

**INSTITUTO FEDERAL GOIANO DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA APLICADA E  
SUSTENTABILIDADE  
MESTRADO PROFISSIONAL  
CAMPUS RIO VERDE**

**OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS CONDUTORES  
BASEADO EM POLIURETANO DE ÓLEO DE MAMONA  
COM NEGRO DE FUMO E NANOTUBOS DE CARBONO  
VISANDO SUA APLICAÇÃO COMO SENSOR  
PIEZORESISTIVO**

**Autor: Júlio César Queiroz Paula  
Orientador: Dr. Idalci Cruvinel dos Reis**

**RIO VERDE - GO  
fevereiro – 2022**

**INSTITUTO FEDERAL GOIANO DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA APLICADA E  
SUSTENTABILIDADE  
MESTRADO PROFISSIONAL  
CAMPUS RIO VERDE**

**OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS CONDUTORES  
BASEADO EM POLIURETANO DE ÓLEO DE MAMONA  
COM NEGRO DE FUMO E NANOTUBOS DE CARBONO  
VISANDO SUA APLICAÇÃO COMO SENSOR  
PIEZORESISTIVO**

**Autor: Júlio César Queiroz Paula  
Orientador: Dr. Idalci Cruvinel dos Reis**

Dissertação apresentada, como parte das exigências para obtenção do título de MESTRE no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aplicada e Sustentabilidade, do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Rio Verde – Tecnologia e Ciência dos Materiais.

**RIO VERDE – GO  
fevereiro – 2022**

Sistema desenvolvido pelo ICMC/USP  
Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
**Sistema Integrado de Bibliotecas - Instituto Federal Goiano**

P324o Paula, Júlio César Queiroz  
Obtenção De Nanocompósitos Condutores Baseado Em  
Poliuretano De Óleo De Mamona Com Negro De Fumo E  
Nanotubos De Carbono Visando Sua Aplicação Como  
Sensor Piezoresistivo / Júlio César Queiroz Paula;  
orientador Idalci Cruvinel dos Reis; co-orientador  
Alexsandro dos Santos Felipe. -- Rio Verde, 2022.  
95 p.

Dissertação (Mestrado em Pós-Graduação em Engenharia  
Aplicada e Sustentabilidade ) -- Instituto Federal  
Goiano, Campus Rio Verde, 2022.

1. Polímeros. 2. Permissividade. 3. Monitoramento  
estrutural. I. Reis, Idalci Cruvinel dos, orient.  
II. Felipe, Alexsandro dos Santos , co-orient. III.  
Título.

Responsável: Johnathan Pereira Alves Diniz - Bibliotecário-Documentalista CRB-1 nº2376

# TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR PRODUÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS NO REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL DO IF GOIANO

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610, de 19 de fevereiro de 1998, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano a disponibilizar gratuitamente o documento em formato digital no Repositório Institucional do IF Goiano (RIIF Goiano), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IF Goiano.

## IDENTIFICAÇÃO DA PRODUÇÃO TÉCNICO-CIENTÍFICA

- |  |   |
|--|---|
| <input type="checkbox"/> Tese (doutorado)                  | <input type="checkbox"/> Artigo científico              |
| <input checked="" type="checkbox"/> Dissertação (mestrado) | <input type="checkbox"/> Capítulo de livro              |
| <input type="checkbox"/> Monografia (especialização)       | <input type="checkbox"/> Livro                          |
| <input type="checkbox"/> TCC (graduação)                   | <input type="checkbox"/> Trabalho apresentado em evento |

Produto técnico e educacional - Tipo:

Nome completo do autor:

Júlio César Queiroz Paula

Matrícula:

2019202331440049

Título do trabalho:

OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS CONDUTORES BASEADO EM POLIURETANO DE ÓLEO DE MAMONA COM NEGRO DE FUMO E NANOTUBOS DE CARBONO VISANDO SUA APLICAÇÃO COMO SENSOR

## RESTRIÇÕES DE ACESSO AO DOCUMENTO

Documento confidencial:  Não  Sim, justifique:

Informe a data que poderá ser disponibilizado no RIIF Goiano:  /  /

O documento está sujeito a registro de patente?  Sim  Não

O documento pode vir a ser publicado como livro?  Sim  Não

## DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA

O(a) referido(a) autor(a) declara:

- Que o documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
- Que obteve autorização de quaisquer materiais inclusos no documento do qual não detém os direitos de autoria, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
- Que cumpriu quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano.

Rio Verde

Local

/  /

Data

Assinatura do

direitos autorais

Ciente e de acordo:

Assinatura do(a) orientador(a)



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA  
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA GOIANO

Ata nº 13/2022 - NREPG-RV/CPG-RV/DPGPI-RV/CMPRV/IFGOIANO

## PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO

### ATA Nº/44

## BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Aos dezessete dias do mês de fevereiro do ano de dois mil e vinte e dois, às 14h00min (quatorze horas), reuniram-se os componentes da banca examinadora em sessão pública realizada por videoconferência, para procederem a avaliação da defesa de dissertação, em nível de mestrado, de autoria de **Júlio César Queiroz Paula**, discente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aplicada e Sustentabilidade do Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde. A sessão foi aberta pelo presidente da Banca Examinadora, Prof. Dr. Idalci Cruvinel dos Reis, que fez a apresentação formal dos membros da banca. A palavra, a seguir, foi concedida ao autor para, em 30 minutos, proceder à apresentação de seu trabalho. Terminada a apresentação, cada membro da banca arguiu o examinado, tendo-se adotado o sistema de diálogo sequencial. Terminada a fase de arguição, procedeu-se a avaliação da defesa. Tendo-se em vista as normas que regulamentam o Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aplicada e Sustentabilidade, e procedidas às correções recomendadas, a dissertação foi APROVADA, considerando-se integralmente cumprido este requisito para fins de obtenção do título de **MESTRE em Engenharia Aplicada e Sustentabilidade**, na área de concentração em Engenharia Aplicada e Sustentabilidade, pelo Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde. A conclusão do curso dar-se-á quando da entrega na secretaria do PPGEAS da versão definitiva da dissertação, com as devidas correções. Assim sendo, a defesa perderá a validade se não cumprida essa condição, em até **60 (sessenta) dias** da sua ocorrência. A banca examinadora recomendou a publicação dos artigos científicos oriundos dessa dissertação em periódicos após procedida as modificações sugeridas. Cumpridas as formalidades da pauta, a presidência da mesa encerrou esta sessão de defesa de dissertação de mestrado, e para constar, foi lavrada a presente ata, que, após lida e achada conforme, será assinada eletronicamente pelos membros da banca examinadora.

Membros da banca examinadora:

Nome	Instituição	Situação no programa
Prof. Dr. Idalci Cruvinel dos Reis	IF Goiano – Campus Rio Verde	Presidente
Prof. Dr. Michael Jones da Silva	UNESP	Membro externo
Prof. Dr. Bacus de Oliveira	IF Goiano – Campus Rio	Membro interno

Nahime	Verde	
--------	-------	--

Documento assinado eletronicamente por:

- Michael Jones da Silva, Michael Jones da Silva - Professor Avaliador de Banca - Universidade Estadual Paulista (48031918000124), em 17/02/2022 16:51:57.
- Bacus de Oliveira Nahime, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 17/02/2022 16:47:41.
- Idalci Cruvinel dos Reis, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 17/02/2022 16:44:38.

Este documento foi emitido pelo SUAP em 10/02/2022. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse <https://suap.ifgoiano.edu.br/autenticar-documento/> e forneça os dados abaixo:

Código Verificador: 357308

Código de Autenticação: 76a0e3694e



INSTITUTO FEDERAL GOIANO

Campus Rio Verde

Rodovia Sul Goiana, Km 01, Zona Rural, None, RIO VERDE / GO, CEP 75901-970

(64) 3620-5600



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA  
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA GOIANO

Documentos 26/2022 - NREPG-RV/CPG-RV/DPGPI-RV/CMPRV/IFGOIANO

**OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS CONDUTORES BASEADO EM POLIURETANO DE ÓLEO  
DE MAMONA COM NEGRO DE FUMO E NANOTUBOS DE CARBONO VISANDO SUA  
APLICAÇÃO COMO SENSOR PIEZORESISTIVO**

Autor: Júlio César Queiroz Paula  
Orientador: Dr. Idalci Cruvinel dos Reis

TITULAÇÃO: Mestre em Engenharia Aplicada e Sustentabilidade - Área de  
Concentração Engenharia Aplicada e Sustentabilidade

APROVADO em 17 de fevereiro de 2022.

Prof. Dr. Michael Jones da Silva  
Avaliador externo - UNESP

Prof. Dr. Bacus de Oliveira Nahime  
Avaliador interno - IF Goiano / Rio  
Verde

Prof. Dr. Idalci Cruvinel dos Reis  
Presidente da Banca - IF Goiano / Rio Verde

Documento assinado eletronicamente por:

- Michael Jones da Silva, Michael Jones da Silva - Professor Avaliador de Banca - Universidade Estadual Paulista (48031918000124), em 17/02/2022 17:03:00.
- Bacus de Oliveira Nahime, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 17/02/2022 17:02:36.
- Idalci Cruvinel dos Reis, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 17/02/2022 17:01:33.

Este documento foi emitido pelo SUAP em 10/02/2022. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse <https://suap.ifgoiano.edu.br/autenticar-documento/> e forneça os dados abaixo:

Código Verificador: 357315  
Código de Autenticação: 9d039a45e6



INSTITUTO FEDERAL GOIANO  
Campus Rio Verde  
Rodovia Sul Goiana, Km 01, Zona Rural, None, RIO VERDE / GO, CEP 75901-970  
(64) 3620-5600

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por minha vida. Agradeço a minha esposa Natália Carmo Rodrigues que sempre esteve ao meu lado nos momentos mais difíceis desta jornada. Agradeço aos meus familiares que me apoiaram neste novo desafio. Agradeço também a todos os professores, colegas e laboratoristas do I.F. Goiano campus de Rio Verde e da Unesp campus de Ilha Solteira que de alguma forma participaram deste trabalho, e principalmente ao meu orientador, Dr. Idalci Cruvinel dos Reis juntamente com o professor Dr. Michael Jones da Silva, que me auxiliaram no desenvolvimento desta pesquisa, me fornecendo informações, materiais, equipamentos e conhecimento técnico. Por fim agradeço as instituições: a empresa Sinergia Service por me doar o PU, derivado do óleo de mamona a ser usado na pesquisa, ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano (IFGoiano) campus de Rio Verde por disponibilizar o curso de mestrado e a CAPES por apoiar o programa de pós-graduação.

## BIOGRAFIA DO AUTOR

“Júlio César Queiroz Paula, natural de Rio Verde – GO, filho de Silze Queiroz da Silva (*in memoriam*) e Divino dos Reis Paula, tem 33 anos, concluiu o ensino médio no Centro Educacional Quasar em 2005, cursou engenharia civil na Pontifícia Universidade Católica de Goiás, formando-se em 2011. Em 2015 se especializou em Gestão de Projetos em Engenharias e Arquitetura pelo IPOG em Goiânia. Em 2019 ingressou-se no I.F Goiano campus de Rio Verde para cursar o mestrado profissional do programa de pós graduação em Engenharia Aplicada e Sustentabilidade com foco em Tecnologia e Ciências dos Materiais. Neste mesmo ano também abriu sua própria empresa, para trabalhar com projetos de engenharia e construções, sendo um engenheiro civil atuante desde de sua formação acadêmica.”

## ÍNDICE

	Página
1. Introdução .....	1
2. Revisão bibliográfica .....	4
2.1 Polímeros .....	4
2.2 Poliuretano (PU) .....	6
2.2.1 Poliuretano de origem vegetal (óleo de mamona) - (PUR) .....	7
2.3 Nanopartículas de carbono .....	8
2.3.1 Negro de fumo (NF) .....	8
2.3.2 Nanotubos de carbono (NTCs) .....	10
2.4 Compósitos .....	11
2.4.1 Compósitos poliméricos condutores .....	11
2.4.2 Nanocompósito baseado em nanopartículas de carbono .....	12
2.4.3 Compósitos piezoresistivos .....	12
2.5 Piezoresistividade .....	13
2.6 Permissividade .....	14
2.7 Mecanismos de condução em compósitos poliméricos condutores .....	14
2.7.1 Teoria da percolação .....	15
2.7.2 Teoria de tunelamento de elétrons ( <i>Tunneling</i> ) .....	16
2.7.3 Teoria de saltos de elétrons ( <i>Hopping</i> ) .....	17
2.8 Método de duas pontas (tensão $x$ corrente) (MDP) .....	19
2.9 Espectroscopia de impedância elétrica (EIE) .....	21
2.9.1 O conceito de impedância .....	21

2.9.2 Impedância no plano complexo .....	27
2.9.3 Funções dielétricas relacionadas à impedância elétrica .....	29
3. Objetivos .....	32
3.1 Objetivo geral.....	32
3.2 Objetivos específicos.....	32
4. Material e métodos .....	33
4.1 Materiais utilizados .....	33
4.2 Síntese do PU puro .....	34
4.3 Obtenção dos nanocompósitos condutores .....	34
4.4 Caracterização .....	38
4.4.1 Medidas pelo método das duas pontas (MDP) .....	38
4.4.2 Medidas de espectroscopia de impedância elétrica (EIE) .....	39
4.4.3 Ensaios de piezoresistividade .....	40
4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	41
5. Referências bibliográficas .....	43
6. Capítulo I.....	51
6.1 Introdução .....	52
6.1.1 Polímeros .....	52
6.1.2 Poliuretano (PU) .....	52
6.1.3 Negro de fumo (NF) .....	53
6.1.4 Nanotubos de carbono (NTCs) .....	53
6.1.5 O compósito PUR-NF/NTCs .....	53
6.2 Materiais e métodos .....	55
6.2.1 Materiais utilizados .....	55
6.2.2 Síntese do PU puro .....	56
6.2.3 Obtenção dos nanocompósitos condutores .....	56
6.2.4 Caracterização .....	59
6.2.4.1 Medidas pelo método das duas pontas (MDP) .....	59
6.2.4.2 Medidas de espectroscopia de impedância elétrica (EIE) .....	60
6.2.4.3 Ensaios de piezoresistividade .....	60
6.2.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	61
6.3 Resultados e discussões .....	62
6.3.1 Análises morfológicas .....	62
6.3.2 Análise da condutividade elétrica <i>dc</i> e <i>ac</i> .....	64

6.3.3 Análise da permissividade complexa dos compósitos PUR-NF/NTCs .....	68
6.3.4 Análise da piezoresistência .....	72
6.4 Conclusão .....	75
6.5 Referências bibliográficas .....	77

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1: Fase sintética da produção de poliuretano .....	6
Figura 2: Estrutura segmentar dos Poliuretanos (a) segmentos flexíveis, (b) segmentos rígidos .....	7
Figura 3: (A) Esfera equivalente de um agregado de NF, onde “De” é o diâmetro da esfera equivalente (agregado) e “d” é o diâmetro da esfera de uma partícula. (B) Aglomerado de NF .....	9
Figura 4: Desenho esquemático de um compósito polimérico com nanopartículas de carbono .....	9
Figura 5: Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono: a) Grafite; b) Diamante; c) Fulereño; d) Nanotubo de carbono de parede simples; e) Nanotubo de carbono de parede múltipla; f) Grafeno .....	10
Figura 6: Esquema do comportamento piezoresistivo em materiais compósitos .....	13
Figura 7: Dipolos elétricos dentro de um material. Em (A) sem o campo elétrico aplicado. Em (B) com o campo elétrico aplicado .....	14
Figura 8: Exemplo de uma rede bidimensional (a) de sítios desocupados [1-p] e (b) de percolação por sítios ocupados (p) e (c) de percolação por ligação .....	16
Figura 9: Comportamento de uma partícula ao incidir sobre uma barreira de potencial do ponto de vista (A) da mecânica clássica e (B) da mecânica quântica .....	16
Figura 10: Diagrama de energia. Onde $(\vec{E})$ representa a energia total de um elétron; $V_0$ a altura da barreira de potencial; $R$ e $T$ a probabilidade de reflexão e transmissão, respectivamente .....	17

Figura 11: Possíveis mecanismos de condução <i>hopping</i> devido à ativação térmica. (a) saltos para estados vizinhos e (b) saltos para estados não vizinhos .....	18
Figura 12: Diagrama de barreiras de potencial no processo de condução <i>hopping</i> (a) em baixas e (b) em altas frequências. ( $\vec{E}$ ) representa o campo elétrico alternado .....	19
Figura 13: Esquema básico do método de duas pontas .....	20
Figura 14: Circuito RLC em série ligado a uma fonte de tensão alternada .....	22
Figura 15 (a): Gráfico da corrente e da voltagem para (a) um resistor em função do tempo (corrente e tensão estão em fase) .....	23
Figura 15 (b): Gráfico da corrente e da voltagem para (b) um indutor em função do tempo (corrente e tensão estão fora de fase) .....	24
Figura 15 (c): Gráfico da corrente e da voltagem para (c) um capacitor em função do tempo (corrente e tensão estão fora de fase) .....	25
Figura 16: Representação do vetor impedância complexa .....	28
Figura 17: Sequência utilizada em laboratório para produção dos filmes de PUR-NF/NTCs .....	36 e 57
Figura 18: (a) Regulador de espessuras (gabarito) para obtenção dos filmes (b) Obtenção da amostra por ( <i>casting</i> ) .....	37 e 58
Figura 19: Foto dos filmes PUR (95-99%) – NF (0,5%) e NTCs (1-5%) obtidas para realização dos ensaios .....	38 e 59
Figura 20: Fonte de corrente para medidas elétricas .....	39
Figura 21: Conjunto de equipamentos utilizados na realização dos testes piezoresistivos: (1) Equipamento Universal de Ensaio modelo WDW-30E, (2) Fonte Keithley modelo 2611 e (3) computador para aquisição de dados .....	40 e 62
Figura 22: Fita de metal envolvida por um material isolante entre a máquina universal de tensão-deformação e o eletrodo .....	41 e 63
Figura 23: Imagens MEV das amostras (2.5Kx). Em (A) PUR-NTCs0,5 / NF5 e em (B) PUR-NF0,5 / NTCs5 .....	63
Figura 24: Imagens MEV das amostras (5Kx). Em (A) PUR-NTCs/NF5 e em (B) PUR-NF/NTCs5 .....	63
Figura 25: Comparação da condutividade dc em função da variação da fração em peso. Em (A) variação de NF com NTCs fixo em 0,5% e em (B) variação dos NTCs com NF fixo em 0,5% .....	65

Figura 26: Variação da condutividade real $\sigma_c$ em função da frequência. Em (A) variação do NF com NTCs fixo em 0,5% e em (B) variação dos NTCs com NF fixo em 0,5% .....	67
Figura 27: Variação da condutividade imaginária $\sigma_i$ em função da frequência. Em (A) variação do NF com NTCs fixo em 0,5% e em (B) variação dos NTCs com NF fixo em 0,5% .....	68
Figura 28: Permissividade elétrica real em função da frequência. Em (A) variação do NF com NTCs fixo em 0,5% e em (B) variação dos NTCs com NF fixo em 0,5% .....	70
Figura 29: Permissividade elétrica imaginária em função da frequência. Em (A) variação do NF com NTCs fixo em 0,5% e em (B) variação dos NTCs com NF fixo em 0,5% .....	72
Figura 30: Efeito piezoresistivo das amostras com concentração de 3%. Em (A) variação do NF com NTCs fixo em 0,5% e em (B) variação dos NTCs com NF fixo em 0,5% .....	73
Figura 31: Efeito piezoresistivo das amostras com concentração de 4%. Em (A) variação do NF com NTCs fixo em 0,5% e em (B) variação dos NTCs com NF fixo em 0,5% .....	73
Figura 32: Efeito piezoresistivo das amostras com concentração de 5%. Em (A) variação do NF com NTCs fixo em 0,5% e em (B) variação dos NTCs com NF fixo em 0,5% .....	74

## ÍNDICE DE TABELAS

	Página
Tabela 1: Especificações técnicas do NF e dos NTCs .....	33 e 55
Tabela 2: Estequiometria do lote 1 - NTCs em 0,5%, e NF de 1% a 5% .....	35 e 56
Tabela 3: Estequiometria do lote 2 - NF em 0,5%, e NTCs de 1% a 5% .....	35 e 57

## LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIACÕES E UNIDADES

SIGLA	SIGNIF.	UNID.
PU	Poliuretano	
PUR	Poliuretano derivado do óleo de mamona	
NF	Negro de fumo	
NTCs	Nanotubos de carbono	
MDP	Método de duas pontas	
EIE	Espectroscopia de impedância elétrica	
MEV	Microscopia eletrônica de varredura	
<i>ac</i>	Corrente alternada	
<i>dc</i>	Corrente contínua	
$\rho$	Resistividade	$\Omega/m$
$\sigma$	Condutividade	S/m
$\sigma'$	Condutividade real	S/m
$\sigma''$	Condutividade imaginária	S/m
$\epsilon$	Permissividade	F/m
$\epsilon'$	Permissividade real	F/m
$\epsilon''$	Permissividade imaginária	F/m

## RESUMO

PAULA, JÚLIO CÉSAR QUEIROZ

Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde – GO, fevereiro de 2022

**Obtenção de nanocompósitos condutores baseado em poliuretano de óleo de mamona com negro de fumo e nanotubos de carbono visando sua aplicação como sensor piezoresistivo.**

Orientador: Prof. Dr. Idalci Cruvinel dos Reis

Co-orientador: Prof. Dr. Aleksandro dos Santos Felipe

Compósitos poliméricos condutores, também chamados de polímeros condutores extrínsecos, têm sido extensivamente pesquisados pela comunidade científica devido a seu grande potencial de aplicação nos mais diversos setores industriais. Esses materiais combinam as características de um polímero (leveza, flexibilidade, fácil processamento) com as de cargas condutoras (alta condutividade) para formar um nanocompósito condutor. O poliuretano derivado do óleo de mamona (PUR) é um polímero obtido pela mistura do polioli e do pré-polímero, que apresenta grande potencial para ser utilizado como matriz polimérica em compósitos. O PUR tem propriedades equivalentes aos dos poliuretanos (PU) convencionais e tem como vantagem ser um polímero biodegradável, proveniente de fonte renovável. Em relação às cargas condutoras, o negro de fumo (NF) e os nanotubos de carbono (NTCs) são um dos materiais mais utilizados para esse fim. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivos fazer os processos de síntese e compreender a caracterização elétrica dos compósitos de poliuretano derivados do óleo de mamona com NF e NTCs (PUR-NF/NTCs) obtidos na forma de filmes pelo método “*casting*”, mantendo fixa a razão polioli/pré-polímero, variando as frações mássicas de NF e NTCs. Os estudos da condutividade em corrente contínua (*dc*) e corrente alternada (*ac*) foram obtidos pelo Método de Duas Pontas (tensão x corrente) - (MDP) e pela técnica de Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE), tendo a análise morfológica sido feita em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Quanto à análise elétrica, os resultados evidenciaram que as amostras PUR-NTCs/NF têm menor limiar de percolação em torno de 1,5%, já as amostras PUR-NF/NTCs têm limiar de percolação de 3,5%. Esse resultado se deve a uma melhor distribuição das partículas de NF em relação às de NTCs, através da matriz polimérica, sendo que a melhor dispersão de NF pôde ser confirmada pelas imagens obtidas em MEV. Os resultados dos testes piezoresistivos apresentaram sensibilidade. E por apresentar excelentes propriedades, esse material pode ser aplicado como sensor.

**PALAVRAS-CHAVE:** Polímeros, permissividade e monitoramento estrutural.

## ABSTRACT

PAULA, JÚLIO CÉSAR QUEIROZ

Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde – GO, february 2022

**Obtaining conductive nanocomposites based on castor oil polyurethane with carbon black and carbon nanotubes aiming its application as piezoresistive sensor.**

Advisor: Prof. Dr. Idalci Cruvinel dos Reis

Co-advisor: Prof. Dr. Alessandro dos Santos Felipe

Conductive polymeric composites, also called extrinsic conductive polymers, have been extensively researched by the scientific community due to their higher potential for application in the most diverse industrial sectors. These materials combine the characteristics of a polymer (lightness, flexibility, easy processing) with those of conductive charges (high conductivity) to form a conductive nanocomposite. Polyurethane derived from castor oil (PUR) is a polymer obtained by mixing polyol and prepolymer, which has great potential to be used as a polymer matrix in composites. PUR has properties equivalent to those of conventional polyurethanes (PU) and has the advantage of being a biodegradable polymer from a renewable source. Regarding conductive charges, carbon black (NF) and carbon nanotubes (NTCs) are one of the most used materials for this purpose. In this context, the present work aims to carry out the synthesis processes and understand the electrical characterization of polyurethane composites derived from castor oil with NF and NTCs (PUR-NF/NTCs) obtained in the form of films by the "*casting*" method, keeping the polyol/prepolymer ratio fixed and varying the mass fractions of NF and NTCs. The study of conductivity in direct current (*dc*) and alternating current (*ac*) were obtained by the Two-Prong Method (voltage x current) - (MDP) and by the technique of Electrical Impedance Spectroscopy (EIE), and the morphological analysis was performed in Scanning Electron Microscope (SEM). As for the electrical analysis, the results showed that the PUR-NTCs/NF samples have a lower percolation threshold around 1.5%, whereas the PUR-NF/NTCs samples have a percolation threshold of 3.5%. This result is due to the better distribution of the NF particles, in relation to the CNTs, through the polymeric matrix, and the better dispersion of NF could be confirmed by the images obtained in SEM. The results of piezoresistive tests showed sensitivity. So because it has excellent properties, this material can be applied as a sensor.

KEYWORDS: Polymers, permittivity and structural monitoring.

## INTRODUÇÃO

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

Ao misturar dois ou mais materiais convencionais um novo material pode ser obtido: um compósito. De forma geral, em um compósito os materiais constituintes mantêm suas características individuais combinando-as de tal modo, que o novo material formado possua, melhores propriedades do que de seus componentes. Sendo os nanocompósitos, materiais em que, pelo menos um de seus componentes apresentem dimensões nanométricas.

Polímeros convencionais, são materiais de característica isolante com referência à corrente elétrica. Isso porque possuem baixa densidade de cargas elétricas livres para se conduzir através do material quando um campo elétrico externo é aplicado. No intuito de promover uma mudança nas propriedades elétricas de matrizes poliméricas, incorporam-se a elas cargas condutoras para formar um compósito polimérico condutor (compósitos poliméricos condutores - CPCs).

Devido à combinação das propriedades individuais de cada constituinte, esse tipo de compósito (polímero/sólido condutor) apresenta excelentes propriedades mecânicas, estruturais, elétricas e dielétricas. Atualmente esses materiais têm sido intensamente investigados devido a sua ampla aplicação nas indústrias aeroespaciais, eletroeletrônicas e automotivas, além de serem utilizados para cobertura antiestática em embalagem de

equipamentos eletroeletrônicos, na construção civil, na proteção de cabos de distribuição e transmissão elétrica.

Na produção de compósitos condutores, vários polímeros têm sido utilizados como matriz polimérica, os quais se podem citar o fluoreto de polivinilideno (PVDF), cloreto de polivinila (PVC), polimetil-metacrilato (PMMA), poliuretano (PU), entre outros. Enquanto que carbono vítreo, partículas metálicas, grafite, negro de fumo (NF) e, recentemente, nanotubos de carbono (NTC) são os materiais condutores mais utilizados.

Na literatura encontram-se trabalhos sobre nanocompósitos poliméricos dos quais a matriz polimérica é o PU e a partícula condutora é o NF. Entretanto, nos últimos anos, vários trabalhos destacam o poliuretano derivado do óleo de mamona (PUR), como uma nova alternativa na produção de CPCs com matriz PU. Esse polímero natural e renovável é obtido pela mistura de pré-polímero e agente de cura “poliol” derivado do óleo da semente de mamona; suas propriedades mecânicas e estruturais são compatíveis com as do PU sintéticos a base de derivados de petróleo, tendo como vantagem ser um material biodegradável e produzido com matéria-prima de fonte renovável.

Uma das grandes dificuldades no processo de síntese de compósitos poliméricos condutores está na distribuição das cargas condutoras através da matriz, uma vez que ela deve ser homogênea, proporcionando um baixo limiar de percolação ou concentração da fase condutora mínima para ocorrer uma transição isolante para condutor no compósito. Por isso os estudos desses compósitos têm se voltado à redução do limiar de percolação, pois essa redução proporciona uma melhoria nas propriedades elétricas e mecânicas usando pouca quantidade de partículas dispersas na matriz.

As nanopartículas baseadas em carbono, tais como o NF e os NTCs, são materiais que apresentam grande potencial para ser utilizado como carga condutora em polímeros extrínsecos. Basicamente elas são compostas pelo elemento carbono, possuem boa condutividade, pequeno tamanho de partícula e uma alta área superficial. Na literatura encontram-se trabalhos sobre as propriedades mecânicas e eletromecânicas de compósitos com PU e NTCs ou NF. Porém, estudos sobre as propriedades elétricas e dielétricas de compósitos tendo o NF juntamente com os NTCs como fase condutora pouco se encontra divulgado em artigos científicos.

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo viabilizar os processos de síntese e a caracterização elétrica dos nanocompósitos de poliuretano derivado do óleo de mamona com negro de fumo e os nanotubos de carbono (PUR-NF/NTCs) na forma de filmes pelo método “*casting*”, visando avaliar a viabilidade dos compósitos condutores como

sensor piezoresistivo para análises não-destrutivas. Para essa finalidade um estudo da condutividade elétrica em regime “*dc*” e “*ac*” dos nanocompósitos foram realizadas com o intuito de realizar uma análise comparativa entre os nanocompósitos.

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para melhor compreender o tema deste trabalho, faz-se necessária uma revisão bibliográfica dos assuntos que o compõe. Sendo assim, o primeiro item deste tópico aborda os materiais poliméricos. O segundo item aborda sobre o poliuretano. No terceiro e quartos itens estão destacados os materiais constituintes dos compósitos: as cargas condutoras NF e NTCs e os compósitos. No quinto item é abordado a piezoresistividade. No sexto item comenta-se sobre permissividade. No sétimo trata-se sobre os possíveis mecanismos de condução em materiais poliméricos condutores, sendo eles: teoria de percolação, teoria de tunelamento de elétrons (*tunneling*) e teoria de saltos de elétrons (*hopping*). Por fim, as técnicas utilizadas para caracterização elétrica, método de duas pontas (tensão  $x$  corrente) - (MDP) e espectroscopia de impedância elétrica (EIE), são apresentadas de maneira sucinta.

### 2.1 Polímeros

Polímero pode ser definido como uma macromolécula de alto peso molecular composta de dezenas de milhares de unidades de repetição, os chamados meros, ligadas covalentemente. Eles podem ser de origem sintética ou natural. Os sintéticos são obtidos pela reação química denominada polimerização, tendo na sua matéria-prima o monômero (uma molécula com uma unidade de repetição). Polímeros derivados de plantas e animais como madeira, algodão, couro, lã e seda pertencem à classe dos polímeros naturais <sup>[1,2]</sup>.

Quanto à estrutura química do mero, classificam-se em polímeros de cadeia carbônica e polímeros de cadeia heterogênea. A primeira classe se refere a polímeros que possuem na cadeia principal apenas o elemento carbono, sendo sua maioria derivada de monômeros hidrocarbonetos como etileno, propileno, butadieno, entre outros. Polímeros de cadeia heterogênea possuem além do carbono na cadeia principal outro elemento (heteroatomo), cujos exemplos mais comuns são oxigênio, nitrogênio e enxofre [1,2].

A facilidade e o baixo custo de processamento tornaram os polímeros uma classe de materiais bastante utilizados na vida cotidiana. Isto aconteceu devido à variedade de suas propriedades, uma vez que eles podem ser obtidos com uma grande faixa de dureza, densidade, resistência ao calor e à tração.

Polímeros convencionais são, por característica, isolantes elétricos, pois não dispõem de elétrons livres para promover o processo de condução. Por isso inicialmente foram utilizados como isolantes elétricos, substituindo os isolantes feitos à base de papel [3]. Sua característica isolante também permitiu aplicações em equipamentos eletroeletrônicos e capacitores.

Anteriormente, nos anos 60, verificou-se que ao incorporar à matriz polimérica cargas condutoras, tais como grafite, negro de fumo e partículas metálicas, obtém-se um novo material, agora não mais isolante elétrico. A essa classe de materiais deu-se o nome de polímeros condutores extrínsecos (PCE), uma vez que as cargas condutoras são as responsáveis pelo processo de condução [3].

No entanto, nos anos 70, descobriram polímeros que, na temperatura ambiente, apresentavam condutividade elétrica da mesma ordem de grandeza de alguns metais semicondutores [3,4], esses polímeros (Exemplos: politiofeno (PT), o polipirrol (PPy) e a polianilina (PANI)) passaram a ser conhecidos como polímeros condutores intrínsecos. Esses materiais conquistaram grande destaque devido a sua ampla faixa de aplicação aliado à sua diversidade de obtenção e de custo.

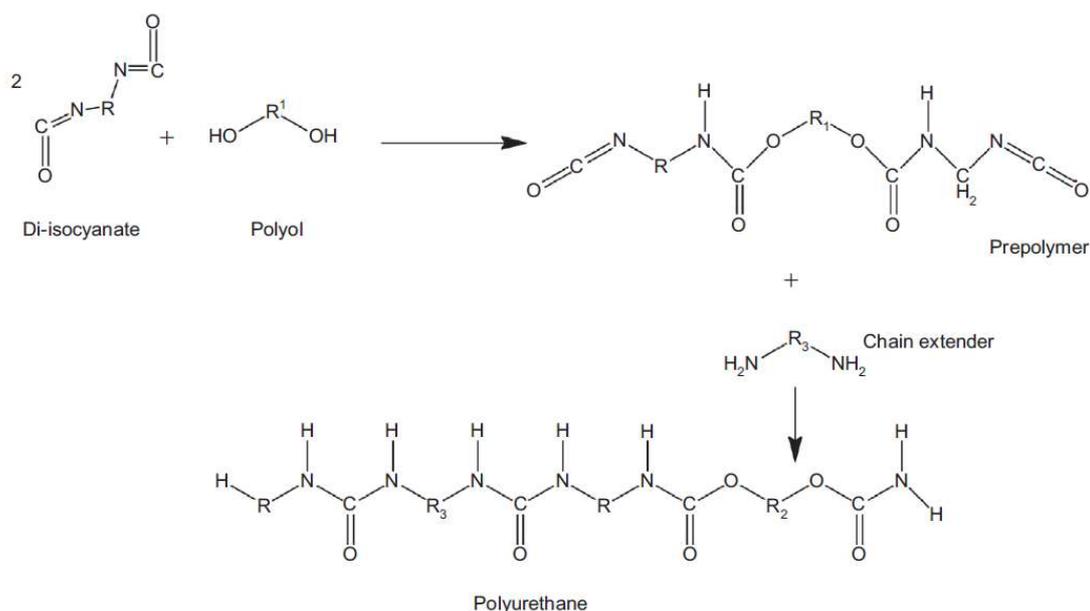
Os PCEs encaixam-se na classe de compósitos, pois são formados por uma matriz polimérica isolante e por um sólido condutor e, desse modo podem ser denominados de compósitos poliméricos condutores (CPCs). A combinação das propriedades de seus constituintes possibilita a formação de um novo material que, de forma geral, possui boas propriedades mecânicas, elétricas e dielétricas.

## 2.2 Poliuretano (PU)

O poliuretano (PU) é um tipo de material polimérico muito versátil e que está presente em muitos produtos do nosso cotidiano. Suas propriedades físicas e químicas são amplamente adaptadas para atender às demandas das tecnologias modernas, como pinturas, adesivos, fibras e espumas, sendo esta última o produto mais conhecido por ser utilizado em colchões e estofados [59].

O pré-polímero, quando adicionado com um extensor de cadeia (agente de cura) formam os elementos básicos da formulação do poliuretano. A sua fabricação se dá por reações de condensação e adição. A reação de adição de um di-isocianato com um polioli ou diol é o método mais usado comercialmente. Os extensores de cadeia são normalmente moléculas de baixa massa molar capazes de reagir com os grupos terminais de cadeia desses polímeros de condensação, promovendo a ligação entre cadeias. Na Figura 1 é demonstrado a formulação do poliuretano [8].

**Figura 1** - Fase sintética da produção de poliuretano.



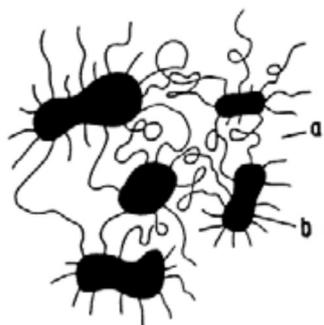
Fonte: Balaji, [8].

Dependendo da estrutura molecular, os PUs podem se apresentar na forma de termoplástico, termofixo, elastômero ou fibra [2], o que o torna um polímero muito versátil. Um exemplo é o controle sobre sua flexibilidade, uma vez que o PU é composto por blocos de segmentos rígidos e flexíveis alternadamente na cadeia polimérica. Os segmentos

flexíveis são advindos dos polióis, já os segmentos rígidos são formados por cadeias extensas dos di-isocianatos [9]. Isso permite o controle da flexibilidade do material, pois quanto maior a quantidade de polioliol, maior será a flexibilidade.

Além das propriedades de flexibilidade, o poliuretano também exibe boas propriedades de isolante elétrico. Ideal para ser usado como base de compósitos em que se deseja estudar os efeitos da eletricidade aplicada.

**Figura 2:** Estrutura segmentar dos Poliuretanos (a) segmentos flexíveis, (b) segmentos rígidos [9].



Fonte: Crawford, et al. [9].

### 2.2.1 Poliuretano de origem vegetal (óleo de mamona) - (PUR)

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

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

O óleo de mamona é encontrado na natureza na semente de uma planta nativa brasileira chamada mamona (*Ricinus Communis*). Ele pode ser obtido pela prensagem das sementes ou por extração com solvente [13]. Por apresentar alta pureza pode ser empregado na manufatura de PUs. A partir do óleo de mamona pode-se sintetizar o polioliol, e com a mistura com o pré-polímero que pode ser um isocianato ou diisocianato com um polioliol [14]. O PUR é um material bicomponente preparado pela mistura de pré-polímero e polioliol a base

de óleo de mamona a temperatura ambiente e pode ser obtido com menor ou maior grau de flexibilidade dependendo da proporção relativa entre o poliol/pré-polímero <sup>[9]</sup>.

## 2.3 Nanopartículas de carbono

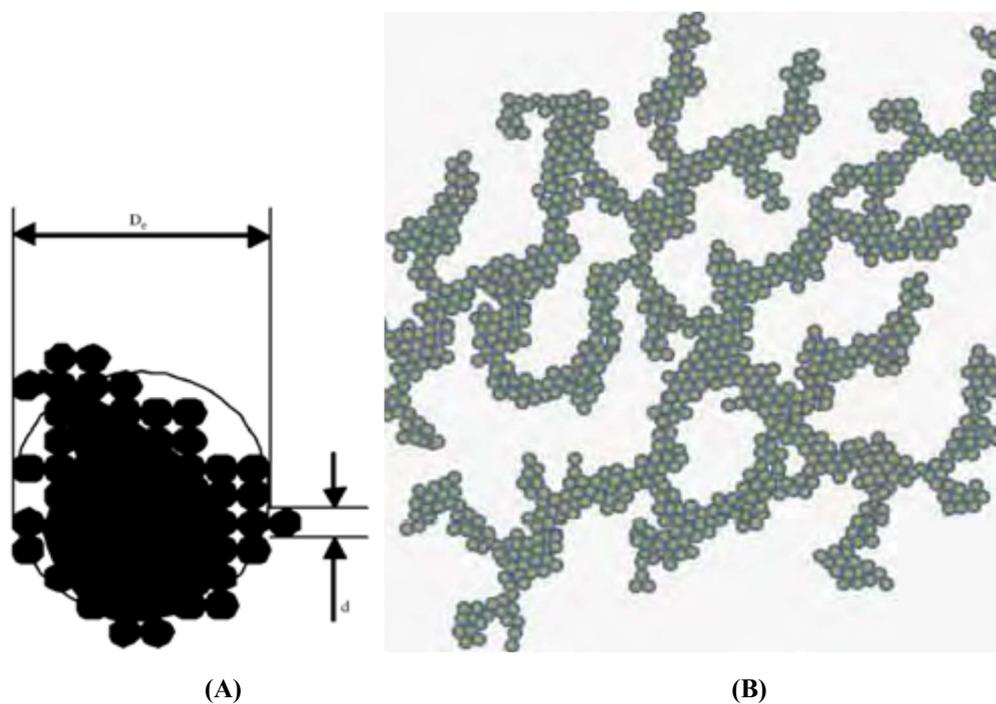
### 2.3.1 Negro de fumo (NF)

O negro de fumo, é produzido desde a antiguidade, no entanto, começou a ter valor comercial a partir de 1870 <sup>[58]</sup>. Inicialmente foi utilizado na pigmentação de tintas e para reforçar borrachas natural e outros tipos de polímeros (elevando substancialmente a resistência mecânica do material, cerca de 16 vezes o tempo de vida útil).

Atualmente uma série de processos tem sido utilizado para produzi-lo, tais como: a combustão incompleta e a decomposição térmica de hidrocarbonetos <sup>[15,16]</sup>, o que o torna um material essencialmente composto pelo elemento carbono. Vários tipos de NF, com características diferentes como tamanho de partícula, área de superfície e densidade, podem ser produzidos controlando as condições experimentais da reação e alterando o tipo de hidrocarboneto. Isso implica diretamente na condutividade elétrica, que está na faixa de 10 a 100 S/cm <sup>[50]</sup>.

Em termos de estrutura, cada partícula de NF se aproxima da forma esférica e o diâmetro, geralmente, possui valor menor que 30 nm. As partículas primárias se organizam em grupos maiores denominados agregados, e também possuem forma esférica, por meio de forças eletrostáticas <sup>[16,17]</sup>. Os agregados podem se ramificar em estruturas longas e complexas formando assim aglomerados. Eles são ligados por forças de Van der Waals, forças relativamente fracas, o que permite a dispersão em unidades menores <sup>[18]</sup>, formando assim vários agregados pequenos ao invés de um grande aglomerado. A Figura 3 (A) ilustra uma esfera equivalente de agregado de NF, enquanto a Figura 3 (B) representa um aglomerado de NF, onde cada esfera pequena representa um agregado de NF.

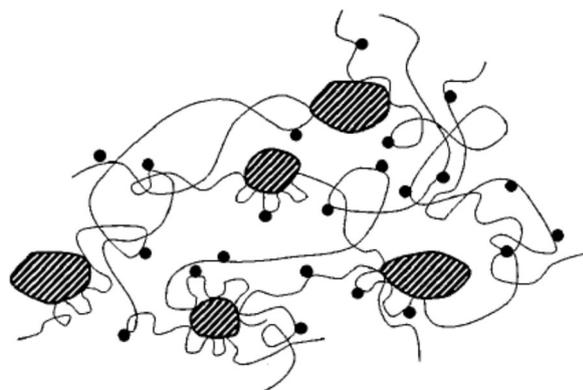
**Figura 3:** (A) Esfera equivalente de um agregado de NF, onde “ $D_e$ ” é o diâmetro da esfera equivalente (agregado) e “ $d$ ” é o diâmetro da esfera de uma partícula <sup>[16,17]</sup>. (B) Aglomerado de NF <sup>[18]</sup>.



**Fonte:** Ferreira [18].

Uma possível representação da distribuição de NF numa matriz polimérica está ilustrada na Figura 4. Nela, as cadeias poliméricas estão representadas pelos longos fios em forma de novelo, sendo que eles estão ligados por agregados (círculos pequenos e totalmente preenchidos de preto) e aglomerados (círculos maiores e parcialmente preenchidos de preto).

**Figura 4:** Desenho esquemático de um compósito polimérico com nanopartículas de carbono <sup>[19]</sup>.



**Fonte:** Brosseau [19].

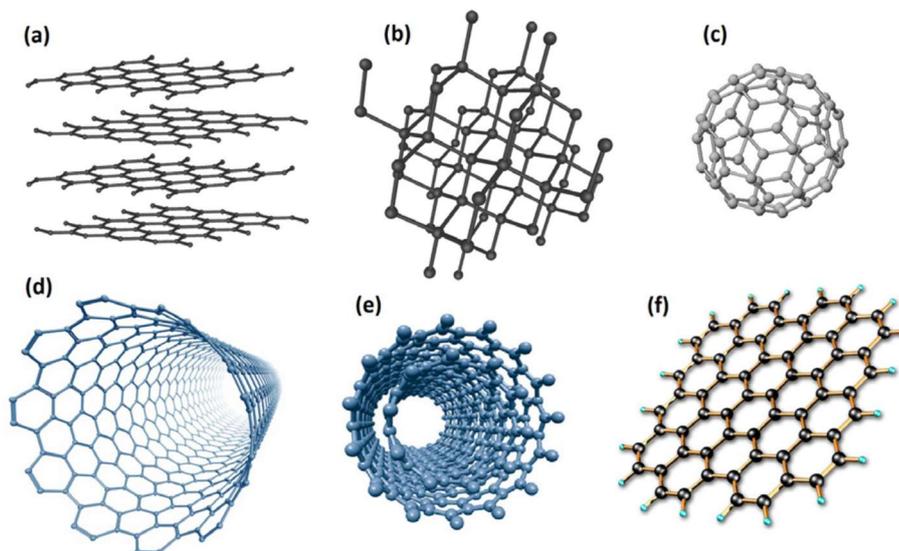
### 2.3.2 Nanotubos de carbono (NTCs)

Vários métodos, como descarga de arco, monóxido de carbono de alta pressão, ablação a laser e deposição de vapor químico são extensivamente usados para a síntese de nanotubos de carbono.

Os NTCs são formados por folhas de grafite enrolados como um cilindro sem costura com diâmetro da ordem de um nanômetro. As extremidades de alguns nanotubos estão abertas, outras estão fechadas com tampas nas duas extremidades por hemisférios de fulereno [20].

A descarga de arco entre os eletrodos de grafite foi o primeiro método para produzir NTCs. A técnica envolve o estabelecimento de uma corrente contínua entre um par de eletrodos de grafite sob um gás inerte (hélio ou argônio). Normalmente os NTCs sintetizados por descarga de arco mostram um alto grau de perfeição estrutural; entretanto, várias variáveis como (temperatura da câmara, composição e concentração do catalisador, presença de hidrogênio, etc.) influenciam no seu tamanho e estrutura [21]. A Figura 5 ilustra os diferentes alótropos de carbono.

**Figura 5** - Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono: a) Grafite; b) Diamante; c) Fulerenos; d) Nanotubo de carbono de parede simples; e) Nanotubo de carbono de parede múltipla; f) Grafeno.



Fonte: Zarbin [22].

## 2.4 Compósitos

Os materiais compósitos podem ser definidos como uma combinação de dois ou mais materiais que resultam em melhores propriedades do que quando os componentes individuais são usados sozinhos. Os dois constituintes são normalmente uma matriz que é a fase principal e como segunda fase normalmente utiliza-se um material com propriedades (mecânica, térmica, óptica, elétrica etc.) de acordo com a finalidade de aplicação. Entre as matrizes para obtenção de um compósito, uma variedade de materiais pode ser utilizada, de acordo com as suas propriedades químicas e físicas, tais como: polímeros, metais ou cerâmicas [5].

Por exemplo, para obtenção de um nanocompósito polimérico com a propriedade elétrica melhorada, utiliza-se como primeira fase ou matriz, um material polimérico e a segunda fase dispersa é um nanomaterial condutor, como, por exemplo, nanopartículas a base de carbono, com destaque para o NF e o NTCs.

### 2.4.1 Compósitos poliméricos condutores

Dentro da classe de materiais compósitos tem se destacado aqueles formados por uma matriz polimérica e segunda fase partículas e nanopartículas condutora, podendo resultar em um novo material com propriedades simultâneas de ambas as fases [6].

Nesse sentido, em termos da propriedade elétrica, para que uma matriz isolante se torne condutora é necessária a adição de materiais condutores, tais como, partículas metálicas ou nanopartículas de carbono. Entre essas cargas destacam-se as nanopartículas de NF e de NTCs por terem potencial na obtenção de sistemas nanoestruturados altamente condutores, além disso podem melhorar as propriedades mecânicas finais do nanocompósito. O maior desafio nos estudos sobre os nanocompósitos poliméricos condutores estão relacionados com a variação da condutividade em função da concentração das partículas condutoras, onde se observa existir uma concentração crítica a partir da qual ocorre um aumento na condutividade do sistema. Esse fenômeno pode ser explicado pela teoria de percolação [7].

## 2.4.2 Nanocompósito baseado em nanopartículas de carbono

Ao incorporar certa quantidade de cargas condutoras em uma matriz polimérica isolante, um compósito polimérico condutor (polímero condutor extrínseco) é formado. As propriedades elétricas e dielétricas dos compósitos polímero/cargas condutoras dependem fortemente da distribuição, da estrutura de agregado, da área superficial e do tamanho de partícula [16,23]; ou seja, dependendo do tipo e da fração de volume (ou massa) de cargas condutoras. Nesse sentido, o compósito obtido pode ter condutividade elétrica de grandeza variadas dependendo da concentração de ambas as fases, além disso compósitos com diferentes condutividades podem ser obtidos com a mesma fração de volume ou massa para diferentes tipos de cargas condutoras.

Para obter propriedades elétricas desejáveis com a menor fração de massa (ou volume) de cargas condutoras possível, uma boa dispersão delas na matriz polimérica é necessária.

Para dispersar melhor as cargas condutoras através da matriz, diferentes métodos têm sido utilizados para mistura de ambas as fases, entre eles o tratamento por ultrassom [25,26]. Por exemplo, no caso do NF e dos NTCs dispersos em matriz polimérica, a utilização do tratamento com ultrassom promove a dispersão dos aglomerados em agregados de poucas partículas ou até mesmo em partículas individuais. Com isso um limiar de percolação com uma menor fração de volume de cargas condutoras é atingido [27]. Na Tabela 1 é indicado os diferentes valores de condutividade entre as nanopartículas de carbono e o cobre.

Tabela 1: Valores de condutividade entre as nanopartículas de carbono e o cobre.

	NF	NTCs	COBRE
<b>Condutividade elétrica (S/m)</b>	$10^4$ a $10^6$	$10^6$ a $10^7$	$6,0 \times 10^7$

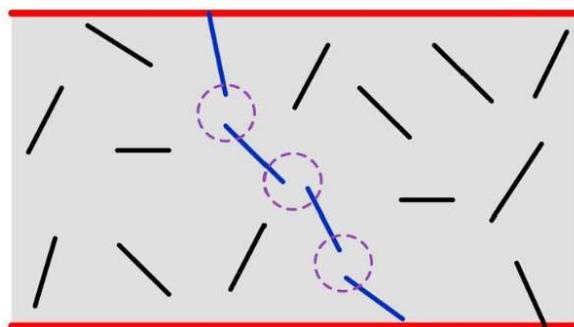
Fonte: Elaborado pelo autor.

## 2.4.3 Compósitos piezoresistivos

O comportamento piezoresistivo dos compósitos formados por polímeros com NF e NTCs embutidos em uma matriz polimérica, pode permitir seu uso como sensores eletromecânicos.

A variação na resistividade elétrica sob a ação de uma carga mecânica é atribuída a variação nas configurações de contato e distâncias de canalização entre as nanopartículas de contato após a deformação do compósito. A capacidade de detecção de deformação dos compósitos com NF e NTCs tem sido considerada um requisito fundamental para o desenvolvimento de materiais inteligentes e técnicas de monitoramento estrutural. Uma das questões fundamentais no desenvolvimento de tais sensores inteligentes feitos com compósitos de NF e NTCs é identificar como a condutividade ou resistividade elétrica do compósito varia com a quantidade e disposição das nanopartículas no seu interior e como a microestrutura se altera em resposta a mudanças das condições ambientais circundantes [31]. Na Figura 6 pode-se observar o esquema do comportamento piezoresistivo em materiais compósitos piezoresistivos.

**Figura 6:** Esquema do comportamento piezoresistivo em materiais compósitos.



Fonte: Wang [32].

## 2.5 Piezoresistividade

O efeito piezoresistivo é uma alteração na resistividade elétrica de um material quando uma força mecânica é aplicada sobre o material. Quando comparado com o efeito piezoelétrico, o efeito piezoresistivo altera apenas a resistência elétrica, e não no potencial elétrico.

O mecanismo de detecção piezoresistiva é baseado na alteração da resistência elétrica causada por estímulos externos, como tensão mecânica, pressão ou temperatura. Uma vez que o mecanismo é baseado nas variações de resistência elétrica, materiais condutores ou semicondutores podem ser usados para sensores piezoresistivos. Dependendo dos requisitos e das limitações dos metais, vários materiais, incluindo semicondutores,

polímeros condutores ou compósitos condutores, podem ser usados como componentes piezoresistivos [29].

Sensores de deformação piezoresistivos são materiais usados para monitoramento de deformação, força e pressão. Como a função básica do sistema é monitorar o nível de deformação com alta precisão, o material piezoresistivo deve apresentar algumas propriedades elétricas e mecânicas que são: resistência estável sob determinadas condições e estabilidade dimensional com alta capacidade de recuperação após sofrer deformações [30].

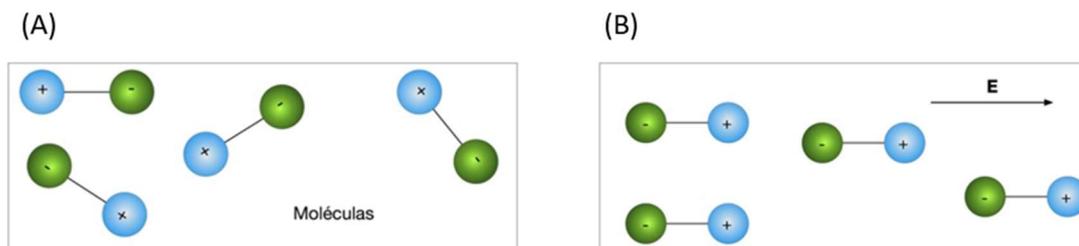
## 2.6 Permissividade

A permissividade é uma propriedade exibida por uma substância que tem uma habilidade inata para resistir a uma carga elétrica induzida dentro da estrutura do material. É uma grandeza que está relacionada com a capacidade de uma substância ser polarizada e armazenar energia devido ao um campo elétrico externo. A permissividade dielétrica é representada pela letra grega ( $\epsilon$ ) e sua unidade é dada em Farads por metro (F/m).

Esse campo elétrico externo também pode ser referido como densidade de fluxo elétrico (campo elétrico por unidade de área), nesse sentido os materiais que criam uma resistência a passagem do campo elétrico externo através de si, são conhecidos como dielétricos e entre eles destacam-se os isoladores.

Conforme é mostrado na Figura 7, na presença de um campo elétrico, as moléculas do material formam dipolos elétricos dentro de sua estrutura e se orientam com o campo elétrico de acordo com sua carga, por exemplo, cargas positivas acompanham a direção do campo elétrico e cargas negativas se opõem. Devido a separação das cargas decorrente a ação do campo elétrico externo, um campo interno entre cada dipolo no interior do material surge e como consequência o campo elétrico total é reduzido. Desse modo, quando um dielétrico é adicionado entre as placas de um capacitor, devido a sua permissividade dielétrica a capacidade de armazenamento de um capacitor pode aumentar.

**Figura 7:** Dipolos elétricos dentro de um material. Em (A) sem o campo elétrico aplicado. Em (B) com o campo elétrico aplicado.



Fonte: Stroski [56].

## 2.7 Mecanismos de condução em compósitos poliméricos condutores

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

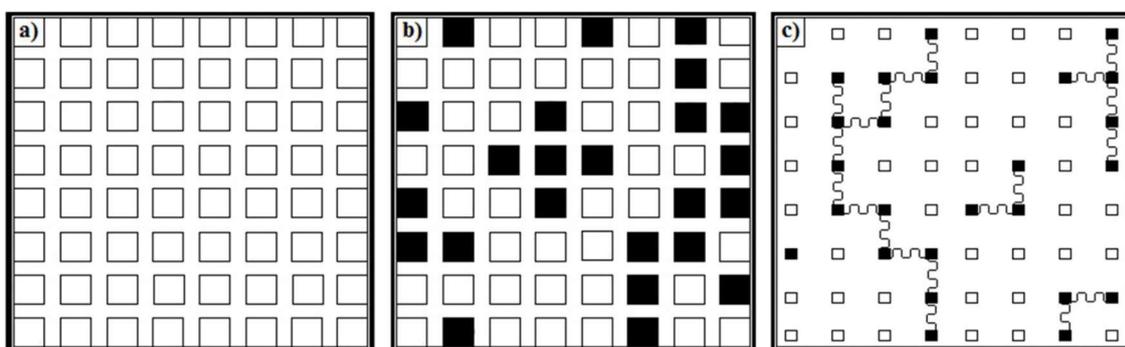
### 2.7.1 Teoria da percolação

Existem basicamente dois tipos de modelos de percolação: a percolação por sítios e a percolação por ligação.

No primeiro, considera-se uma rede quadrada bidimensional formada por  $S$  sítios vazios conforme Figura 8, na qual todos os sítios da rede são separados com a mesma distância entre seus vizinhos mais próximos, de tal forma que, em cada local da rede há uma probabilidade  $p$  de um sítio estar preenchido conforme Figura (8b) e probabilidade  $1 - p$ , deste sítio estar vazio conforme Figura (8a). No segundo modelo, as ligações são estabelecidas entre os dois sítios vizinhos preenchidos em uma rede conforme Figura (8c). Cada ligação tem uma probabilidade  $p$  de existir e a probabilidade  $1 - p$  de não conectar os sítios vizinhos. Em ambos os casos, as estruturas de pontos conectados podem ser definidas como aglomerados de forma que é possível a formação de um caminho de condução. Neste caso, o valor de  $p$  para o qual atinge-se esta condição pode ser chamado de probabilidade crítica, ou limiar de percolação, que será o valor determinante para que haja a percolação em um sistema.

Para compósitos poliméricos condutores a percolação ocorrerá quando as partículas condutoras estiverem suficientemente bem dispersas e conectadas para que haja a formação de um caminho ininterrupto pela rede dimensional proporcionando fluxo de corrente. Esta concentração é representada no modelo como o número de partículas devidamente dispersas, como sítios, ou posições preenchidas, e é chamada de concentração crítica (ou limiar de percolação),  $\varphi_c$ . Quando a concentração de sítios  $\varphi$  se aproxima da concentração crítica  $\varphi_c$ , surge o primeiro caminho ininterrupto de sítios ocupados de um eletrodo ao outro, podendo-se dizer que o sistema percolou [7].

**Figura 8:** Exemplo de uma rede bidimensional (a) de sítios desocupados [1-p] e (b) de percolação por sítios ocupados (p) e (c) de percolação por ligação.

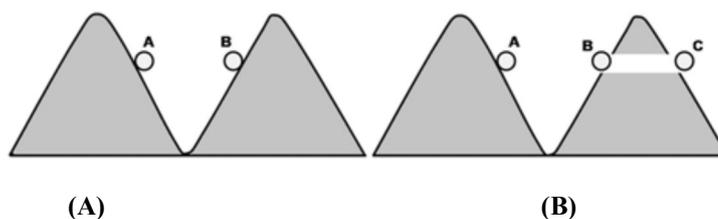


Fonte: Coelho [7].

## 2.7.2 Teoria de tunelamento de elétrons (*Tunneling*).

Na mecânica clássica quando uma partícula (energia  $E$ ) incide numa barreira de potencial (energia  $V_0$ ); para o caso de  $V_0 > E$  a partícula sofre reflexão total. Por outro lado, na mecânica quântica, para mesma situação, pode ocorrer a probabilidade de que a partícula “atravesse” a barreira de potencial, aparecendo do outro lado. Esse é o chamado efeito túnel conforme Figura 9, ele pode ser utilizado para explicar o fenômeno de tunelamento de elétrons em um compósito polimérico condutor [33].

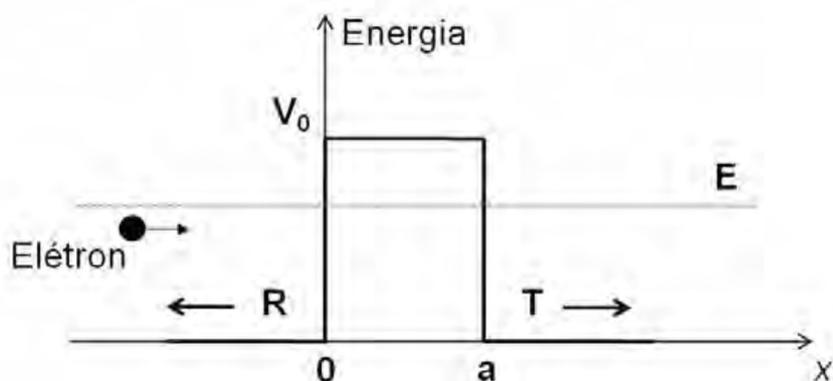
**Figura 9:** Comportamento de uma partícula ao incidir sobre uma barreira de potencial do ponto de vista (A) da mecânica clássica e (B) da mecânica quântica.



Fonte: Rebeque [26].

Do ponto de vista quântico o elétron é descrito como uma onda de matéria, ou seja, ele pode manifestar o comportamento tanto de partícula como de onda. Um elétron ao deparar-se com uma barreira de potencial pode sofrer reflexão ou transmissão, parcial ou total [34,35]; uma análise de algumas situações é feita na Figura 10.

**Figura 10:** Diagrama de energia. Onde  $E$  representa a energia total de um elétron;  $V_0$  a altura da barreira de potencial;  $R$  e  $T$  a probabilidade de reflexão e transmissão, respectivamente [35].



Fonte: Rebeque [26].

De acordo com a mecânica clássica, um elétron na região  $x < 0$ , movendo-se no sentido crescente de  $x$ , ao incidir na barreira de potencial, pode ser refletido, se  $E < V_0$ , ou pode ser transmitido para a região  $x > a$ , se  $E > V_0$ . A mecânica quântica prevê que, se  $E$  não for muito maior do que  $V_0$ , deve haver alguma reflexão, exceto para certos valores de  $E$ . No caso de  $E$  ser menor que  $V_0$ , mas não muito menor, há uma probabilidade de que o elétron seja transmitido através da barreira de potencial para a região de  $x > a$  [35].

Nesse contexto a condução por tunelamento ocorre quando elétrons “atravessam” uma barreira de potencial mesmo possuindo menor energia. O tunelamento depende somente do formato e da altura das barreiras que separam as cargas condutoras e para que o processo ocorra, a distância entre os estados localizados deve ser menor que 10 nm [36].

### 2.7.3 Teoria de saltos de elétrons (*Hopping*)

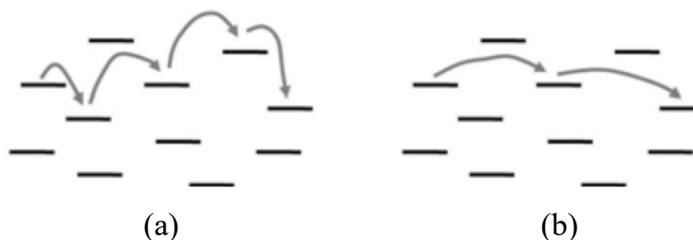
A condução *hopping* ocorre quando os portadores de carga saltam a barreira de potencial de um estado para outro estado localizado; nesse caso, diferente da condução por

tunelamento, o elétron deve adquirir energia maior que a barreira de potencial, e ao saltá-la muda de posição e de energia.

A condutividade *hopping* é totalmente dependente da temperatura, ela diminui com o seu decréscimo e será nula quando  $T = 0\text{ K}$  [37]. Para temperaturas maiores que  $0\text{ K}$ , o elétron pode ser excitado termicamente e sofrer transição para estados vizinhos próximos e não próximos. Na presença de um campo externo, os saltos ocorreram na direção do mesmo quando as cargas forem positivas, criando assim uma corrente de condução. Ao ser excitado termicamente, o elétron interage com os átomos vizinhos e o salto das barreiras de potencial está associado à absorção e emissão de fônons [37,38] (ondas de vibração moleculares produzidas pelo deslocamento térmico dos átomos da estrutura do material [39]).

Há dois possíveis mecanismos de condução nos quais os elétrons saltam entre estados eletrônicos devido à ativação térmica: (a) saltos entre vizinhos espacialmente próximos e (b) saltos entre estados vizinhos não necessariamente próximos conforme Figura 11.

**Figura 11:** Possíveis mecanismos de condução *hopping* devido à ativação térmica. (a) saltos para estados vizinhos e (b) saltos para estados não vizinhos.



Fonte: Rebeque [26].

Nos mecanismos (a) e (b) os elétrons saltam de um estado localizado para outro vizinho próximo (a) ou para outro vizinho não necessariamente próximo, mas que possua uma energia característica próxima (b) [40].

A condutividade por *hopping* pode ser determinada por uma equação do tipo Arrhenius, dada pela equação (1):

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (1)$$

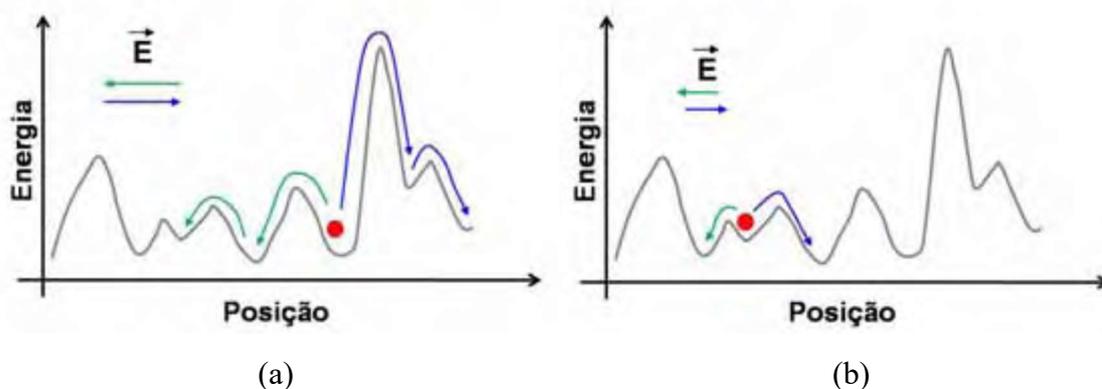
onde  $\sigma_0$  é uma constante do material,  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura  $\Delta E$  e a diferença de energia entre estados localizados.

Caso  $\Delta E$  seja muito grande, os saltos ocorrerão somente entre estados localizados próximos. Para que ocorram saltos entre estados localizados mais distantes  $\Delta E$  deve ser baixo [41].

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

Em baixas frequências as cargas condutoras podem saltar barreiras longas e de grande energia e com o aumento da frequência elas ficam restritas em regiões localizadas e menores que contém barreiras de baixa energia [38]. Desse modo a condutividade torna-se mais significativa em altas frequências. A Figura 12 ilustra, em termos de diagrama de barreiras de potencial, esse comportamento.

**Figura 12:** Diagrama de barreiras de potencial no processo de condução *hopping* (a) em baixas e (b) em altas frequências.  $\vec{E}$  representa o campo elétrico alternado.

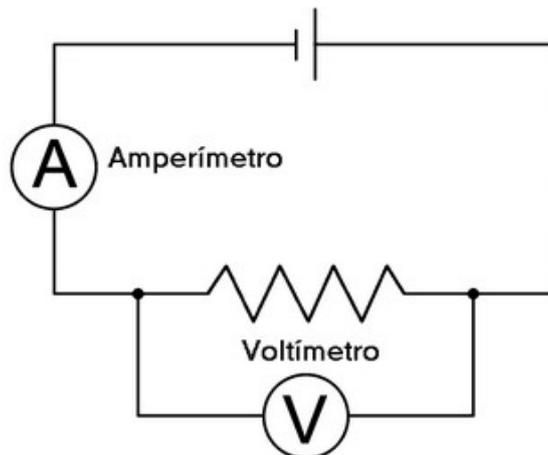


Fonte: Rebeque [26].

## 2.8 Método de duas pontas (tensão x corrente) (MDP)

O estudo da condutividade  $dc$  pode ser feito pelo MDP. Na Figura 13 mostra-se um esquema básico dessa técnica.

**Figura 13:** Esquema básico do método de duas pontas.



**Fonte:** Elaborado pelo autor.

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

Ao submeter um material a uma diferença de potencial (*d.d.p.*), como resposta, surge uma corrente elétrica no sistema, sendo que a forma e a intensidade da *d.d.p.* aplicada e o tipo de material influenciam diretamente na resposta (corrente elétrica).

Em um circuito *dc* a resistência do material à passagem de corrente contínua é atribuída a resistores, dessa forma a resistência está relacionada com a habilidade de um material em se opor a passagem de corrente e é definida pela equação (2):

$$R = \frac{V}{I} \quad (2)$$

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

Já a resistividade ( $\rho$ ) pode ser entendida como uma medida da oposição de um material ao fluxo de corrente elétrica; ou seja, quanto menor a resistividade, maior será a facilidade do material em conduzir corrente elétrica, ou seja, ela é inversamente proporcional a condutividade elétrica ( $\sigma$ ) como apresentada pela equação (3).

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (3)$$

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

$$R = \frac{\rho L}{A} \quad (4)$$

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

Fazendo um arranjo matemático entre as equações (3) e (4) chega-se a uma expressão (equação (5)) para o cálculo da condutividade  $dc$  ( $\sigma_{dc}$ ):

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot A} \quad (5)$$

## 2.9 Espectroscopia de impedância elétrica (EIE)

### 2.9.1 O conceito de impedância

O esquema básico para medidas de espectroscopia de impedância elétrica (EIE) é o mesmo do MDP conforme Figura 14, diferindo apenas na forma do estímulo elétrico aplicado. Nesse tipo de sistema é aplicada a uma voltagem alternada e a resposta a esse estímulo é uma corrente alternada.

Outra diferença é que em um circuito  $dc$  a resistência do material à passagem de corrente contínua é atribuída a resistores. No entanto, em um circuito  $ac$ , resistores, capacitores e indutores opõem-se à passagem de uma corrente alternada. A resistência, proveniente do resistor, é a dissipação de energia em forma de calor e a reatância, oriunda do capacitor e/ou indutor, é a energia armazenada em campos elétricos e magnéticos sem perda por calor. Nesse sentido, a impedância é definida como a ação conjunta de resistências e reatâncias, ou seja, a oposição à passagem de corrente alternada que o material oferece <sup>[42]</sup>.

Em um circuito  $ac$  a fonte de tensão e a corrente são alternadas; isto é, variam de acordo com uma função periódica. Uma tensão alternada pode ser definida pela equação (6):

$$v = V \cos(\omega t) \quad (6)$$

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

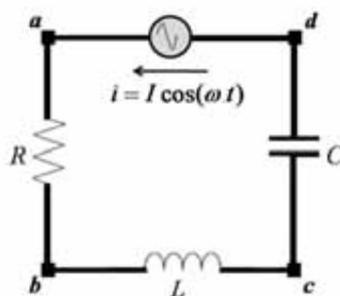
Analogamente, uma corrente alternada, que surge como resposta, é dada por:

$$i = I \cos(\omega t) \quad (7)$$

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

Como definido, impedância é a oposição a passagem de corrente alternada que elementos de um circuito oferecem. Um circuito RLC ligado em série pode ser utilizado para determinar a impedância de maneira genérica conforme mostrado na Figura 14.

**Figura 14:** Circuito RLC em série ligado a uma fonte de tensão alternada.



**Fonte:** Elaborado pelo autor.

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

Por definição tem-se que a tensão em cima de cada elemento do circuito RLC como:

$$v_{ab} = v_R = Ri; \quad v_{bc} = v_L = L \frac{di}{dt} \quad e \quad v_{cd} = v_C = \frac{q}{C}.$$

Assim a tensão em um circuito RLC é dada pela seguinte equação:

$$v = Ri + L \frac{di}{dt} + \frac{q}{C} \quad (8)$$

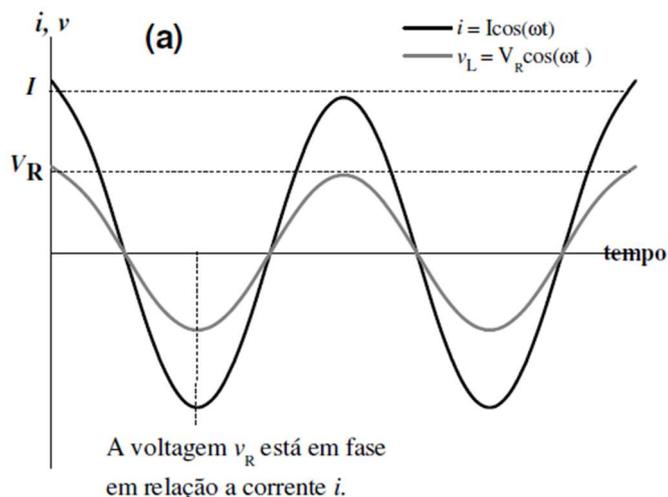
Para o resistor vamos fazer a seguinte análise:

Separando as voltagens em cada elemento e substituindo  $i$  chega-se a:

$$v_R = Ri = RI \cos(\omega t) \quad (9)$$

neste caso a corrente  $i$  e a voltagem  $v_R$  são proporcionais a  $\cos(\omega t)$ , logo a corrente está em fase com a voltagem conforme mostra a Figura 15 (a).

**Figura 15:** Gráfico da corrente e da voltagem para (a) um resistor em função do tempo (corrente e tensão estão em fase).



Fonte: Rebeque [26].

Com relação ao indutor a (*d.d.p*) é dada pela seguinte equação:

$$v_L = LI\omega(-\sin(\omega t)) = -\omega LI \sin(\omega t) \quad (10)$$

Mas como (das relações trigonométricas temos que):

$$\cos\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) = \cos(\omega t) \cos\left(\frac{\pi}{2}\right) - \sin(\omega t) \sin\left(\frac{\pi}{2}\right) = -\sin(\omega t) \quad (11)$$

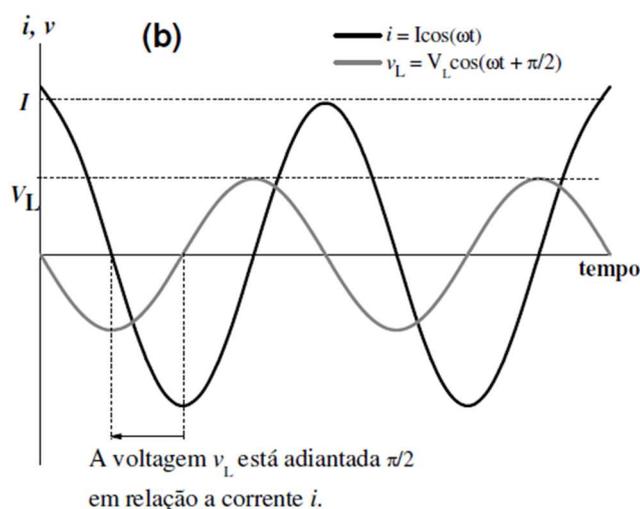
Observação: Foi utilizado as relações trigonométricas para deixar a equação do cálculo da tensão no indutor em função do cosseno, e assim ser possível mostrar no gráfico da Figura 15 (b) o efeito que a corrente e a tensão apresentam em um indutor submetido a corrente alternada.

Então a tensão no indutor será:

$$v_L = \omega LI \cos(\omega t + \frac{\pi}{2}) \quad (12)$$

onde a voltagem máxima através do indutor é  $V_L = I\omega L$ . A equação 12 mostra que a voltagem  $v_L$  está adiantada  $\pi/2$  rad em relação a corrente  $i$  conforme Figura 15 (b).

**Figura 15:** Gráfico da corrente e da voltagem para (b) um indutor em função do tempo (corrente e tensão estão fora de fase).



Fonte: Rebeque [26].

Já para o capacitor podemos encontrar a (*d.d.p*) para o circuito apresentado na Figura 15 (c).

A carga acumulada no capacitor é:  $v_c = \frac{q}{C}$

Como a carga é uma integral da corrente no tempo, e a corrente é dada pela eq. (7):  
temos:

$$q = \int i dt = \int I \cos(\omega t) dt = \frac{I}{\omega} \sin(\omega t),$$

Substituindo a carga na equação da tensão no capacitor, temos:

$$v_c = \left(\frac{1}{\omega C}\right) I \sin(\omega t)$$

Mas como (das relações trigonométricas temos que):

$$\cos\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) = \cos(\omega t) \cos\left(\frac{\pi}{2}\right) - \sin(\omega t) \sin\left(\frac{\pi}{2}\right) = -\sin(\omega t) \quad (11)$$

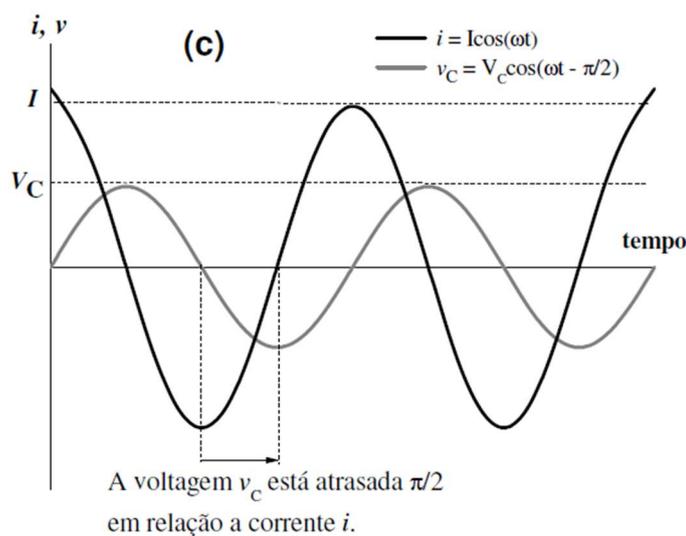
Então a tensão no capacitor pode ser calculada como:

$$v_c = \left(\frac{1}{\omega C}\right) I \cos\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) \quad (13)$$

Observação: Foi utilizado as relações trigonométricas para deixar a equação do cálculo da tensão no capacitor em função do cosseno, e assim ser possível mostrar no gráfico da Figura 15 (c) o efeito que a corrente e a tensão apresentam em um capacitor submetido a corrente alternada.

A equação 13 mostra que a voltagem  $v_c$  está atrasada  $\pi/2 \text{ rad}$  em relação a corrente, ou seja, ela começa depois de  $\pi/2 \text{ rad}$  em comparação à corrente  $i$  conforme Figura 15 (c).

**Figura 15:** Gráfico da corrente e da voltagem para (c) um capacitor em função do tempo (corrente e tensão estão fora de fase).



Fonte: Rebeque [26].

Desse modo em um circuito com elementos capacitivos e indutivos, pode-se definir, matematicamente, a reatância indutiva  $X_L$  e a reatância capacitiva  $X_C$  como:

$$X_L = \omega L \quad (14)$$

$$X_C = \frac{1}{\omega C} \quad (15)$$

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

$$V_R = RI \quad (16)$$

$$V_L = \omega LI = X_L I \quad (17)$$

$$V_C = \frac{1}{\omega C} I = X_C I \quad (18)$$

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

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

$$V = \sqrt{(V_R)^2 + (V_L - V_C)^2} \quad (19)$$

substituindo as eq. (16), (17) e (18) na equação (19) obtém-se:

$$V = I \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} \quad (20)$$

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

$$Z = \frac{V}{I} \quad (21)$$

Pelas equações (20) e (21), tem-se que:

$$Z = \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} \quad (22)$$

Observa-se que a impedância  $Z$  é uma função de  $R$ ,  $L$  e  $C$  substituindo  $X_L$  e  $X_C$  (equações (14) e (15)) na equação 22, obtém-se:

$$Z = \sqrt{R^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right)^2} \quad (23)$$

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

### 2.9.2 Impedância no plano complexo

Pode-se representar o vetor impedância em um plano complexo e para isso as funções seno e cosseno precisam ser substituídos por funções exponenciais complexas utilizando a relação de Euler:  $e^{j\omega t} = \cos(\omega t) + j \sin(\omega t)$ , onde  $j^2 = -1$ . Assim a equação (8) pode ser escrita como:

$$V^* = \left(R + j\omega L - \frac{1}{j\omega L}\right) I e^{j\omega t} \quad (24)$$

ou

$$V^* = \left(R + j\omega L - \frac{1}{j\omega L}\right) I^* \quad (25)$$

onde,

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

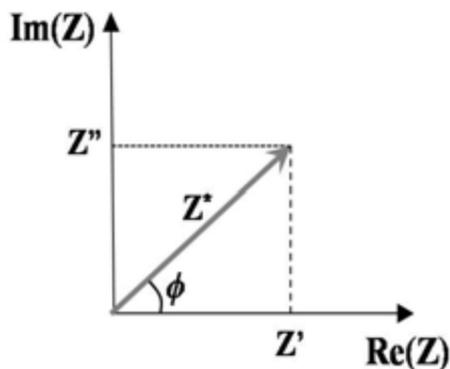
Desse modo a impedância complexa  $Z^*$  é dada por:

$$Z^* = R + j\omega L + \frac{1}{j\omega C} = R + j\left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right) \quad (26)$$

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

Em uma representação do vetor impedância no plano complexo os vetores paralelos ao eixo  $x$  são as quantidades reais e os vetores paralelos ao eixo  $y$  são as quantidades imaginárias <sup>[43]</sup>. Nessa perspectiva a Figura 16 ilustra o vetor impedância complexa,  $Z^*$ .

**Figura 16:** Representação do vetor impedância complexa.



**Fonte:** Elaborado pelo autor.

O vetor impedância complexa é dado pela equação (27) e as partes real e imaginária é dado pelas equações (28) e (29):

$$Z^* = Z' - jZ'' \quad (27)$$

onde,

$$Z' = Z \cos(\theta) \quad (28)$$

$$Z'' = Z \sin(\theta) \quad (29)$$

Substituindo as equações (28) e (29) em (27) e com o auxílio da relação de Euler, a impedância complexa pode ser reescrita como:

$$Z^* = Z e^{j\theta} \quad (30)$$

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

### 2.9.3 Funções dielétricas relacionadas à impedância elétrica

Há um conjunto de grandezas que podem ser derivadas da impedância complexa que permitem a obtenção de informações importantes sobre processo de condução elétrica, bem como movimentos moleculares e processos de relaxação, que são outras formas de resposta do material estudado quando é aplicada uma diferença de potencial variável sobre ele [54,55].

Desse modo, as propriedades elétricas e dielétricas podem ser estudadas por diferentes funções que estão diretamente relacionadas à impedância complexa.

Como definida anteriormente, a impedância complexa é descrita pela equação (27):

$$Z^* = Z' - jZ''$$

onde a parte real é  $Z'$  e está relacionada a efeitos puramente resistivos (dissipação de energia por calor), enquanto a parte imaginária  $Z''$  está relacionada a efeitos puramente capacitivos/indutivos (armazenamento de energia no campo elétrico/magnético).

A resistividade complexa,  $\rho^*$ , é definida em termos da impedância complexa como dado pela equação (34):

$$\rho^* = \rho' - j\rho'' = \frac{Z^* A}{L} \quad (34)$$

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

$$\rho' = Z' \frac{A}{L} \quad (35)$$

$$\rho'' = Z'' \frac{A}{L} \quad (36)$$

Pela equação (34) pode ser constatado que  $\rho'$  é proporcional a  $Z'$ , ou seja, ela representa a parte resistiva do material. Enquanto  $\rho''$  (proporcional a  $Z''$ ) representa a parte capacitiva do material.

Outra importante grandeza para descrever as propriedades dielétricas de sistemas é a permissividade complexa ( $\epsilon^*$ ), sua relação matemática com  $Z^*$  é definida pela equação (37):

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' = \frac{1}{j\omega C_0 Z^*} \quad (37)$$

sendo que  $C_0$  é a capacitância para um capacitor com vácuo entre os eletrodos e é expresso por:  $C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{L}$ , onde  $\epsilon_0$  é a permissividade no vácuo ( $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ ). As partes real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) da permissividade dielétrica complexa podem ser determinados substituindo a equação (27) na equação (37), tal como:

$$\epsilon' = \frac{LZ''}{\omega \epsilon_0 A (Z'^2 + Z''^2)} \quad (38)$$

$$\epsilon'' = \frac{LZ'}{\omega \epsilon_0 A (Z'^2 + Z''^2)} \quad (39)$$

sendo,  $\epsilon'$  é a componente real da permissividade, também chamada de permissividade relativa, é uma medida da habilidade de um material ser polarizado devido a um campo aplicado externo e relaciona a capacidade de armazenar energia.  $\epsilon''$  é a componente imaginária, está relacionada ao fator de perda ou dissipação.

Outra importante grandeza elétrica em sistemas sobre a ação de um campo elétrico variável é a condutividade elétrica complexa ( $\sigma^*$ ) é o inverso da resistividade complexa ( $\sigma^* = 1/\rho^*$ ). Assim  $\sigma^*$  é dada por:

$$\sigma^* = \sigma' + j\sigma'' = \frac{1}{\rho^*} \quad (40)$$

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

Analogamente,  $\sigma'$  e  $\sigma''$  podem ser determinados substituindo a equações (35) e (36) na equação (40):

$$\sigma' = \frac{LZ'}{A(Z'^2 + Z''^2)} \quad (41)$$

$$\sigma'' = \frac{LZ''}{A(Z'^2 + Z''^2)} \quad (42)$$

## **OBJETIVOS**

### **3.1 Objetivo geral**

Compreender os efeitos da variação da quantidade de NF e NTCs, nas propriedades elétricas e dielétricas de nanocompósitos condutores baseados em poliuretano a base de óleo de mamona visando sua aplicação como sensor piezoresistivo.

### **3.2 Objetivos específicos**

- Realizar cálculos de proporcionalidade e posterior mistura dos reagentes para obtenção das amostras de NF e NTCs, em uma matriz polimérica PUR;
- Analisar a morfologia do material por MEV para diagnosticar a dispersão das nanopartículas de carbono na matriz polimérica PUR;
- Realizar os ensaios elétricos por MDP e EIE para obter os resultados de condutividade elétrica e permissividade dielétrica respectivamente;
- Medir a resposta piezoresistiva do material.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico será apresentado os materiais utilizados na obtenção das amostras, bem como as metodologias e os métodos adotados para obtenção dos nanocompósitos e suas respectivas técnicas de caracterizações.

### 4.1 Materiais utilizados

Foram utilizados o pré-polímero (componente A) e o polioliol (componente B) derivado do óleo de mamona utilizados para a obtenção do filme PUR puro. Esses reagentes foram adquiridos da empresa Sinergia LTDA, localizada na cidade de Araraquara – SP.

O NF utilizado foi o condutivo XE2/PRINTEX da *Degussa* e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCs) utilizados, foram cedidos pelo Departamento de Física da UFMG. A Tabela 2 apresenta os valores do tamanho de partícula, área de superfície, diâmetro, comprimento, condutividade e densidade dos dois tipos de cargas condutoras.

**Tabela 2:** Especificações técnicas do NF e dos NTCs.

	NF	NTCs
<b>Tamanho de partícula (nm)</b>	35	
<b>Área de superfície (m<sup>2</sup>/g)</b>	1000	100
<b>Diâmetro (nm)</b>	-	10 a 30
<b>Comprimento (µm)</b>	-	5 a 30
<b>Condutividade elétrica (S/m)</b>	10 <sup>4</sup> a 10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup> a 10 <sup>7</sup>
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0,10	0,23

Fonte: Dados fornecidos pelos respectivos fabricantes.

## 4.2 Síntese do PU puro

O PUR foi obtido pela mistura dos dois componentes na proporção em massa, na fração de 1g para 2g <sup>[57]</sup> (pré-polímero/poliol) em clorofórmio 1 ml (Reagentes Analíticos Dinâmica; peso molecular 119,38 g/mol).

## 4.3 Obtenção dos nanocompósitos condutores

Para obtenção dos nanocompósitos PUR-NTCs/NF (amostras que variaram a fração mássica de NF) e PUR-NF/NTCs (amostras que variaram a fração mássica de NTCs) foi necessário calcular as massas de NF e NTCs utilizados na obtenção das amostras dos nanocompósitos. Para isso, foi utilizado a eq. (43), variando o percentual desejado para cada dosagem de NF e NTCs.

$$m_n = \frac{m_{PUR} * \varphi_1}{\varphi_2} \quad (43)$$

onde  $m_n$ , é a massa em gramas que se deseja encontrar para o NF ou NTCs;  $m_{PUR}$ , é a massa em gramas do PUR (foi utilizado 3g de PUR para obtenção dos nanocompósitos);  $\varphi_1$  é o percentual de NF ou NTCs que será usado na obtenção das amostras dos nanocompósitos;  $\varphi_2$  é o percentual referente a massa do PUR ao  $m_{PUR}$ .

Por exemplo, para o cálculo da fração mássica das nanopartículas de carbono em torno de 1%, e usando a eq. (43) tem se:

$$m_n = \frac{3 * 0,01}{0,99} = 0,030 \text{ g}$$

ou seja, encontra-se  $m_n$  igual a 0,030 g. O mesmo procedimento foi aplicado para determinar todas as frações mássicas das nanopartículas utilizadas na obtenção das amostras da pesquisa.

A Tabela 3 apresenta as massas de NF para diferentes frações (de 1% a 5% em massa<sup>[58]</sup>) dispersas no nanocompósito PUR-NTCs/NF (lote 1 de amostras), onde foi mantido fixo as massas do PUR (3 g) e de NTCs em 0,5% ou 0,015 g.

**Tabela 3:** Fração mássica utilizada para a obtenção do lote 1 - NTCs em 0,5%, e NF de 1% a 5%.

PUR (g)	Massa de NTCs 0,5% (g)	Massa do NF 1 a 5% (g)
PUR-NTC/NF 1	99/01	0,030
PUR-NTC/NF 2	98/02	0,061
PUR-NTC/NF 3	97/03	0,093
PUR-NTC/NF 4	96/04	0,125
PUR-NTC/NF 5	95/05	0,158

**Fonte:** Elaborado pelo autor.

A Tabela 4 apresenta as massas utilizadas de NTCs para diferentes frações (de 1% a 5% em massa<sup>[58]</sup>) dispersas no nanocompósito PUR-NF/ NTCs (lote 2 de amostras), onde foi mantido fixo as massas do PUR (3g) e de NF em 0,5% ou 0,015 g.

**Tabela 4:** Estequiometria do lote 2 - NF em 0,5%, e NTCs de 1% a 5%.

PUR (g)	Massa de NF 0,5% (g)	Massa dos NTCs 1 a 5% (g)
PUR-NF/ NTC 1	99/01	0,030
PUR-NF/ NTC 2	98/02	0,061
PUR-NF/ NTC 3	97/03	0,093
PUR-NF/ NTC 4	96/04	0,125
PUR-NF/ NTC 5	95/05	0,158

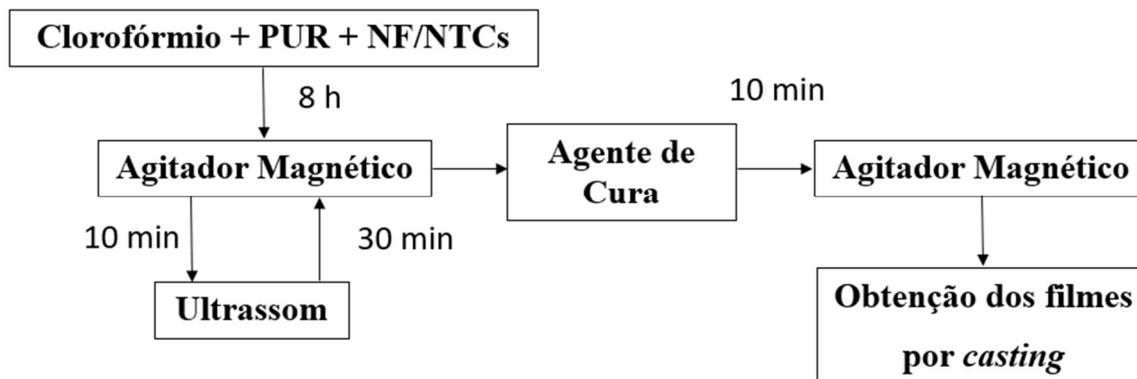
**Fonte:** Elaborado pelo autor.

As amostras dos lotes 1 e 2 foram preparadas no Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano (IFGoiano) campus de Rio Verde.

Para obtenção dos filmes do lote 1 (amostras do nanocompósito PUR- NTCs/NF) foi utilizado 3 g de PUR, sendo 1g de pré-polímero e 2g do polioliol. Primeiro foi adicionado em um *becker* o polioliol, em seguida foi adicionado o NF com os NTCs de acordo com os percentuais disposto na Tabela 2, juntamente com o clorofórmio que é o solvente responsável pela dispersão das nanopartículas de NF e NTCs no PUR. Em seguida o *becker* foi colocado em um agitador magnético para agitar os materiais por um período de 8 horas (em agitação rápida). Após esse tempo, o *becker* foi colocado em um aparelho ultrassom convencional da *Ultra Cleaner* (modelo USC - 750) por 10 min. Após essa etapa o *becker* voltou novamente para o agitador magnético por mais 30 min (em agitação lenta). Em seguida foi adicionado ao *becker* o pré-polímero e mais uma vez o mesmo foi colocado no agitador magnético por mais 10 min em agitação lenta para finalizar a mistura dos materiais.

O mesmo procedimento foi realizado para a obtenção do lote 2, referente as amostras do nanocompósito PUR-NF/NTCs. A Figura 17 apresenta o diagrama de obtenção das amostras dos dois lotes.

**Figura 17:** Sequência utilizada em laboratório para produção dos filmes de PUR-NF/NTCs.



**Fonte:** Elaborado pelo autor.

O processo final de obtenção das amostras dos nanocompósitos, consiste em verter a dispersão final (material - amostra) em uma placa de vidro para obtenção dos filmes utilizando uma peça metálica de latão que regula a espessura do filme. Na Figura 18 está representado o regulador de espessuras (gabarito) para espessuras de 0,125; 0,250; 0,500 e 1,000 mm, onde: em **(a)** o regulador de espessuras e em **(b)** o processo de obtenção do filme.

A técnica de *casting* consiste na preparação de uma solução filmogênica, seguida de secagem em ambiente controlado, onde a espessura do filme é garantida pelo regulador de espessuras de acordo com a Figura 18 **(a)**.

**Figura 18:** (a) Regulador de espessuras (gabarito) para obtenção dos filmes (b) Obtenção da amostra por (*casting*).



(a)

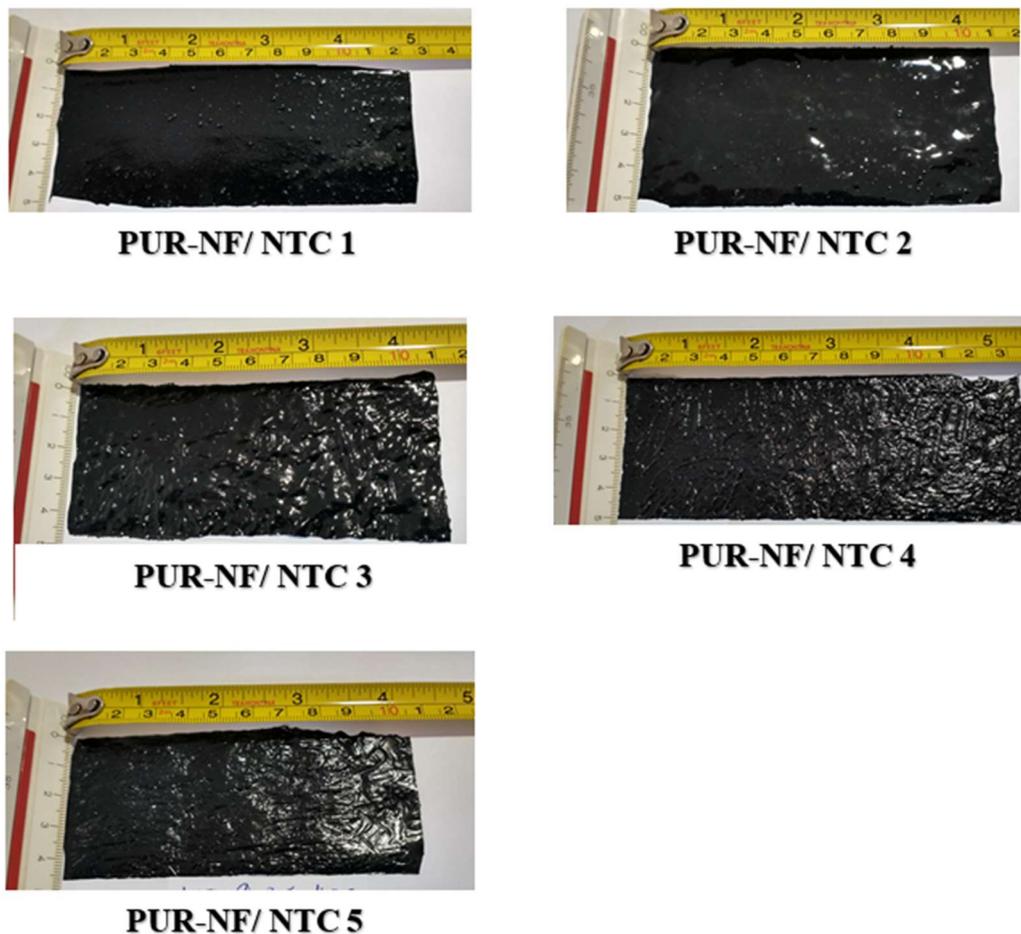


(b)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Durante 24 horas as amostras ficaram em repouso sobre placas de vidro em ambiente controlado, tempo necessário para o processo de cura <sup>[44]</sup>. Em seguida os filmes foram destacados das lâminas de vidro e devidamente acondicionado para as análises. A Figura 19 apresenta o lote 2 de amostras do nanocompósito PUR-NF/NTC, para as frações mássicas de 1 à 5% de NTCs, com espessura média de 0,125 mm, 50 mm na largura por 100 mm de comprimento.

**Figura 19:** Foto dos filmes PUR (95-99%) – NF (0,5%) e NTCs (1-5%) obtidas para realização dos ensaios.



Fonte: Elaborado pelo autor.

## 4.4 Caracterização

### 4.4.1 Medidas pelo método das duas pontas (MDP)

Para realização das medidas elétricas em regime *dc* (corrente contínua) as amostras na forma de filmes foram metalizadas em ambas as faces com uma tinta condutora, cujo valor da área metalizada foi igual a  $6,36 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ .

As medidas elétricas *dc* foram realizadas pelo método das duas pontas, cujo sistema é formado por uma fonte de alta de tensão, um eletrômetro para medir a corrente e um porta amostras. Foi aplicado nas amostras uma diferença de potencial conhecida de 10V, conforme Figura 20, que mostra através de uma foto, a fonte de corrente contínua. A corrente elétrica foi medida de forma concomitante.

**Figura 20:** Fonte de corrente para medidas elétricas.



**Fonte:** Elaborado pelo autor.

A condutividade elétrica *dc* ( $\sigma_{dc}$ ) foi calculada por meio da eq. (44)

$$\sigma_{dc} = \frac{I \cdot L}{V \cdot A} \quad (44)$$

onde  $L$  é a espessura da amostra e  $A$  é área dos eletrodos sobre as faces das amostras.

#### 4.4.2 Medidas de espectroscopia de impedância elétrica (EIE)

As propriedades elétricas e dielétricas no regime *ac* (corrente alternada) das amostras foram investigadas pela técnica de espectroscopia de impedância. O equipamento utilizado foi analisador de impedância Solatron SI 1260. As medidas foram realizadas no intervalo de frequência de  $10^{-1}$  Hz a  $10^6$  Hz e em temperatura ambiente.

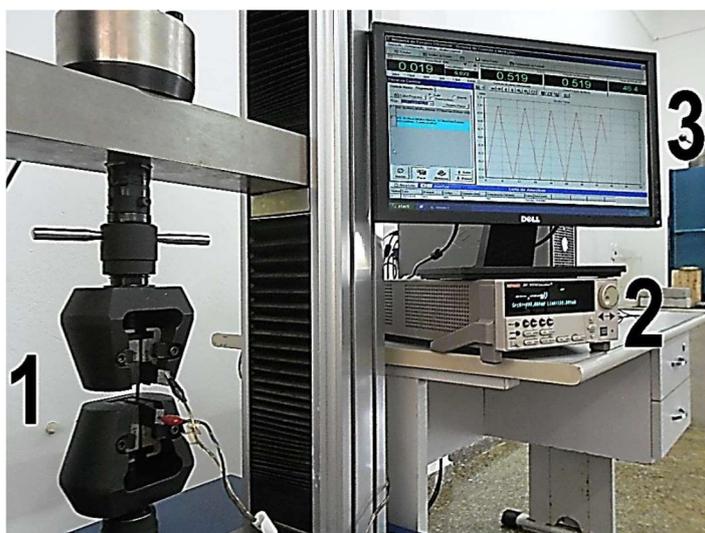
Por meio das grandezas, impedância real ( $Z'$ ) e imaginária ( $Z''$ ) obtidas da análise de espectroscopia de impedância, onde a parte real está relacionada ao armazenamento de

energia (efeito capacitivo) e a parte imaginária a dissipação de energia, foi possível determinar as grandezas elétricas e dielétricas entre elas: a condutividade elétrica complexa (Equações 41 e 42) e a permissividade elétrica relativa complexa (Equações 38 e 39).

#### 4.4.3 Ensaios de piezoresistividade

Os filmes de PUR-NTCs/NF e PUR-NF/NTCs foram testados sob tração cíclica axial para a caracterização piezoresistiva. A deformação foi aplicada ao filme por meio do movimento axial das garras da máquina, a uma velocidade de 12,5 mm/min. A deformação mecânica ( $\epsilon$ ) foi calculada com o deslocamento das garras da máquina normalizada pelo comprimento útil da amostra de teste conforme Figura 21.

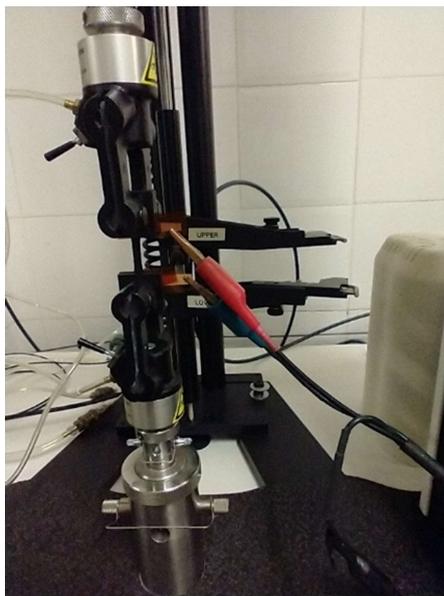
**Figura 21:** Conjunto de equipamentos utilizados na realização dos testes piezoresistivos: (1) Equipamento Universal de Ensaio modelo WDW-30E, (2) Fonte Keithley modelo 2611 e (3) computador para aquisição de dados.



Fonte: Sousa, 2016.

Dois conectores foram fixados na superfície da amostra com uma fita de metal (cobre) para servir como eletrodo. A fita de metal foi então envolvida por um material isolante entre a máquina universal de tensão-deformação e o eletrodo de acordo com a Figura 22.

**Figura 22:** Fita de metal envolvida por um material isolante entre a máquina universal de tensão-deformação e o eletrodo.



**Fonte:** Elaborado pelo autor.

A resistência elétrica foi medida *in situ* durante o teste de tração utilizando uma fonte tensão-corrente programável da Keithley modelo 236 acoplada a um computador. Somente os filmes PUR-NTCs/NF e PUR-NF/NTCs com 3, 4 e 5% de concentração foram caracterizados em termos da piezoresistência. A alta resistência elétrica de filmes com menores concentrações de partículas de inclusão impossibilita sua caracterização piezoresistiva. Para concentrações volumétricas maiores que 5,0% a análise piezoresistiva também é dificultada devido às amostras apresentarem baixas propriedades mecânicas.

#### **4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Em se tratando de materiais com nanopartículas dispersas no seu volume, os nanocompósitos foram caracterizados por microscópio eletrônico de varredura (MEV) visando avaliar suas propriedades morfológicas.

A caracterização morfológica foi realizada no departamento de Física e Química da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, FEIS-UNESP, utilizando um equipamento de MEV da marca Zeiss, modelo supra 35. As análises foram realizadas nos filmes dos nanocompósitos PUR-NTCs/NF e PUR-NF/NTCs, no qual foram fraturados com ajuda de nitrogênio líquido para serem analisados na superfície transversal criofraturada. Após a

fratura as amostras foram secas em vácuo dinâmico e antes das análises, as mesmas foram recobertas com uma fina camada de carbono pelo método *sputtering*.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MARINHO, J. R. D. Macromoléculas e polímeros. 6. ed. Ilha Solteira: UNESP/FEIS, 2001.
- [2] CANEVAROLO Jr, S. V. Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2002.
- [3] ZOPPI, R. A.; PAOLI, M. A. Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais. Química Nova, São Paulo, v. 16, n. 6, p. 560-568, 1993.
- [4] FAEZ, R. et al. Polímeros condutores intrínsecos e seu potencial em blindagem de radiações eletromagnéticas. Polímeros: Ciência e Tecnologia, São Carlos, v. 10, n. 3, p. 130-137, 2000.
- [5] CALLISTER JUNIOR, William D. Compósitos. In: CALLISTER JUNIOR, William D. Ciência e Engenharia de Materiais. Rio de Janeiro: Ltc - Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 2012.
- [6] WANG, Guolong; YU, Demei; KELKAR, Ajit D.; ZHANG, Lifeng. Electrospun nanofiber: emerging reinforcing filler in polymer matrix composite materials. Progress In Polymer Science, [s.l.], v. 75, p. 73-107, dez. 2017.

[7] COELHO, Paulo Henrique da Silva Leite; MORALES, Ana Rita. Modelos de percolação elétrica aplicados para compósitos poliméricos condutores. *Polímeros*, [s.l.], v. 27, n., p. 1-13, 13 mar. 2017.

[8] BALAJI, Anand B. et al. Natural and synthetic biocompatible and biodegradable polymers. *Biodegradable and biocompatible polymer composites: processing, properties and applications*. Woodhead Publishing series in composites science and engineering. Duxford: Woodhead Publishing, p. 3-32, 2017.

[9] CRAWFORD, D. M.; BASS, R. G.; HAAS, T. W. Strain effects on thermal transitions and mechanical properties of thermoplastic polyurethane elastomers. *Thermochimica Acta*, Amsterdam, v. 323, n. 1, p. 53-63, 1998.

[10] SAKAMOTO, W. K.; KANDA, D. H. F.; ANDRADE, F. A. Dielectric relaxation of vegetable-based polyurethane. *Journal of Materials Science*, Norwell, v. 38, p. 1465–1470, 2003.

[11] KANDA, D. H. F. et al. Effect of polyol excess on the electrical property of vegetablepolyurethane film. *Journal of Materials Science*, Norwell, v. 43, p. 5436–5400, 2008.

[12] ANDRADE, F. A. Preparação e caracterização elétrica de filmes de poliuretano derivado de óleo de mamona. 2002. 42 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2002.

[13] ZOPPI, R. A.; PAOLI, M. A. Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais. *Química Nova*, São Paulo, v. 16, n. 6, p. 560-568, 1993.

[14] SILVESTRE FILHO, G. D. Comportamento mecânico do poliuretano derivado de óleo de mamona reforçado por fibra de carbono: contribuição para o projeto de hastes de implante de quadril. 2001. 192 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Mecânica, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

- [15] WANG, M. J. et al Carbon Black. In: MARK, H. F. (Ed.). Encyclopedia of polymer science and technology. New York: John Willey, 2003. v. 9, p. 52–91.
- [16] YANG, Q. Q.; LIANG, J. Z. A percolation model for insulator-metal transition in polymer-conductor composites. Applied Physics Letters, New York, v. 93, p. 131918.1–131918.3, 2008.
- [17] LIANG, J.; YANG, Q. Aggregate structure and percolation behavior in polymer/carbon Black conductive composites. Journal of Applied Physics, New York, v. 102, p. 083508.1–083508.5, 2007.
- [18] FERREIRA, A. A. Comportamento percolativo do transporte elétrico em Negro de Fumo. 2007. 62 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
- [19] BROSSEAU, C. et al. Dielectric and microstructure properties of polymer carbon black composites. Journal Applied Physics, New York, v. 81, n. 2, p. 882–890, 1997.
- [20] KAR, S.; TEWARI, P.k.. Nanotechnology for domestic water purification. Nanotechnology In Eco-efficient Construction, [s.l.], p.364-427, 2013.
- [21] FERREIRA, Filipe V. et al. Synthesis, Characterization, and Applications of Carbon Nanotubes. Carbon-based Nanofillers And Their Rubber Nanocomposites, [s.l.], p.1-45, 2019.
- [22] ZARBIN, Aldo J. G. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): quo vadis? Quim. Nova, Curitiba, v. 36, p.1533-1539, out. 2013
- [23] JING, X.; ZHAO, W. The effect of particle size on electric conducting percolation threshold in polymer/conducting particle composites. Journal of Materials Science Letters, London, v. 9, p. 377-379, 2000.

- [24] SILVA, M. J. et al. Analysis of conductivity of the PUR/CB composites varying the amounts of polyol and carbon black. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS – ICAM, 11., 2009, Rio de Janeiro. Proceedings... Rio de Janeiro: [s.n.], 2009.
- [25] LAVALL, R. L. et al. Nanocompósitos de poliuretana termoplástica e nanotubos de carbono de paredes múltiplas para dissipação eletrostática. Química Nova, São Paulo, v. 33, n. 1, p. 133-140, 2010.
- [26] REBEQUE, P. V. S. et al. Dependência das propriedades elétricas do compósito poliuretano/negro de fumo com o método de síntese. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS – CBECiMat, 19., 2010, Campos do Jordão. Anais... Campos do Jordão: [s.n.], 2010.
- [27] REBEQUE, P. V. S.; SILVA, M. J.; KANDA, D. H. F. Estudo da dispersão de segunda fase do compósito poliuretano à base de óleo de mamona e negro de fumo (PUR/NF) por diferentes métodos de síntese. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS – CBECiMat, 19., 2010, Campos do Jordão. Anais... Campos do Jordão: [s.n.], 2010.
- [28] SHANG, Shuying et al. Enhancement of dielectric permittivity in carbon nanotube/polyvinylidene fluoride composites by constructing of segregated structure. Composites Communications, v. 25, p. 100745, 2021.
- [29] CETIN, Mukaddes Sevval; TOPRAKCI, Hatice Aylin Karahan. Flexible electronics from hybrid nanocomposites and their application as piezoresistive strain sensors. Composites Part B: Engineering, v. 224, p. 109199, 2021.
- [30] KALASHNYK, Nataliya et al. Strain sensing in single carbon fiber epoxy composites by simultaneous in-situ Raman and piezoresistance measurements. Carbon, v. 109, p. 124-130, 2016.

- [31] FANG, Yuan; LI, Long-Yuan; JANG, Sung-Hwan. Calculation of electrical conductivity of self-sensing carbon nanotube composites. *Composites Part B: Engineering*, v. 199, p. 108314, 2020.
- [32] WANG, Yanlei et al. Properties and mechanisms of self-sensing carbon nanofibers/epoxy composites for structural health monitoring. *Composite Structures*, [s.l.], v. 200, p.669-678, set. 2018.
- [33] CHERMAN, A. A mecânica quântica. In: *Sobre os ombros de gigantes: uma história da física*. 2. ed. Rio de Janeiro: Jorge Zahar, 2005.
- [34] GRIFFITHS, D. J. *Introduction to quantum mechanics*. 2. ed. New York: Pearson Prentice Hall, 2005.
- [35] EISENBERG, R. RESNICK, R. *Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. Rio de Janeiro: Campus, 1979. 17. reimpressão.
- [36] STRÜMPLER, R.; GLATZ-REICHENBACH, J. Conducting polymer composites. *Journal of Electroceramics*, Boston, v. 3, n. 4, p. 329-346, 1999.
- [37] NAGASHIMA, H. N. *Simulação de condutividade alternada em sistemas poliméricos e aplicações em polímeros condutivos*. 2000. 155f. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
- [38] LAVALL, R. L. et al. Nanocompósitos de poliuretana termoplástica e nanotubos de carbono de paredes múltiplas para dissipação eletrostática. *Química Nova*, São Paulo, v. 33, n. 1, p. 133-140, 2010.
- [39] CALISTER, W. D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- [40] CHIQUITO, A. J.; LANCIOTTI, F. Super-redes semicondutoras: um laboratório de mecânica quântica. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, São Paulo, v. 26, n. 4, p. 315-322, 2004.

- [41] MOTT, S. N. Metal-insulator transitions. 2. ed. London: Taylor e Francis, 1990.
- [42] CHINAGLIA, D. L. et al. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, São Paulo, v. 30, n. 4, p. 4504, 2008.
- [43] MACDONALD, J. R.; JOHNSON, W. B. fundamentals of impedance spectroscopy. In: BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005. p. 1-26.
- [44] ANDRADE, F. A. Preparação e caracterização elétrica de filmes de poliuretano derivado de óleo de mamona. 2002. 42 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2002.
- [54] OLIVEIRA, H. P. Espectroscopia de impedância aplicada a sistemas nanoestruturados e polímeros condutores. 2004. 264 f. Tese (Doutorado em Física) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2004.
- [55] NUCCI, A. M. Estudo de propriedades elétricas de sistema epóxi-anidrido. 2005. 88 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- [56] <https://www.electricalibrary.com/2018/11/02/o-que-e-permissividade-eletrica>
- [57] <https://sinergiaservice.com.br>
- [58] REBEQUE, Paulo Vinícius; SILVA, Michael Jones; CENA, Cicero Rafael; NAGASHIMA, Haroldo Naoyuki; MALMONGE, José Antônio; KANDA, Darcy Hiroe Fujii. Analysis of the electrical conduction in percolative nanocomposites based on castor-oil polyurethane with carbon black and activated carbon nanopowder. *Polymer Composites*, [S.L.], v. 40, n. 1, p. 7-15, 15 set. 2017. Wiley.
- [59] KANDA, D. H. F. et al. Effect of polyol excess on the electrical property of vegetablepolyurethane film. *Journal of Materials Science*, Norwell, v. 43, p. 5436–5400, 2008.



## **CAPÍTULO I**

**(Normas de acordo com a revista Materials Research – São Carlos)**

## RESUMO

PAULA, JÚLIO CÉSAR QUEIROZ

Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde – GO, fevereiro de 2022

**Obtenção de nanocompósitos condutores baseado em poliuretano de óleo de mamona com negro de fumo e nanotubos de carbono visando sua aplicação como sensor piezoresistivo.**

Orientador: Prof. Dr. Idalci Cruvinel dos Reis

Co-orientador: Prof. Dr. Alexandro dos Santos Felipe

Compósitos poliméricos condutores, também chamados de polímeros condutores extrínsecos, têm sido extensivamente pesquisados pela comunidade científica devido ao seu grande potencial de aplicação nos mais diversos setores industriais. Esses materiais combinam as características de um polímero (leveza, flexibilidade, fácil processamento) com as de cargas condutoras (alta condutividade) para formar um nanocompósito condutor. O poliuretano derivado do óleo de mamona (PUR) é um polímero obtido pela mistura do polioli e do pré-polímero, que apresenta grande potencial para ser utilizado como matriz polimérica em compósitos. O PUR possui propriedades equivalentes aos dos poliuretanos (PU) convencionais e tem como vantagem ser um polímero biodegradável e proveniente de fonte renovável. Em relação às cargas condutoras, o negro de fumo (NF) e os nanotubos de carbono (NTCs) são um dos materiais mais utilizados para esse fim. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivos realizar os processos de síntese e compreender a caracterização elétrica dos compósitos de poliuretano derivado do óleo de mamona com NF e NTCs (PUR-NF/NTCs) obtidos na forma de filmes pelo método “*casting*”, mantendo fixa a razão polioli/pré-polímero e variando as frações mássicas de NF e NTCs. O estudo da condutividade em corrente contínua (*dc*) e corrente alternada (*ac*) foram obtidas pelo Método de Duas Pontas (tensão x corrente) - (MDP) e pela técnica de Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE), e a análise morfológica foi realizada em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Quanto à análise elétrica, os resultados evidenciaram que as amostras PUR-NTCs/NF possuem menor limiar de percolação em torno de 1,5%, já as amostras PUR-NF/NTCs possuem limiar de percolação de 3,5%. Esse resultado se deve a melhor distribuição das partículas de NF, em relação às de NTCs, através da matriz polimérica, sendo que a melhor dispersão de NF pôde ser confirmada pelas imagens obtidas em MEV. Os resultados dos testes piezoresistivos apresentaram sensibilidade. E por apresentar excelentes propriedades, esse material pode ser aplicado como sensor.

**PALAVRAS-CHAVES:** Polímeros, permissividade e monitoramento estrutural.

## ABSTRACT

PAULA, JÚLIO CÉSAR QUEIROZ

Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde – GO, february 2022

**Obtaining conductive nanocomposites based on castor oil polyurethane with carbon black and carbon nanotubes aiming its application as piezoresistive sensor.**

Advisor: Prof. Dr. Idalci Cruvinel dos Reis

Co-advisor: Prof. Dr. Alessandro dos Santos Felipe

Conductive polymeric composites, also called extrinsic conductive polymers, have been extensively researched by the scientific community due to their great potential for application in the most diverse industrial sectors. These materials combine the characteristics of a polymer (lightness, flexibility, easy processing) with those of conductive charges (high conductivity) to form a conductive nanocomposite. Polyurethane derived from castor oil (PUR) is a polymer obtained by mixing polyol and prepolymer, which has great potential to be used as a polymer matrix in composites. PUR has properties equivalent to those of conventional polyurethanes (PU) and has the advantage of being a biodegradable polymer from a renewable source. Regarding conductive charges, carbon black (NF) and carbon nanotubes (NTCs) are one of the most used materials for this purpose. In this context, the present work aims to carry out the synthesis processes and understand the electrical characterization of polyurethane composites derived from castor oil with NF and NTCs (PUR-NF/NTCs) obtained in the form of films by the "casting" method, keeping the polyol/prepolymer ratio fixed and varying the mass fractions of NF and NTCs. The study of conductivity in direct current (*dc*) and alternating current (*ac*) were obtained by the Two-Prong Method (voltage x current) - (MDP) and by the technique of Electrical Impedance Spectroscopy (EIE), and the morphological analysis was performed in Scanning Electron Microscope (SEM). As for the electrical analysis, the results showed that the PUR-NTCs/NF samples have a lower percolation threshold around 1.5%, whereas the PUR-NF/NTCs samples have a percolation threshold of 3.5%. This result is due to the better distribution of the NF particles, in relation to the CNTs, through the polymeric matrix, and the better dispersion of NF could be confirmed by the images obtained in SEM. The results of piezoresistive tests showed sensitivity. And because it has excellent properties, this material can be applied as a sensor.

KEYWORDS: Polymers, permittivity and structural monitoring.

## INTRODUÇÃO

### 6.1.1 Polímeros

Polímero pode ser definido como uma macromolécula de alto peso molecular composta de dezenas de milhares de unidades de repetição, os chamados meros, ligadas covalentemente <sup>[1,2]</sup>. Ao incorporar à matriz polimérica cargas condutoras, tais como grafite, negro de fumo e partículas metálicas, obtém-se um novo material, agora não mais isolante elétrico. A essa classe de materiais deu-se o nome de polímeros condutores extrínsecos, uma vez que as cargas condutoras são as responsáveis pelo processo de condução <sup>[3]</sup>. Os polímeros condutores extrínsecos encaixam-se na classe de compósitos, pois são formados por uma matriz polimérica isolante e por um sólido condutor. Os compósitos ao contrário das ligas metálicas, cada material mantém suas propriedades químicas, físicas e mecânicas separadas. Os compósitos híbridos são obtidos por dispersão de vários tipos de adições na matriz polimérica.

### 6.1.2 Poliuretano (PU)

O isocianato com o polioliol forma um pré-polímero, que quando adicionado com um extensor de cadeia (agente de cura) formam os elementos básicos da formulação do poliuretano. A sua fabricação se dá por reações de condensação e adição. A reação de adição de um di-isocianato com um polioliol ou diol é o método mais usado comercialmente. Dependendo da estrutura molecular, os PUs podem se apresentar na forma de termoplástico, termofixo, elastômero ou fibra <sup>[2]</sup>, o que torna um material polimérico versátil. Um exemplo

é o controle sobre sua flexibilidade, uma vez que o PU é composto por blocos de segmentos rígidos e flexíveis alternadamente na cadeia polimérica. Uma alternativa na produção de polímeros é o uso de matérias primas de fontes renováveis na substituição de derivados petroquímicos. No caso dos PUs muitos estudos foram e estão sendo feitos para sua produção a base de óleo de mamona [10,11,12]. A partir do óleo de mamona pode-se sintetizar o polioli, sendo o pré-polímero obtido pela reação de um di ou poliisocianato com um polioli [14].

### **6.1.3 Negro de fumo (NF)**

Não há ocorrência do NF naturalmente, usa-se série de processos para produzi-lo, tais como: a combustão incompleta e a decomposição térmica de hidrocarbonetos [15,16], o que o torna um material essencialmente composto pelo elemento carbono. Em termos de estrutura, cada partícula de NF se aproxima da forma esférica e o diâmetro, geralmente, possui valor menor que 30 nm. As partículas primárias se organizam em grupos maiores denominados agregados, e também possuem forma esférica, por meio de forças eletrostáticas [16,17].

### **6.1.4 Nanotubos de carbono (NTCs)**

Os NTCs são tubos de folhas de grafite de um átomo de espessura (chamado grafeno) enrolado em um cilindro sem costura com diâmetro da ordem de um nanômetro. As extremidades de alguns nanotubos estão abertas, outras estão fechadas com tampas nas duas extremidades por hemisférios de fulereno [20].

### **6.1.5 O compósito PUR-NF/NTCs**

Ao incorporar certa quantidade de cargas condutoras em uma matriz polimérica isolante, um compósito polimérico condutor (polímero condutor extrínseco) é formado. As propriedades elétricas e dielétricas dos compósitos polímero/cargas condutoras dependem fortemente da distribuição, da dispersão, da estrutura de agregado, da área superficial e do tamanho de partícula [16,17]; ou seja, dependendo do tipo e da fração em massa (ou volume) de cargas condutoras, o compósito obtido pode ter condutividade de grandeza específica, de

tal forma que compósitos de diferentes condutividades, podem ser obtidos com a mesma fração de volume ou massa para diferentes tipos de cargas condutoras.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico será apresentado os materiais utilizados na obtenção das amostras, bem como as metodologias e os métodos adotados para obtenção dos nanocompósitos e suas respectivas técnicas de caracterizações.

### 6.2.1 Materiais utilizados

Foram utilizados o pré-polímero (componente A) e o polioli (componente B) derivado do óleo de mamona utilizados para a obtenção do filme PUR puro. Esses reagentes foram adquiridos da empresa Sinergia LTDA, localizada na cidade de Araraquara – SP.

O NF utilizado foi o condutivo XE2/PRINTEX da *Degussa* e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCs) utilizados, foram cedidos pelo Departamento de Física da UFMG. A Tabela 2 apresenta os valores do tamanho de partícula, área de superfície, diâmetro, comprimento, condutividade e densidade dos dois tipos de cargas condutoras.

**Tabela 2:** Especificações técnicas do NF e dos NTCs.

	NF	NTCs
<b>Tamanho de partícula (nm)</b>	35	
<b>Área de superfície (m<sup>2</sup>/g)</b>	1000	100
<b>Diâmetro (nm)</b>	-	10 a 30
<b>Comprimento (µm)</b>	-	5 a 30
<b>Condutividade elétrica (S/m)</b>	10 <sup>4</sup> a 10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup> a 10 <sup>7</sup>
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0,10	0,23

Fonte: Dados fornecidos pelos respectivos fabricantes.

## 6.2.2 Síntese do PU puro

O PUR foi obtido pela mistura dos dois componentes na proporção em massa, na fração de 1g para 2g <sup>[57]</sup> (pré-polímero/poliol) em clorofórmio 1 ml (Reagentes Analíticos Dinâmica; peso molecular 119,38 g/mol).

## 6.2.3 Obtenção dos nanocompósitos condutores

Para obtenção dos nanocompósitos PUR-NTCs/NF (amostras que variaram a fração mássica de NF) e PUR-NF/NTCs (amostras que variaram a fração mássica de NTCs) foi necessário calcular as massas de NF e NTCs utilizados na obtenção das amostras dos nanocompósitos. Para isso, foi utilizado a equação (43), variando o percentual desejado para cada dosagem de NF e NTCs.

$$m_n = \frac{m_{PUR} * \varphi_1}{\varphi_2} \quad (43)$$

onde  $m_n$ , é a massa em gramas que se deseja encontrar para o NF ou NTCs;  $m_{PUR}$ , é a massa em gramas do PUR (foi utilizado 3g de PUR para obtenção dos nanocompósitos);  $\varphi_1$  é o percentual de NF ou NTCs que será usado na obtenção das amostras dos nanocompósitos;  $\varphi_2$  é o percentual referente a massa do PUR ao  $m_{PUR}$ .

A Tabela 3 apresenta as massas de NF para diferentes frações (de 1% a 5% em massa<sup>[58]</sup>) dispersas no nanocompósito PUR-NTCs/NF (lote 1 de amostras), onde foi mantido fixo as massas do PUR (3 g) e de NTCs em 0,5% ou 0,015 g.

**Tabela 3:** Estequiometria do lote 1 - NTCs em 0,5%, e NF de 1% a 5%.

PUR (g)	Massa de NTCs 0,5% (g)	Massa do NF 1 a 5% (g)
PUR-NTC/NF1	99/01	0,030
PUR-NTC/NF2	98/02	0,061
PUR-NTC/NF3	97/03	0,093
PUR-NTC/NF4	96/04	0,125
PUR-NTC/NF5	95/05	0,158

Fonte: Elaborado pelo autor.

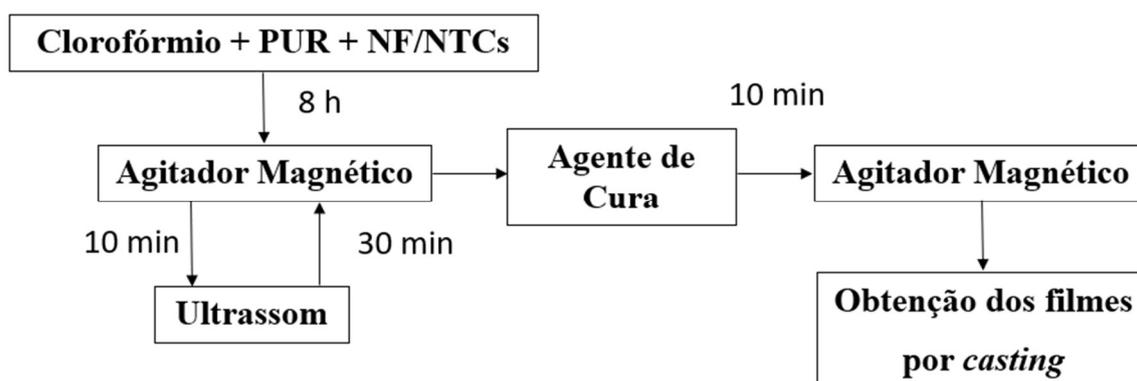
A Tabela 4 apresenta as massas dos NTCs para diferentes frações (de 1% a 5% em massa<sup>[58]</sup>) dispersas no nanocompósito PUR-NF/NTCs (lote 2 de amostras), onde foi mantido fixo as massas do PUR (3g) e de NF em 0,5% ou 0,015 g.

**Tabela 4:** Estequiometria do lote 2 - NF em 0,5%, e NTCs de 1% a 5%

PUR (g)	Massa de NF 0,5% (g)	Massa dos NTCs 1 a 5% (g)
PUR-NF/ NTC 1	99/01	0,030
PUR-NF/ NTC 2	98/02	0,061
PUR-NF/ NTC 3	97/03	0,093
PUR-NF/ NTC 4	96/04	0,125
PUR-NF/ NTC 5	95/05	0,158

Fonte: Elaborado pelo autor.

**Figura 17:** Sequência utilizada em laboratório para produção dos filmes de PUR-NF/NTCs.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O processo final de obtenção das amostras dos nanocompósitos, consiste em verter a dispersão final (material - amostra) em uma placa de vidro para obtenção dos filmes utilizando uma peça metálica de latão que regula a espessura do filme. Na Figura 18 está representado o regulador de espessuras (gabarito) para espessuras de 0,125; 0,250; 0,500 e 1,000 mm, onde: em (a) o regulador de espessuras e em (b) o processo de sinterização do filme.

A técnica de *casting* consiste na preparação de uma solução filmogênica, seguida de secagem em ambiente controlado, onde a espessura do filme é garantida pelo regulador de espessuras de acordo com a Figura 18 (a).

**Figura 18:** (a) Regulador de espessuras (gabarito) para obtenção dos filmes (b) Obtenção da amostra por (*casting*).



(a)

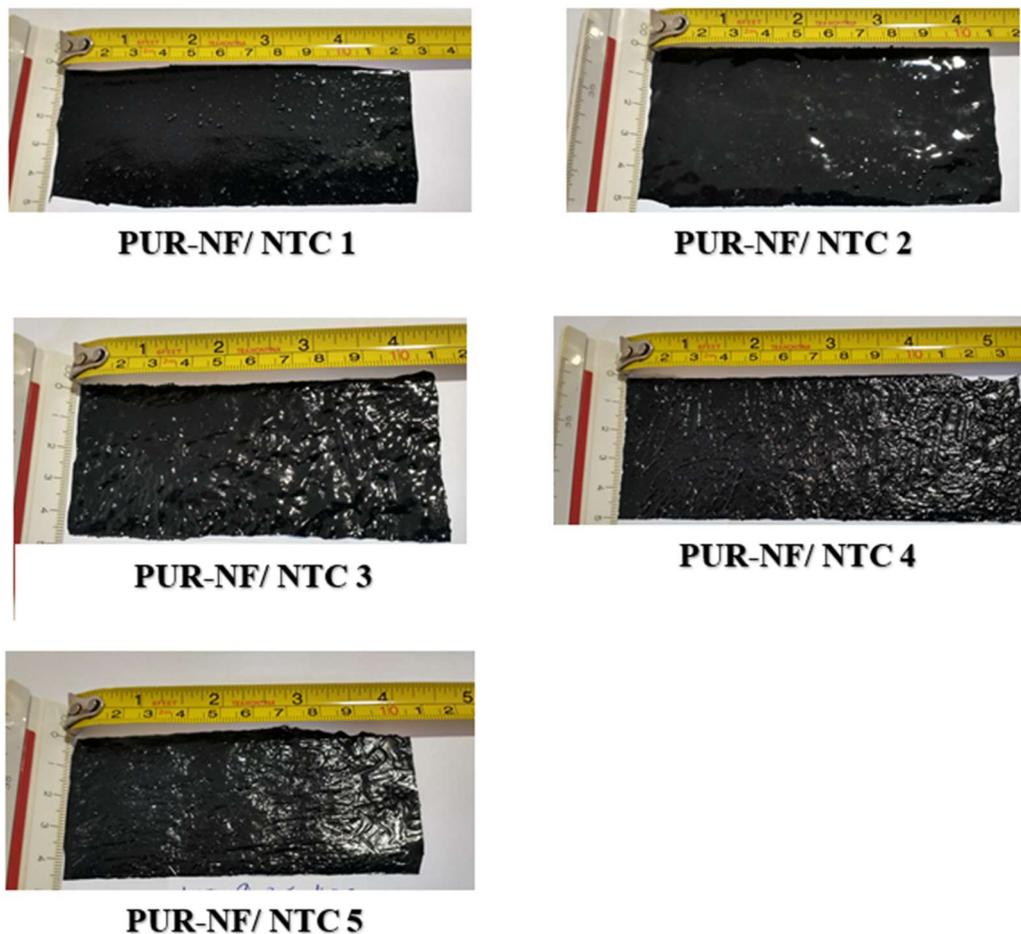


(b)

**Fonte:** Elaborado pelo autor.

Durante 24 horas as amostras ficaram em repouso sobre placas de vidro em ambiente controlado, tempo necessário para o processo de cura <sup>[44]</sup>. Em seguida os filmes foram destacados das lâminas de vidro e devidamente acondicionado para as análises. A Figura 19 apresenta o lote 2 de amostras do nanocompósito PUR-NF/NTC, para as frações mássicas de 1 à 5% de NTCs, com espessura média de 0,125 mm, 50 mm na largura por 100 mm de comprimento.

**Figura 19:** Foto dos filmes PUR (95-99%) – NF (0,5%) e NTCs (1-5%) obtidas para realização dos ensaios.



Fonte: Elaborado pelo autor.

## 6.2.4 Caracterização

### 6.2.4.1 Medidas pelo método das duas pontas (MDP)

Para realização das medidas elétricas em regime *dc* (corrente contínua) as amostras na forma de filmes foram metalizadas em ambas as faces com uma tinta condutora, cujo valor da área metalizada foi igual a  $6,36 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ .

As medidas elétricas *dc* foram realizadas pelo método das duas pontas, cujo sistema é formado por uma fonte de alta de tensão, um eletrômetro para medir a corrente e um porta amostras. Foi aplicado nas amostras uma diferença de potencial conhecida de 10V e concomitante foi medido a corrente elétrica.

#### 6.2.4.2 Medidas de espectroscopia de impedância elétrica (EIE)

As propriedades elétricas e dielétricas no regime *ac* (corrente alternada) das amostras foram investigadas pela técnica de espectroscopia de impedância. O equipamento utilizado foi analisador de impedância Solatron SI 1260. As medidas foram realizadas no intervalo de frequência de  $10^{-1}$  Hz a  $10^6$  Hz e em temperatura ambiente.

Por meio das grandezas, impedância real ( $Z'$ ) e imaginária ( $Z''$ ) obtidas da análise de espectroscopia de impedância, onde a parte real está relacionada ao armazenamento de energia (efeito capacitivo) e a parte imaginária a dissipação de energia, foi possível determinar as grandezas elétricas e dielétricas entre elas: a condutividade elétrica complexa (Equações 41 e 42) e a permissividade elétrica relativa complexa (Equações 38 e 39).

#### 6.2.4.3 Ensaios de piezoresistividade

Os filmes de PUR-NTCs/NF e PUR-NF/NTCs foram testados sob tração cíclica axial para a caracterização piezoresistiva. A deformação foi aplicada ao filme por meio do movimento axial das garras da máquina, a uma velocidade de 12,5 mm/min. A deformação mecânica foi calculada com o deslocamento das garras da máquina normalizada pelo comprimento útil da amostra de teste.

Dois conectores foram fixados na superfície da amostra com uma fita de metal (cobre) para servir como eletrodo. A fita de metal foi então envolvida por um material isolante entre a máquina universal de tensão-deformação e o eletrodo.

A resistência elétrica foi medida *in situ* durante o teste de tração utilizando uma fonte tensão-corrente programável da Keithley modelo 236 acoplada a um computador. Somente os filmes PUR-NTCs/NF e PUR-NF/NTCs com 3, 4 e 5% de concentração foram caracterizados em termos da piezoresistência. A alta resistência elétrica de filmes com menores concentrações de partículas de inclusão impossibilita sua caracterização piezoresistiva. Para concentrações volumétricas maiores que 5,0% a análise piezoresistiva também é dificultada devido às amostras apresentarem baixas propriedades mecânicas.

#### **6.2.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As análises foram realizadas nos filmes dos nanocompósitos PUR-NTCs/NF e PUR-NF/NTCs, no qual foram fraturados com ajuda de nitrogênio líquido para serem analisados na superfície transversal criofraturada. Após a fratura as amostras foram secas em vácuo dinâmico e antes das análises, as mesmas foram recobertas com uma fina camada de carbono pelo método *sputtering*.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico serão apresentados os resultados obtidos dos nanocompósitos PUR-NTCs/NF e PUR-NF/NTCs visando avaliar a influência das fases nanocondutivas nas propriedades dielétricas, elétricas e piezoresistivas das amostras.

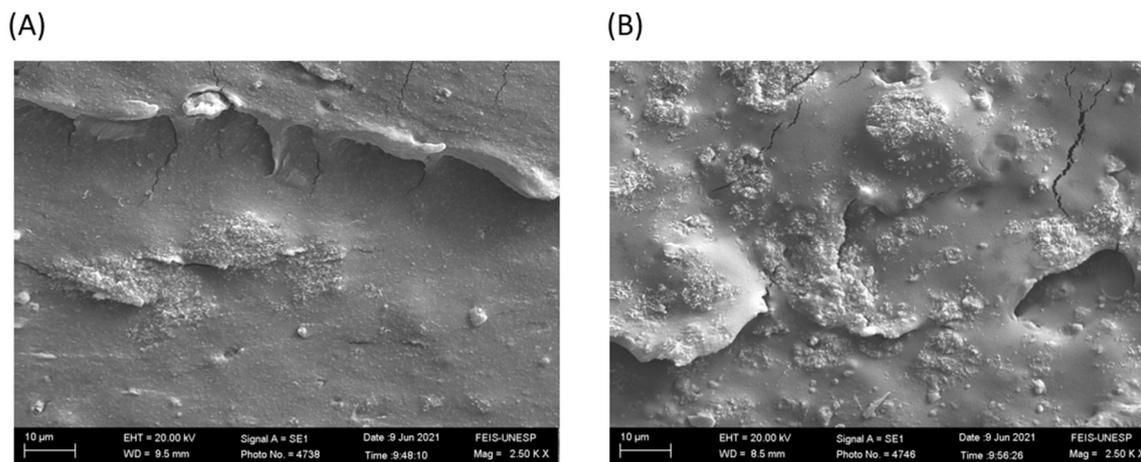
### 6.3.1 Análise morfológica

A fim de analisar a morfologia das amostras, imagens microscópicas foram realizadas pela técnica de MEV.

Nas imagens 23 e 24, observa-se apenas um tipo de material, o polímero PUR. Sendo que os diferentes desníveis foram causados pela fratura da amostra em nitrogênio líquido.

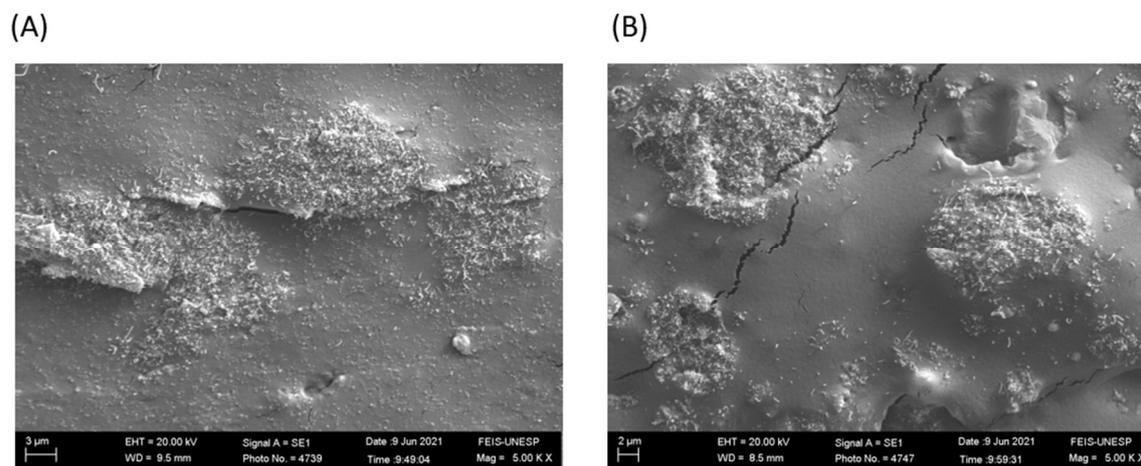
Comparando as imagens PUR-NTCs<sub>0,5</sub> / NF<sub>5</sub> com PUR-NF<sub>0,5</sub> / NTCs<sub>5</sub>, nota-se que há uma melhor distribuição em (A) como um todo na matriz. A ampliação das imagens em (B) nas Figuras 23 e 24 mostram que as nanopartículas de carbono estão mais próximas umas das outras de modo a formar aglomerados, que estão separados pela matriz polimérica que é a próprio material isolante.

**Figura 23:** Imagens MEV das amostras (2.5Kx). Em (A) PUR-NTCs0,5 / NF5 e em (B) PUR-NF0,5 / NTCs5.



**Fonte:** Elaborado pelo autor.

**Figura 24:** Imagens MEV das amostras (5Kx). Em (A) PUR-NTCs/NF5 e em (B) PUR-NF/NTCs5.



**Fonte:** Elaborado pelo autor.

Com estas microimagens pode-se concluir que as amostras com fração mássica de 5% de NTCs formam grandes concentrações de aglomerados condutores, enquanto as amostras com 5% em massa de NF formam agregados com pequenas quantidades de partículas separadas por regiões isolantes, porém melhor dispersas dentro da matriz. Também pode ser observado que as amostras que variaram os NTCs, tendem-se a aglomerar mais do que as que variaram o NF, ambas as nanopartículas apresentaram boa dispersão no interior da matriz PUR.

Um outro ponto importante a ser considerado e que poderá ser evidenciado nas análises elétricas são as amostras que tiveram variação de NF e que apresentaram melhor

dispersão. Essas amostras tendem a possuir um menor limiar de percolação em relação as amostras onde a quantidade e NTCs foram variadas.

### 6.3.2 Análise da condutividade elétrica *dc* e *ac*

A maioria dos polímeros convencionais são considerados materiais isolantes com respeito às suas propriedades elétricas e isso decorre da baixa concentração de portadores de cargas livres disponível para o processo de condução quando um campo elétrico externo é aplicado.

No entanto, as propriedades elétricas de material polimérico podem ser melhoradas com a dispersão de partículas semicondutoras ou condutoras visando obter um compósito polimérico condutor. Porém quando a concentração da fase condutora é baixa, a condutividade elétrica do compósito é próxima à da matriz polimérica, por outro lado, para elevadas concentrações de partículas condutoras dispersas na matriz a condutividade elétrica do compósito torna-se próxima da fase condutora.

No entanto, há uma certa concentração de partículas condutoras dispersas na matriz no qual ocorre uma transição de isolante para condutor, ou seja, um forte aumento da condutividade elétrica do compósito, e tal comportamento pode ser observado na Figura 25 em (A) e (B) para as amostras dos nanocompósitos PUR-NTCs/NF e PUR-NF/NTCs, respectivamente.

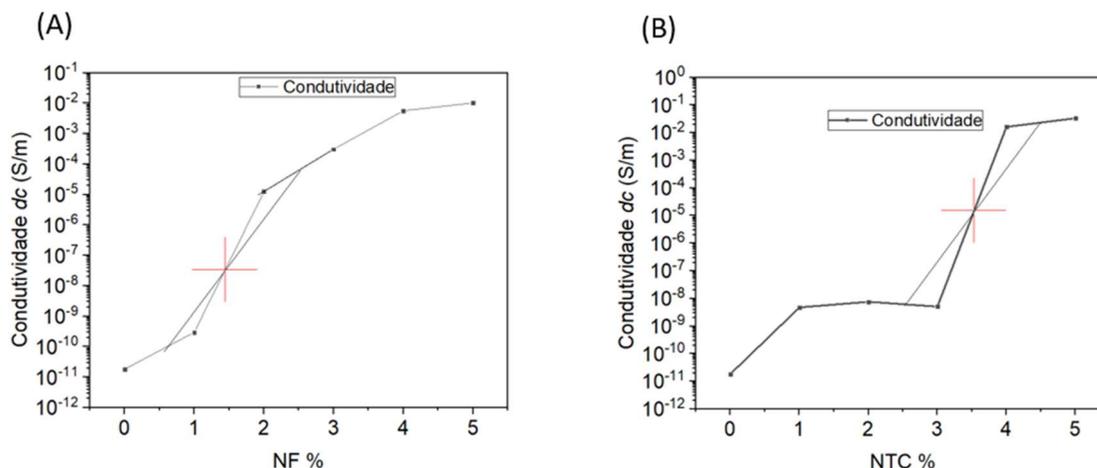
Essa concentração crítica de partículas condutoras no qual ocorre a transição isolante para condutor é denominada de limiar de percolação, isto é, quando ocorre o primeiro caminho ininterrupto de partículas condutoras através da matriz pela qual os portadores de carga se deslocam quando submetidos a um campo elétrico externo.

Analisando a Figura 25, foi possível estimar através de duas retas tangentes no gráfico o ponto em que ocorreu o limiar de percolação das amostras dos nanocompósitos PUR-NTCs/NF e PUR-NF/NTCs com valores de 1,5 e 3,5% em massa, respectivamente. Para baixas quantidades de cargas condutoras na matriz, a condutividade sofre um pequeno aumento em relação à matriz pura, pois há grandes barreiras de material isolante (polímero) entre as partículas portadoras de carga.

No caso do NF e NTCs, para até 1% de adição em massa ocorre um pequeno aumento na condutividade elétrica *dc* ( $\sigma_{dc}$ ), isso indica que nessas quantidades não ocorre à formação de um caminho contínuo de cargas condutoras na amostra. Já para concentrações

acima de 1% em massa para NF e acima de 3% de NTCs ocorre um aumento superior a seis ordens de grandeza da  $\sigma_{dc}$  dos nanocompósitos em relação à matriz pura. A 5% em massa pode ser observado uma tendência de valor constante da  $\sigma_{dc}$  para ambos compósitos na ordem de  $10^{-2}$  S/m.

**Figura 25:** Comparação da condutividade  $dc$  em função da variação da fração em peso. Em (A) variação de NF com NTCs fixo em 0,5% e em (B) variação dos NTCs com NF fixo em 0,5%.



**Fonte:** Elaborado pelo autor.

O aumento da  $\sigma_{dc}$  com o aumento da fração em massa de NF ou NTCs ocorre porque à medida que a quantidade de fase condutora aumenta o número de caminhos ininterrupto condutores cresce, desse modo também ocorre o decréscimo da distância entre as partículas e regiões condutoras dentro da matriz polimérica, pelo qual os portadores de cargas podem saltar ou tunelar sob a ação do campo elétrico [51,52].

Em relação ao tipo de nanopartículas condutoras utilizadas, observa-se que as amostras dos nanocompósitos PUR-NTCs/NF, onde foi variada a concentração de NF para concentrações fixas de PUR e NTCs, apresentou maiores valores da  $\sigma_{dc}$  com menos quantidade de partículas condutoras quando comparados com os nanocompósitos PUR-NF/NTCs. Em comparação ao trabalho [26], onde os autores obtiveram um nanocompósito bifásico condutor PUR/NF com limiar de percolação de aproximadamente 3% em massa de NF, o nanocompósito trifásico condutor PUR-NTCs/NF apresentou um limiar de percolação menor (1,5%). Isso é um indicativo de que a dispersão inicial de 0,5% em massa de NTCs no nanocompósito PUR-NTCs/NF ajudou na dispersão das nanopartículas de NF no interior da matriz PUR.

Por outro lado, a dispersão inicial de 0,5% de NF no nanocompósito PUR-NF/NTCs, no qual foi variado a quantidade em massa de NTCs, apresentou uma percolação tipo *step* (escada), ou seja, com duas regiões de percolação. Uma entre 0 e 1% de NTCs e, outra entre 3 e 4% de NTCs. Como as amostras do nanocompósito PUR-NF/NTCs já possuía 0,5% em massa de NF antes da dispersão das frações mássicas de NTCs, isso pode ser um indicativo de percolação elétrica (partículas próximas, porém não estão em contato geométrico). Essa percolação pode ser devida ao fato das partículas de NF apresentarem maior facilidade de dispersão do que os NTCs, uma vez que as partículas de NTCs tem a tendência de se aglomerar devido as força de Van Der Waals.

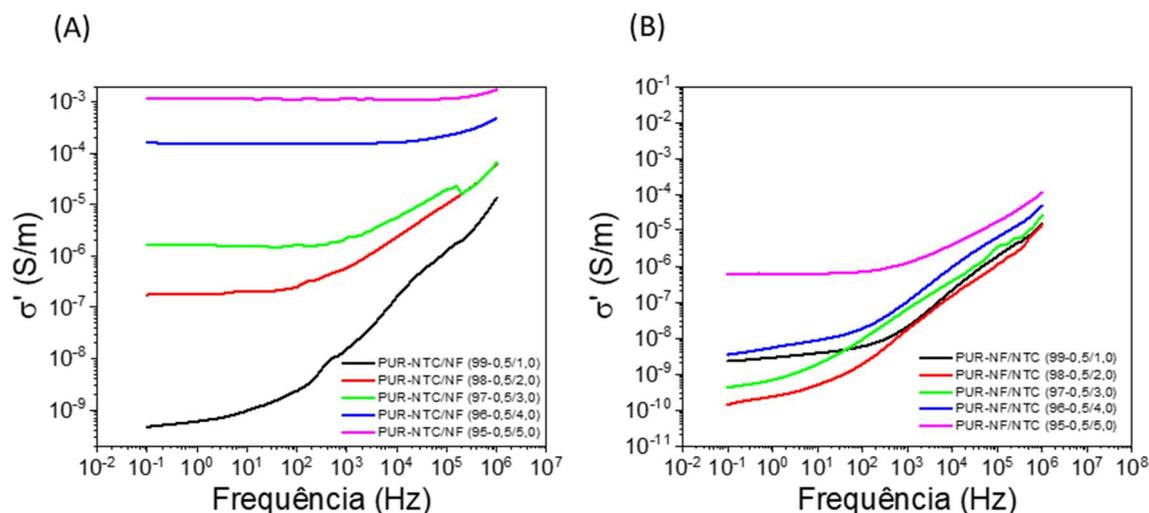
Já para os compósitos com NTCs um aumento significativo na condutividade ocorre na fração em massa a partir de 4% (seis ordens de grandeza) e vai aumentando com o aumento da fração em massa, mas não de maneira tão significativa.

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

Na Figura 26 estão ilustrados os espectros da condutividade real em função da frequência.

Observa-se nos gráficos da Figura 26, que a condutividade nas amostras só é obtida a altas frequências e que independentemente da fração em massa de NF ou NTCs há um aumento na condutividade com o aumento da frequência. A dependência da condutividade com a frequência é devido ao transporte *hopping* entre sítios localizados, uma vez que a condução *hopping* torna-se mais significativa a altas frequências [54,55].

**Figura 26:** Variação da condutividade real  $\sigma'$  em função da frequência. Em (A) variação do NF com NTCs fixo em 0,5% e em (B) variação dos NTCs com NF fixo em 0,5%.



**Fonte:** Elaborado pelo autor.

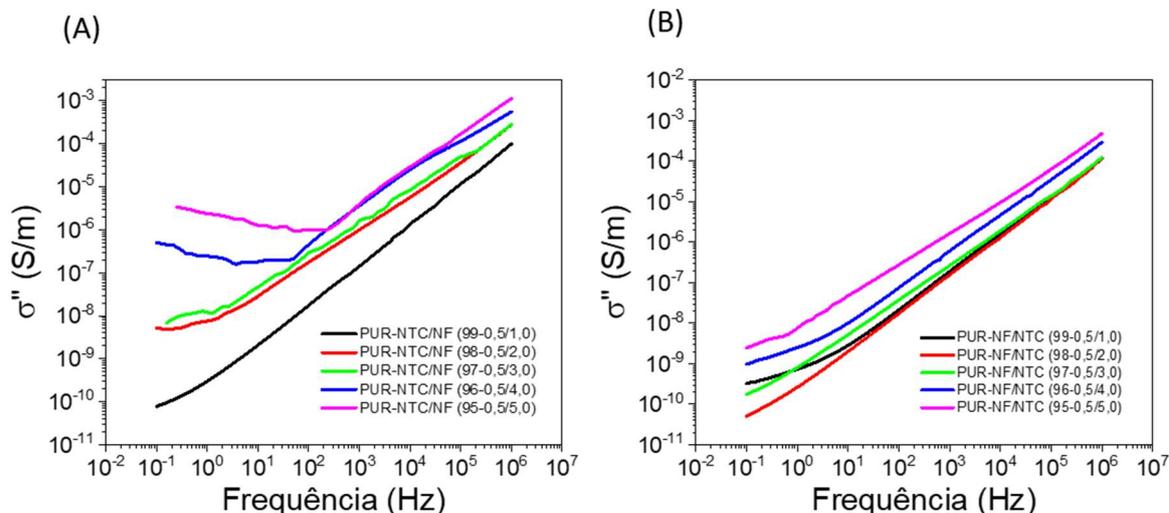
Em ambos os tipos de cargas condutoras a condutividade aumenta com o aumento da fração em massa, sendo que nas amostras que tiveram variação de NTCs a condutividade é um pouco mais constante em baixas frequências. Isso ocorre porque nessas frações em massa há um caminho contínuo de partículas/agregados de cargas condutoras formado através da matriz PUR (limiar de percolação) [51,52]. Com isso pode-se afirmar que a percolação ocorre com 4 e 5% em massa nestas amostras e 5% em massa nas amostras que tiveram a variação de NF.

Nota-se também, que na Figura 26, que a condutividade real aumenta com o aumento da frequência de maneira praticamente linear. O fato do aumento da condutividade com o aumento da frequência não ser uma reta perfeita é característico de materiais condutores em sistemas desordenados [56].

A condutividade imaginária em função da frequência para as mesmas amostras analisadas está ilustrada na Figura 27.

A condutividade imaginária é proporcional a impedância imaginária, desse modo ela está associada a efeitos de dissipação de energia do material. Observa-se que a condutividade imaginária ( $\sigma''$ ), independentemente do tipo de carga condutora, aumenta com o aumento da frequência, pois a condução torna-se maior e a dissipação também. A condutividade imaginária ( $\sigma''$ ) também aumenta com o aumento da fração mássica de NF ou NTCs, novamente pelo fato de aumentar a condutividade do material o que também aumenta a dissipação.

**Figura 27:** Variação da condutividade imaginária  $\sigma''$  em função da frequência. Em (A) variação do NF com NTCs fixo em 0,5% e em (B) variação dos NTCs com NF fixo em 0,5%.



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

### 6.3.3 Análise da permissividade complexa dos compósitos PUR-NF/NTCs

As propriedades dielétricas dos materiais é uma grandeza muito importante quando se tem por objetivo utilizar o material em situações no qual o estímulo externo aplicado sobre o mesmo é de caráter elétrico.

Entre as grandezas dielétricas mais importantes para se analisar em materiais isolantes e compósitos poliméricos condutores é permissividade dielétrica ou permissividade dielétrica relativa ( $\epsilon$ ) que está relacionado com a habilidade do material ser polarizado ou com armazenamento de energia devido ao campo elétrico ( $\vec{E}$ ) externo aplicado.

Se  $\vec{E}(t)$  for variável com o tempo, ou seja, inverter sua direção em certos instantes tempos, a grandeza da permissividade ( $\epsilon$ ) pode ser considerada complexa ( $\epsilon^*$ ), no qual  $\epsilon^*$  no plano complexo é formado pela parte real ( $\epsilon'(f)$ ) e imaginária ( $\epsilon''(f)$ ). A grandeza  $\epsilon'(f)$  descreve a habilidade de um material ser polarizado e armazenar energia de um campo

elétrico  $ac$ , por outro lado,  $\varepsilon''(f)$  está relacionada a perda dielétrica do sistema ou amostra e é devido a resistência interna que surge quando o portador de carga desloca sob ação de  $\vec{E}(t)$ . As entidades carregadas que podem participar do processo de polarização quando  $\vec{E}(t)$  é aplicado em uma determinada amostra pode ser de quatro tipos: (i) eletrônica; (ii) iônica; (iii) dipolar; (iv) por cargas espaciais.

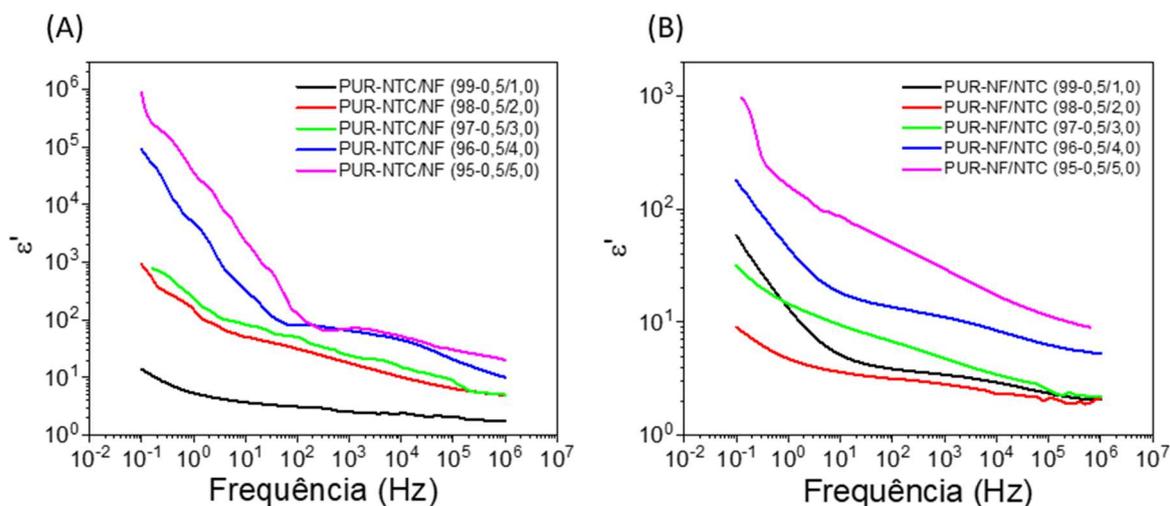
A polarização eletrônica ocorre quando os elétrons se deslocam em relação ao núcleo atômico no interior do átomo sob influência do  $\vec{E}(t)$ , o tempo de relaxação ou de resposta dos elétrons em relação a  $\vec{E}(t)$  é de  $10^{-15} s$  [45,46]. A polarização iônica ocorre quando há deslocamento de cargas iônicas no interior do material ou na distorção do arranjo de um núcleo atômico em uma molécula do dielétrico, tempo de relaxação ou rearranjo dos íons em relação a inversão de  $\vec{E}(t)$  é de  $10^{-13} s$  [45,46]. A polarização dipolar ocorre, principalmente, em moléculas com ou sem momento de dipolo permanente (polares) que se orientam em relação a  $\vec{E}(t)$  com tempo de relaxação de  $10^{-9} s$  [45,46]. Por fim, a polarização de cargas espaciais (impurezas) pode resultar a partir de dois processos básicos, sendo eles: a polarização interfacial e superficial. Nesse processo as cargas espaciais são impedidas de se deslocarem que ficam presas nas interfaces, surgindo por vez a polarização interfacial, o tempo de relaxação é da ordem de  $10^{-6} s$  [45,46].

Em materiais dielétricos isolantes ou em compósitos poliméricos, os principais processos de polarização que podem ocorrer quando eles são submetidos a um  $\vec{E}(t)$  são do tipo dipolar e cargas espaciais, devido principalmente a baixa quantidade de cargas livres encontradas nesse tipo de materiais decorrentes do seu caráter elétrico isolante.

Na Figura 28, em (A) são apresentados os gráficos da  $\varepsilon'(f)$  em função da frequência nas amostras PUR-NTCs/NF, no qual foram mantidas fixas as frações mássicas de PUR e NTCs e, variados as frações mássicas do NF. Em (B) apresenta o comportamento de  $\varepsilon'(f)$  para as amostras PUR-NF/NTCs, no qual foram mantidas fixas as frações mássicas de PUR e NF e, variados as frações mássicas dos NTCs.

Pode ser observado em ambas as figuras (A) e (B) que independente da fração mássica de NF ou NTCs ocorre um decréscimo de  $\varepsilon'(f)$  na medida que a frequência do campo elétrico é aumentada. Isso ocorre porque a  $\varepsilon'(f)$  é uma medida de polarizabilidade do material e com o aumento da frequência do  $\vec{E}(t)$ , diminui o tempo de espera ou permanência dos dipolos ou cargas espaciais e como consequência observa-se um decréscimo  $\varepsilon'(f)$  das amostras.

**Figura 28:** Permissividade elétrica real em função da frequência. Em (A) variação do NF com NTCs fixo em 0,5% e em (B) variação dos NTCs com NF fixo em 0,5%.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Outro comportamento observado para as amostras dos nanocompósitos PUR-NTCs/NF e PUR-NF/NTCs está relacionado com o aumento da fração mássica tanto de NF quanto de NTCs. Pode ser observado que independente da escolha das nanopartículas dispersadas na matriz PUR, provoca um aumento nos valores da  $\varepsilon'(f)$ . Esse aumento no valor de  $\varepsilon'(f)$ , principalmente no regime de baixa frequência, ocorre porque à medida que a fração mássica das nanopartículas condutoras é aumentada no interior de ambos nanocompósitos, também ocorre um aumento da quantidade de cargas condutoras que por sua vez se aglomeram nas interfaces PUR-NTCs e PUR-NF, bem como nas interfaces dos eletrodos-PUR. Além disso, a dispersão de uma fase condutora em uma matriz polimérica pode acarretar na formação de fases descontínuas (multifases), formando microcapacitores no interior dos nanocompósitos, no qual uma das regiões condutoras estará separada por finas camadas da fase polimérica.

Outra hipótese pode estar relacionada com às diferentes condutividades e permissividades das fases que formam os nanocompósitos e devido a isso ocorre o aprisionamento dessas cargas espaciais nas interfaces dessas regiões<sup>[47]</sup>. Assim, um outro termo bastante utilizado para descrever o processo de polarização de cargas espaciais nas interfaces PUR-NTCs e PUR-NF é conhecido efeito *Maxwell-Wagner*<sup>[48]</sup>.

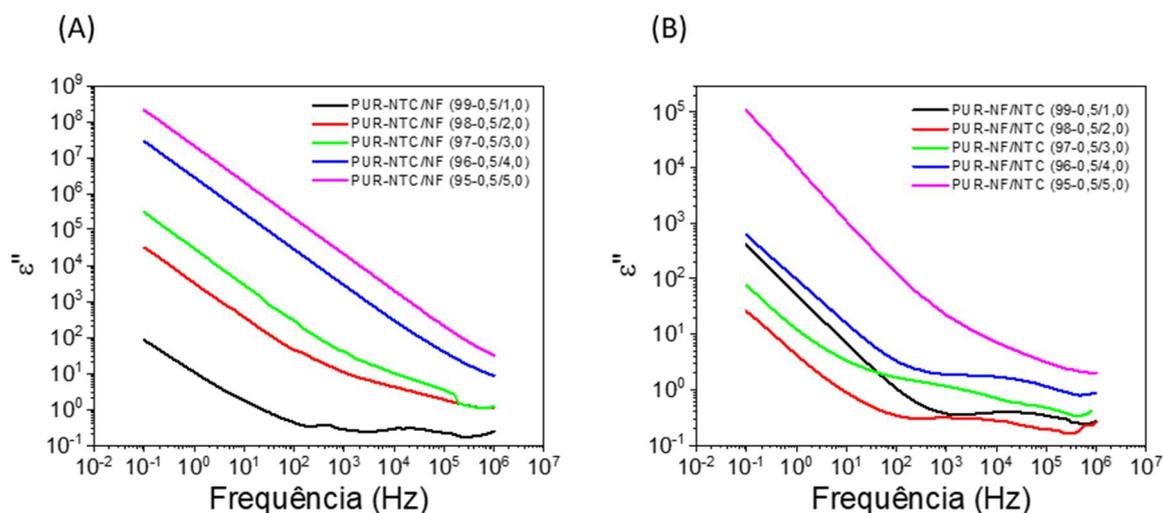
Quando realizamos uma análise comparativa entre as amostras dos nanocompósitos PUR-NTCs/NF e PUR-NF/NTCs pode ser observado na Figura 28 que as amostras onde a

fração mássica de NF foi variada (PUR-NTCs/NF) apresentaram maiores valores de  $\varepsilon'(f)$  quando comparados com as amostras que foram variadas as frações de NTCs (PUR-NF/NTCs). Esse comportamento é um indicativo de que a dispersão do NF no interior da matriz PUR ocorreu de forma mais eficiente do que a dispersão dos NTCs que provavelmente formou grandes aglomerados devido a força de Van der Waals e interação eletrostática entre as nanopartículas [49,50]. Tal fato também pode ser corroborado com as análises de condutividade elétrica *dc* como evidenciado na Figura 25 em (A) e (B), no qual o nanocompósito PUR-NTCs/NF apresentou menor limiar de percolação do que o nanocompósito PUR-NF/NTCs.

Como mencionado a grandeza  $\varepsilon''(f)$  descreve a perda dielétrica de um material devido ao fato do mesmo se tornar mais condutor à medida que a frequência do campo elétrico aumenta. Tal comportamento pode ser observado na Figura 29 em (A) e (B), no qual  $\varepsilon''(f)$  é fortemente dependente da frequência para toda faixa estudada. Isso acontece porque à medida que a frequência aumenta os portadores de cargas ficam em regiões cada vez melhores saltando entre estados localizados dentro de regiões condutoras de NTCs ou NF.

Assim como a  $\varepsilon'(f)$  apresentou maiores valores para as amostras com maiores quantidade de nanopartículas NF ou NTCs, o mesmo acontece para  $\varepsilon''(f)$  para todas as amostras aqui estudadas, fato mais evidente para o regime de baixa frequência. Quanto maior a quantidade de nanopartículas introduzidas na matriz PUR, maior será a quantidade de cargas que participam do processo de polarização, por outro lado, também maior será, a quantidade de portadores de carga que não contribuirão para processo de polarização devido a resistência interna que surge devido a matriz, tal fato pode ser observado na Figura 29.

**Figura 29:** Permissividade elétrica imaginária em função da frequência. Em (A) variação do NF com NTCs fixo em 0,5% e em (B) variação dos NTCs com NF fixo em 0,5%.



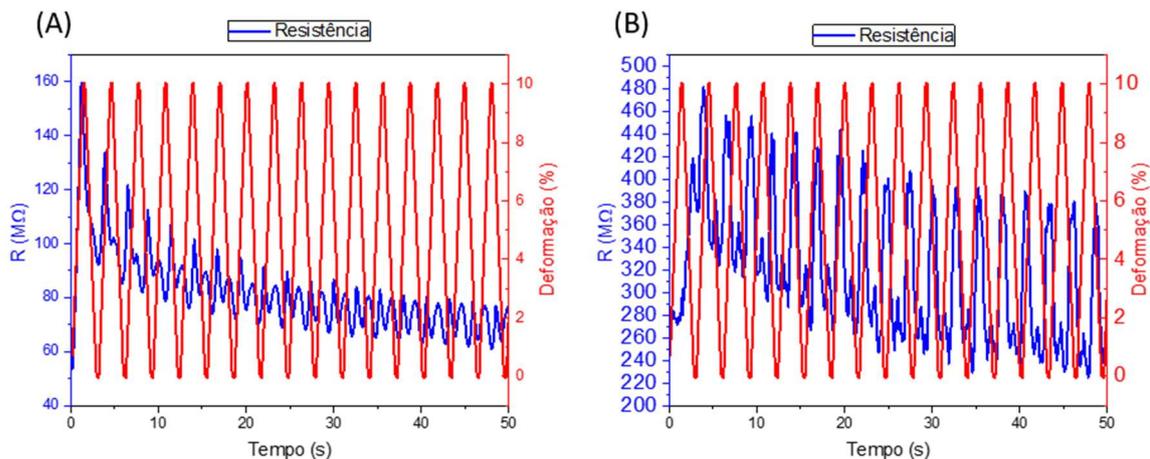
Fonte: Elaborado pelo autor.

### 6.3.4 Análise da piezoresistência

Com a finalidade de analisar o comportamento piezoresistivo sob ciclos contínuos de deformação, ensaios piezoresistivos ao longo do tempo, como indicado pelas Figuras 30, 31 e 32 foram aplicados nas amostras que possuem 3, 4 e 5% de NF/NTCs em massa em relação ao PUR. Cada ciclo carrega até próximo ao limite de escoamento e ao retirar a carga, a resistência elétrica recupera e tende a acompanhar linearmente a tração aplicada na amostra.

Pode-se verificar nos gráficos da Figura 30, que as variações de deslocamento provocaram variações na resistência elétrica da amostra. No início do ensaio a resistência apresentou maiores valores, e no decorrer do tempo, mesmo mantendo-se a deformação, houve uma queda acentuada nos valores de resistência elétrica [58].

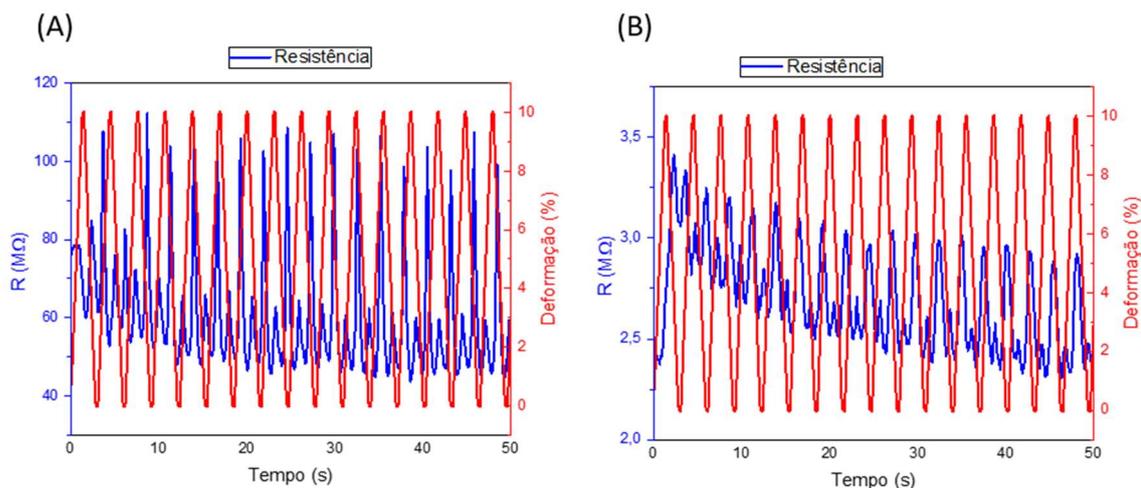
**Figura 30:** Efeito piezoresistivo das amostras com concentração de 3%. Em (A) variação do NF com NTCs fixo em 0,5% e em (B) variação dos NTCs com NF fixo em 0,5%.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 31, pode-se verificar que as variações de deslocamento também provocaram variações na resistência elétrica da amostra. Porém neste caso, as amostras com NF (A) tiveram uma leve tendência de acompanhar a deformação mecânica. E em (B) o comportamento foi similar ao que acontece com as amostras de 3%. Houve uma queda da resistência no decorrer do tempo.

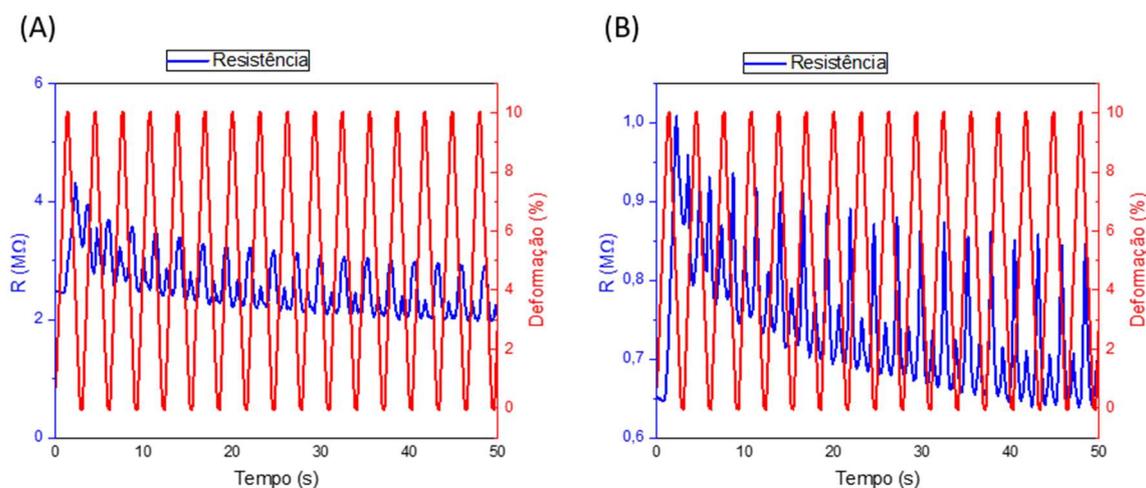
**Figura 31:** Efeito piezoresistivo das amostras com concentração de 4%. Em (A) variação do NF com NTCs fixo em 0,5% e em (B) variação dos NTCs com NF fixo em 0,5%.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 32, as variações de deslocamento também provocaram variações na resistência elétrica da amostra. Neste caso a resistência teve comportamento similar ao das amostras com 3% de NF/NTCs. Onde, que no decorrer do tempo, mesmo mantendo-se a deformação houve uma queda da resistência elétrica. Porém devido a concentração de nanopartículas serem maiores, o valor da resistência foi bem mais baixo em relação as amostras com 3% de NF/NTCs.

**Figura 32:** Efeito piezoresistivo das amostras com concentração de 5%. Em (A) variação do NF com NTCs fixo em 0,5% e em (B) variação dos NTCs com NF fixo em 0,5%.



**Fonte:** Elaborado pelo autor.

Os resultados dos testes cíclicos ilustrados nas Figuras 30, 31 e 32 foram utilizados para as análises da resposta piezoresistiva das amostras, verificando que com o acréscimo de nanopartículas a resistência elétrica diminuiu. O que é essencial para a sua utilização como material que pode ser utilizado em sensores sob regimes de várias deformações mecânicas <sup>[57]</sup>. Neste trabalho foram realizados testes com 100 ciclos que apresentaram um comportamento aceitável e sugere-se que seja repetido para mais ciclos.

## CONCLUSÃO

No presente trabalho filmes flexíveis de nanocompósitos baseado em PUR com a dispersão nanopartículas de NTCs e NF foram obtidas por meio do método “*casting*” e rota de síntese simples e fácil.

As imagens do MEV, mostraram que as estruturas das amostras que variaram os NTCs se organizaram de forma mais aglomerada. Além disso, observou-se nos nanocompósitos que as amostras PUR-NF/NTCs tendem a formar pequenos agregados separados pela matriz polimérica enquanto que as amostras PUR-NTCs/NF tendem a formar concentrações menos agrupadas e isso foi um fator que influenciou no limiar de percolação dos nanocompósitos.

A análise das propriedades elétricas em regime *dc*, obtida pelo MDP, revelou que o aumento da fração mássica de NF ou NTCs provoca um aumento na sua condutividade *dc*, sendo que os maiores valores da condutividade são observados nos compósitos PUR-NTCs/NF (amostras que variaram o NF) onde se obteve um limiar de percolação a partir 1,5% de concentração.

A partir de toda a análise realizada ao longo do trabalho conclui-se que as amostras PUR-NTCs/NF, quando comparadas as amostras PUR-NF/NTCs, possuem melhores propriedades elétricas. O fato do PUR-NTCs/NF possuir menor limiar de percolação que o PUR-NF/NTCs está associado a melhor distribuição das nanopartículas na matriz polimérica, mesmo para as amostras que variaram os NTCs, que possuem melhor condutividade, isso porque, o importante para atingir o limiar de percolação é o contato físico entre as partículas condutoras através da matriz.

Quanto a análise da condutividade elétrica *ac*, obtida pela técnica de EIE, os espectros da condutividade em função da frequência indicaram que as amostras com

concentrações da fase condutora acima do limiar percolação apresentaram duas regiões bem definidas, sendo uma independente e outra dependente da frequência, por outro lado as amostras com concentrações inferiores, o limiar de percolação apresentou comportamento totalmente dependente da frequência, tais comportamento são característicos de sistemas desornados e o processo de condução se dá preferencialmente dentro das regiões condutoras por meio de saltos dos portadores de carga entre estados localizados.

Nas análises piezoresistivas, os nanocompósitos sob vários ciclos de carga-descarga, demonstraram que as amostras apresentam efeito memória, ou seja, recuperam suas dimensões e resistividade elétrica após a remoção da carga mecânica. Devido as características apresentadas pelas diferentes amostras no ensaio não destrutivo de piezoresistividade, bem como a sua resposta elétrica durante os ciclos de oscilação mecânica, pode se dizer que as amostras apresentam potencial para serem aplicadas como sensores piezoresistivos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] MARINHO, J. R. D. Macromoléculas e polímeros. 6. ed. Ilha Solteira: UNESP/FEIS, 2001.

[2] CANEVAROLO Jr, S. V. Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2002.

[3] ZOPPI, R. A.; PAOLI, M. A. Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais. Química Nova, São Paulo, v. 16, n. 6, p. 560-568, 1993.

[10] SAKAMOTO, W. K.; KANDA, D. H. F.; ANDRADE, F. A. Dielectric relaxation of vegetable-based polyurethane. Journal of Materials Science, Norwell, v. 38, p. 1465–1470, 2003.

[11] KANDA, D. H. F. et al. Effect of polyol excess on the electrical property of vegetablepolyurethane film. Journal of Materials Science, Norwell, v. 43, p. 5436–5400, 2008.

[12] ANDRADE, F. A. Preparação e caracterização elétrica de filmes de poliuretano derivado de óleo de mamona. 2002. 42 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2002.

[14] SILVESTRE FILHO, G. D. Comportamento mecânico do poliuretano derivado de óleo de mamona reforçado por fibra de carbono: contribuição para o projeto de hastes de implante de quadril. 2001. 192 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Mecânica, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

[15] WANG, M. J. et al Carbon Black. In: MARK, H. F. (Ed.). Encyclopedia of polymer science and technology. New York: John Willey, 2003. v. 9, p. 52–91.

[16] YANG, Q. Q.; LIANG, J. Z. A percolation model for insulator-metal transition in polymer-conductor composites. Applied Physics Letters, New York, v. 93, p. 131918.1–131918.3, 2008.

[17] LIANG, J.; YANG, Q. Aggregate structure and percolation behavior in polymer/carbon Black conductive composites. Journal of Applied Physics, New York, v. 102, p. 083508.1–083508.5, 2007.

[20] KAR, S.; TEWARI, P.k.. Nanotechnology for domestic water purification. Nanotechnology In Eco-efficient Construction, [s.l.], p.364-427, 2013.

[26] REBEQUE, P. V. S. et al. Dependência das propriedades elétricas do compósito poliuretano/negro de fumo com o método de síntese. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS – CBECiMat, 19., 2010, Campos do Jordão. Anais... Campos do Jordão: [s.n.], 2010.

[45] CALLISTER, W. D. Ciência e engenharia de materiais. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002, 556p.

[46] SEANOR, D. A. Electrical properties of polymer. Orlando: Academic Press, 1982.

[47] PSARRAS, G. C., MANOLAKAKI, E., TSANGARIS, G. M. Electrical relaxations in polymeric particulate composite of epoxy resin and metal particles. Composites: Part A, Kidlington, v. 33, p. 375–384, 2002.

[49] MA, Peng-Cheng et al. Dispersion And Functionalization Of Carbon Nanotubes For Polymer-Based Nanocomposites: A Review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 41, n. 10, p. 1345-1367, 2010.

[50] REBEQUE, Paulo Vinícius et al. Analysis of the electrical conduction in percolative nanocomposites based on castor-oil polyurethane with carbon black and activated carbon nanopowder. *Polymer composites*, v. 40, n. 1, p. 7-15, 2019.

[57] <https://sinergiaservice.com.br>

[58] <https://www.carbon-black.org/>

[59] <http://www.respostatecnica.org.br/>