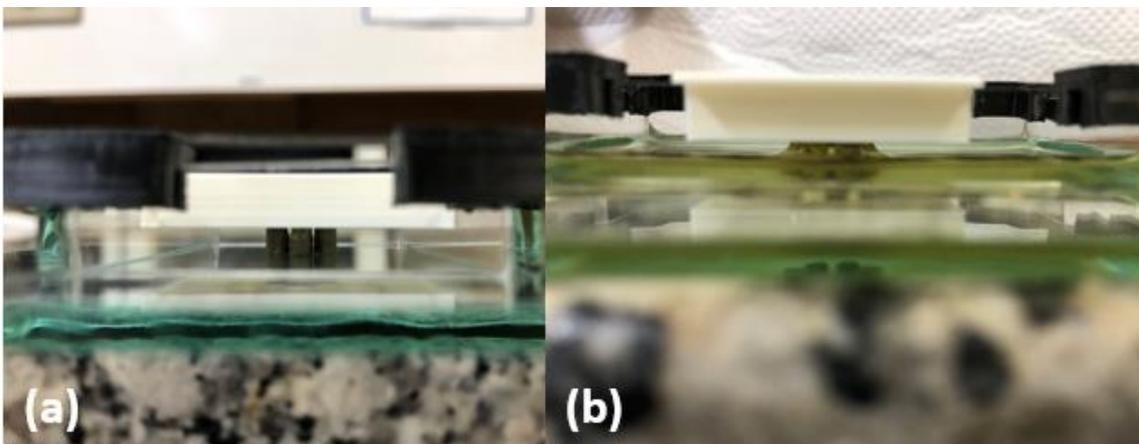


Fonte: Próprio autor.

4.4 Obtenção dos Compósitos 1-3 sem e com MWCNT

Para obtenção da amostra 100/0, ou seja, PUR puro, foi adicionado em um Becker o poliol (3 g), o pré-polímero (3 g) e 2 mL de clorofórmio, o recipiente foi agitado durante 15 minutos em baixa rotação com o auxílio de um agitador magnético. Uma pequena quantidade de PUR foi coletada do Becker principal e utilizada para dar um banho nos bastões, ou seja, para criar uma fina camada de PUR sobre os bastões, visando melhorar sua interação com a matriz. Depois do banho, os bastões foram posicionados sobre uma base de vidro (distância de 1 cm em relação aos seus vizinhos mais próximos) com o auxílio do suporte. Após realizar vácuo dinâmico de 10 minutos no PUR do Becker principal, a solução PUR/clorofórmio foi dispersada sobre o substrato de vidro onde os bastões estavam posicionados. Então, a amostra foi armazenada em temperatura ambiente durante 96 horas para cura e polimerização. A Figura 12 ilustra a base de vidro e o suporte para obtenção da amostra.

Figura 12: Substrato de vidro utilizado como base e suporte para apoiar os bastões na vertical feito em PLA. (a) sem o PUR; (b) com o PUR.



Fonte: Próprio autor.

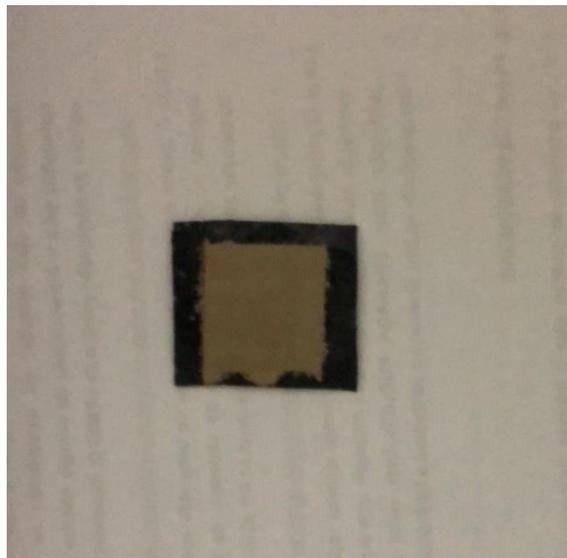
Para a obtenção dos compósitos piezoelétricos 1-3 com a fase condutora, foi realizado o mesmo procedimento para a amostra sem a fase condutora. Primeiro foi adicionado em um Becker o poliol (3 g), 0,0667 gramas de MWCNT e 8 mL de clorofórmio. A dispersão poliol/MWCNT/clorofórmio foi levada ao banho ultrassônico por 1 hora para ajudar na dispersão. Decorrido esse tempo, a dispersão ficou em agitação constante por aproximadamente 13 horas, com o auxílio de um agitador magnético. Após tal período foi

adicionado à dispersão poliol/MWCNT/clorofórmio, o pré-polímero (3 g) e mais 2 mL de clorofórmio, a qual foi mantida em agitação por mais, aproximadamente, 15 minutos.

Uma pequena quantidade de PUR/MWCNT foi coletada do Becker principal e utilizada para dar um banho nos bastões, ou seja, para criar uma fina camada de PUR/MWCNT sobre os bastões visando melhorar sua interação com matriz. Depois do banho, os bastões foram posicionados sobre uma base de vidro (distância de 1 cm em relação aos seus vizinhos mais próximos) com o auxílio do suporte. Após realizar vácuo dinâmico de 10 minutos no PUR/MWCNT do Becker principal, a solução PUR/MWCNT/clorofórmio foi dispersada sobre o substrato de vidro onde os bastões estavam posicionados. Em seguida, a amostra foi armazenada em temperatura ambiente durante 96 horas para cura e polimerização.

Após cura e polimerização da matriz, as amostras foram lixadas e eletrodos foram pintados em ambas as faces das amostras com tinta condutora para realização de análises elétricas e piezoelétricas, como mostra a Figura 13.

Figura 13: Amostra 1-3 PUR-NTC/PZT pintada com tinta condutora.



Fonte: Próprio autor.

4.5 Caracterização das Amostras

4.5.1 Análise Morfológica

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para avaliar a morfologia do compósito e a interface entre os bastões e a matriz PUR-NTC, observando a interação entre as fases. Para as análises de MEV foi depositada uma fina camada de carbono sobre as amostras pelo método Sputter Coater.

4.5.2 Análise Condutividade dc

As medidas da condutividade dc das amostras dos nanocompósitos PUR/NTC foram realizadas utilizando o método de duas pontas. O sistema de medidas consiste em uma fonte de tensão modelo 247 high voltage supply e um eletrômetro modelo 610C ambos da KEITHLEY Instruments. Para calcular a condutividade, uma diferença de potencial foi aplicada entre as áreas metalizadas da amostra e uma corrente medida utilizando eletrômetro.

4.5.3 Espectroscopia de impedância

Medidas elétricas ac e dielétricas foram realizadas nos nanocompósitos condutores para faixa de frequência de 10^{-1} Hz a 10^6 Hz com variação de temperatura entre 0 e 120°C , utilizando um equipamento de impedância da Solartron, modelo SI 1260.

Para analisar o compósito, utilizou-se a técnica de espectroscopia de impedância. A espectroscopia de impedância consiste na medida de impedância complexa (Z^*) sobre uma ampla faixa de frequência com a finalidade de medir a capacidade de um dispositivo apresentar oposição à passagem de corrente elétrica [71, 72, 73, 74]. Sendo definida como:

$$Z^* = Z' - jZ'' \quad (3)$$

Onde a parte real (Z') está relacionada com a dissipação de energia, enquanto a parte imaginária (Z'') está relacionada a efeitos capacitivos e indutivos.

A permissividade complexa (ε^*), definida como:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (4)$$

Onde a parte real (ε') é uma medida da polarizabilidade do material devido ao campo aplicado e relacionada à capacidade de armazenar energia, enquanto a parte imaginária (ε'') está relacionada ao fator de perda ou dissipação. Tais partes são definidas de acordo com a equação 5 e 6.

$$\varepsilon' = \frac{Z''}{2\pi C_0 f (Z'^2 + Z''^2)} \quad (5)$$

$$\varepsilon'' = \frac{Z'}{2\pi C_0 f (Z'^2 + Z''^2)} \quad (6)$$

Onde C_0 é a capacitância para um capacitor com vácuo entre os eletrodos e é expresso por $C_0 = \varepsilon_0 \frac{A}{d}$, em que A é a área, d a espessura da amostra e ε_0 é a permissividade no vácuo ($\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ F/m).

A condutividade complexa (σ^*) é definida como o inverso da resistividade complexa, então:

$$\rho^* = \frac{Z^* A}{d} \rightarrow \sigma^* = \sigma' + j\sigma'' = \frac{d}{Z^* A} \quad (7)$$

Sendo a condutividade real (σ') e a imaginária (σ'') definidas por:

$$\sigma' = \frac{Z' d}{A(Z'^2 + Z''^2)} \quad (8)$$

$$\sigma'' = \frac{Z'' d}{A(Z'^2 + Z''^2)} \quad (9)$$

4.5.4 Polarização e coeficiente piezoelétrico

As amostras foram polarizadas com a aplicação de um campo elétrico constante de 1,0 MV/m durante uma hora na temperatura de 80°C, utilizando uma fonte de tensão Trek Model 610C. Visando manter as amostras polarizadas, elas foram resfriadas até atingirem a temperatura ambiente com campo elétrico aplicado por 1 hora, então a máquina é desligada.

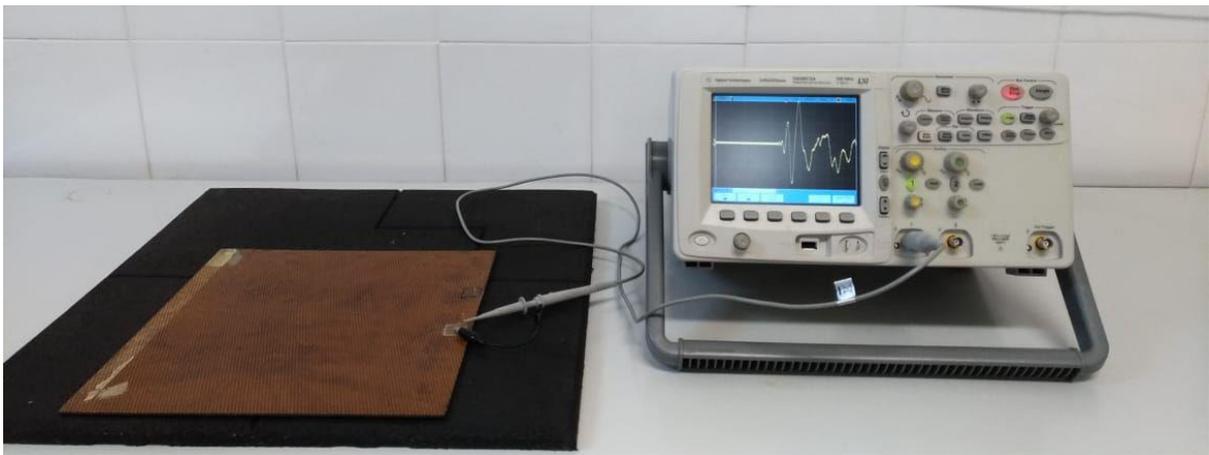
O coeficiente piezoelétrico d_{33} foi avaliado pela medida do coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} obtida por meio de um equipamento Pennebaker Model 8000 Piezo d_{33} Tester, da American Piezo Ceramics Inc acoplada a um multímetro 34401A, da Hewlett

Packard. As medidas foram realizadas em pelo menos 10 pontos distintos para cada amostra e a média desses pontos é tomada como o coeficiente d_{33} .

4.5.5 Testes de emissão acústica (EA)

Para realização dos testes de EA, as amostras do compósito 1-3 piezoelétricos com e sem a fase condutora foram coladas sobre uma placa de fibra de carbono (CFC) com dimensões de 300 x 300 x 1 mm. A metodologia escolhida de simulação EA foi o método de Hsu-Nielsen [75] onde o grafite de uma lapiseira é quebrado sobre a superfície da placa de fibra de carbono a uma distância de aproximadamente 15 cm do sensor. O sinal gerado é captado pelo sensor e transformado em sinal elétrico, que é armazenado no osciloscópio (Agilent DSO6012A, Figura 14).

Figura 14: Teste de emissão acústica. Fonte simulada com queda de uma esfera metálica.



Fonte: Próprio autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Compósito bifásico PUR/PZT 1-3

Na primeira parte desse estudo foi realizada a obtenção e caracterização das propriedades dielétricas, elétricas e piezoelétricas do compósito piezoelétrico bifásico PUR/PZT com conectividade 1-3, com duas concentrações diferentes de bastões de PZT, ou seja, com aproximadamente 15 e 34% em volume de PZT. Os resultados dessa primeira parte geraram uma publicação no jornal *Materials Research*, intitulado “*1-3 Castor Oil-Based Polyurethane/PZT Piezoelectric Composite as a Possible Candidate for Structural Health Monitoring*”, cujo artigo será a primeira parte dessa dissertação.

5.1.1 Propriedades Elétricas e Dielétricas

Materiais dielétricos isolantes, como polímeros, cerâmicas e vítreos possuem baixas concentrações de portadores de cargas livres, e por esse motivo, suas respostas elétricas e dielétricas estão principalmente associadas com fenômenos de polarização e relaxação que ocorrem por influência do campo elétrico *ac* [76, 77]. Tais processos ocorrem por meio dos efeitos de orientação dipolar ou pelo deslocamento de cargas espaciais quando um campo elétrico é aplicado na amostra [78].

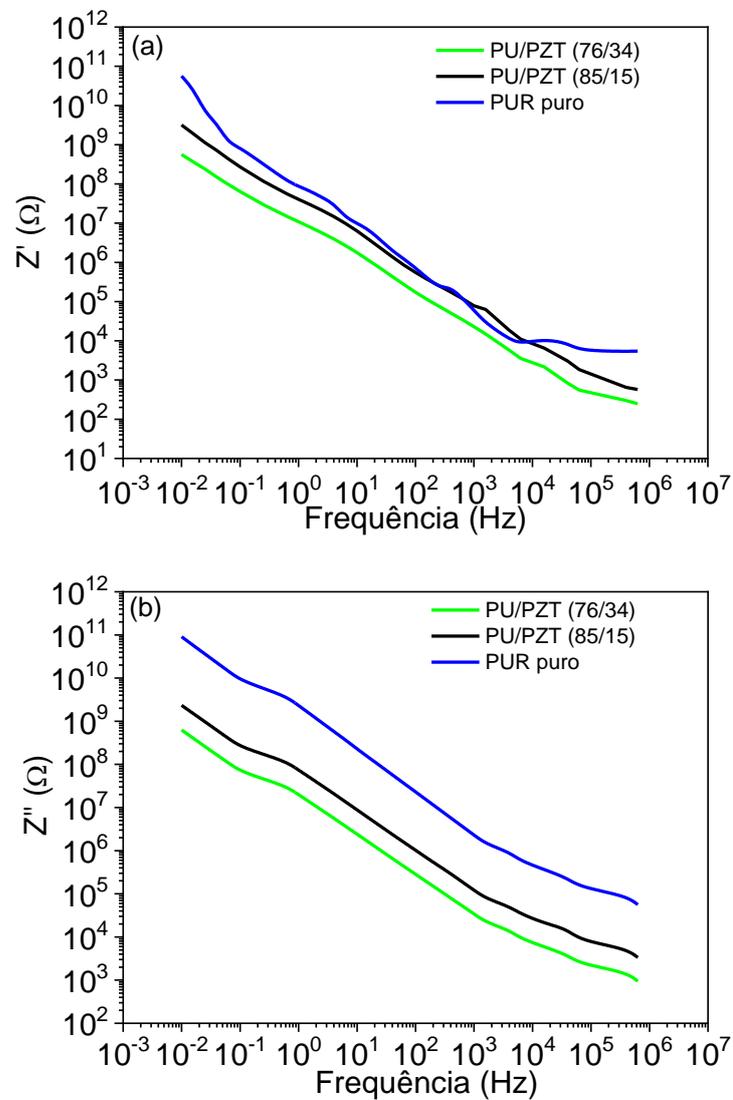
Um material sujeito à ação de campo elétrico externo tem a separação das entidades carregadas (dipolos, cargas livres, cargas espaciais, íons), nos quais, cargas carregadas positivamente acompanham a direção do campo elétrico, enquanto cargas carregadas negativamente se opõem a essa direção. Nesse sentido, a polarização dessas entidades carregadas, no volume do material, pode ser dividida em quatro mecanismos básicos: a polarização eletrônica, a atômica (iônica ou molecular), de alinhamento dos dipolos e de cargas espaciais (interfacial e superficial) [61].

Para o campo elétrico *ac* aplicado sobre um determinado material, todos esses mecanismos de polarização podem estar presentes e contribuir para o aumento da condutividade e processo de condução em materiais; no entanto, à medida que a frequência do campo elétrico aumenta, alguns desses processos param de contribuir para condutividade do material.

Um exemplo disso é o que ocorre com os dipolos elétricos, cujas entidades carregadas são mais pesadas que os elétrons livres, assim, à medida que a frequência do campo elétrico ac aplicado sobre a amostra aumenta, os dipolos elétricos não conseguem acompanhar a inversão do campo devido ao atrito (perda energia) com a estrutura do material e passa a não contribuir mais para condutividade *ac*. Em contrapartida, elétrons livres são leves e têm baixa resistência com a estrutura do material, de modo que a sua resposta em relação à inversão do campo elétrico ac é rápida e, mesmo diante de altas frequências, esses mecanismos de polarização ainda contribuirão com a condutividade do material em estudo.

Como se sabe, as cerâmicas ferroelétricas são materiais dielétricos polares e não lineares que apresentam polarização espontânea abaixo de certo valor de temperatura, denominada temperatura de Curie (T_c). Abaixo de T_c a cerâmica tem estrutura cristalina do tipo perovskita distorcida, originando momentos de dipolos permanentes no material [79]. Esses dipolos, quando sob a ação de um campo elétrico externo ac, tendem a acompanhar a inversão dele. O movimento desses dipolos em função da inversão da direção do campo elétrico ac, gera uma corrente no sistema e à medida que a frequência aumenta, o material torna-se mais condutor. Tal comportamento é mostrado na Figura 15, em que se observa o comportamento da parte real (Z') e imaginária (Z'') da impedância complexa (Z^*) das amostras dos compósitos piezoelétricos estudados e do PUR puro em função da frequência do campo elétrico *ac*.

Figura 15: Análises de Impedância das amostras do PUR e do compósito piezoelétrico 1-3 PUR/PZT com diferentes quantidades de bastões PZT. (a) parte real e (b) parte imaginária do complexo de impedância em função da Frequência.



Fonte: Próprio autor.

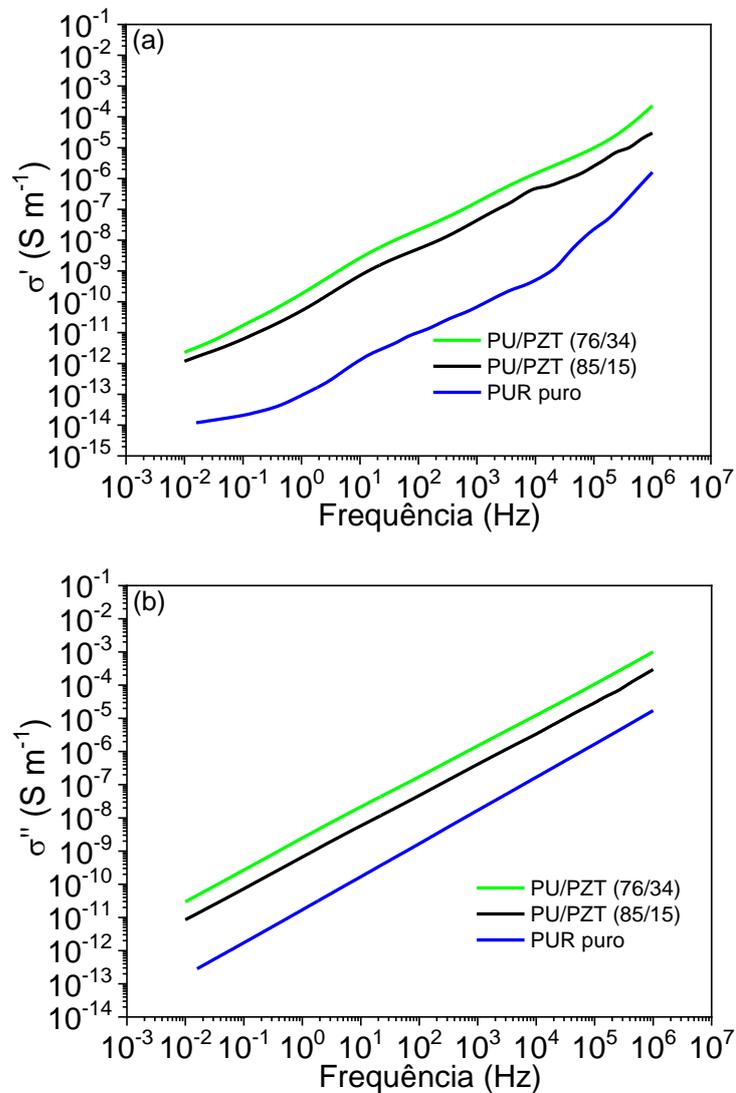
Na Figura 15 observa-se forte dependência da frequência de Z' e Z'' para todas as amostras do compósito e do PUR puro. Como esperado, as amostras com menos quantidade de bastões apresentaram maior Z' , decorrente do caráter mais isolante dessas amostras atribuído à matriz polimérica. No entanto, todas as amostras apresentaram comportamento característico de sólidos desordenados, ou seja, tanto a impedância real, quanto a imaginária decrescem com o aumento da frequência. Tal comportamento é um indicativo de que as

amostras se tornam mais condutoras em função do aumento da frequência do campo elétrico, decorrente do aumento do movimento dos dipolos no volume do material à medida que a frequência do campo elétrico se torna maior.

A parte imaginária da impedância complexa está relacionada com o fator de perda da energia das entidades carregadas, que surge devido ao forte atrito dos dipolos com a estrutura do material. Nesse sentido, quanto maior a frequência do campo elétrico também será maior a quantidade dos dipolos que não conseguem acompanhar a inversão do campo elétrico ac e deixam de contribuir com a condutividade total do material. Na região entre 0,1 e 1,0 Hz, pode-se observar um pequeno ombro em todas as curvas de Z'' , provavelmente, associado com fenômeno de relaxação de impurezas (cargas espaciais) presas nas interfaces polímero/cerâmicas ou entre as interfaces região mole e dura no PUR [78].

A parte real (σ') e imaginária (σ'') da condutividade complexa ac em função da frequência para as amostras do compósito piezoelétrico com diferentes quantidades de bastões de PZT são apresentadas na Figura 16. Os dados das curvas da Figura 16 corroboram com o que foi apresentado na discussão da Figura 15, ou seja, a afirmação de que o material se torna mais condutor à medida que a frequência do campo elétrico aumenta, torna-se evidente. Essa afirmativa está de acordo com a equação (7) do formalismo complexo da condutividade elétrica e com as equações (8) e (9) que demonstram que σ' é inversamente proporcional a Z' , enquanto σ'' é inversamente proporcional a Z'' , respectivamente, logo, à medida que uma quantidade aumenta, a outra decresce. Outro ponto a ser considerado é a forte dependência da frequência de σ' e σ'' , ambas aumentam em função da frequência do campo elétrico aplicado.

Figura 16: Condutividade ac das amostras do PUR e do compósito piezoelétrico 1-3 PUR/PZT com diferentes quantidades de bastões PZT. (a) parte real e (b) parte imaginária do complexo de impedância em função da Frequência.



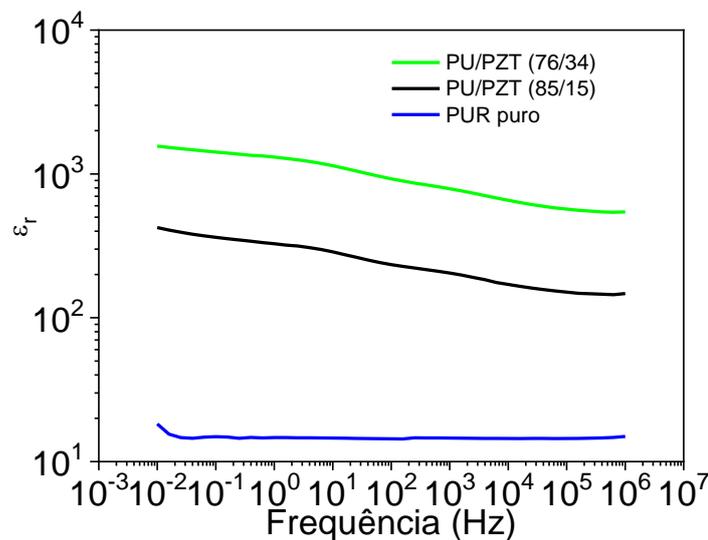
Fonte: Próprio autor.

O processo de condução em materiais dielétricos sobre ação de um campo elétrico externo *ac* estão relacionados há dois principais eventos: (1) deslocamento de cargas espaciais ou impurezas no volume do material e (2) ao movimento dos dipolos elétricos que surgem devido a ação do campo.

Todo material sob a ação de um campo elétrico externo está sujeito ao efeito de polarização, onde os centros de cargas se deslocam de acordo com a polaridade dele. A

habilidade de um material ser polarizado é representada pela grandeza denominada permissividade dielétrica relativa (ϵ_r), ou seja, é a medida da polarizabilidade do material através do campo aplicado e relaciona a capacidade de armazenar energia. Materiais com elevada ϵ_r apresentam maior habilidade para polarização e maior capacidade de armazenar energia devido ao campo elétrico. É notório que materiais cerâmicos apresentam maior ϵ_r em relação a materiais poliméricos, fato evidenciado na Figura 17, na qual pode ser observado que a amostra com maior quantidade de bastões PZT apresenta maior permissividade que as demais amostras.

Figura 17: Análises da permissividade relativa em função da frequência para as amostras do compósito piezoelétrico 1-3 e para o PUR puro.



Fonte: Próprio autor.

Do mesmo modo das grandezas condutividade e impedância, a permissividade relativa apresenta dependência com frequência de campo elétrico aplicado ac . Isso porque, à medida que a frequência aumenta, também aumenta a quantidade de dipolos que deixam de acompanhar o campo elétrico ac e como resultado tem-se o decréscimo de ϵ_r .

Na Tabela 2 são apresentados os valores da permissividade relativa para todas as amostras em aproximadamente 1 kHz. Com os valores apresentados na Tabela 2, é possível fazer uma análise comparativa com as amostras do compósito PUR/PZT, PUR e PZT (dado fornecido pelo fabricante). Observa-se que todas as amostras do compósito apresentaram

valores de ϵ_r inferiores ao valor da cerâmica pura e isso também era esperado, uma vez que o material puro apresenta suas melhores propriedades. Quando são analisadas as propriedades dielétricas e elétricas de um compósito, leva-se em conta todo o volume do material, ou seja, tem que ser levada em conta a permissividade de cada fase, da polimérica e da cerâmica. Como o PUR apresenta baixa permissividade dielétrica, o mesmo acontecerá com as amostras com maior quantidade de PUR.

Tabela 2: Análise comparativa de permissividade relativa das amostras dos compósitos PUR/PZT, PUR e PZT puro, na frequência de 1 kHz.

Amostras	PUR	PZT	PUR/PZT (76/34)	PUR/PZT (85/15)
Permissividade relativa	14	1950	789	215

Fonte: Próprio autor.

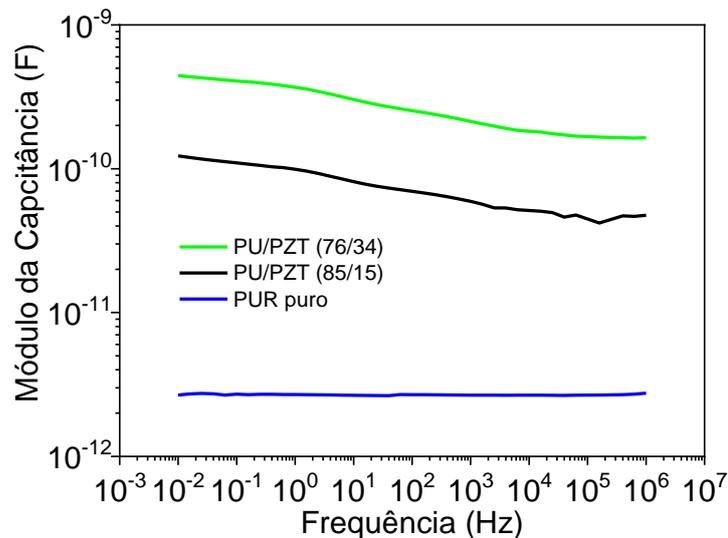
A grandeza ϵ_r representa a medida da polarizabilidade do material sob ação de um campo elétrico aplicado, nesse caso ela é proporcional ao módulo da capacitância complexa (C), que representa a habilidade ou capacidade de um sistema em armazenar energia devido ao campo elétrico.

A grandeza C é apresentada na Figura 18 para todas as amostras estudadas em função da frequência do campo elétrico. Ao evidenciar que a amostra com maior quantidade de bastões de PZT apresentou maior ϵ_r , seria de se esperar que ela também apresentasse maior capacitância em relação às demais amostras. Logo, observa-se que o compósito com maior quantidade de bastões apresentou aproximadamente um valor da capacitância de três ordens de grandeza maior que o PUR puro, fator que está relacionado com a maior polarização dipolar decorrente da presença da cerâmica nos compósitos.

A amostra de PUR apresentou um comportamento quase independente da frequência, isso porque o processo de polarização decorre das cadeias poliméricas ou devido a impurezas presas nas interfaces. Como a densidade do polímero é menor do que da cerâmica, esses dipolos têm maior liberdade de movimentação à medida que a frequência do campo elétrico aumenta; conquanto, se a frequência do campo elétrico continuasse a aumentar, ou seja,

frequências superiores às praticadas nos ensaios desse estudo, se observaria um decréscimo também da capacitância do PUR.

Figura 18: Módulo da capacitância em função da frequência para as amostras do compósito piezoelétrico 1-3 e para o PUR puro.



Fonte: Próprio autor.

Já o comportamento da curva de C para as amostras do compósito apresenta dependência com frequência. À medida que a frequência aumenta, o tempo de espera (tempo médio que o dipolo permanece numa certa direção) e a resposta dos dipolos em relação ao campo ac diminui, de modo que a polarização total do sistema também decresce e como resultado observa-se um decréscimo da capacidade de armazenamento de energia para mais altas frequências.

5.1.2 Coeficiente Piezoelétrico Longitudinal d_{33}

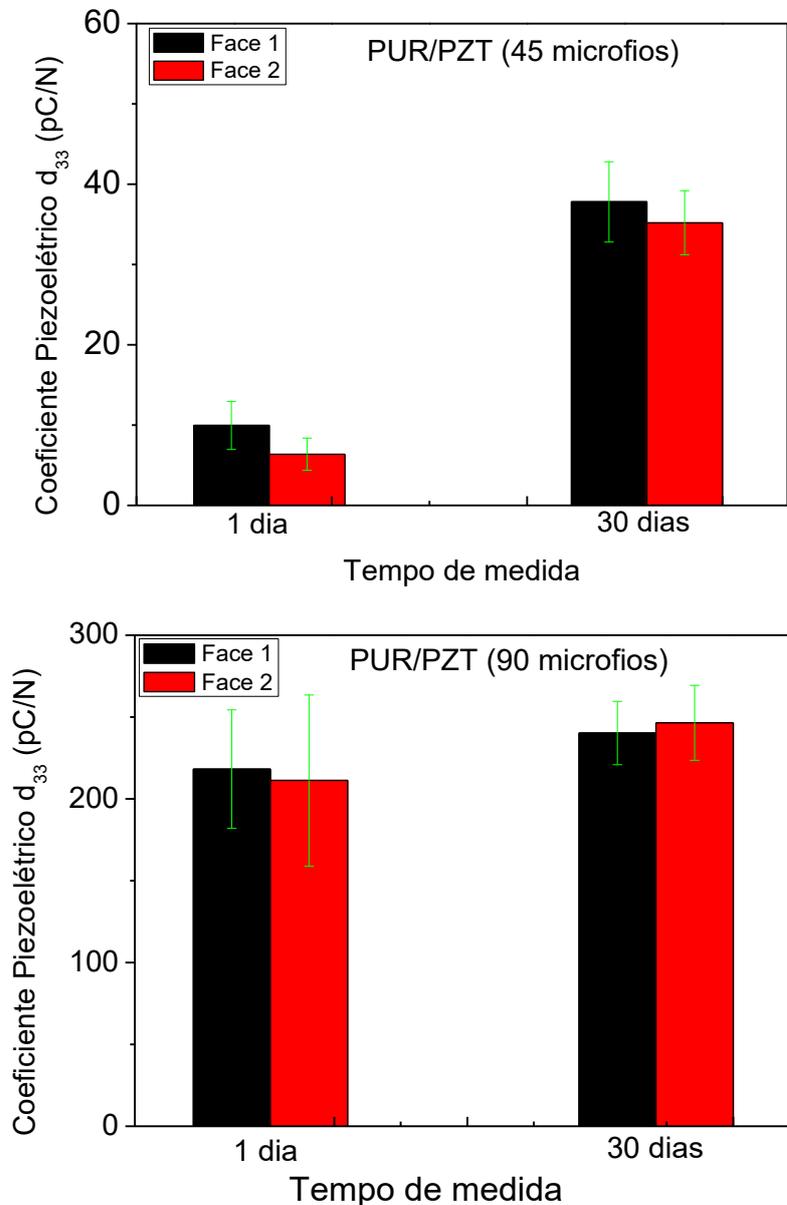
O coeficiente piezoelétrico longitudinal d_{33} é uma das principais propriedades exploradas para determinar a resposta elétrica gerada quando um sistema piezoelétrico sofre uma deformação mecânica. Os subíndices, por exemplo, 33, do coeficiente piezoelétrico, representam as direções x , y , z em que ocorrerá o estímulo externo e a resposta gerada pelo

sistema. Nesse sentido, o subíndice 3 refere-se à direção z, o que significa dizer que a resposta à aplicação de pressão ou campo elétrico se dá na mesma direção que o estímulo.

As amostras do compósito piezoelétrico PUR/PZT 1-3 com a quantidade de bastões de PZT igual a 45 e 90 (15 e 34% em volume) foram polarizadas sob um campo contínuo de 1,0 MV/m, durante 60 minutos, a temperaturas de 100°C. As medidas de d_{33} foram realizadas em momentos distintos (1 h, 24 h e 30 dias), com a intenção de verificar a estabilidade da polarização e a resposta piezoelétrica dos compósitos em diferentes intervalos de tempo. Os resultados das medidas de d_{33} são apresentados na Figura 19.

Na Figura 19 observa-se claramente uma pequena diferença nos valores do coeficiente d_{33} entre as denominadas FACE 1 e FACE 2 para ambas as amostras, no entanto, considerando a barra de erro, pode-se dizer que as medidas são aproximadamente iguais. Como era esperado, a amostra 76/34 (90 bastões) apresentou maior d_{33} do que a amostra 85/15 (com 45 bastões), no entanto, todas apresentaram maiores valores quando comparadas com a amostra obtida por Sakamoto *et al.* (2002) [78] com conectividade 0-3. Quando se comparam as amostras do compósito PUR/PZT com conectividade 1-3 com o compósito com conectividade 0-3 (fração 50/50 em volume), observam-se dois pontos importantes: (1) maior eficiência no processo de polarização da amostra, não sendo necessário aplicar campos elétricos intensos para alcançar esse comportamento, (2) melhor resposta piezoelétrica do sistema quando submetido a um estímulo mecânico.

Figura 19: Valores de d_{33} obtidos para amostras do compósito PUR/PZT 1-3 com 45 e 90 bastões. Medidas realizadas um dia e 30 dias após a polarização.



Fonte: Próprio autor.

Para a amostra 85/15, foi observado que houve um maior valor do coeficiente piezoelétrico d_{33} após 30 dias. Uma possível explicação para esse efeito pode estar relacionada com o tempo de cura e polimerização da fase polimérica. Isso porque, o tempo de cura do poliuretano à base de óleo de mamona acontece de forma lenta, de maneira que ao longo de tempo a matriz polimérica torna-se mais compacta devido ao rearranjo e contração

das cadeias poliméricas, que por sua vez comprime os bastões cerâmicos nas direções x e y , de modo a reorientar aqueles dipolos que não foram efetivamente orientados pelo campo elétrico na direção y , tornando maior a polarização final após 30 dias e como resposta também um maior coeficiente d_{33} . Esse comportamento também foi observado para a amostra compósito piezoelétrico PUR/PZT 76/34, porém em menor intensidade. Uma hipótese para esse comportamento pode ser devido a maior proximidade dos bastões de PZT e menor concentração de PUR entre eles.

Em termos de obtenção e aplicação das amostras, principalmente como sensores, transdutores e dispositivo de conversão de energia, as amostras com maior quantidade de bastões torna-se mais promissora por apresentar melhores propriedades em relação à amostra do compósito piezoelétrico PUR/PZT 85/15.

5.2 Compósito Piezoelétrico trifásico PUR-MWCNT/PZT -3

Como segunda parte desse trabalho, foi realizado um estudo sistemático das propriedades dielétricas em regime dc dos nanocompósitos PUR-MWCNT o que tornou possível determinar seu limiar de percolação.

Esse estudo foi necessário uma vez que o nanocompósito PUR-MWCNT foi utilizado para dar sustentação aos bastões de PZT para a obtenção dos compósitos piezoelétricos trifásicos 1-3. Para isso, utilizou-se o nanocompósito PUR-MWCNT com concentrações de MWCNT inferiores ao limiar de percolação, de modo que não ocorra passagem de corrente elétrica pelo compósito quando o processo de polarização for realizado.

5.2.1 Análise do nanocompósito PUR-MWCNT

5.2.1.1 Análise elétrica dc

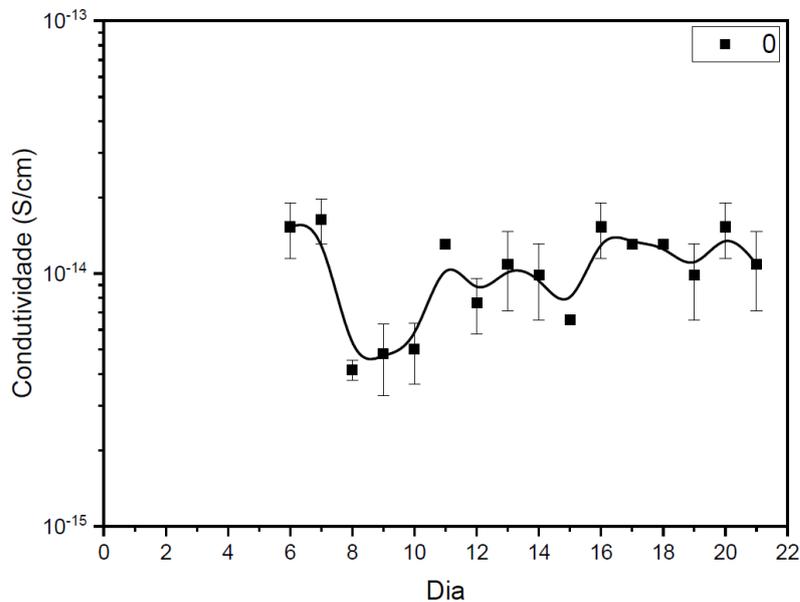
No presente estudo, de modo a verificar a influência do tempo de cura do PUR nas propriedades elétricas finais das amostras do nanocompósito PUR-MWCNT, a condutividade elétrica dc (σ_{dc}) foi avaliada ao longo de 15 dias (contados após o sexto dia de sua obtenção), ou seja, foram realizadas medidas elétricas em regime dc por dia em cada amostra do nanocompósito PUR-MWCNT.

Os resultados do PUR puro e das amostras do nanocompósitos PUR-MWCNT variando a concentração de 1% a 10% em volume de MWCNT foram apresentados em gráficos e se encontram no anexo A.

No entanto, para apresentar o estudo da σ_{dc} ao longo de 15 dias e realizar uma discussão, serão apresentados nesse tópico os gráficos da σ_{dc} em função dos dias de cura apenas para as amostras de PUR puro e para as amostras do nanocompósito PUR-MWCNT com 4 e 5% em volume de MWCNT.

Na Figura 20 observa-se que a amostra do PUR puro apresentou um comportamento e um padrão não uniforme da σ_{dc} durante os dias de cura. Esse comportamento pode ser devido às características isolantes do material, bem como das regiões duras (regiões organizadas) e moles (regiões aleatórias) que se formam no interior do PUR durante o processo de cura e polimerização. Entretanto, pode-se observar que nas análises realizadas após o décimo sexto dia, a σ_{dc} apresenta um valor mais constante e da ordem de grandeza de 10^{-13} S/m.

Figura 20: Gráfico da condutividade dc ao longo dos dias para a amostra de PUR puro.



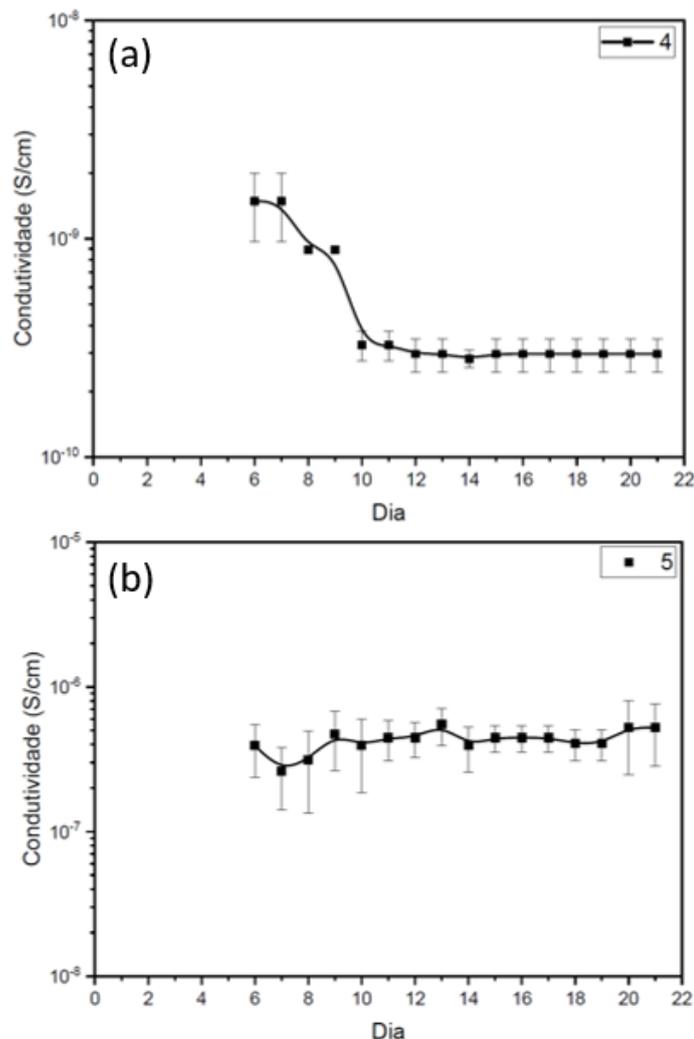
Fonte: Próprio autor.

Para os nanocompósitos PUR-MWCNT de 1% até 10%, nota-se que o tempo de cura e polimerização também tem forte influência no valor final da σ_{dc} do material, por outro lado após o décimo sexto dia o valor da σ_{dc} tende a se tornar mais uniforme. Nas amostras com concentrações inferiores a 4% em volume de MWCNT, observa-se que o valor da σ_{dc}

decrece à medida que os dias de cura passam, esse comportamento pode ser decorrente dos rearranjos das cadeias poliméricas fazendo com que os MWCNTs e/ou agregados dispersos na matriz PUR se distanciem uns dos outros. Esse comportamento pode ser verificado na Figura 21(a) para a amostra com 4% em volume de MWCNT.

Por outro lado, nas amostras com concentrações de MWCNT superiores a 5% em volume, o comportamento ocorre de forma contrária, o que se constata na Figura 21(b), ou seja, à medida que o tempo cura passa, os valores de σ_{dc} tendem a manter uma uniformidade para todo período estudado. As Figuras do estudo da influência do tempo de cura sobre a σ_{dc} para as demais amostras do nanocompósito PUR-MWCNT estão dispostos no Apêndice A desse trabalho.

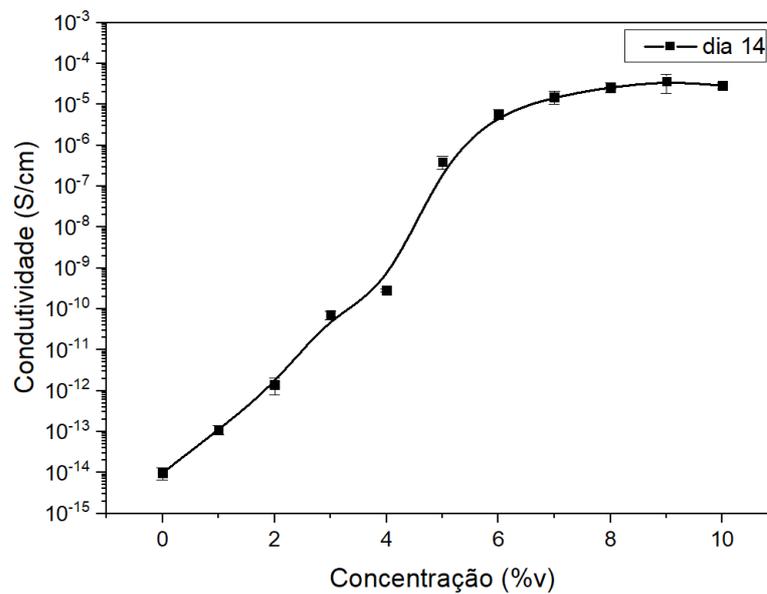
Figura 21: Gráfico da condutividade dc ao longo dos dias para os nanocompósitos com: (a) 4% de volume de nanotubos de carbono e (b) 5% de volume de nanotubos de carbono.



Fonte: Próprio autor.

Para obter o gráfico da σ_{dc} em função da variação da concentração volumétrica de MWCNT e assim determinar o limiar de percolação, foram utilizados apenas os valores da σ_{dc} do vigésimo dia de cada amostra. Na Figura 22, pode ser observado comportamento da σ_{dc} do nanocompósito PUR/MWCNT em função da concentração de MWCNT.

Figura 22: Gráfico da condutividade dc analisada no dia 14 do nanocompósito PUR/NTC em função da quantidade em volume de NTC introduzido na matriz polimérica.



Fonte: Próprio autor.

É possível notar na Figura 22 que σ_{dc} aumenta à medida que a concentração volumétrica de MWCNT também aumenta, no entanto, acima de 6% em volume, o valor da σ_{dc} apresenta um platô, ou seja, um comportamento constante. A partir da Figura 22, foi possível determinar o valor do limiar de percolação em aproximadamente 4% em volume de MWCNT. Além disso, analisando a referida figura, observa-se que o material com 6% de MWCNT apresenta um valor da σ_{dc} de 9 ordens de grandeza superior à matriz PUR e 5 ordens de grandeza superior à amostra com 4% em volume.

Quando a concentração da fase condutora atinge o limiar de percolação, ocorre a formação de caminhos do primeiro caminho condutor ininterrupto no interior dos compósitos. Para concentrações superiores ao limiar de percolação a quantidades desses caminhos condutores ininterruptos no interior do nanocompósito é numerosa, ou seja, esses caminhos

formam uma rede de percolação pelo qual os portadores de carga se movem quando estão sob a ação de campo elétrico externo.

Para nanocompósitos poliméricos condutores com estrutura desordenada, como o nanocompósito PUR-MWCNT, os processos de condução elétrica que podem estar envolvidos são: a condução por tunelamento (tunneling) e/ou saltos de portadores de carga (hopping). No processo de condução por tunelamento os portadores de carga se movendo através dos caminhos condutores, ao encontrar uma barreira de potencial (finas regiões de poliméricas), adquirem a uma probabilidade de atravessá-la, no entanto, fatores como largura e altura da barreira são pontos importantes para que isso ocorra [80, 81]. Já no processo de condução por saltos (hopping), o portador de carga tem a probabilidade de saltar uma barreira de energia entre estados localizados, absorvendo energia térmica ou do campo elétrico [77, 82, 83]. Em um estudo realizado por Gong *et al.* em nanocompósito epóxi/MWCNT foi observado que o processo de condução ocorre tanto por tunelamento quanto por hopping. Os autores observaram que a condução elétrica por tunelamento foi predominante em baixas temperaturas, enquanto o processo de condução por saltos ocorreu em temperaturas mais elevadas, ou seja, próximo à temperatura de transição vítrea da matriz [84].

5.2.2 Análise dos compósitos PUR/PZT 1-3 e PUR-MWCNT/PZT 1-3

Na terceira parte desse trabalho, avaliou-se a influência da dispersão de MWCNT nas propriedades dielétricas, elétricas e piezoelétricas do compósito piezoelétrico trifásico PUR-MWCNT/PZT 1-3. Para a obtenção do compósito piezoelétrico 1-3 com a adição da fase condutora foi escolhida a concentração de 4,7% em volume de MWCNT introduzido na matriz PUR. Os compósitos piezoelétricos foram obtidos com frações volumétricas matriz/PZT de aproximadamente 80/20.

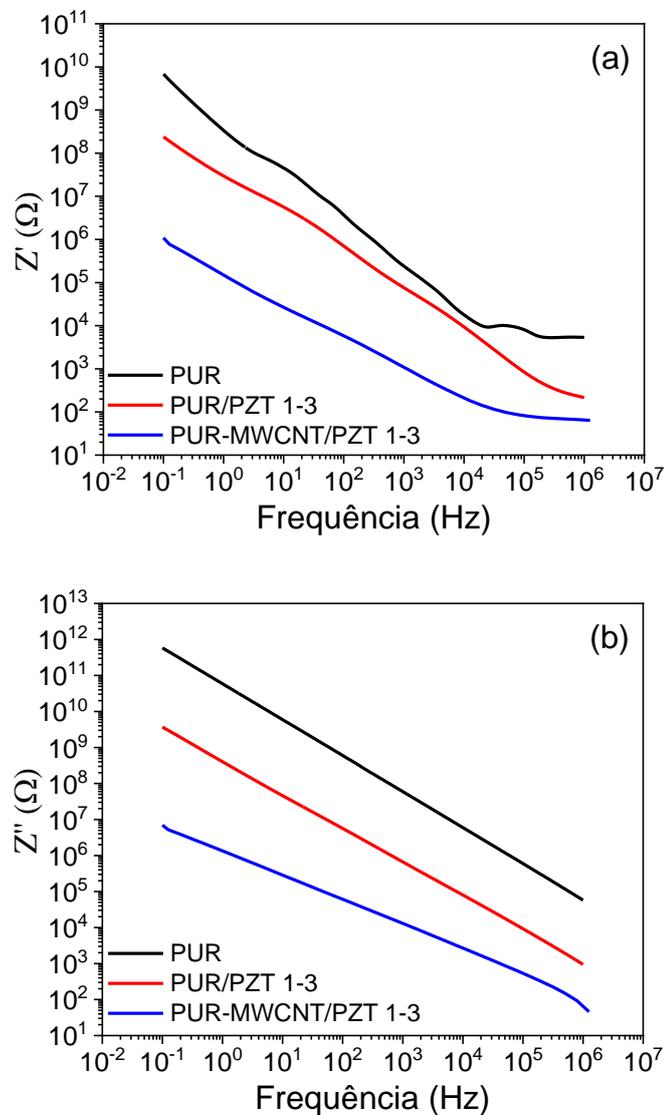
5.2.2.1 Análises dielétricas e elétricas ac

Como mencionado em tópicos anteriores, quando um campo elétrico ac é aplicado sobre um determinado material, todos esses mecanismos de polarização podem estar presentes e contribuirão tanto para o aumento da condutividade elétrica, quanto para a permissividade dielétrica relativa do material. No entanto, a frequência do campo elétrico é

um fator com forte influência tanto nas propriedades elétricas, quanto nas dielétricas de um material. Pois, alguns desses processos de polarização deixam de contribuir em certas faixas de frequência, tornando o material ainda mais condutor.

Na Figura 23 é observado o comportamento da parte real (Z') e imaginária (Z'') da impedância complexa (Z^*) das amostras dos compósitos piezoelétricos com e sem MWCNT e do PUR puro, ambas em função da frequência do campo elétrico ac em temperatura ambiente.

Figura 23: Gráfico da (a) parte real e (b) imaginária da impedância em função da frequência para as amostras de PUR puro, PUR/PZT 1-3 e PUR-MWCNT/PZT 1-3 em temperatura ambiente.



Fonte: Próprio autor.

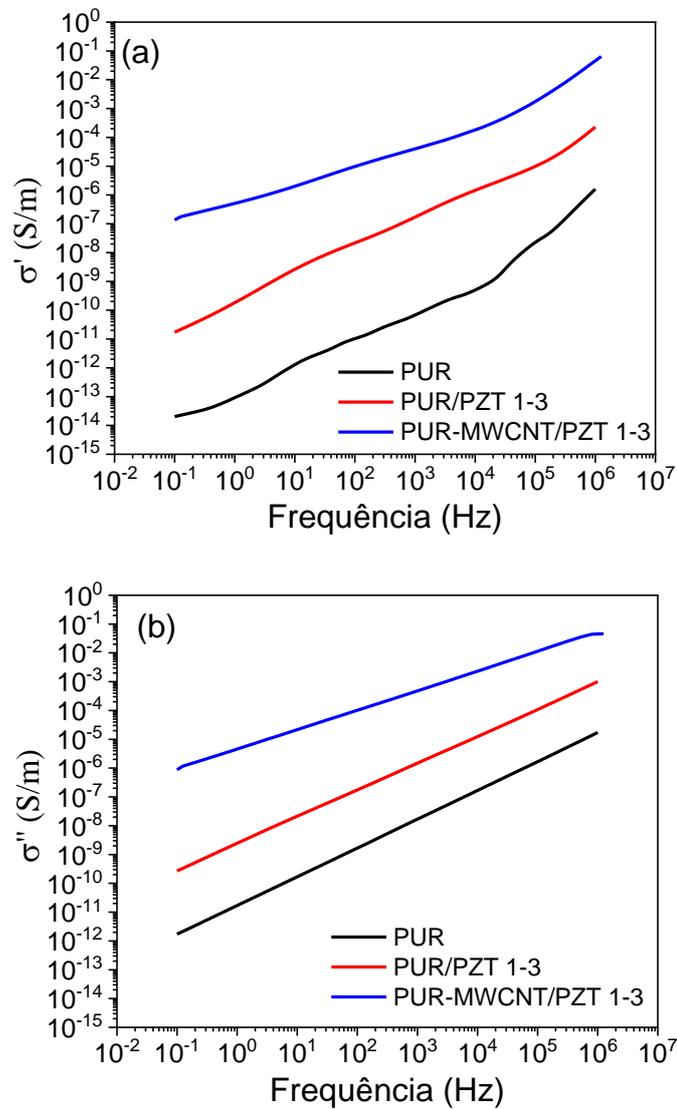
Observa-se na Figura 23 que a adição de 4,70% de MWNTC em volume não influenciou fortemente Z' , por exemplo, ao analisar o valor de Z' para as amostras com e sem MWCNT no regime de baixa frequência percebem-se valores da ordem de $10^7 \Omega$ para PUR-MWCNT/PZT, já para as amostras PUR/PZT e PUR foram da ordem de 10^9 e $10^{12} \Omega$, respectivamente. No entanto, nota-se que em todo regime de frequência e em toda faixa de temperatura que Z' é fortemente dependente da frequência, ou seja, decresce à medida que a frequência aumenta, devido ao maior movimento dos dipolos (no interior dos bastões de PZT) e das cargas espaciais no interior dos compósitos.

A Figura 23 demonstra que o comportamento de Z'' é dependente da frequência para todas as amostras do compósito piezoelétrico com e sem MWCNT e do PUR. Essa grandeza está relacionada com a perda de energia dos portadores de carga que deixam de acompanhar o campo elétrico ac devido ao atrito com a matriz polimérica ou dos dipolos permanentes no interior dos domínios cristalinos do PZT.

Já a condutividade elétrica complexa $\sigma^*(f)$ é uma grandeza que descreve o comportamento inverso ao apresentado pela impedância elétrica complexa $Z^*(f)$. Tal comportamento pode ser observado para amostras dos compósitos PUR-MWCNT/PZT e PUR/PZT, bem como do PUR nas Figura 24(a) e Figura 24(b).

O comportamento das grandezas $\sigma'(f)$ e $\sigma''(f)$ para todas as amostras depende da frequência para toda faixa estudada. O aumento da $\sigma'(f)$ à medida que a frequência é elevada, para os dois conjuntos de amostras, é um indicativo de que elas se tornam mais condutoras para frequências mais elevadas, Figura 24(a). Esse comportamento ocorre porque os portadores de cargas (cargas espaciais e dipolos elétricos) se movem mais rápido e estão confinados em região cada vez mais restrita, saltando entre estados localizados.

Figura 24: Gráfico da (a) parte real e (b) imaginária da condutividade elétrica em função da frequência do compósito PUR/PZT 1-3 e PUR-MWCNT/PZT 1-3 em temperatura ambiente.



Fonte: Próprio autor.

Ademais, percebe-se que a dispersão de 4,7% de MWNTC no compósito PUR-MWCNT/PZT aumenta o valor $\sigma'(f)$ em relação à amostra PUR/PZT em aproximadamente 4 ordens de grandeza, principalmente no regime da frequência. Ao adicionar partículas condutoras à matriz PUR, maior também será a quantidade de portadores de carga que participarão do processo da condução quando o campo elétrico ac estiver agindo. Além disso, observa-se que a amostra sem fase condutora teve sua $\sigma'(f)$ aumentada em relação ao PUR

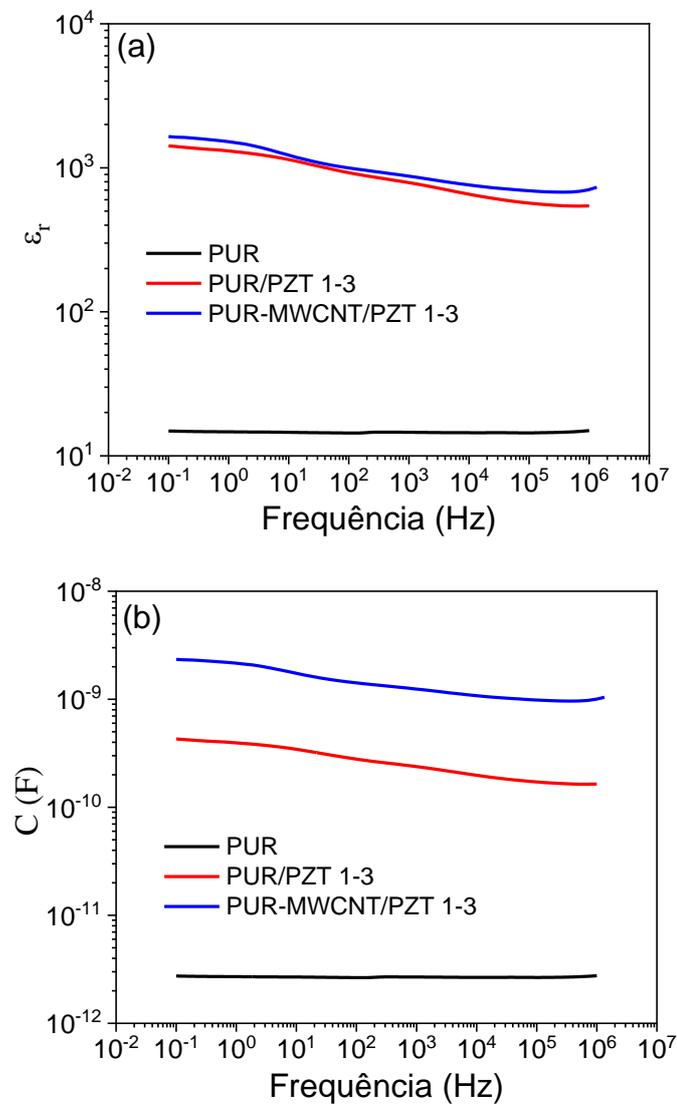
puro, o que demonstra que o PZT apresenta maiores valores de condutividade do que a matriz.

Já a $\sigma''(f)$ está relacionada à perda de energia pelos portadores de carga devido ao atrito com a estrutura da matriz, ou seja, são portadores de cargas que não conseguem acompanhar a inversão do campo elétrico e sempre estão atrasados em relação a ele. Para as amostras do compósito piezoelétrico com e sem MWCNT, como ilustrado nas Figura 24(b) pode-se constatar que todas as amostras apresentaram que o comportamento de $\sigma''(f)$ depende fortemente da frequência para toda faixa estudada, ou seja, quanto maior a frequência do campo, maior é o valor da parte imaginária da condutividade elétrica.

Foram ainda avaliadas as propriedades dielétricas das amostras estudadas nesse trabalho. Na Figura 25(a) e Figura 25(b) são apresentados os gráficos da permissividade dielétrica relativa, o módulo da capacitância para a amostra PUR puro para os compósitos bifásico PUR/PZT e trifásico PUR-MWCNT/PZT com conectividade 1-3. É possível observar que ambas as amostras do compósito piezoelétrico apresentaram duas ordens de grandeza no valor da ϵ_r em relação à amostra de PUR puro.

No entanto, entre as amostras sem e com MWCNT ocorreu um pequeno acréscimo no valor e esse comportamento pode estar relacionado a maior quantidade de portadores de cargas presos nas interfaces PUR-MWCNT e MWCNT-PZT. Contudo, pode se dizer que a maior contribuição no aumento do valor de ϵ_r se deve ao alto valor do intrínseco das partículas de PZT ($\epsilon_r = 3300$ em 1 kHz). Outro ponto importante apresentado pelas curvas na Figura 25(a) é decréscimo da ϵ_r para todas as amostras à medida que frequência do campo elétrico aumenta. Como discutido em tópicos anteriores, isso ocorre devido ao fato dos dipolos e/ou cargas espaciais deixarem de acompanhar o campo elétrico quando ele muda de direção, ou seja, é decorrente do atrito que surge entre as entidades carregadas e as microestruturas que formam o compósito.

Figura 25: (a) análise da permissividade relativa e (b) do módulo da capacitância em função da frequência para as amostras do compósito piezoelétrico PUR/PZT e PUR-MWCNT/PZT e, para o PUR puro.



Fonte: Próprio autor.

Comportamento semelhante ao apresentado pela grandeza ϵ_r em função da frequência, para todas as amostras, também foi observado para grandeza C em que se constata sua dependência em função da frequência, como demonstrado na Figura 25(b). Esse comportamento era esperado, uma vez que C é diretamente proporcional a ϵ_r . No entanto, é possível notar um valor maior de C para a amostra PUR-MWCNT/PZT em relação a PUR/PZT. Esse comportamento pode ser decorrente da formação de microcapacitores que se

formam no interior da matriz devido à dispersão de MWCNT, cuja configuração é formada por duas regiões condutoras separadas por uma fina camada de PUR. Devido a essa característica ocorre o aumento global de C do compósito trifásico [85].

5.2.2.2 Coeficiente Piezoelétrico Longitudinal d_{33}

Uma análise comparativa do coeficiente d_{33} entre as amostras dos compósitos piezoelétricos sem e com fase condutora também foi objeto de estudo. Para realizar as análises de d_{33} todas as amostras dos compósitos PUR/PZT e PUR-NTC/PZT 1-3 (4,70% de NTC) foram polarizadas aplicando um campo elétrico de 1 MV/m. O coeficiente piezoelétrico d_{33} das amostras dos compósitos piezoelétricos PUR-NTC/PZT com 4,70% de NTC e PUR/PZT (ambas as amostras possuem conectividade 1-3) foram medidos 1h, 24 h e 30 dias após a polarização. Os resultados das medidas do d_{33} para as análises são apresentadas na Tabela 3.

Pode-se observar que a dispersão de MWCNT impactou positivamente no valor do d_{33} da amostra PUR-NTC/PZT 1-3 em relação à amostra PUR/PZT, o que aponta um indicativo de que a introdução de uma fase condutora na matriz PUR contribuiu para a polarização dos bastões de PZT. Constatou-se que o valor do d_{33} decresce para todas as amostras após 30 dias, esse comportamento também é esperado para o sistema piezoelétrico polarizados, visto que após certo tempo esse comportamento cessa e a polarização remanescente torna-se constante.

Tabela 3: Valores dos coeficientes piezoelétricos obtidos para as amostras de PUR/PZT e PUR-NTC/PZT com 1% de NTC, 1 dia e 30 dias após a polarização.

Amostras	d_{33} (pC/N)	
	1 dia	30 dias
PUR-MWCNT/PZT	264±14	237±4
PUR/PZT	203±11	176±14

Fonte: Próprio autor.

Como se sabe, durante o processo de polarização dos bastões de PZT ocorre o alinhamento dos dipolos nos domínios ferroelétricos na direção do campo elétrico [86, 87]. Terminada a polarização inicia-se o processo de relaxação da matriz promovendo certa desorientação em alguns domínios ferroelétricos nos bastões PZT, como consequência ocorre um decréscimo do coeficiente piezoelétrico.

Apresenta-se na Tabela 4 uma análise comparativa entre os valores de d_{33} compósitos piezoelétricos 1-3 obtidos nesse projeto, em relação a outros compósitos piezoelétricos citados por trabalhos na literatura.

Tabela 4: Análise comparativa dos valores de d_{33} das amostras PUR/PZT, PUR-NTC/PZT 1-3 e de trabalhos da literatura.

AMOSTRAS	d_{33} (pC/N)	REFERÊNCIA
PZT	630	Dado do fabricante
PUR/PZT	176	Do autor
PUR-NTC/PZT 1-3	237	Do autor
Epóxi/PZT 1-3	184	Xu <i>et al.</i> (2014) [88]
$x\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$	177	Wei <i>et al.</i> (2017) [89]

Fonte: Próprio autor.

Quando comparado às amostras piezoelétricas apresentadas na Tabela 4 com conectividade 1-3, observa-se que a amostra PUR/PZT apresenta valor próximo ao material desenvolvido por Wei *et al.* (2017) em que foi utilizada uma cerâmica piezoelétrica sem chumbo e de alta temperatura, enquanto que a com a fase condutora apresentou um valor maior ao material desenvolvido por Xu *et al.* (2014), evidenciando que o método utilizado na obtenção das amostras tem sido eficiente.

Entretanto, quando comparado ao PZT puro, as amostras obtidas apresentaram valores inferiores. Essa problemática pode estar relacionada a dois fatores: i) pelo fato dos bastões de PZT estarem imersos em uma matriz polimérica que não possui propriedade

piezoelétrica e também baixa permissividade dielétrica (o que impossibilita aplicações de campos elétricos elevados); ii) como visto, o PUR é gerado pela reação de um poliol com um isocianato e a cura é feita em temperatura ambiente. O processo de cura é lento e baseado na reação de NCO/água, devido à saída do gás carbônico, pode-se gerar a aparição de bolhas no compósito [41]; iii) devido ao preparo do compósito, ou seja, aumentando a quantidade de bastões PZT na matriz, diminui-se, conseqüentemente, a fração mássica de PUR. Assim, devido às boas propriedades piezoelétricas e elétricas demonstradas pelas amostras piezoelétricas sem e com a fase condutora, elas apresentam grande potencial para aplicação como sensores e dispositivos de coletor de energia.

5.2.2.3 *Teste de sensor*

Um dos métodos de monitoramento da saúde estrutural (SHM) consiste na utilização de sensores e técnicas de análise de sinais para detectar, de forma contínua e confiável, a sua integridade. O desenvolvimento de sensores, que é uma das partes mais importantes com características desejáveis para SHM, tem crescido muito na última década.

Dentre as técnicas de avaliação, o método não destrutivo (NDA), em que se observa a medida de emissão acústica (*EA*) é uma excelente alternativa, isso porque essa metodologia se baseia na propagação da onda de Lamb, que tem como característica a propagação de onda a grandes distâncias com pequenas atenuações [90]. Nesse sentido, uma grande área estrutural pode ser coberta com uma quantidade reduzida de sensores.

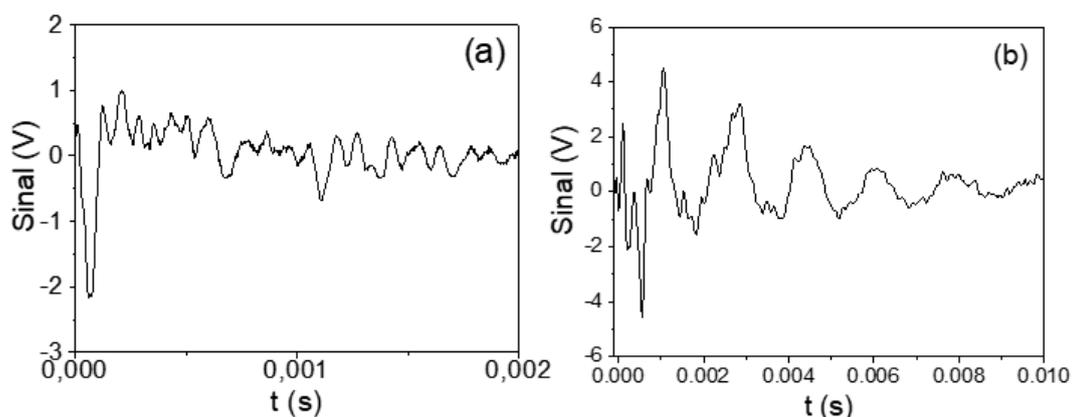
A emissão acústica é uma onda elástica transiente, gerada por uma rápida liberação de energia quando uma súbita deformação ocorre no material, que pode ser detectada e convertida em sinal elétrico por um sensor piezoelétrico acoplado na estrutura [91]. Em estruturas (tipo placa) dois modos fundamentais de vibração podem se propagar, sendo eles: o modo simétrico (extensional) que se dá na direção de propagação da onda e o modo antissimétrico (flexural) que ocorre de modo transversal à direção de propagação da onda [92].

No presente trabalho, os resultados constantes da análise de emissão acústica (*EA*) foram obtidos realizando experimento sobre uma placa de fibra de carbono, na qual as amostras dos compósitos piezoelétricos 1-3 sem e com MWCNT foram fixadas (a amostra foi colada sobre a placa com os devidos contatos elétricos). Os testes foram realizados por meio

de dois métodos, (i) a queda de uma esfera metálica maciça de 5 cm de altura sobre uma placa de fibra de carbono, em que se varia a distância de soltura da esfera em relação à amostra sensor (nessa metodologia, produz-se ondas de estresse de grande amplitude e baixa frequência) e (ii) quebra da ponta de grafite (Hsu-Nielsen [75], que produz baixa amplitude com ondas de alta frequência).

Observa-se na Figura 26 as respostas dos sensores baseadas nas amostras dos compósitos piezoelétricos PUR/PZT e PUR-MWNTC/PZT em função do tempo (altura e distância fixa, 10 cm e 5 cm, respectivamente) e função da distância da queda da esfera em relação ao sensor. Nota-se que os sensores apresentaram boa resposta de sinal, devido à amplitude do sinal captado pelos sensores após a queda da esfera metálica sobre a placa de fibra de carbono. Outro ponto importante constatado é que a amostra PUR-MWNTC/PZT 1-3 gerou maior sinal do que a amostra PUR/PZT. Esse comportamento corrobora com os testes do coeficiente piezoelétrico d_{33} que demonstraram que a amostra PUR-MWNTC/PZT 1-3 apresentou maior d_{33} do que a amostra PUR/PZT 1-3. Além disso, a dispersão do MWCNT impactou de forma positiva no sinal do sensor, uma possível hipótese para isso é que matriz pura dispersa mais ondas de Lamb do que a matriz com MWCNT.

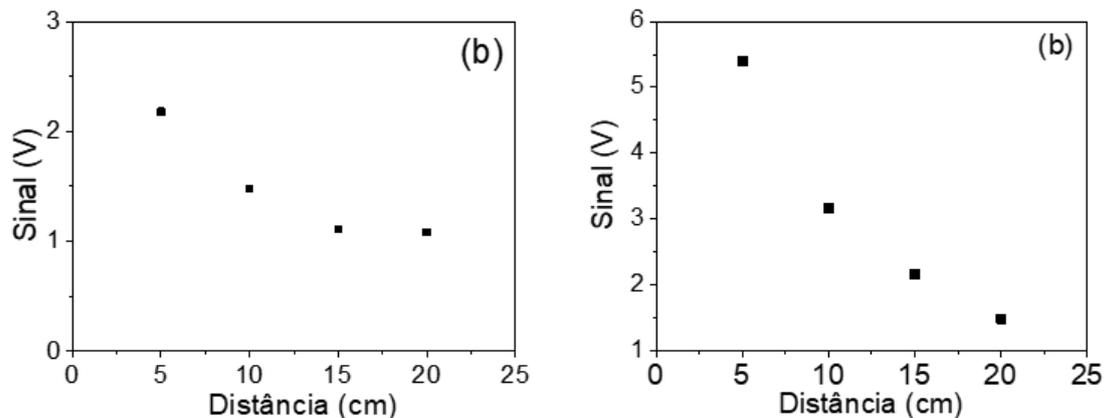
Figura 26: Resposta do sensor em função do tempo para o teste de queda da esfera massiva sobre uma placa de fibra de carbono: (a) compósito bifásico PUR/PZT e (b) compósito trifásico PUR-MWCNT/PZT.



Fonte: Próprio autor.

Fixando-se a altura de soltura da esfera, pode-se avaliar o comportamento da sensibilidade da resposta do sensor em função da distância da fonte de simulação *EA*. Na Figura 27 são apresentados os dados de sensibilidade das amostras, variando-se a distância do ponto de impacto ao centro do sensor. Observa-se em todas as amostras que o sinal do sensor decresce à medida que a fonte simuladora foi se afastando dos sensores, no entanto, mesmo para a distância de 20 cm, todas as amostras apresentaram sinais superiores a 1 Volts

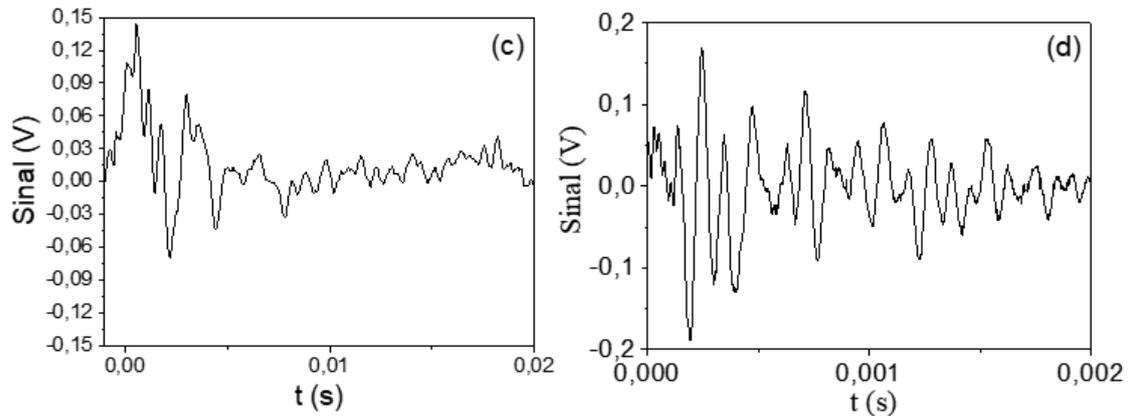
Figura 27: Resposta do sensor para diferentes distâncias da fonte de *EA* para o teste de queda da esfera massiva: (a) compósito bifásico PUR/PZT e (b) compósito trifásico PUR-MWCNT/PZT.



Fonte: Próprio autor.

Outro método bastante difundido na literatura para testar a viabilidade de compósitos piezoelétricos para monitoramento da saúde estrutural tem sido o método da quebra da ponta de grafite (método Hsu-Nielsen). Nele se produz ondas de baixa amplitude, porém com alta frequência. Esse teste é um indicativo da habilidade do sensor em detectar as ondas de stress provenientes da estrutura sob análise. A Figura 28 expõe a resposta em função do tempo do sensor para o teste de quebra de grafite. Ambas as amostras apresentaram respostas ao teste, porém com sinal inferior ao teste da queda da esfera massiva. Esse comportamento também era esperado isso porque nesse tipo de teste as ondas geradas possuem baixa intensidade e alta frequência. No entanto, ambas as amostras apresentaram sensibilidade no teste.

Figura 28: Resposta do sensor em função do tempo para o teste de quebra do grafite sobre uma placa de fibra de carbono: (a) compósito bifásico PUR/PZT e (b) compósito trifásico PUR-MWCNT/PZT.



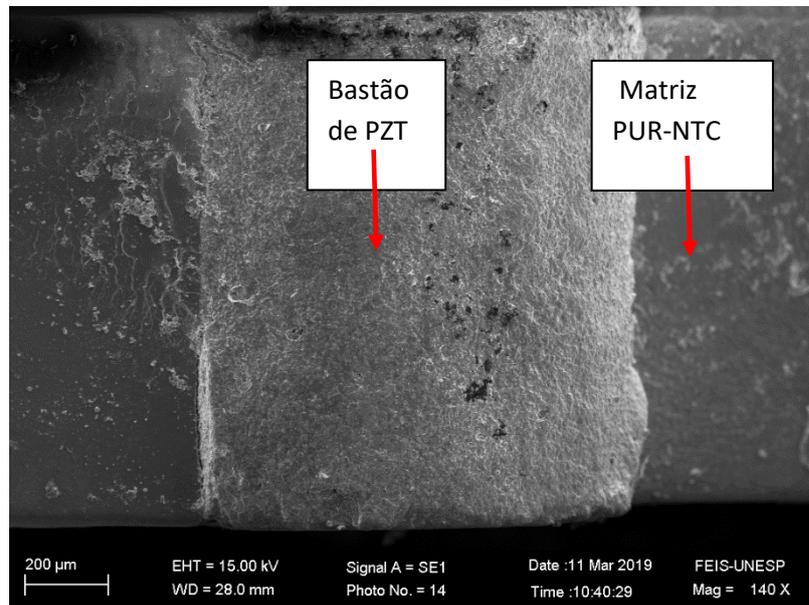
Fonte: Próprio autor.

Por meio dos testes de monitoramento da saúde estrutural aplicando técnicas não destrutivas (NDA), observou-se que ambas as amostras obtidas apresentaram potencial para aplicação como sensores para análise de estruturas.

5.2.2.4 Análise morfológica

Na Figura 29 é apresentada a microimagem de MEV do compósito piezoelétrico 1-3 com a fase condutora. Dessa maneira, se averiguam duas regiões bem definidas, a matriz que faz a sustentação (nanocompósito PUR-MWCNT) e o bastão de PZT. Mesmo aparecendo uma pequena fissura entre a matriz e o bastão de PZT, constata-se boa molhabilidade entre elas, ou seja, uma boa interação entre as fases. A boa interação entre as fases é um fator importante, principalmente para manter a boa propriedade mecânica da matriz que é o meio passivo, que transmite com eficiência a deformação mecânica para os bastões de PZT que atuam como um meio ativo, convertendo a energia mecânica em energia elétrica.

Figura 29: Análise morfológica do compósito piezoelétrico 1-3 com uma fase condutora PUR-NTC/PZT (4,70% de NTC).



Fonte: Próprio autor.

6 IMPACTO NA SOCIEDADE

A obtenção de materiais que visem reduzir cada vez mais impacto no meio ambiente tem sido o caminho trilhado por pesquisadores em todo o mundo. Com esse intuito, a sociedade requer rotas de sínteses mais verdes, além de materiais amigos do meio ambiente. É nesse aspecto que o presente projeto se enquadra, uma vez que visa utilizar uma matriz renovável e natural, juntamente com bastões de PZT, para a obtenção de compósitos piezoelétricos que possam ser aplicados como sensores de saúde estrutural, ou seja, busca-se desenvolver sensores baseados em compósitos piezoelétricos com rota de síntese fácil, simples e sustentável, com boas propriedades dielétricas e piezoelétricas, o que se configura como ponto positivo desse trabalho para a sociedade.

7 CONCLUSÃO

Na primeira parte do projeto, compósitos piezoelétricos PUR/PZT 1-3 sem MWCNT foram obtidos com sucesso usando o método *align-and-fill* (alinhamento e preenchimento), contendo 15 e 34 vol.% de PZT na forma de bastões. As análises dielétricas e elétricas foram realizadas utilizando a técnica de espectroscopia de impedância na faixa de frequência de 10^{-2} - 10^6 Hz. Os compósitos mostraram uma constante dielétrica maior do que o PUR puro em toda a faixa de frequência. Isto é atribuído ao alto valor da constante dielétrica PZT e a configuração do compósito. Os valores do coeficiente d_{33} foram aproximadamente 37 e 246 pC/N para o compósito com uma relação de volume de 15 vol.% e 34 vol., respectivamente. Os sensores foram montados sobre a superfície de uma placa de fibra carbono e, tanto para a queda de uma esfera metálica, quanto para a quebra da ponta de grafite, a amostra com 34 vol.% mostrou os melhores resultados.

No segundo momento, foi adicionada uma terceira fase condutora no compósito piezoelétrico 1-3 para avaliar sua influência nas propriedades piezoelétrica e no sinal do sensor. Nesse sentido, primeiramente foi realizado um estudo do limiar de percolação para o nanocompósito PUR/MWCNT que foi usado como suporte para os bastões de PZT. Por meio das análises elétricas *dc* foi possível determinar o valor do limiar de percolação em aproximado de 4,741% (esse valor é importante porque queremos evitar que ocorra condução elétrica no sistema no momento da polarização).

Já as amostras do compósito piezoelétrico trifásico PUR/PZT 1-3 com MWCNT (4,70% em volume) foram obtidos seguindo a mesma rota de síntese das amostras PUR/PZT 1-3. Por meio das análises de impedância, foi possível observar que tanto a parte real e imaginária da $\sigma^*(f)$ quanto da $\varepsilon^*(f)$ apresentaram comportamento fortemente dependente da frequência, ou seja, característicos de sólidos desordenados, no qual o processo de condução pode ser atribuído ao movimento dos dipolos no interior dos domínios ferroelétrico e movimento de cargas espaciais no volume do compósito. As análises do coeficiente d_{33} demonstraram que a adição de MWCNT no compósito piezoelétrico impactou positivamente o valor final de d_{33} da amostra trifásica PUR-MWCNT/PZT 1-3 em relação à amostra bifásica PUR/PZT 1-3. Em uma análise comparativa, observou-se que as amostras PUR/PZT e PUR-MWCNT/PZT apresentaram valores de d_{33} próximos a resultados obtidos por autores na literatura.

Por fim, os testes de sensores demonstraram que ambas as amostras podem ser utilizadas como sensor de saúde estrutural, uma vez que apresentaram bom sinal nos testes da queda da esfera massiva e da quebra da ponta do grafite.

REFERÊNCIAS

-
- 1 SUN, L. *et al.* Stimulus-responsive shape memory materials: a review. **Materials & Design**, London, v. 33, p. 577–640, 2012.
 - 2 LI, X.; SHANG, J.; WANG, Z. Intelligent materials: a review of applications in 4D printing. **Assembly Automation**, v. 37, n. 2, p. 2017, p. .
 - 3 ESHGHI, A. T. *et al.* Design of structural monitoring sensor network using surrogate modeling of stochastic sensor signal. **Mechanical Systems and Signal Processing**, London, v. 133, p. 106280, 2019.
 - 4 JIAO, P. *et al.* Piezoelectric sensing techniques in structural health monitoring: A state-of-the-art review. **Sensors**, Basel, v. 20, n. 13, p. 3730, 2020.
 - 5 MIN, R. *et al.* Optical fiber sensing for marine environment and marine structural health monitoring: A review. **Optics & Laser Technology**, London, v. 140, p. 107082, 2021.
 - 6 ELAHI, H. The investigation on structural health monitoring of aerospace structures via piezoelectric aeroelastic energy harvesting. **Microsystem Technologies**, Heidelberg, v. 27, n. 7, p. 2605-2613, 2021.
 - 7 SHA, Gaofeng; LISSENDEN, Cliff J. Modeling Magnetostrictive Transducers for Structural Health Monitoring: Ultrasonic Guided Wave Generation and Reception. **Sensors**, Basel, v. 21, n. 23, p. 7971, 2021.
 - 8 ABAVISANI, Iman; REZAIFAR, Omid; KHEYRODDIN, Ali. Multifunctional Properties of Shape Memory Materials in Civil Engineering Applications: a State-of-the-Art Review. **Journal of Building Engineering**, Oxford, v. 44, p. 102657, 2021.
 - 9 YANG, K. *et al.* Long-term guided wave structural health monitoring in an uncontrolled environment through long short-term principal component analysis. **Structural Health Monitoring**, London, p. 14759217211035532, 2021.
 - 10 GALLEGO-JUAREZ, J.A. Piezoelectric ceramics and ultrasonic transducers. **Journal of Physics E: Scientific Instruments**, Bristol, v. 22, n. 10, p. 804, 1989.
 - 11 WALTER, H. **Piezoelectricity**: evolution and future of a technology. Berlin: Wolfram Wersing, 2008. 580 p.
 - 12 LIU, H. *et al.* A comprehensive review on piezoelectric energy harvesting technology: Materials, mechanisms, and applications. **Applied Physics Reviews**, Melville, v. 5, n. 4, p. 041306, 2018.
 - 13 NOVAK, N.; PIRC, R.; KUTNJAK, Z. Impact of critical point on piezoelectric and electrocaloric response in barium titanate. **Physical Review B**, College Park, v. 87, n. 10, p. 104102, 2013.

-
- 14 JAMAIN, U.M.; IBRAHIM, N.H.; AB RAHIM, R. Performance analysis of zinc oxide piezoelectric MEMS energy harvester. *In: SEMICONDUCTOR ELECTRONICS (ICSE), 2014 IEEE INTERNATIONAL CONFERENCE ON. IEEE, 2014. Proceedings [...]* [S. l.: s. n.], 2014. p. 263-266.
 - 15 ZHANG, J. Small-scale effect on the piezoelectric potential of gallium nitride nanowires. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 104, n. 25, p. 253110, 2014.
 - 16 JAIN, A. *et al.* Dielectric and piezoelectric properties of PVDF/PZT composites: A review. **Polymer Engineering & Science**, Hoboken, v. 55, n. 7, p. 1589-1616, 2015.
 - 17 HAO, X. *et al.* A comprehensive review on the progress of lead zirconate-based antiferroelectric materials. **Progress in Materials Science**, Oxford, v. 63, p. 1-57, 2014.
 - 18 PANDA, P. K.; SAHOO, B. PZT to lead free piezo ceramics: a review. **Ferroelectrics**, New York, v. 474, n. 1, p. 128-143, 2015.
 - 19 MISHRA, Suvrajyoti *et al.* Advances in piezoelectric polymer composites for energy harvesting applications: a systematic review. **Macromolecular Materials and Engineering**, Weinheim, v. 304, n. 1, p. 1800463, 2019.
 - 20 JING, Qingshen; KAR-NARAYAN, Sohini. Nanostructured polymer-based piezoelectric and triboelectric materials and devices for energy harvesting applications. **Journal of Physics D: Applied Physics**, Bristol, v. 51, n. 30, p. 303001, 2018.
 - 21 FU, Yongming *et al.* A self-powered breath analyzer based on PANI/PVDF piezo-gas-sensing arrays for potential diagnostics application. **Nano-micro letters**, Heidelberg, v. 10, n. 4, p. 76, 2018.
 - 22 LU, Qingqing *et al.* Dynamic responses of SMA-epoxy composites and application for piezoelectric energy harvesting. **Composite Structures**, London, v. 153, p. 843-850, 2016.
 - 23 EßLINGER, Sophia *et al.* Novel poling method for piezoelectric 0–3 composites and transfer to series production. **Sensors and Actuators A: Physical**, Amsterdam, v. 270, p. 231-239, 2018.
 - 24 MAMADA, S. *et al.* Matrix influence on the piezoelectric properties of piezoelectric ceramic/polymer composite exhibiting particle alignment. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 132, n.15, p. 41817, 2015.
 - 25 MORADI-DASTJERDI, Rasool *et al.* Buckling behavior of porous CNT-reinforced plates integrated between active piezoelectric layers. **Engineering Structures**, Oxford, v. 222, p. 111141, 2020.
 - 26 SHEN, Y. *et al.* Dielectric behavior of graphene/BaTiO₃/polyvinylidene fluoride nanocomposite under high electric field. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 103, n. 7, 072906, 2013.

-
- 27 SANCHES, A. O. *et al.* Synergistic effects on polyurethane/lead zirconate titanate/carbon black three-phase composites. **Polymer Testing**, London, v. 60, p. 253-259, 2017.
 - 28 REN, K. *et al.* Single Crystal PMN-PT/Epoxy 1-3 composite for Energy-Harvesting Application. **IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control**, Piscataway, v. 53, n. 3, p. 631-368, 2006.
 - 29 NAVI, B. R.; MOHAMMADIMEHR, M.; ARANI, A. Ghorbanpour. Active control of three-phase CNT/resin/fiber piezoelectric polymeric nanocomposite porous sandwich microbeam based on sinusoidal shear deformation theory. **Steel and Composite Structures**, Korea, v. 32, n. 6, p. 753-767, 2019.
 - 30 ZHANG, Y.; WANG, L.; QIN, L. Finite element analysis and experimental study on 1-3 piezoelectric composites with modified polymer phase. **Ferroelectrics**, New York, v. 537, n. 1, p. 223-236, 2018.
 - 31 AKCELRUD, Leni. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Editora Manole Ltda, 2007.
 - 32 CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros**. São Paulo: Artiliber editora, 2002. p. 110-115.
 - 33 IONESCU, M. **Chemistry and technology of polyols for polyurethanes**. Rapra Technology Limited: Shawbury, 2005. ISBN 1859574912.
 - 34 PRISACARIU, C. **Polyurethane elastomers from morphology to mechanical aspects**. Springer: New York, 2011. ISBN 9783709105139.
 - 35 GAMA, N.V.; FERREIRA, Artur; BARROS-TIMMONS, Ana. Polyurethane foams: Past, present, and future. **Materials**, Basel, v. 11, n. 10, p. 1841, 2018.
 - 36 KRÓL, P. **Linear Polyurethanes: Synthesis Methods, Chemical Structures, Properties and Applications**; VSP: Leiden, The Netherlands, 2008.
 - 37 SILVA, M. J. da. **Preparação e caracterização elétrica do composto de poliuretano/negro de fumo**. [S. l.], 2009.
 - 38 ZHANG, C. *et al.* Renewable Castor-Oil-based Waterborne Polyurethane Networks: Simultaneously Showing High Strength, Self-Healing, Processability and Tunable Multishape Memory. **Angewandte Chemie International Edition**, [s. l.], v. 60, n. 8, p. 4289-4299, 2021.
 - 39 YEOH, Fang Hoong *et al.* Production of biodegradable palm oil-based polyurethane as potential biomaterial for biomedical applications. **Polymers**, Basel, v. 12, n. 8, p. 1842, 2020.
 - 40 JI, Yangjie; CHEN, Shuming; ZHU, Wenbo. The effect of pore numbers in the cell walls of soybean oil polyurethane foam on sound absorption performance. **Applied Acoustics**, Oxford, v. 157, p. 107010, 2020.

-
- 41 VILAR, W. D. Química e tecnologia dos poliuretanos. 3 ed. **Rio de Janeiro: Vilar Consultoria**, 2005.
 - 42 MAMALIS, A. G.; VOGTLÄNDER, L. O. G.; MARKOPOULOS, A. Nanotechnology and nanostructured materials: trends in carbon nanotubes. **Precision Engineering**, Philadelphia, v. 28, n. 1, p. 16-30, 2004.
 - 43 IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, London, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991.
 - 44 HUGHES, T. V.; CHAMBERS, C. R.; U.S. pat. 405,480 1889.
 - 45 ZARBIN, Aldo JG; OLIVEIRA, Marcela M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis?. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 10, p. 1533-1539, 2013.
 - 46 HERBST, Marcelo Hawrylak; MACÊDO, Maria Iaponeide Fernandes; ROCCO, Ana Maria. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, p. 986-992, 2004.
 - 47 HAMADA, N.; SAWADA, S.-I. OSHIYAMA, A. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. **Physical review letters**, College Park, v. 68, n. 10, p. 1579, 1992.
 - 48 SINGH, V. *et al.* Graphene based materials: past, present and future. **Progress in materials science**, Oxford, v. 56, n. 8, p. 1178-1271, 2011.
 - 49 STAUFFER, D.; AHARONY, A. **Introduction to percolation theory**. 2. ed. Filadélfia: Taylor & Francis, 1994. 192p.
 - 50 BERKOWITZ, B.; EWING, R. P. Percolation theory and network modeling applications in soil physics. **Surveys in Geophysics**, Bedford, v. 19, p. 23-72, 1998.
 - 51 LEE, D. *et al.* Recent advances of percolation theory in complex networks. **Journal of the Korean Physical Society**, [s. l.], v. 73, n. 2, p. 152-164, 2018.
 - 52 AWARKE, Ali *et al.* Percolation–tunneling modeling for the study of the electric conductivity in LiFePO₄ based Li-ion battery cathodes. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 196, n. 1, p. 405-411, 2011.
 - 53 BALBERG, I. A comprehensive picture of the electrical phenomena in carbon black–polymer composites. **Carbon**, Oxford, v. 40, n. 2, p. 139-143, 2002.
 - 54 AMERICAN PIEZO CERAMICS INTERNATIONAL. Ceramic Manufacturing Series – Poling PZT Ceramics. 2016. Disponível em: <https://www.americanpiezo.com/blog/ceramic-manufacturing-series-poling-pzt-ceramics/>. Acesso em: 20 nov. 2021.
 - 55 ELAHI, H.; EUGENI, M.; GAUDENZI, P. A review on mechanisms for piezoelectric-based energy harvesters. **Energies**, Basel, v. 11, n. 7, p. 1850, 2018.

-
- 56 PRIYA, S. *et al.* A review on piezoelectric energy harvesting: materials, methods, and circuits. **Energy Harvesting and Systems**, Berlin, v. 4, n. 1, p. 3-39, 2019.
- 57 HEYWANG, W.; LUBITZ, K.; WERSING, W. **Piezoelectricity**: evolution and future of a technology. Berlin: Springer Editora, 2008. 493 p.
- 58 ARUL, K. Thanigai; RAO, MS Ramachandra. Ferroelectric properties of flexible PZT composite films. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Oxford, v. 146, p. 109371, 2020.
- 59 YAZDANI, A.; MANESH, H. D.; ZEBARJAD, S. M. Piezoelectric properties and damping behavior of highly loaded PZT/polyurethane particulate composites. **Ceramics International**, 2021. No prelo.
- 60 LUBIN, G. **Handbook of composites**. London: Springer Science & Business Media, 2013.
- 61 CALISTER, W. D. Compósitos. *In: Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. p. 422-454.
- 62 LIU, H. *et al.* Electrically conductive polymer composites for smart flexible strain sensors: a critical review. **Journal of Materials Chemistry C**, Cambridge, v. 6, n. 45, p. 12121-12141, 2018.
- 63 KABAT, Oleg; SYTAR, Vladimir; SUKHYY, Konstantin. Antifrictional polymer composites based on aromatic polyamide and carbon black. **Chemistry & chemical technology**, Korp, v. 12, n. 3, p. 326-330, 2018.
- 64 AZAMMI, A. M. N. *et al.* Mechanical and thermal properties of kenaf reinforced thermoplastic polyurethane (TPU)-natural rubber (NR) composites. **Fibers and Polymers**, Dordrecht, v. 19, n. 2, p. 446-451, 2018.
- 65 KUMAR, A.; SHARMA, K.; DIXIT, A. R. A review on the mechanical properties of polymer composites reinforced by carbon nanotubes and graphene. **Carbon Letters**, Heidelberg, v. 31, n. 2, p. 149-165, 2021.
- 66 LI, Y.; WANG, Q.; WANG, S. A review on enhancement of mechanical and tribological properties of polymer composites reinforced by carbon nanotubes and graphene sheet: molecular dynamics simulations. **Composites Part B: Engineering**, Oxford, v. 160, p. 348-361, 2019.
- 67 ZHAO, P.; CAO, Y.; LI, J.; Nonlinear electromechanical coupling behavior of 1–3 piezoelectric composites. **Acta Materialia**, Oxford, v. 59, p. 5534–5543, 2011.
- 68 PAN, H.H.; LIN, D.-H.; YANG, R.-H. High piezoelectric and dielectric properties of 0–3 PZT/cement composites by temperature treatment. **Cement and Concrete Composites**, Oxford, v. 72, p. 1-8, 2016.

-
- 69 FUZARI JR, Gilberto de Campos; SAKAMOTO, Walter Katsumi. Mechanical properties and connectivity evaluation of a conductive coated piezoceramic/polymer composite. **Journal of Advanced Dielectrics**, Singapore, v. 4, n. 03, p. 1450019, 2014.
- 70 NEWNHAM, R. E.; SKINNER, D. P.; CROSS, L. E. Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites. **Materials Research Bulletin**, Oxford, v. 13, n. 5, p. 525-536, 1978.
- 71 MACDONALD, J. Ross; BARSOUKOV, E. Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications. **History**, Chichester, v. 1, n. 8, p. 1-13, 2005.
- 72 SANTOS, M. C. *et al.* **Análise teórica-experimental das propriedades elétricas de sensores de amônia à base de polianilina**. 2013. 130 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2013.
- 73 CHINAGLIA, D. L. *et al.* Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 30, n. 4, p. 4504.1-4504.9, 2008.
- 74 SILVA, D. Y. B. *et al.* Espectroscopia de impedância da cerâmica Bi₂/3Cu₃Ti₄O₁₂ com permissividade elétrica gigante. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS – CBECIMAT, 23., Foz do Iguaçu, 2018. **Anais [...]** São Paulo: IPEN, 2019. p. 1-11.
- 75 WENGER, M. P. *et al.* Characterization and evaluation of piezoelectric composite bimorphs for in-situ acoustic emission sensors. **Polymer Engineering & Science**, Hoboken, v. 39, n. 3, p. 508-518, 1999.
- 76 CAPACCIOLI, Simone *et al.* Dielectric response analysis of a conducting polymer dominated by the hopping charge transport. **Journal of Physics: Condensed Matter**, Bristol, v. 10, n. 25, p. 5595, 1998.
- 77 STRÜMLER, R.; GLATZ-REICHENBACH, J. Conducting polymer composites. **Journal of Electroceramics**, New York, v. 3, n. 4, p. 329-346, 1999.
- 78 SAKAMOTO, W. K.; MARIN-FRANCH, P.; DAS-GUPTA, D. K. Characterization and application of PZT/PU and graphite doped PZT/PU composite. **Sensors and Actuators A: Physical**, Amsterdam, v. 100, n. 2-3, p. 165-174, 2002.
- 79 MAKIREDDI, S.; BALASUBRAMANIAM, K. A 1–3 piezoelectric fiber reinforced carbon nanotube composite sensor for crack monitoring. **Journal of The Institution of Engineers (India): Series C**, Kolkata, v. 97, n. 3, p. 345-356, 2016.
- 80 REBEQUE, Paulo Vinícius dos Santos. **Síntese e caracterização elétrica de compósitos poliméricos condutores com o poliuretano derivado de óleo de mamona como matriz**. 2011. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física da Matéria Condensada, Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Ilha Solteira, 2011.

-
- 81 WOLF, E. L. **Principles of electron tunneling spectroscopy**. Oxford: OUP, 2011.
- 82 PRIGODIN, V. N.; EPSTEIN, A. J. Nature of insulator–metal transition and novel mechanism of charge transport in the metallic state of highly doped electronic polymers. **Synthetic metals**, Lausanne, v. 125, n. 1, p. 43-53, 2001.
- 83 PURY, P. A.; CACERES, Manuel O. Tunneling percolation model for granular metal films. **Physical Review B**, College Park, v. 55, n. 6, p. 3841, 1997.
- 84 GONG, S.; ZHU, Z. H.; LI, Z. Electron tunnelling and hopping effects on the temperature coefficient of resistance of carbon nanotube/polymer nanocomposites. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 19, n. 7, p. 5113-5120, 2017.
- 85 CARDOSO, L. S. *et al.* Charge transport in conjugated polymer–semiconductor nanoparticle composite near the percolation threshold. **Applied Physics A**, Heidelberg, v. 123, n. 12, p. 1-9, 2017.
- 86 SANCHES, A. O. Obtenção e caracterização elétrica e morfológica de compósitos de borracha natural com PZT. 2012. 134 f. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2012.
- 87 LIU, H. *et al.* Enhanced performance of piezoelectric composite nanogenerator based on gradient porous PZT ceramic structure for energy harvesting. **Journal of Materials Chemistry A**, Cambridge, v. 8, n. 37, p. 19631-19640, 2020.
- 88 XU, T.; WANG, C. A. Piezoelectric properties of a pioneering 3-1 type PZT/epoxy composites based on freeze-casting processing. **Journal of the American Ceramic Society**, Cambridge, v. 97, n. 5, p. 1511-1516, 2014.
- 89 WEI, Jianxin *et al.* Temperature dependence of the dielectric and piezoelectric properties of x BiFeO₃–(1– x) BaTiO₃ ceramics near the morphotropic phase boundary. **Journal of Materials Science**, New York, v. 52, n. 18, p. 10726-10737, 2017.
- 90 HU, N. *et al.* Damage identification of metallic structures using A0 mode of Lamb waves. **Structural Health Monitoring**, London, v. 7, n. 3, p. 271-285, 2008.
- 91 OR, S. W.; CHAN, H. L. W.; CHOY, C. L. P (VDF-TrFE) copolymer acoustic emission sensors. **Sensors and Actuators A: Physical**, Amsterdam, v. 80, n. 3, p. 237-241, 2000.
- 92 MOULIN, E. *et al.* Piezoelectric transducer embedded in a composite plate: application to Lamb wave generation. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 82, n. 5, p. 2049-2055, 1997.

APÊNDICE A - Gráfico da condutividade dc ao longo dos dias para os nanocompósitos

Figura A1: análise da condutividade elétrica em funções dos dias de cura para a amostra de PUR puro:

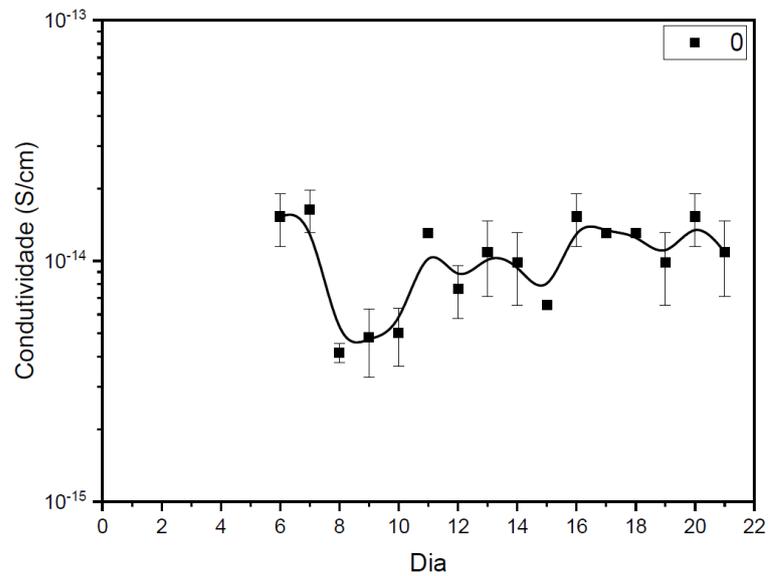


Figura A2: análise da condutividade elétrica em funções dos dias de cura para a amostra 1% em volume NTC:

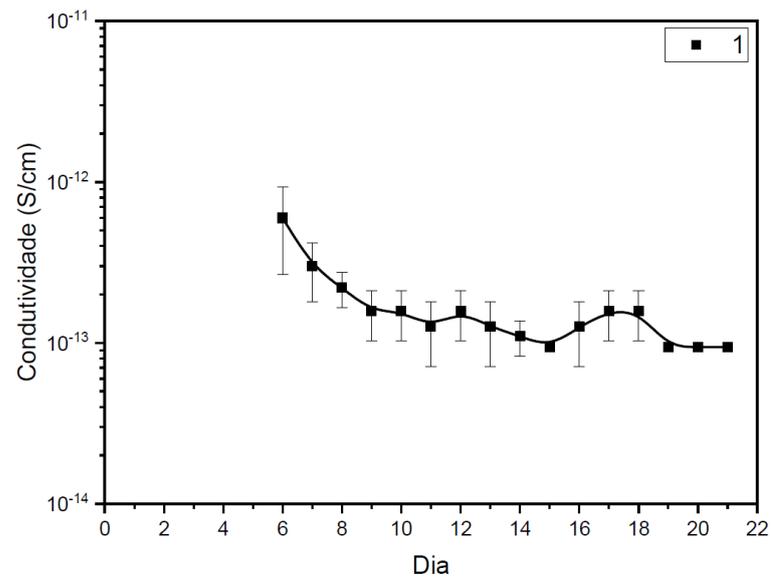


Figura A3: análise da condutividade elétrica em funções dos dias de cura para a amostra 2% em volume NTC:

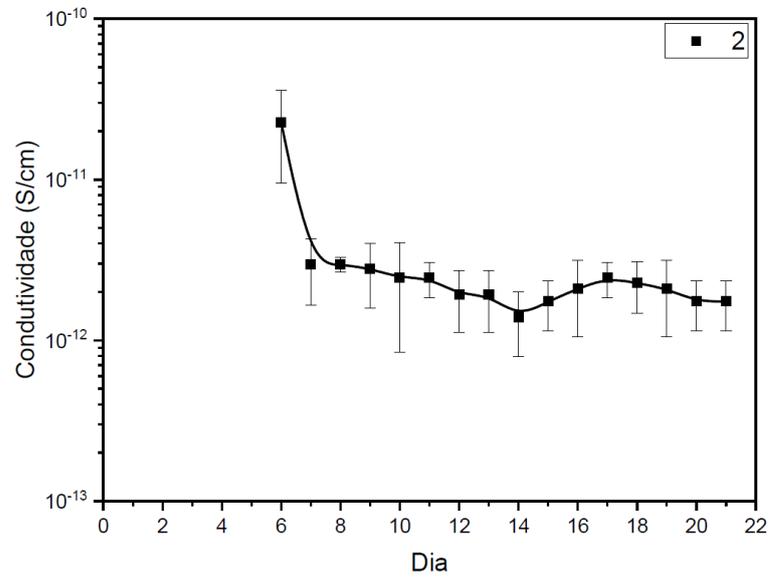


Figura A4: análise da condutividade elétrica em funções dos dias de cura para a amostra 3% em volume NTC:

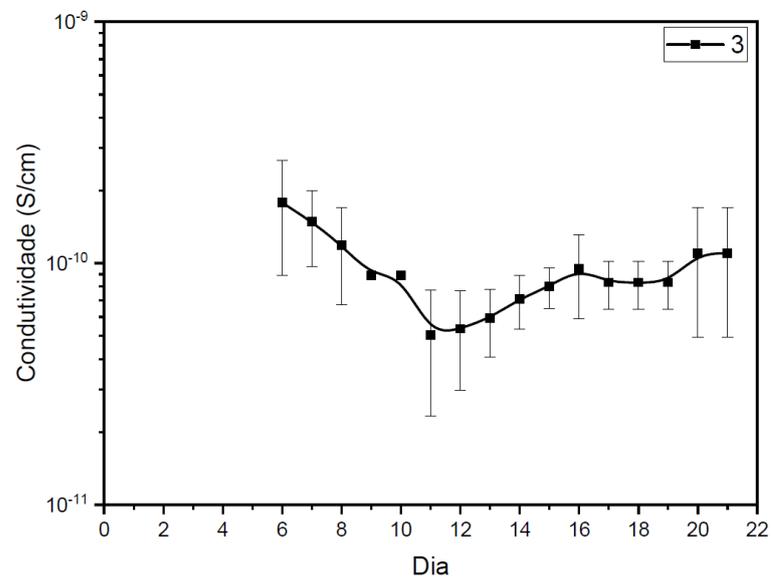


Figura A5: análise da condutividade elétrica em funções dos dias de cura para a amostra 4% em volume NTC:

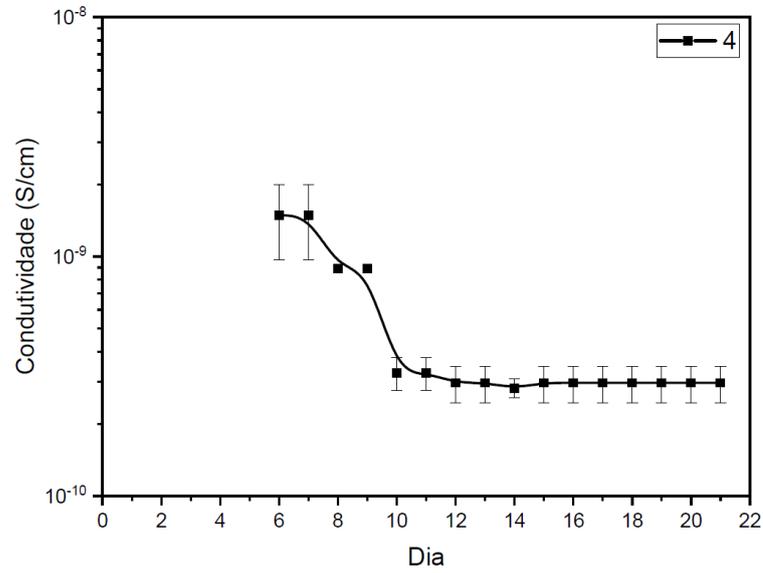


Figura A6: análise da condutividade elétrica em funções dos dias de cura para a amostra 5% em volume NTC:

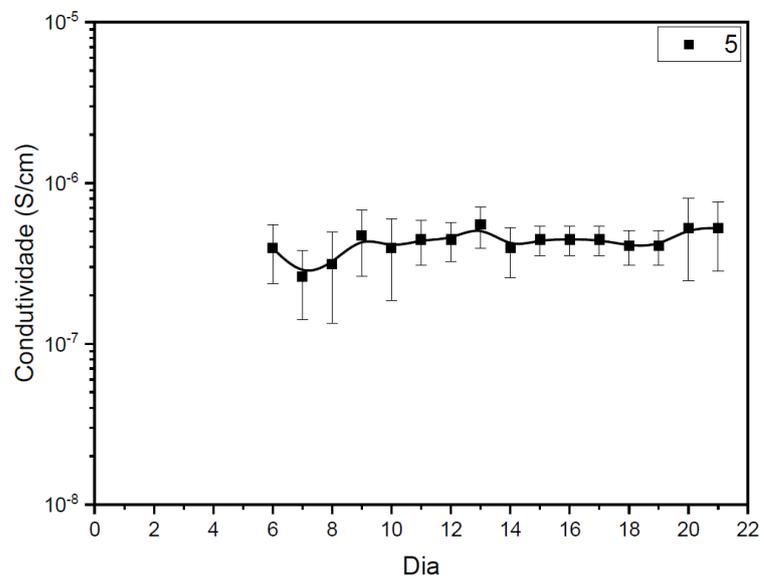


Figura A7: análise da condutividade elétrica em funções dos dias de cura para a amostra 6% em volume NTC:

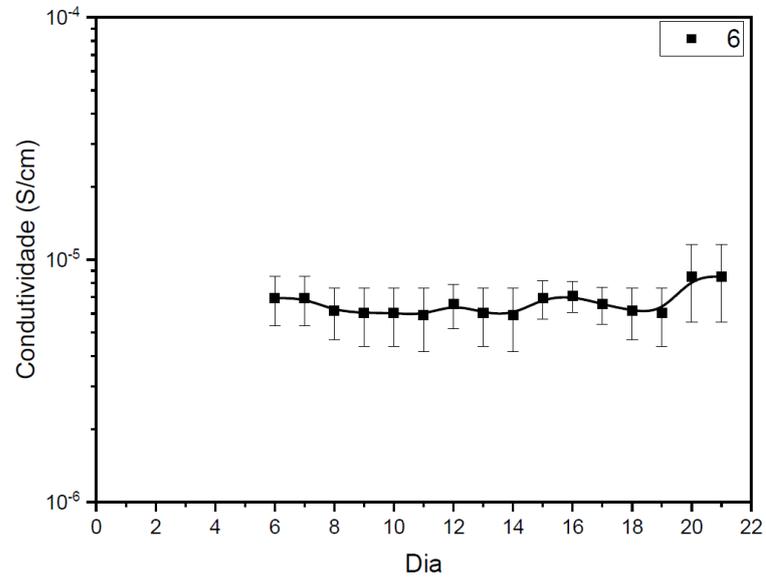


Figura A8: análise da condutividade elétrica em funções dos dias de cura para a amostra 7% em volume NTC:

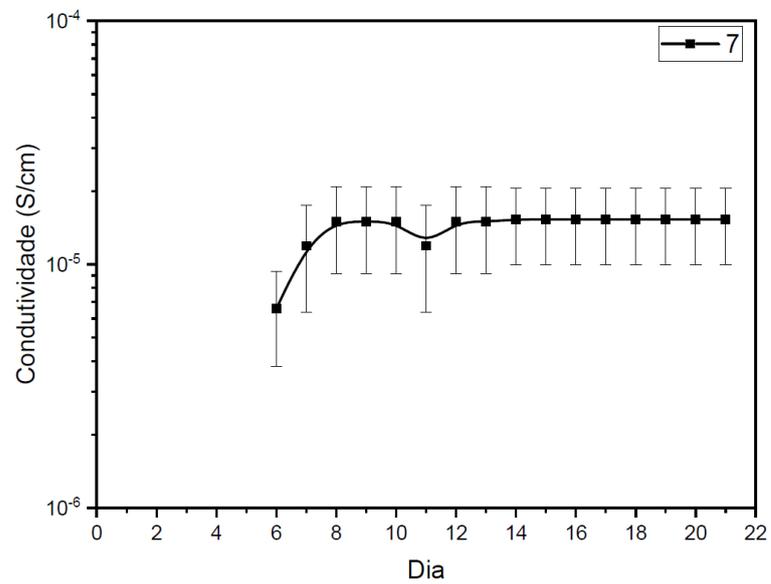


Figura A9: análise da condutividade elétrica em funções dos dias de cura para a amostra 8% em volume NTC:

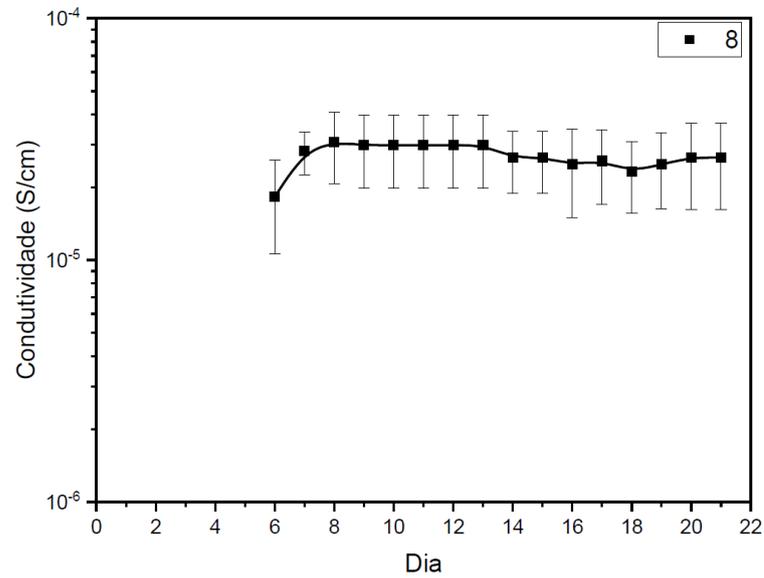


Figura A10: análise da condutividade elétrica em funções dos dias de cura para a amostra 9% em volume NTC:

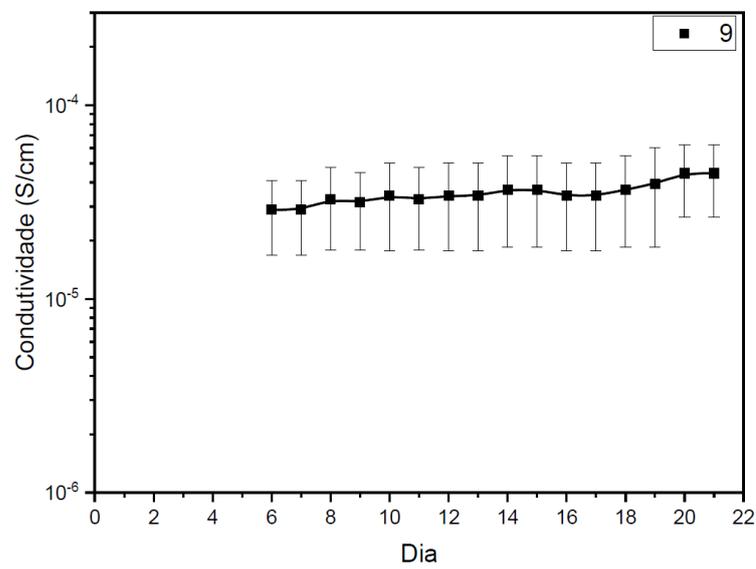
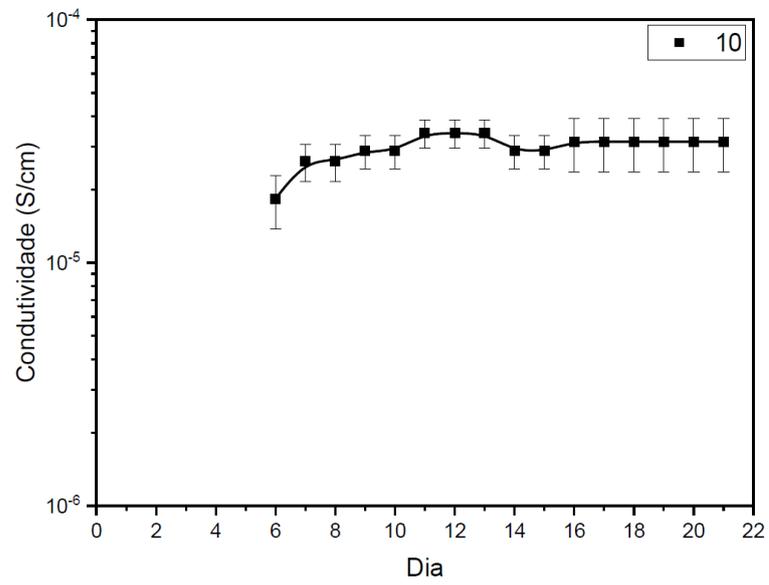


Figura A11: análise da condutividade elétrica em funções dos dias de cura para a amostra 10% em volume NTC:



APÊNDICE B - Gráfico da condutividade dc analisada ao longo dos dias do nanocompósito PUR/MWCNT em função da quantidade em volume de MWCNT introduzido na matriz polimérica

Figura B1: Condutividade dc do nanocompósito PUR/MWCNT no 6º dia da análise:

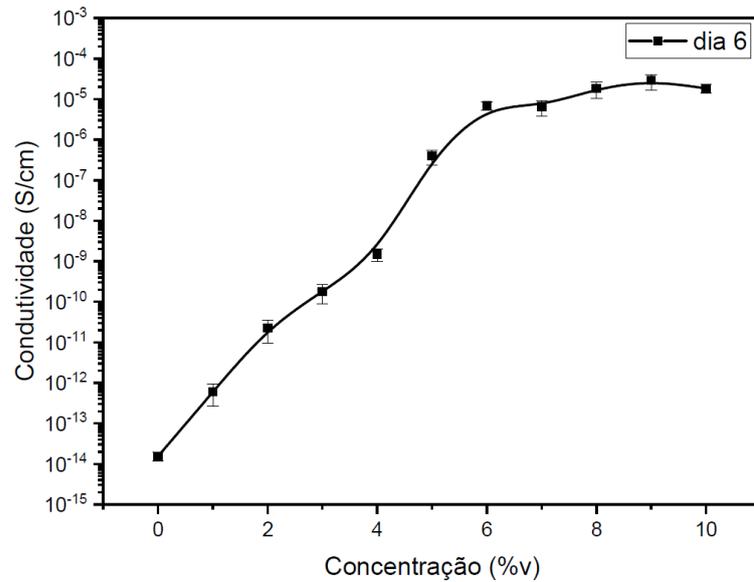


Figura B2: Condutividade dc do nanocompósito PUR/MWCNT no 7º dia da análise:

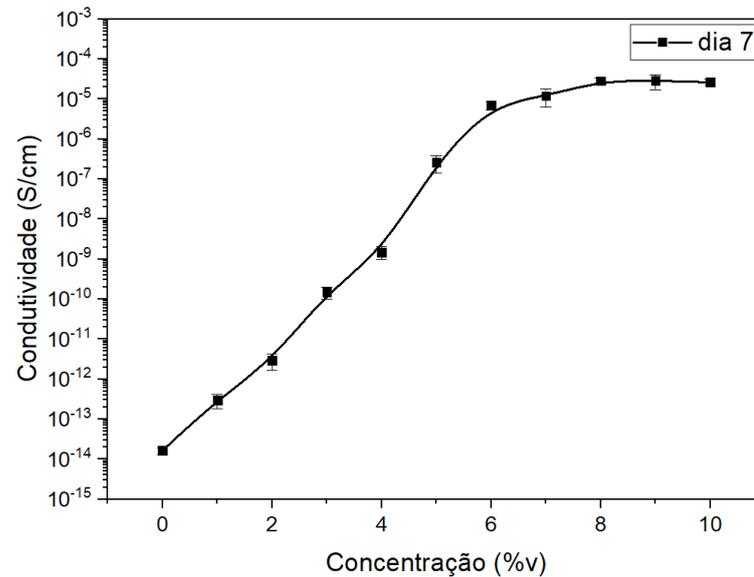


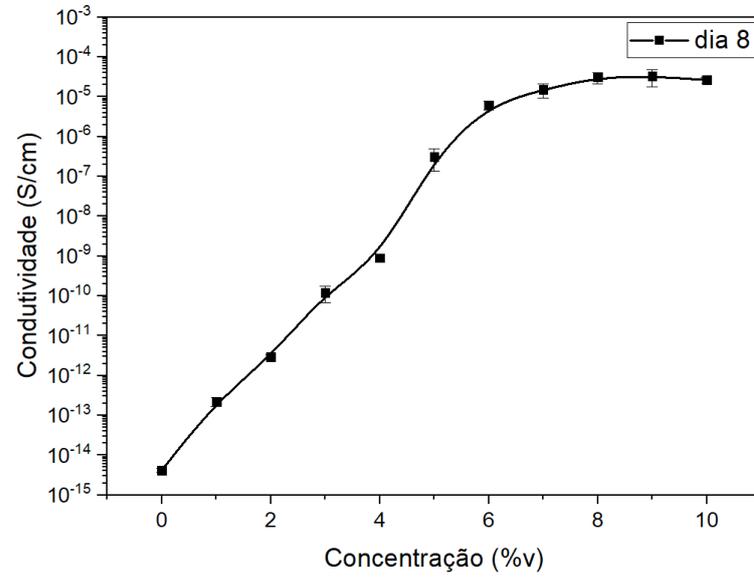
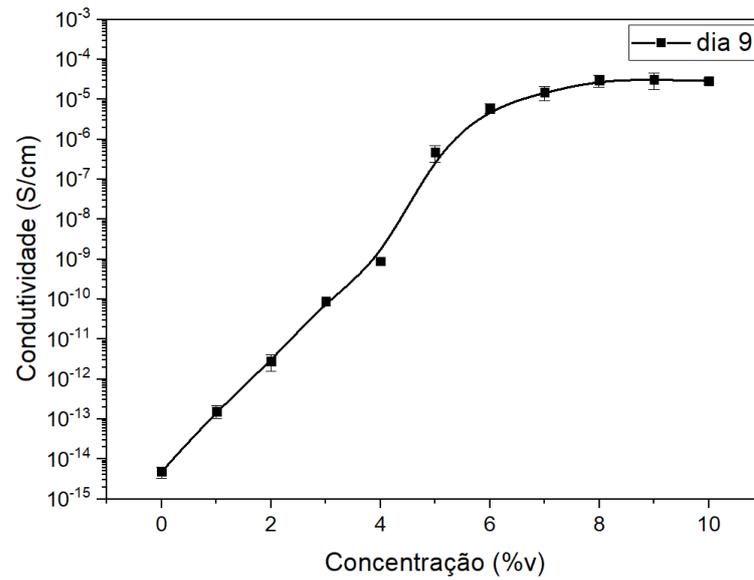
Figura B3: Condutividade dc do nanocompósito PUR/MWCNT no 8º dia da análise:Figura B4: Condutividade dc do nanocompósito PUR/MWCNT no 9º dia da análise:

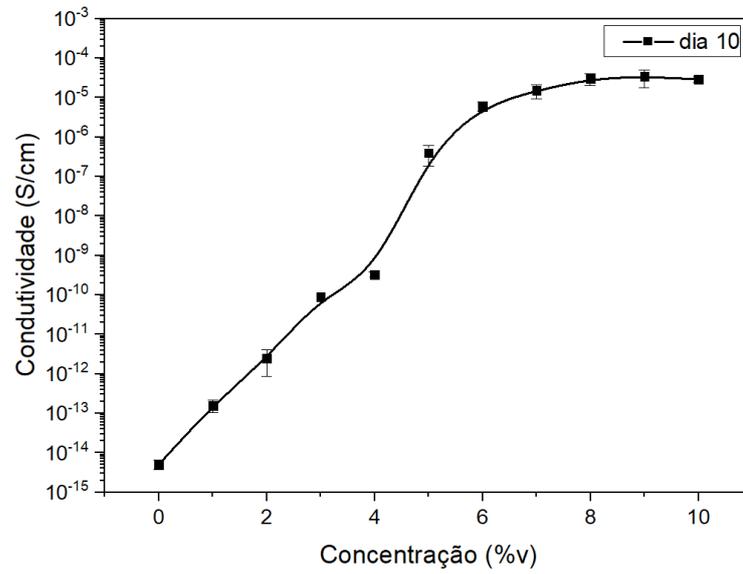
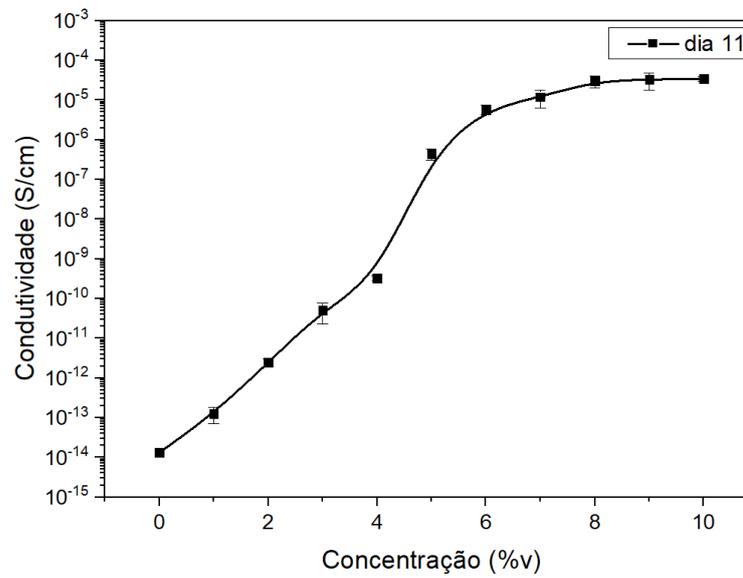
Figura B5: Condutividade dc do nanocompósito PUR/MWCNT no 10^o dia da análise:Figura B6: Condutividade dc do nanocompósito PUR/MWCNT no 11^o dia da análise:

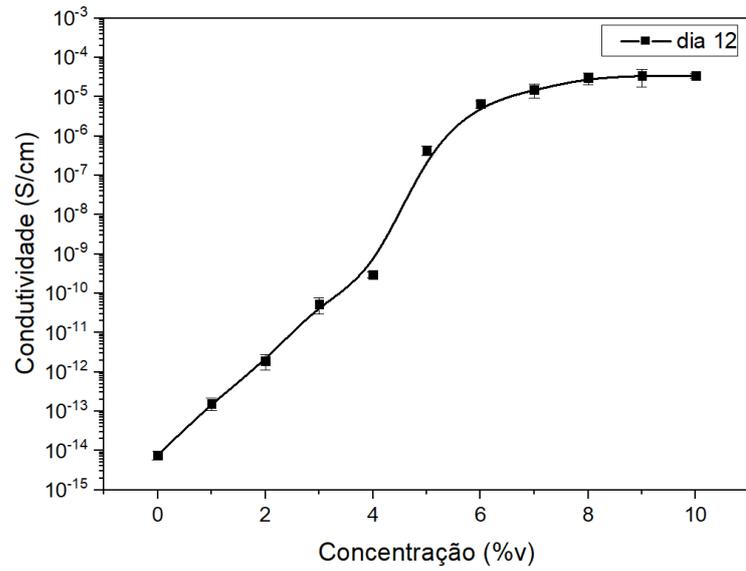
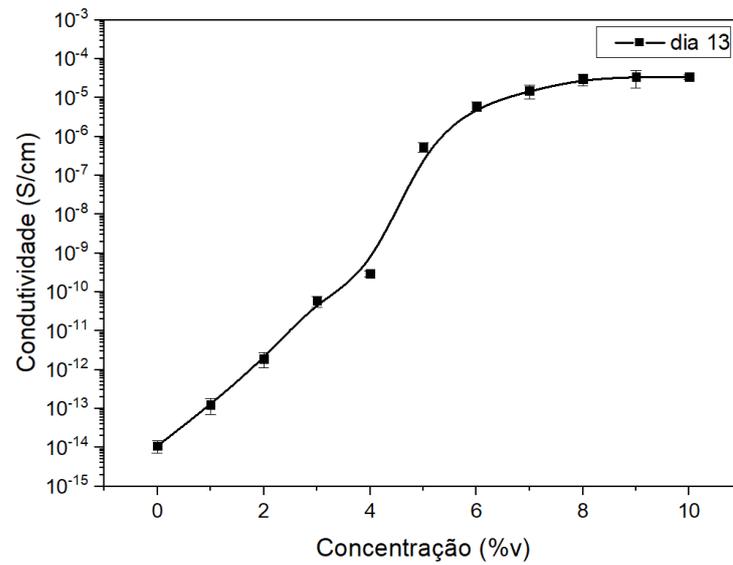
Figura B7: Condutividade dc do nanocompósito PUR/MWCNT no 12º dia da análise:Figura B8: Condutividade dc do nanocompósito PUR/MWCNT no 13º dia da análise:

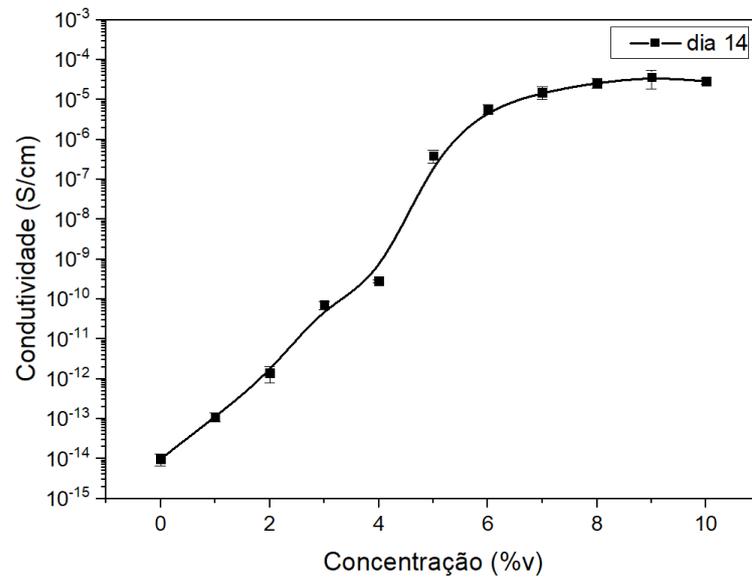
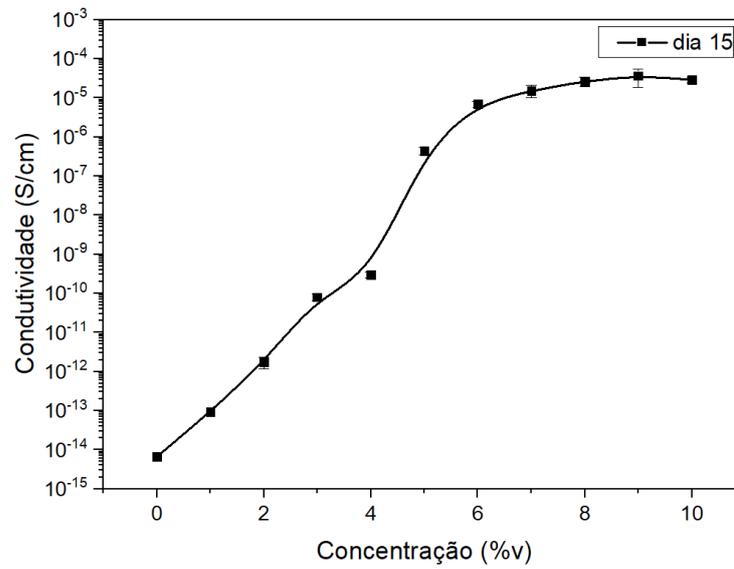
Figura B9: Condutividade dc do nanocompósito PUR/MWCNT no 14º dia da análise:Figura B10: Condutividade dc do nanocompósito PUR/MWCNT no 15º dia da análise:

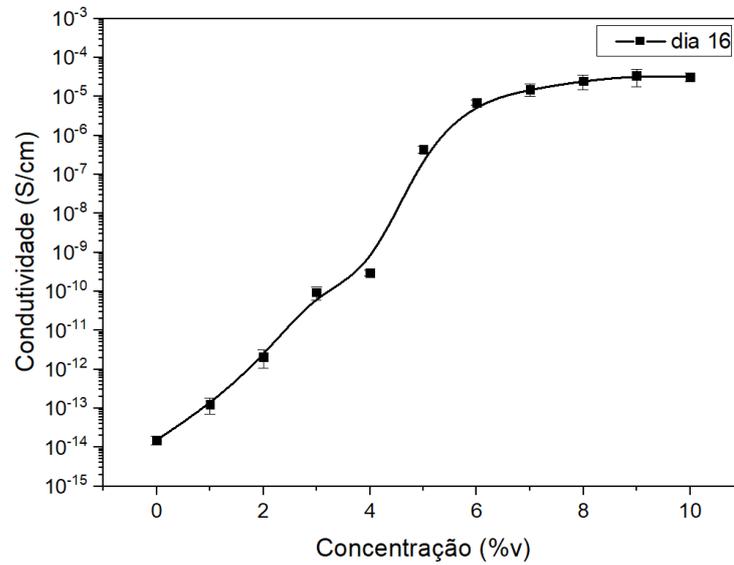
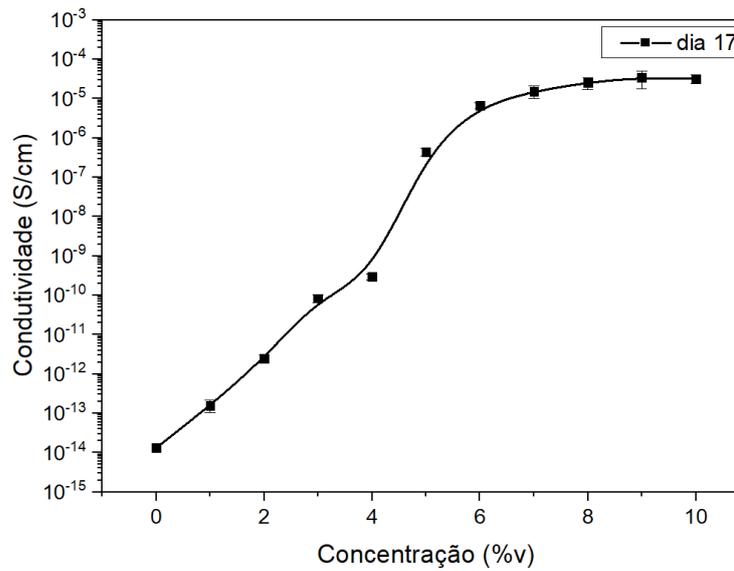
Figura B11: Condutividade *dc* do nanocompósito PUR/MWCNT no 16º dia da análise:Figura B12: Condutividade *dc* do nanocompósito PUR/MWCNT no 17º dia da análise:

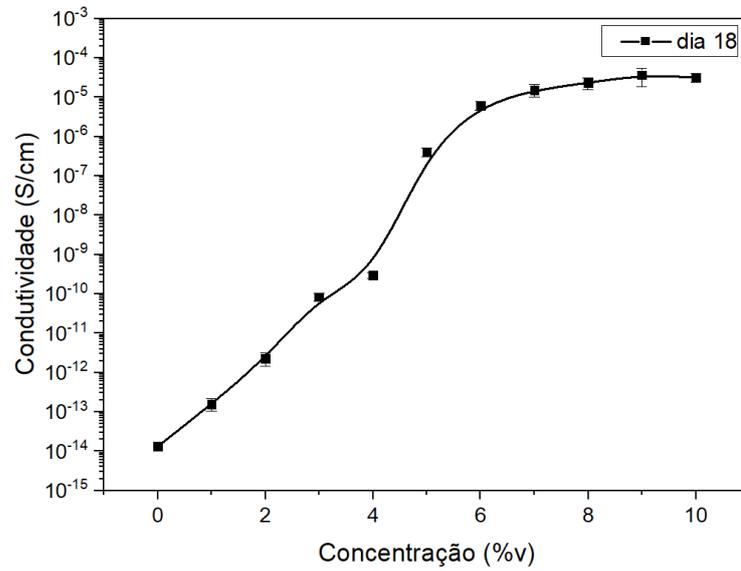
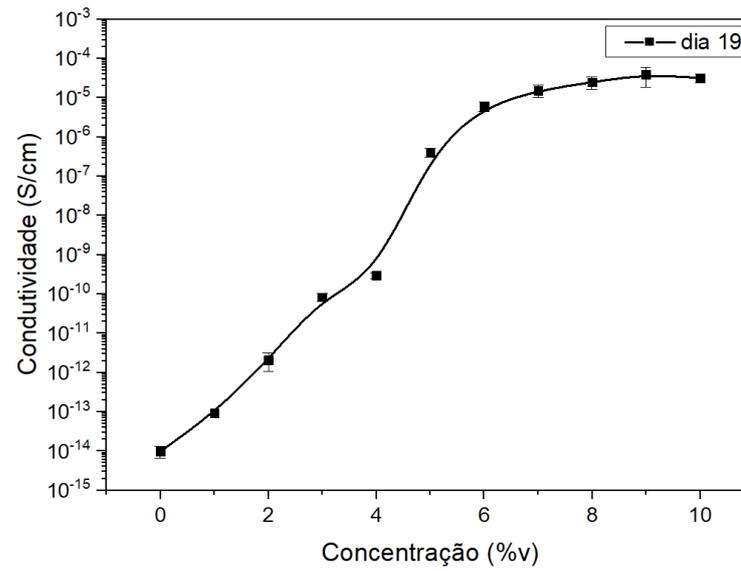
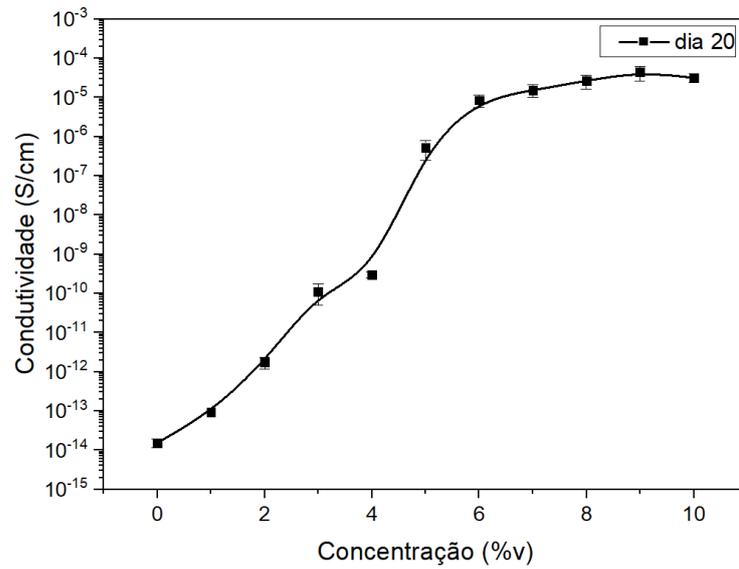
Figura B13: Condutividade dc do nanocompósito PUR/MWCNT no 18º dia da análise:Figura B14: Condutividade dc do nanocompósito PUR/MWCNT no 19º dia da análise:

Figura B15: Condutividade dc do nanocompósito PUR/MWCNT no 20º dia da análise:Figura B16: Condutividade dc do nanocompósito PUR/MWCNT no 21º dia da análise: